

Modelli matematici ai principi primi:

- Equazioni di bilancio di materia
- Equazioni di bilancio di energia
- Equazioni di bilancio della quantità di moto

In questo corso noi scriveremo equazioni di bilancio di materia

ESEMPIO

$$in - out + gen = acc$$

Es:



$$\Delta t = 1 \text{ min}$$

$$in_{\text{NO}_3} = 1 \text{ kg}$$

$$gen_{\text{NO}_3} = -0.3 \text{ kg}$$

$$out_{\text{NO}_3} = 0.2 \text{ kg}$$

$$M_{\text{NO}_3}(1 \text{ min}) = M_{\text{NO}_3}(t=0) + in_{\text{NO}_3} - out_{\text{NO}_3} +$$

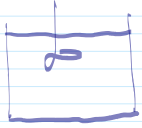
$$+ gen_{\text{NO}_3}$$

$$\Rightarrow M_{\text{NO}_3}(1 \text{ min}) - M_{\text{NO}_3}(t=0) = in_{\text{NO}_3} - out_{\text{NO}_3} + gen_{\text{NO}_3}$$

$$= 1 - 0.2 - 0.3 = 0.5 \text{ kg}$$

$$\Delta CC = 0.5 \text{ kg}$$

Reattore Batch



N specie presenti coinvolte in p reazioni chimiche

Assunzioni:

- Perfetta miscelazione: le variabili di stato assumono lo stesso valore in ogni punto dello spazio del reattore ($C_i = C_i(t)$, le concentrazioni sono funzioni del tempo)
- Sistema in un'unica fase

- Bilancio di materia sulla specie i -sima:

$$IN - OUT + GEN = ACC$$

IN = massa di i che entra nel reattore per unità di tempo

OUT = massa di i che esce dal reattore (viene prelevata) per unità di tempo

GEN = massa di i che si forma o si consuma nel reattore per unità di tempo

ACC = variazione della massa di i nel reattore per unità di tempo

In un reattore batch:

$$\cancel{IN} - \cancel{OUT} + GEN = ACC$$

$$GEN = ACC$$

da cui:

$$r_i \Delta t V = M_i(t + \Delta t) - M_i(t)$$

r_i = massa di i formata o consumata per unità di tempo e unità di volume

V = volume reattore

$M_i(t)$ = massa di i nel reattore all'istante t

$$r_i \Delta t V = M_i(t + \Delta t) - M_i(t)$$

$$r_i V = \left(\frac{M_i(t + \Delta t) - M_i(t)}{\Delta t} \right) \rightarrow \text{Rapporto incrementale}$$

$M_i(t) = C_i(t) V$, C_i conc. specie i nel reattore
 Tengono quindi in ipotesi di V costante

$$r_i V = \frac{V (C_i(t + \Delta t) - C_i(t))}{\Delta t}$$

nel limite $\Delta t \rightarrow 0$

Nota: Le r_i dipendono dalle C_i

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i(C_1, \dots, C_N) \quad i = 1 \dots N$$

Le precedenti costituiscono un sistema di N equazioni differenziali ordinarie nelle incognite funzioni del tempo $\{C_1(t) \dots C_N(t)\}$.

Esistono in generale infinite soluzioni (ovvero infinite set di funzioni $\{C_1(t) \dots C_N(t)\}$ che soddisfanno il precedente sistema. Il numero di soluzioni si riduce ad 1 quando viene introdotta un set di condizioni iniziali, ovvero si fissano i valori delle C_i in un dato istante di tempo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_i}{dt} = r_i(C_1 \dots C_N) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_i(0) = C_{i0} \text{ (condizioni iniziali)} \end{array} \right.$$

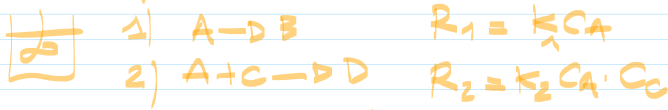
L'insieme delle eq. differenziali e delle condizioni iniziali definisce un "Problema di condizioni iniziali"

N specie, N incognite $C_1(t), \dots, C_N(t)$
Eq. bilancio

$$\frac{dC_i}{dt} = r_{ri}(C_1, \dots, C_N)$$

r_{ri} non sono velocità di reazione ma
possono essere ottenute come combinazione
di velocità di reazione

Esempio



$C_A(t), C_C(t)$ incognite

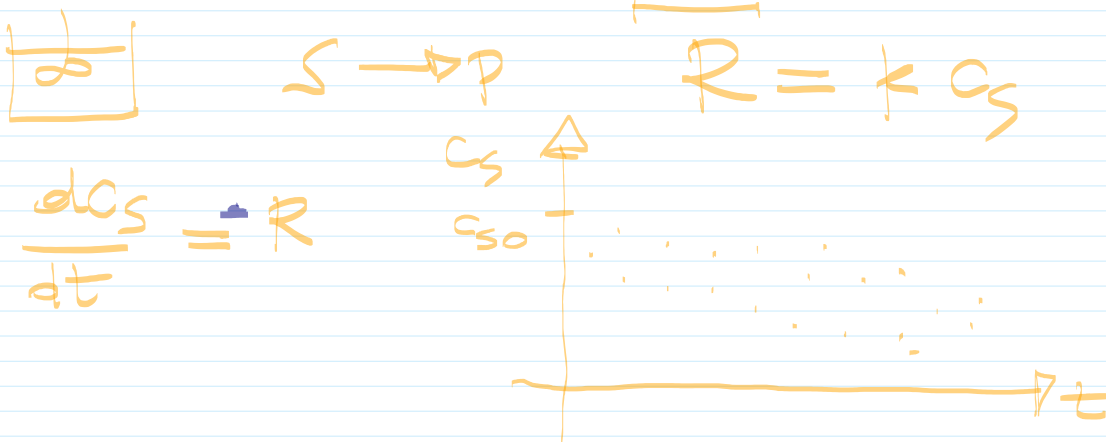
$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A C_C \\ \frac{dC_C}{dt} = -k_2 C_A C_C \end{cases} \begin{cases} 2 \text{ Eq. diff.} \\ \text{num. incognite} \\ C_A(t), C_C(t) \end{cases}$$

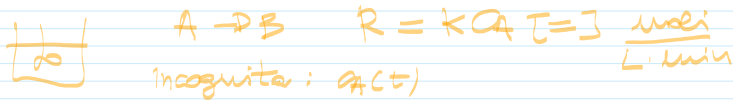
$C_A(0) = C_{A0}$
 $C_C(0) = C_{C0}$ $\rightarrow$ problema di condizioni iniziali

