



Dipartimento di Energia

Politecnico di Milano

Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 MILANO

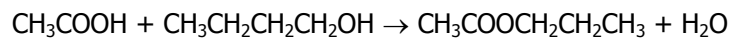
Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Gianpiero Groppi

ESERCITAZIONE 10

Reattore di esterificazione del butanolo

I seguenti dati sono stati ottenuti in un reattore batch omogeneo per l'esterificazione di butanolo (B) e acido acetico (A):



La sperimentazione è condotta a 100°C, a partire dalla seguenti quantità iniziali:

$$A^0 = 0.2332 \text{ mol} \quad B^0 = 1.1600 \text{ mol}$$

La sperimentazione ha prodotto i risultati riportati nella tabella, provenienti da un reattore di volume pari a 120 cm³. Si chiede di determinare i parametri dell'equazione cinetica di tipo power law in grado di descrivere i risultati sperimentali. Si consideri inoltre di voler condurre la stessa reazione all'interno di un reattore in flusso: in particolare, si confrontano una tipologia CSTR e una PFR. Considerando una portata di 1 mol/h di acido acetico (PM = 60 g/mol, densità = 1050 kg/m³) e di 5 mol/h di butanolo (PM = 74 g/mol, densità = 810 kg/m³) in ingresso al reattore ed assumendo che la miscela sia ideale e che portata volumetrica totale (acido acetico e butanolo) rimanga costante, si chiede di stimare il volume richiesto da ciascun reattore nel caso in cui si voglia ottenere una conversione dell'acido acetico pari al 32%.

Dati

t [h]	moli A convertite
0	0
1	0.01636
2	0.02732
3	0.03662
4	0.04525
5	0.05405
6	0.06086
7	0.06833
8	0.07398

Risoluzione

Considerando che la velocità di reazione (r) ha un'espressione di tipo legge di potenza (power law), si scrive:

$$r = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

Dal momento che la stechiometria di consumo è equimolare, al termine della reazione vengono convertite 0.07398 mol moli di butanolo. La quantità di butanolo quindi si mantiene pressoché costante, passando da 1.16 mol iniziali a 1.086 moli finali. Si può approssimare che la concentrazione di butanolo C_B rimanga costante durante l'esperimento. Sulla base dei dati, non è comunque possibile determinare il valore dell'esponente di C_B . Si può quindi inglobare C_B^β nella costante di reazione.

$$r = k^* \cdot C_A^\alpha$$

Si considera quindi il bilancio materiale per un reattore batch:

$$\frac{dn_A}{dt} = -r \cdot V = -k^* \cdot C_A^\alpha \cdot V = -k^* \cdot \frac{n_A^\alpha}{V^\alpha} \cdot V = -k^* \cdot n_A^\alpha \cdot V^{1-\alpha} = -K \cdot n_A^\alpha$$

$$K = k \cdot C_B^\beta \cdot V^{1-\alpha}$$

I dati a disposizione sono espressi in moli di acido acetico, non in concentrazione. Pur essendo noto il volume in cui si svolge la reazione, è conveniente rielaborare il bilancio di materia e inglobare il volume all'interno della costante K . Inoltre, i dati a disposizione sono in forma integrale, mentre il bilancio materiale è in forma differenziale. È possibile:

- 1) trasformare i dati in forma differenziale, utilizzando differenze finite e introducendo l'incertezza dovuta all'approssimazione
- 2) trasformare l'equazione di bilancio di materia in forma integrale (e, dove possibile, in forma analitica), aumentando però la complessità della determinazione dei parametri per regressione non lineare.

Nel seguito, i parametri vengono determinati attraverso la trasformazione del dato integrale in differenziale, con successiva regressione lineare dell'espressione del bilancio materiale in forma logaritmica:

$$\ln\left(-\frac{dn_A}{dt}\right) = \ln(K) + \alpha \cdot \ln(n_A)$$

La velocità di consumo dell'acido acetico dn_A/dt viene determinata come segue:

$$y'_+ = \frac{y(x + \Delta x) - y(x)}{\Delta x}$$

$$y'_- = \frac{y(x) - y(x - \Delta x)}{\Delta x}$$

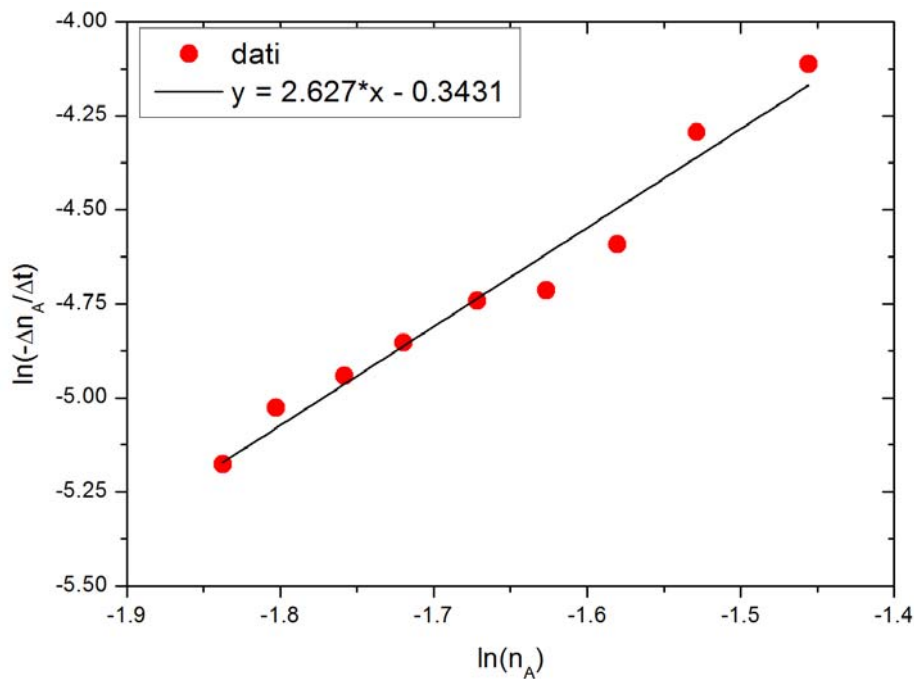
$$y'_\pm = \frac{y(x + \Delta x) - y(x - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x}$$

Nell'istante iniziale ($t = 0$), si utilizza l'espressione della y'_+ , nell'istante finale ($t = 8h$) l'espressione della y'_- . È infine importante notare che i dati sono espressi in forma di moli di acido acetico convertite: è necessario ricavare le moli di acido acetico presenti in ogni istante t , come segue:

$$mol_A = mol_A^0 - mol_A^{conv}$$

I risultati sono riportati in tabella e nel grafico.

t [h]	moli A convertite	moli A	r _A [mol/h]	ln(-r _A)	ln(C _A)	K verifica
0	0	0.23320	-0.01636	-4.11292	-1.45586	0
1	0.01636	0.21684	-0.01366	-4.29328	-1.52860	0.82578
2	0.02732	0.20588	-0.01013	-4.59225	-1.58046	0.73864
3	0.03662	0.19658	-0.00896	-4.71443	-1.62669	0.70204
4	0.04525	0.18795	-0.00872	-4.74271	-1.67158	0.69096
5	0.05405	0.17915	-0.00781	-4.85299	-1.71953	0.70432
6	0.06086	0.17234	-0.00714	-4.94204	-1.75829	0.69645
7	0.06833	0.16487	-0.00656	-5.02676	-1.80260	0.71180
8	0.07398	0.15922	-0.00565	-5.17610	-1.83747	0.70716



Dall'interpolazione lineare si ricavano i parametri cinetici cercati:

$$\alpha = 2.627$$

$$K = \exp(-0.3431) = 0.709 \frac{1}{mol^{1.627} \cdot m^3 \cdot h}$$

A fronte della determinazione della costante K, che comprende anche il volume del reattore (espresso, per scelta, in m³), si ricava la costante k* che include la costante di reazione e il termine legato alla concentrazione di B elevato al proprio ordine di reazione β:

$$K = k \cdot C_B^\beta \cdot V^{1-\alpha}$$

$$k^* = \frac{k \cdot C_B^\beta}{V^{1-\alpha}} = 2.961 \cdot 10^{-7} \frac{m^{4.881}}{mol^{1.627} \cdot h}$$

È importante notare che le dimensioni della costante k^* non esprimono una relazione di senso fisico, ma sono derivate dal fatto che la velocità di reazione globale r ha dimensioni espresse in $\text{mol}/\text{m}^3/\text{h}$.