N specie, $C_1(t), \dots, C_N(t)$ incognite

$$\frac{dC_i}{dt} = r_{ri}(C_1, \dots, C_N)$$

- Se dispongo delle r_{ri} posso risolvere problemi di progetto e controllo
- Se non dispongo delle r_{ri} allora posso servirmi delle equazioni per andare ad individuare le r_{ri}





incognite: $q_A(t)$

$$F_A - F_B + q_{in} = q_{out}$$

$$k_A V \Delta t = n_A(t + \Delta t) - n_A(t) = V(q_A(t + \Delta t) - q_A(t))$$

$$\Rightarrow k_A V \Delta t = V(q_A(t + \Delta t) - q_A(t))$$

$$\Rightarrow k_A = \frac{q_A(t + \Delta t) - q_A(t)}{\Delta t}$$

$$t \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow k_A = \frac{dq_A}{dt}; \quad \tau_A = \frac{dC_A}{dt}$$

$$\tau_A = \frac{dC_A}{dt}$$

metodo di separazione delle variabili

$$\Rightarrow k_A dt = \frac{dq_A}{q_A}; \quad \int -k_A dt = \int \frac{dq_A}{q_A};$$

$$\Rightarrow -k_A t + \text{cost}_1 = \ln q_A + \text{cost}_2$$

$$\ln q_A = -k_A t + \text{cost}; \quad q_A(t) = \exp(-k_A t + \text{cost}) =$$

$$= \exp(\text{cost}) \cdot \exp(-k_A t) =$$

$$= A \cdot \exp(-k_A t)$$

$$q_A(t) = A \cdot \exp(-k_A t)$$

$$q_A(t=0) = q_{A0} \Rightarrow A \cdot \exp(-k_A \cdot 0) = q_{A0} \Rightarrow A = q_{A0}$$

$$q_A(t) = q_{A0} \exp(-k_A t)$$

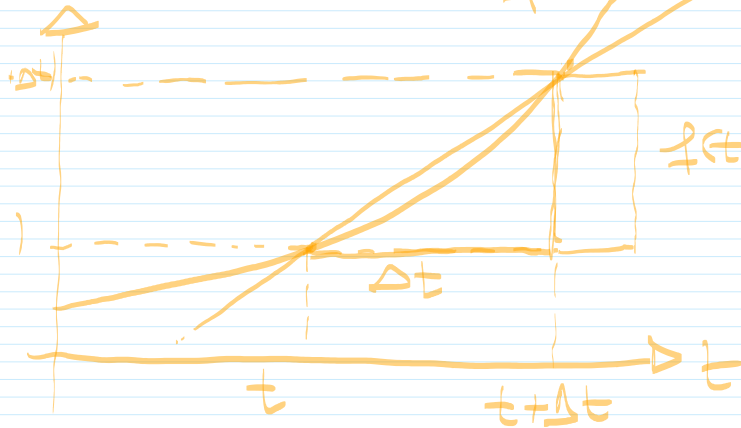


$$t^* = \frac{1}{k_A} = A \cdot t_R; \quad t_R = \frac{1}{k_A}$$

$$\frac{q_A(t^*)}{q_{A0}} = \exp(-1) = 0.37$$

$$\left. \frac{dq_A}{dt} \right|_{t=0} = \left[q_{A0} \exp(-k_A t) \cdot (-k_A) \right] \Big|_{t=0} = -k_A q_{A0}$$

Derivata di una funzione



$$\frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t}$$

Problema proposto:

Calcolare il volume reattore necessario
per produrre una massa M di prodotto al
giorno

Reattore Batch

$$\boxed{\text{Batch}} \quad \frac{dc_i}{dt} = r_i(c_1, \dots, c_N) \quad *$$

- Se si dispone di espressioni cinetiche è possibile esprimere le r_i in funzione delle c_i . Le equazioni di bilancio possono allora essere utilizzate per risolvere problemi di progetto e controllo.
- Molto spesso il problema è determinare delle espressioni cinetiche. Il problema può essere così formulato qualitativamente:

Determinare espressioni cinetiche per le velocità di reazione con le quali le equazioni di bilancio * presentano una soluzione $c_1(t) \dots c_N(t)$ in accordo con i dati sperimentali.

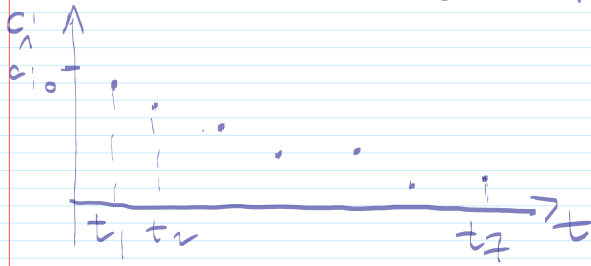
- È quindi necessario ipotizzare espressioni cinetiche che descrivano come cambiano le velocità di reazione e quindi le r_i al variare delle c_i
- Ed è necessario ricavare dai dati sperimentali necessari per verificare l'attendibilità delle espressioni cinetiche ipotizzate

Dati sperimentali

- In un esperimento batch, si ottengono tipicamente dati di concentrazione ad intervalli di tempo predefiniti

Dati sperimentali

Attraverso un esperimento in batch, vengono tipicamente ottenuti dati di Concentration in istanti di Tempo prefissati:



A partire da tali dati è poi possibile ricavare dati sperimentali sulle r_i Tenendo presente che in batch $\frac{dc_i}{dt} = r_i$

Approssimando la derivata con il rapporto incrementale è quindi possibile ricavare le r_i in ogni istante di Tempo come mostrato di seguito:

t	c_i	r_i
t_0	c_{i0}	—
t_1	c_{i1}	$(c_{i1} - c_{i0}) / (t_1 - t_0)$
t_2	c_{i2}	$(c_{i2} - c_{i1}) / (t_2 - t_1)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
t_M	c_{iM}	$(c_{iM} - c_{iM-1}) / (t_M - t_{M-1})$

$i = 1 \dots M$

NOTA BENE: un solo esperimento batch consente di ricavare un numero di valori sperimentali per le r_i pari ad $M-1$, ovvero pari al numero di istanti di Tempo ai quali si va a misurare le concentration c_i nel reattore

Con i dati in Tabella, è possibile seguire due strade per identificare delle espressioni cinetiche:

METODO I

- Ipotesizzate delle espressioni cinetiche per le diverse reazioni, si ricavano dalla stechiometria delle espressioni per le r_i in funzione delle ($C_1, \dots, C_N$).
- Si procede quindi a verificare se gli andamenti delle funzioni r_i si accordano bene con i dati sulle r_i ricavati dalle misure di concentrazione in batch (vedi precedente tabella).
- Le espressioni delle velocità di reazione, e quindi delle r_i , includeranno dei parametri cinetici incogniti (e.g. costanti cinetiche). Esse possono pertanto essere descritte come:

$$r_i = r_i(C_1, \dots, C_N, k_1, \dots, k_p)$$

$k_1, \dots, k_p$: parametri cinetici non noti

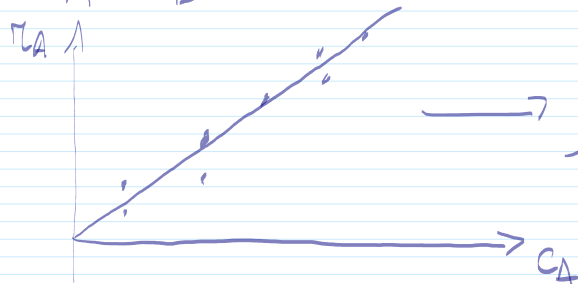
Esempio
 $2A \rightarrow B \quad r_A = k C_A^2$
 k parametro cinetico

- L'attendibilità delle espressioni cinetiche proposte viene quindi valutata verificando se esistono valori di parametri cinetici tali per cui le funzioni r_i forniscono valori in buon accordo con i dati sperimentali sulle r_i prima ricavati:

Esempio

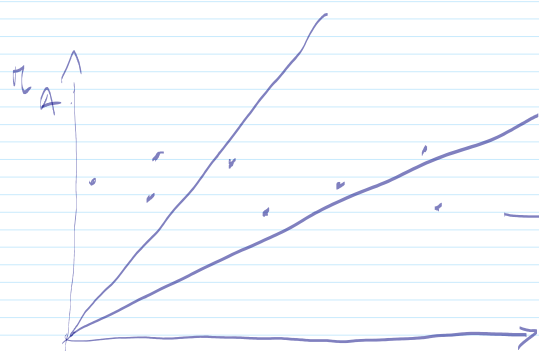
$A \rightarrow B$

Espressione cinetica proposta: $r_A = r_A(k, C_A) = k C_A$



In questo esempio:

Esiste un valore di k tale per cui l'andamento di r_A riproduce i dati sperimentali di r_A ottenuti dalle misure di concentrazione. Allora l'espressione cinetica può ritenersi affidabile.



In questo esempio:

Non esiste k tale per cui si abbia accordo tra espressione cinetica proposta e dati. È quindi necessario rivedere l'espressione cinetica (una cinetica di ordine 0?)

METODO II

- Ipotizzate espressioni cinetiche per le diverse reazioni, si ottengono dalle stechiometria le espressioni per le r_i in funzione delle concentrazioni $C_1, \dots, C_N$ - Tali espressioni includeranno parametri cinetici incogniti:

$$r_i = r_i(C_1, \dots, C_N, k_1, \dots, k_p)$$

$k_1, \dots, k_p$ parametri cinetici

- Le precedenti funzioni r_i sono sostituite nelle equazioni di bilancio:

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i(C_1, \dots, C_N, k_1, \dots, k_p)$$

È possibile risolvere queste equazioni fissati i valori di $k_1, \dots, k_p$ con le condizioni iniziali imposte nell'esperimento $C_i(0) = C_{i0}$ per ottenere una soluzione $\{C_1(t), \dots, C_N(t)\}$

- Se esistono dei valori dei parametri cinetici tali per cui la soluzione delle equazioni differenziali di bilancio si accorda bene con i dati sperimentali di concentrazione, allora le espressioni cinetiche (i.e. modello cinetico) proposte possono ritenersi ragionevolmente corrette - In caso contrario, sarà necessario rivedere il modello cinetico e ripetere la verifica

Esempio

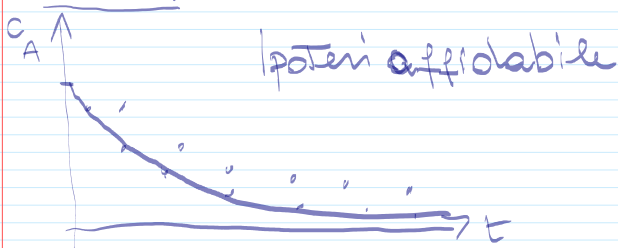
Cinetica ipotizzata: $r_A = r_A(k, C_A) = k \cdot C_A$

Se vale l'espressione cinetica proposta, allora in batch:

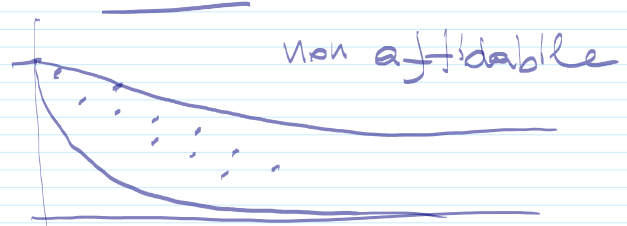
$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A$$

da cui con $C_A(0) = C_{A0}$ trovo $C_A(t) = C_{A0} e^{-kt}$

Caso A



Caso B



METODO I VS. METODO IIMETODO I

- Tale metodo ha il vantaggio di non richiedere la soluzione delle equazioni diff. di bilancio. L'affidabilità delle espressioni cinetiche è valutata confrontando direttamente le predizioni delle espressioni r_i con i dati sperimentali.
- L'applicazione del metodo è limitata dall'elevato errore sperimentale nei dati r_i . Tali dati sono ricavati da misure di concentrazione, già affette da errore sperimentale, approssimando le derivate nel tempo delle concentrazioni con i rapporti incrementali:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} \approx \frac{c_i(t+\Delta t) - c_i(t)}{\Delta t}$$

Tale approssimazione tuttavia determina una amplificazione dell'errore che potrebbe rendere impossibile identificare un modello cinetico affidabile con il metodo descritto.

ESEMPIO

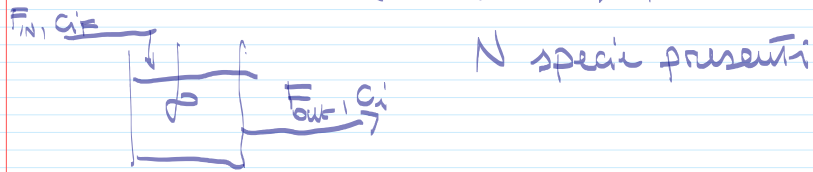


In questo esempio i dati ricavati per R coprono una regione estremamente ampia rendendo impossibile prevedere quale possa essere una dipendenza affidabile $R = R(C)$. Sia una cinetica del primo che del secondo ordine potrebbero in principio andar bene.

METODO II

- Tale metodo ha lo svantaggio di richiedere la risoluzione delle equazioni differenziali. Tale risoluzione non sempre (anzi, raramente!) può essere condotta analiticamente portando ad espressioni in forma chiusa per le funzioni incognite. In tali circostanze, è necessario procedere alla risoluzione mediante metodi numerici, la cui applicazione richiede tempo e risorse computazionali. Tale problema può essere rilevante anche per sistemi non molto complessi poiché, nel verificare l'attendibilità della cinetica proposta, è necessario risolvere il sistema per diversi valori dei parametri cinetici.
- Il metodo ha il vantaggio di lavorare con dati di conc. affetti da minore errore.

Reattore CSTR (Continuous Stirred tank reactor)



Bilancio di massa specie i

$$IN - OUT + GEN = ACC$$

$$F_{in} C_{iF} \Delta t - F_{out} C_i \Delta t + r_i \Delta t V = M_i(t + \Delta t) - M_i(t)$$

$$M_i = C_i V$$

$$F_{in} C_{iF} - F_{out} C_i + r_i V = \frac{C_i(t + \Delta t) V(t + \Delta t) - C_i(t) V(t + \Delta t)}{\Delta t}$$

$$\Delta t \rightarrow 0$$

$$F_{in} C_{iF} - F_{out} C_i + r_i V = \frac{d C_i V}{dt} \quad *$$

Assumptions

$$V = \text{cost}$$

$$\rho = \text{cost}$$

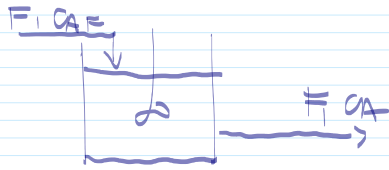
Bilancio massa globale

$$F_{in} \rho - F_{out} \rho = \frac{d M_{tot}}{dt} = \frac{d (V \rho)}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow F_{in} \rho - F_{out} \rho = 0 \quad \Rightarrow F_{in} = F_{out} = F$$

Bilancio specie i

$$\left\{ \begin{array}{l} F C_{iF} - F C_i + r_i V = V \frac{d C_i}{dt} \quad i = 1 \dots N \\ C_i(0) = C_{i0} \end{array} \right.$$



$$A \rightarrow B \quad R = k C_A$$

$$V = \text{cost}$$

$$\rho = \text{cost}$$

$$IN - OUT + GEN = ACC$$

$$F C_{A0} - F C_A - k C_A V = V \frac{dC_A}{dt}$$

$$C_{A0} - C_A - k C_A \frac{V}{F} = \frac{V}{F} \frac{dC_A}{dt}$$

$$C_{A0} - C_A - k \tau C_A = \tau \frac{dC_A}{dt}$$

$$\frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} - C_A(1+k\tau)} = \tau \frac{dC_A}{dC_A} = \int_0^t \frac{1}{\tau} dt \quad *$$

$$\frac{d}{dC_A} \ln(C_{A0} - C_A(1+k\tau)) = \left[\frac{1}{(C_{A0} - C_A(1+k\tau))} \right] \cdot (-1+k\tau)$$

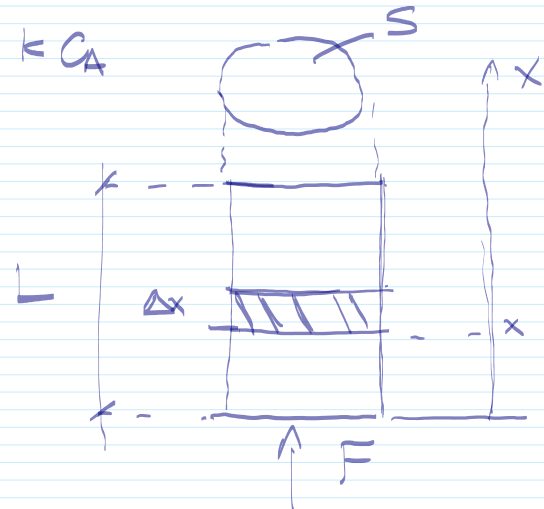
$$\frac{d}{dC_A} \left[\frac{-\ln(C_{A0} - C_A(1+k\tau))}{1+k\tau} \right] = \frac{1}{C_{A0} - C_A(1+k\tau)}$$

$$* \left[\frac{-\ln(C_{A0} - C_A(1+k\tau))}{1+k\tau} \right]_{C_{A0}}^{C_A} = \frac{1}{\tau} \cdot t \cdot (1+k\tau)$$

$$\ln(C_{A0} - C_{A0}(1+k\tau)) - \ln(C_{A0} - C_A(1+k\tau)) =$$

$$= \left(\frac{1+k\tau}{\tau} \right) \cdot t$$

$$\ln \frac{C_{A0} - C_{A0}(1+k\tau)}{C_{A0} - C_A(1+k\tau)} = \left(\frac{1+k\tau}{\tau} \right) \cdot t$$



$$F = \frac{S \Delta x}{\Delta t} = S v$$

$$\frac{V}{F} = \frac{L \cdot S}{S v} = \frac{L}{v} = \tau$$

$$\ln \left(\frac{C_{AF} - C_{A0}(1+k\tau)}{C_{AF} - C_A(1+k\tau)} \right) = \left(\frac{1+k\tau}{\tau} \right) \cdot t$$

$$\frac{C_{AF} - C_{A0}(1+k\tau)}{C_{AF} - C_A(1+k\tau)} = \exp \left(\left(\frac{1+k\tau}{\tau} \right) \cdot t \right)$$

$$C_{AF} - C_{A0}(1+k\tau) = (C_{AF} - C_A(1+k\tau)) \cdot \exp \left(\frac{1+k\tau}{\tau} \cdot t \right)$$

$$C_{AF} \exp \left(- \frac{(1+k\tau)}{\tau} \cdot t \right) - C_{A0}(1+k\tau) \cdot \exp \left(- \frac{(1+k\tau)}{\tau} \cdot t \right) =$$

$$= C_{AF} - C_A(1+k\tau)$$

$$\Rightarrow C_A(t) = \frac{C_{AF}}{1+k\tau} - \frac{C_{AF}}{1+k\tau} \cdot \exp \left(- \frac{(1+k\tau)}{\tau} \cdot t \right) + C_{A0} \exp \left(- \frac{(1+k\tau)}{\tau} \cdot t \right) \quad (*)$$

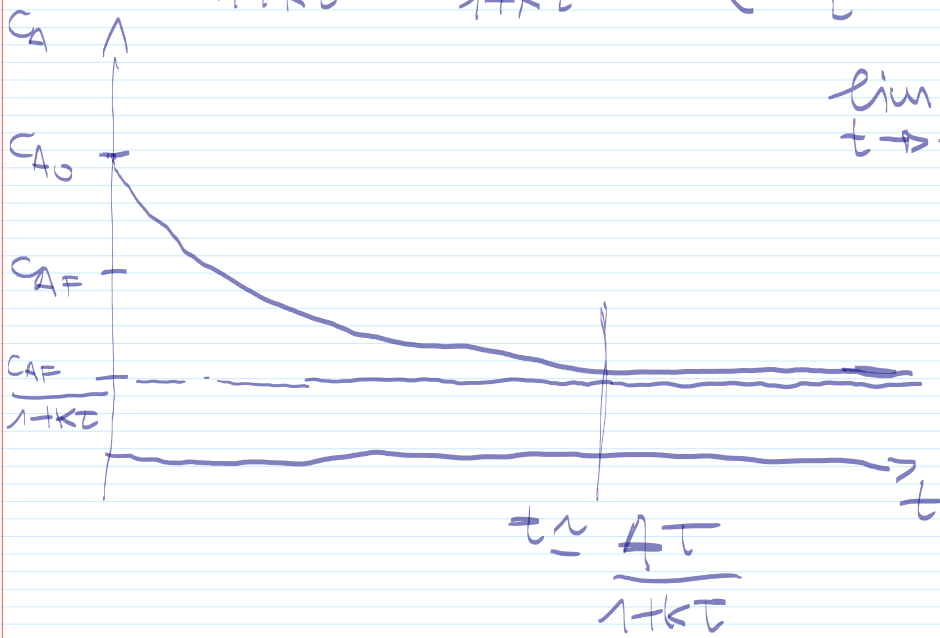
$$t=0 \quad C_A(0) = \frac{C_{AF}}{1+k\tau} - \frac{C_{AF}}{1+k\tau} + C_{A0}$$

NOTA BENE: $k\tau = \frac{\tau}{\frac{1}{k}} = \frac{\tau}{\tau_R}$

$k\tau < 1$ tempo di permanenza $<$ tempo di reazione
il processo non avviene

$k\tau \gg 1$ tempo permanenza $\gg$ tempo di reazione
il processo avviene ma il reattore è
sovradimensionato

$$C_A(t) = \frac{C_{AF}}{1+k\tau} - \frac{C_{AF}}{1+k\tau} \exp\left(-\frac{(1+k\tau)}{\tau} \cdot t\right) + C_{A0} \exp\left(-\frac{(1+k\tau)}{\tau} \cdot t\right)$$



$$\lim_{t \rightarrow +\infty} C_A(t) = \frac{C_{AF}}{1+k\tau} < C_{AF}$$

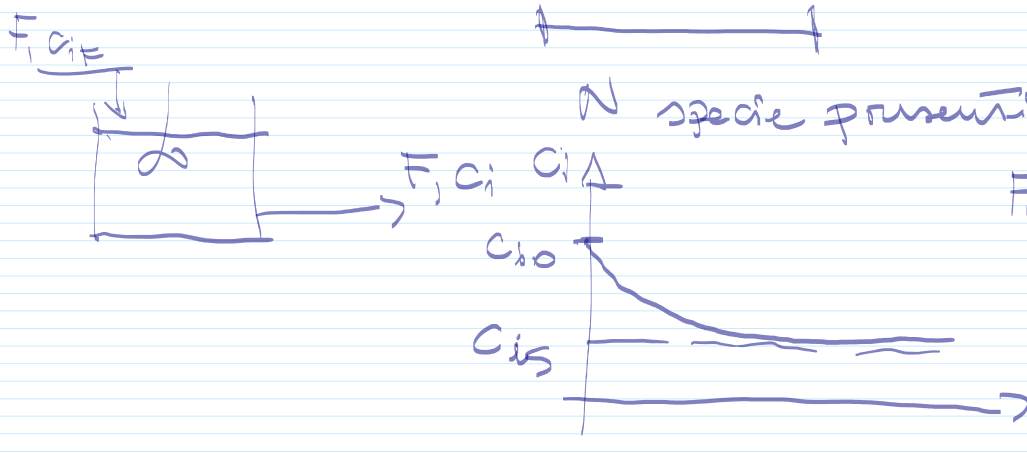
soluzione stazionaria

$$F_{C_{AF}} - F_{C_A} - k C_A V = V \frac{dC_A}{dt}$$

$$C_A = \text{cost} \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = 0$$

$$F_{C_{AF}} - F_{C_A} - k C_A V = 0$$

$$C_A = \frac{F_{C_{AF}}}{F + kV} = \frac{C_{AF}}{1+k\tau}$$



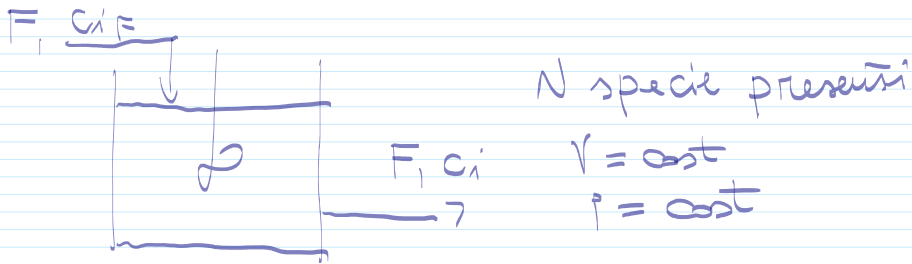
$$F_{C_{iF}} - F_{C_i} + r_i V = V \frac{dC_i}{dt}$$

$i = 1 \dots N$

$$F_{C_{iF}} - F_{C_i} + r_i V = 0$$

$i = 1 \dots N$

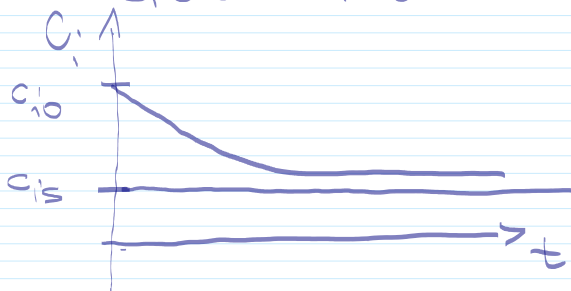
$(C_{A, s}, \dots, C_{P, s})$ soluzione stazionaria



Bilancio di massa

$$F c_{iF} - F c_{iS} + r_i V = V \frac{dc_i}{dt} \quad i = 1 \dots N$$

La risoluzione delle precedenti accoppiate ad un opportuno set di condizioni iniziali $c_i(0) = c_{i0}$ permette di determinare l'evoluzione nel tempo delle c_i



Tipicamente, a valle di un transitorio iniziale le c_i tendono a valori costanti.

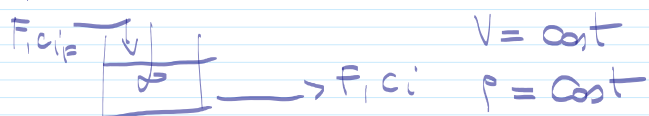
NOTA BENE: gli andamenti delle $c_i(t)$ e i valori costanti ai quali esse tendono sono in generale quantitativamente differenti. Anche i tempi caratteristici di variazione delle c_i sono diversi in generale.

L'insieme dei valori $(c_{1S}, c_{2S}, \dots, c_{NS})$ raggiunti dalle c_i è definito soluzione stazionaria. Tali valori soddisfano le equazioni di bilancio con derivate nel tempo nulle:

$$F c_{iF} - F c_{iS} + r_i V = V \frac{dc_{iS}}{dt} = 0 \quad i = 1 \dots N$$

Il precedente è un sistema di N equazioni algebriche nelle incognite $(c_{1S}, \dots, c_{NS})$

Reattore CSTR



Bilanci

$$F_{Ci} - F_{Ci} + r_i V = V \frac{dC_i}{dt} (*)$$

se dispongo delle espressioni cinetiche posso determinare le funzioni $r_i (C_1 \dots C_N)$ e le precedenti eq. di bilancio possono essere utilizzate per risolvere problemi di progetto e controllo.

Se però l'obiettivo è identificare le espressioni cinetiche, allora abbiamo bisogno di dati sperimentali. In un esperimento con un reattore CSTR, una volta raggiunto lo stazionario troviamo:

$$F_{Ci} - F_{Ci} + r_i V = 0$$

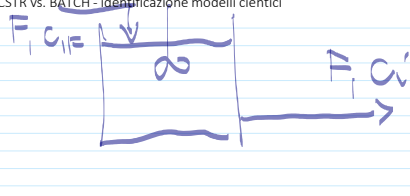
da cui:

$$r_i (C_{iS} \dots C_{NS}) = \frac{F}{V} (C_{iF} - C_{iS}) = D (C_{iF} - C_{iS})$$

D : fattore di diluizione

Pertanto, dalla misura della concentrazione delle specie i in stazionario è possibile ricavare una misura delle r_i .

- A differenza di quanto osservato con i dati di conc. derivati da un esperimento in un reattore batch, l'errore nei valori di r_i calcolati sono paragonabili a quelli nella misura delle C_i (non è qui neanche approssimare derivate)
- Tuttavia, mentre con un esperimento batch otteniamo diversi valori di r_i (misurando le C_i in diversi tempi), con un esperimento CSTR otteniamo, applicando il metodo visto, un solo valore r_i



N specie pruranti
 $V = \text{cost}$
 $\rho = \text{cost}$

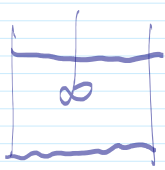
$$F C_{iF} - F C_i + r_i V = V \frac{dC_i}{dt} \quad i = 1 \dots N$$

$$r_i = r_i(C_1, \dots, C_N), \quad C_i(\infty) = C_{i0}$$

In stazionario

$$F C_{iF} - F C_{iS} + r_i V = 0$$

$$r_i(C_{1S}, \dots, C_{NS}) = \frac{F}{V} (C_{iS} - C_{iF}) \quad * = D (C_{iS} - C_{iF})$$



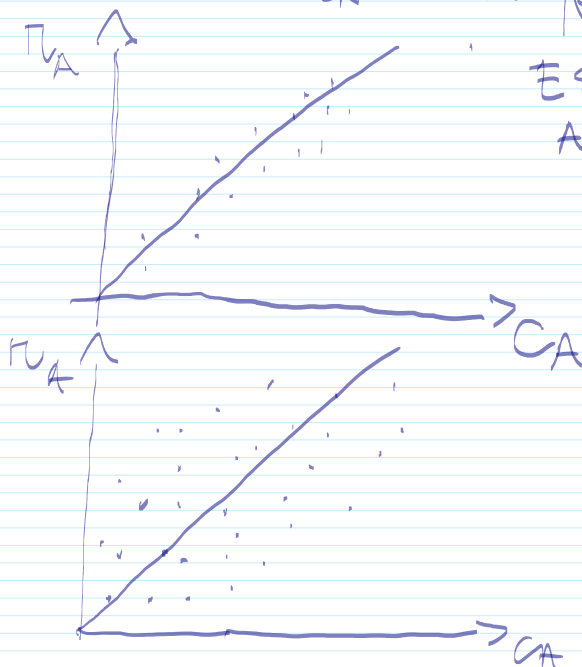
t	C_i	r_i
t_0	C_{i0}	
t_1	C_{i1}	$(C_{i1} - C_{i0}) / (t_1 - t_0)$
t_2	C_{i2}	$(C_{i2} - C_{i1}) / (t_2 - t_1)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
t_N	C_{iN}	$(C_{iN} - C_{iN-1}) / (t_N - t_{N-1})$

$\frac{dC_i}{dt} = r_i$

ESEMPIO

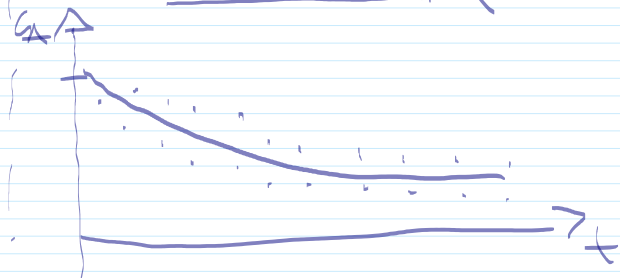
$A \rightarrow B$

$$r_A = -k C_A \quad *$$

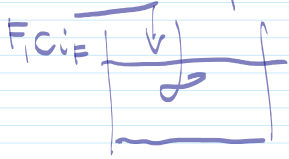


$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A, \quad C_A(\infty) = C_{A0}$$

$$C_A(t) = C_{A0} \exp(-kt) \quad (*)$$



Reattore fed-batch



N specie presenti

 $V = V(t)$ il volume cresce nel tempo
 $\rho = \text{cost}$

Bilancio

$$IN - OUT + GEN = ACC$$

$$F c_{iF} + r_i V(t) = \frac{d c_i V}{dt} \quad i = 1 \dots N \quad *$$

La precedente definisce un sistema di N equazioni differenziali in N+1 incognite: $c_1(t), \dots, c_N(t), V(t)$. Per poter risolvere il sistema è necessaria una ulteriore equazione che permetta di determinare come cambia il volume. Scrivo quindi una eq. di bilancio globale:

$$F \rho = \frac{dV \rho}{dt} \Rightarrow F = \frac{dV}{dt} \quad **$$

Sostituendo la (**) nelle (*) :

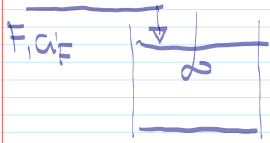
$$F c_{iF} + r_i V = V \frac{d c_i}{dt} + c_i \frac{dV}{dt} ;$$

$$F c_{iF} + r_i V - c_i F = V \frac{d c_i}{dt} \quad i = 1 \dots N$$

Il sistema da risolvere assume quindi la forma:

$$\begin{cases} V \frac{d c_i}{dt} = F (c_{iF} - c_i) + r_i V \\ \frac{dV}{dt} = F \end{cases}$$

Reattore Fed-Batch



N specie presenti
 $f = c_{st}$

$$F c_{iF} \Delta t + r_{ri} V(t) \Delta t = M_i(t + \Delta t) - M_i(t) = V(t + \Delta t) c_i(t + \Delta t) - V(t) c_i(t)$$

$$F c_{iF} + r_{ri} V(t) = \frac{d(V c_i)}{dt} = V \frac{dc_i}{dt} + c_i \frac{dV}{dt} \quad (*)$$

$$i = 1 \dots N$$

$$\text{Incongnite: } c_1(t), \dots, c_N(t), \underbrace{V(t)}_{(N+1)}$$

Bilancio globale

$$F_F = \frac{dV_F}{dt} \Rightarrow F = \frac{dV}{dt} \quad (**)$$

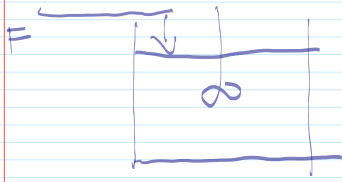
Sostituendo:

$$F c_{iF} + r_{ri} V(t) = V \frac{dc_i}{dt} + c_i F \Rightarrow F (c_{iF} - c_i) + r_{ri} V = V \frac{dc_i}{dt} \quad i = 1 \dots N$$

$$F (c_{iF} - c_i) + r_{ri} V = V \frac{dc_i}{dt} \quad i = 1 \dots N$$

$$\frac{dV}{dt} = F$$

$$c_i(0) = c_{i0} ; V(0) = V_0$$



$$X_F = 0$$

X conc. di biomassa

$$\mu = \mu_X$$

$$X(0) = X_0$$

$$V(0) = V_0$$

$$X(t) ?$$

$$\mu X V = \frac{d(VX)}{dt} \Rightarrow \mu X V = V \frac{dX}{dt} + X \frac{dV}{dt}$$

incoquite $X(t), V(t)$

$$\frac{dV}{dt} = F$$

$$\mu X V = V \frac{dX}{dt} + F X \Rightarrow -F X + \mu X V = V \frac{dX}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -F X + \mu X V = V \frac{dX}{dt}, \quad X(0) = X_0 \\ \frac{dV}{dt} = F, \quad V(0) = V_0 \end{array} \right.$$

$$\int_{V_0}^{V(t)} dV = \int_0^t F dt \Rightarrow V(t) - V_0 = Ft; \quad \underline{V(t) = V_0 + Ft}$$

$$V \frac{dX}{dt} = -F X + \mu X V \Rightarrow -(F - \mu V) X = \frac{dX}{dt} V$$

$$\Rightarrow -\left(\frac{F - \mu V}{V}\right) dt = \frac{dX}{X}; \quad \int_0^t \left(-\frac{F}{V} + \mu\right) dt = \int_{X_0}^{X(t)} \frac{dX}{X}$$

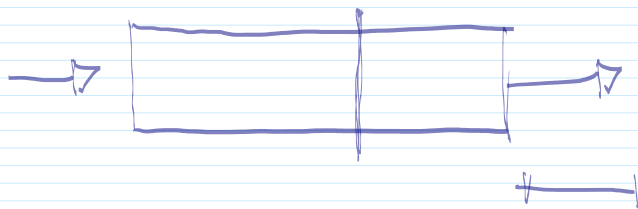
$$+ \int_0^t \frac{-F}{V_0 + Ft} dt + \int_0^t \mu dt = \ln \frac{X(t)}{X_0}; \quad - \int_0^t \frac{1}{\frac{V_0}{F} + t} dt + \mu t = \ln \frac{X}{X_0}$$

$$- \int_0^t \frac{1}{\frac{V_0}{F} + t} dt + \mu t = \ln \frac{X}{X_0}; \quad - [\ln(\frac{V_0}{F} + t)]_0^t + \mu t = \ln \frac{X}{X_0}$$

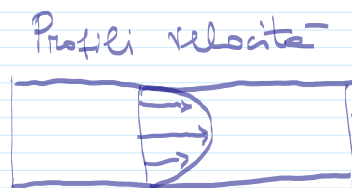
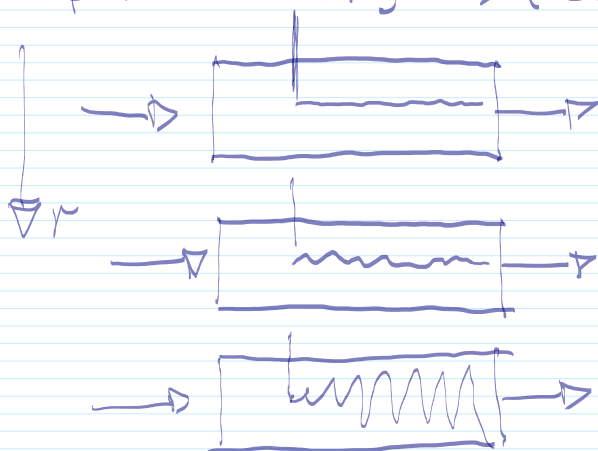
$$-\ln\left(\frac{t_0+t}{t_0}\right) + \mu t = \ln\frac{x}{x_0}; \quad \frac{x}{x_0} = \exp\left[\ln\frac{t_0}{t_0+t} + \mu t\right]$$

$$\frac{x}{x_0} = \exp\left[\ln\frac{t_0}{t_0+t}\right] \cdot \exp(\mu t) = \frac{t_0}{t_0+t} \cdot \exp(\mu t)$$

Reattore con flusso a pistone PFR (plug flow reactor)

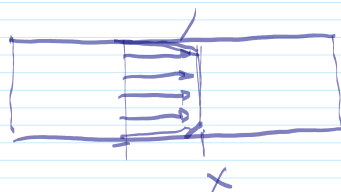


Esperimento di Reynolds (1883)



Regime Laminare
 $Re < 2100$

Regione di Transizione
a regime Turbolento $2100 < Re < 4000$



Regime Turbolento
 $Re > 4000$

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta}$$

ρ densità del fluido $[=] \text{ kg/m}^3$
 v velocità $[=] \text{ m/s}$
 D diametro del tubo $[=] \text{ m}$
 η Viscosità del fluido $[=] \text{ Pa} \cdot \text{s}$
 $= \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2}$

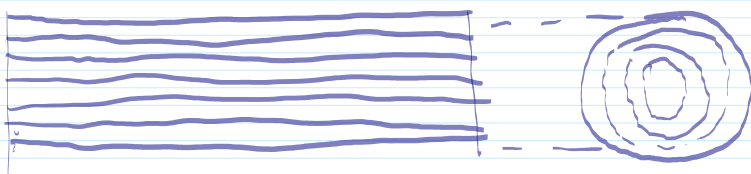
Analisi profili di velocità

Regime laminare $Re < 2100$:

- Profilo parabolico:

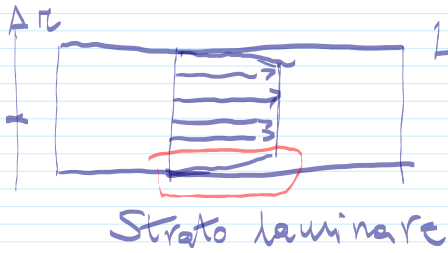
la velocità è nulla alle pareti

e cresce al crescere della distanza dalle pareti (massima velocità al centro del tubo). È possibile pensare al fluido come strutturato in elementi concentrici ed aoliati che scorrono gli uni sugli altri!



Flusso in tubi - Analisi profili di velocità:

Regime turbolento sviluppato $Re > 4000$

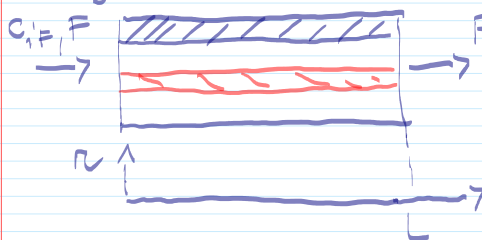


Strato laminare

La velocità media del fluido è la stessa ad ogni distanza r dalla parete (profilo piatto) ad eccezione di una ristretta regione o strato vicino alla parete del tubo, detta "Strato Laminare", dove si pone delle velocità osservate al centro del tubo ad un valore nullo di velocità sulla parete del tubo (no slip condition)

Effetto profili di velocità su profili di concentrazione in presenza di reagenti reattivi:

Regime Laminare

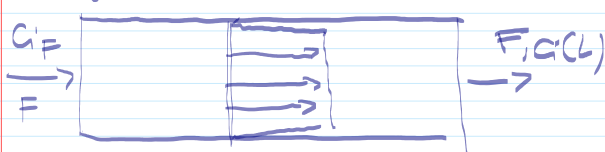


Elementi di fluido più vicini alla parete (vedi parte blu in figura) si muovono più lentamente rispetto agli elementi di fluido più lontani dalla parete (vedi parte in rosso).

Pertanto i reagenti che si trovano in volumi di fluido prossimi alla parete

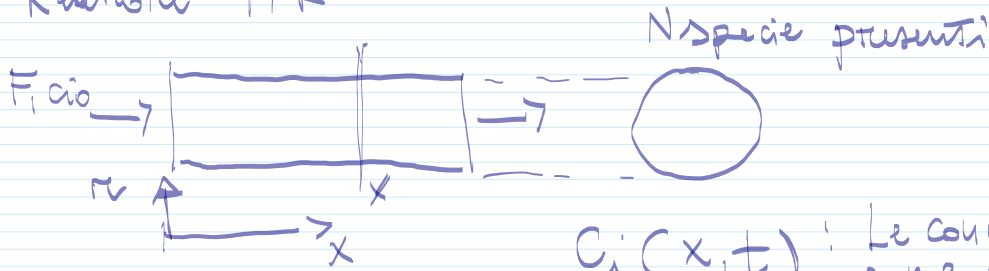
permaneranno un tempo più lungo nel reattore ed avranno quindi una conversione più alta rispetto ai reagenti nei volumi di fluido più lontani dalla parete. Ne consegue che in regime laminare le concentrazioni varieranno lungo il raggio r del reattore.

Regime turbolento



Tutti gli elementi di fluido si muovono con la stessa velocità. I reagenti in ogni elemento di fluido permangono uno stesso tempo. La C_{out} non varia lungo il raggio r

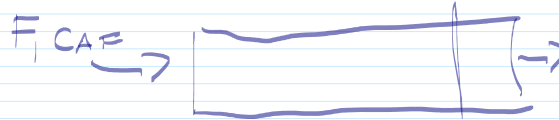
Reattore PFR



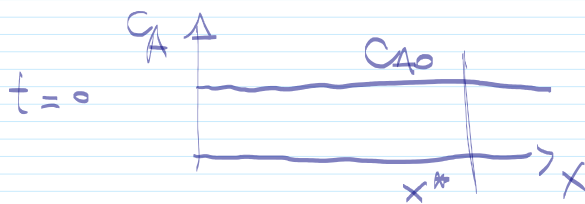
$C_i(x, t)$: Le conc. variano nello spazio e nel tempo / NON DA v !

Esempio

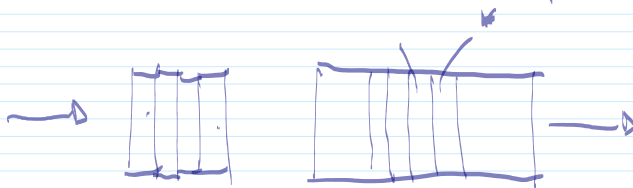
A $\rightarrow$ B



- Partendo da un profilo piatto (iniziale della conc. di A nel reattore) osserveremo una variazione di C_A in ogni dato punto, quindi la C_A dipende dal tempo fissata la x

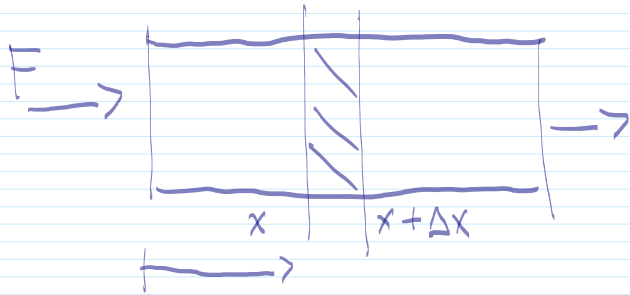


- La conc. di A è max in alimentazione ($C_A = C_{A0}$) e poi diminuisce al crescere di x . Quindi C_A dipende da x fissato il tempo



Assenza di dispersione

- Tutti gli elementi di fluido alimentati al reattore (discreti in figura come dischetti) viaggiano segregati gli uni rispetto agli altri (assenza di fenomeni di dispersione)
- È possibile pensare ad ogni elemento fluido (dischetto) come ad un reattore isolato (non c'è dispersione!) in moto attraverso il reattore.



$$IN - OUT + GEN = ACC$$

$$\frac{IN}{\Delta t}$$

$$\Delta t (Sv C_i(x, t) - Sv C_i(x + \Delta x, t)) + r_{i1} \Delta x S \Delta t =$$

$$= S \Delta x (C_i(t + \Delta t, x) - C_i(t, x))$$

$$\frac{Sv (C_i(x, t) - C_i(x + \Delta x, t))}{\Delta x} + r_{i1} S = S \cdot \frac{(C_i(x, t + \Delta t) - C_i(x, t))}{\Delta t}$$

$$-v \frac{\partial C_i}{\partial x} + r_{i1} = \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

$$v \frac{dC_i}{dx} = r_{i1} \quad \text{in stationario}$$

$$\frac{dC_i}{dx} = r_{i1} \Rightarrow \frac{dC_i}{dx} = r_{i1}; \quad \frac{dC_i}{dt} = r_{i1}$$

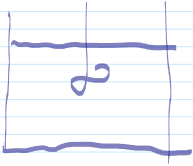
+

Problema proposto:

trovare profilo stationario di X in PFR

$$r_c = \mu X$$

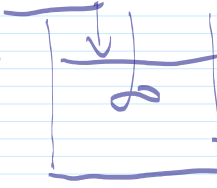
BATCH



$$\frac{dc_i}{dt} = r_i$$

CSTR

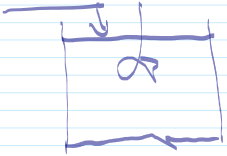
$F_i c_{iF}$



$V = \text{cost}$
 $\rho = \text{cost}$

$$F c_{iF} - F c_i + r_i V = V \frac{dc_i}{dt}$$

FED-BATCH



$\rho = \text{cost}$

$$F c_{iF} + r_i V = V \frac{dc_i}{dt} + c_i \frac{dV}{dt}$$

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (*)$$

PFR



$$-v \frac{\partial c_i}{\partial x} + r_i = \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

$$r_i = r_i(c_1, \dots, c_N)$$