È infine possibile verificare la correttezza delle stime, seguendo il secondo approccio, quello che trasforma l'equazione del bilancio di materia in forma integrale. Noto il valore dell'ordine di reazione α è possibile integrare l'equazione di bilancio:

$$\frac{dn_A}{n_A^\alpha} = -K \cdot dt$$

$$\int_{n_A^0}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A^\alpha} = -K \cdot t \quad t_0 = 0$$

$$\frac{1}{1-\alpha} \cdot n_A^{1-\alpha} \Big|_{n_A^0}^{n_A} = -K \cdot t$$

$$K = \frac{n_A^{1-\alpha} - n_{A,0}^{1-\alpha}}{(\alpha-1) \cdot t} = \frac{n_A^{-1.627} - n_{A,0}^{-1.627}}{1.627 \cdot t}$$

Nell'ultima colonna della tabella sono riportati i valori di K calcolabili a partire dai dati. La media aritmetica (eseguita escludendo il valore nullo iniziale) pari a 0.722 verifica le ipotesi fatte.

Nella seconda parte del problema, si considera il caso in cui la reazione viene ripetuta in un reattore CSTR e in un reattore PFR e si chiede di stimare il volume di ciascuno dei reattori. La cinetica della reazione si considera inalterata. Prima di affrontare il bilancio di materia per ciascuno dei reattori, è conveniente ricavare la portata volumetrica totale alimentata Q^0 . Sfruttando l'assunzione di idealità della miscela liquida (assenza di variazioni di volume a seguito della miscelazione delle due correnti), si ottiene a partire dalle portate molari delle specie:

$$Q = \frac{F_A^0 \cdot PM_A}{\rho_A} + \frac{F_B^0 \cdot PM_B}{\rho_B} = 5.139 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$$

Il bilancio di materia nel caso del reattore CSTR è il seguente:

$$F_A - F_A^0 = v_A \cdot R \cdot V_{CSTR} = -k^* \cdot (C_A)^\alpha \cdot V_{CSTR}$$

È importante notare che all'interno del bilancio sul reattore CSTR, il termine di velocità di reazione viene valutato alla concentrazione di uscita C_A della corrente di uscita dal reattore F_A . È conveniente inoltre esprimere le grandezze introdotte nel bilancio in funzione della conversione dell'acido acetico e della portata volumetrica della corrente alimentata Q :

$$\chi_A = \frac{F_A^0 - F_A}{F_A^0}$$

Da cui:

$$F_A - F_A^0 = -\chi_A \cdot F_A^0$$

Il calcolo della concentrazione è il seguente:

$$C_A = \frac{F_A}{Q}$$

$$C_A^0 = \frac{F_A^0}{Q^0} = 1945.78 \text{ mol/m}^3$$

Soltanto nel caso in cui la portata volumetrica totale Q sia costante (ovvero $Q^0 = Q$), è possibile correlare la conversione alla concentrazione, ottenendo:

$$C_A = C_A^0 \cdot (1 - \chi_A)$$

Sostituendo nell'equazione del bilancio, si ottiene:

$$\chi_A \cdot F_A^0 = -K \cdot (C_A^0)^\alpha \cdot (1 - \chi_A)^\alpha \cdot V_{CSTR}$$

Da cui:

$$V_{CSTR} = \frac{\chi_A \cdot F_A^0}{K \cdot (C_A^0)^\alpha \cdot (1 - \chi_A)^\alpha}$$

Nel caso proposto, il volume del reattore CSTR risulta pari a 6.81 litri. È anche possibile valutare il tempo di residenza all'interno del reattore:

$$\tau = \frac{V_{CSTR}}{Q} = 13.25h$$

Nel caso del reattore PFR, l'equazione di bilancio è la seguente:

$$\frac{dF_A}{dV_{PFR}} = v_A \cdot R = -k^* \cdot (C_A)^\alpha$$

In questo caso, il termine di velocità di reazione viene valutato alla concentrazione di uscita C_A della corrente F_A che varia lungo il volume del reattore a partire dalla sezione di alimentazione, fino alla sezione di uscita. Assumendo costante la portata volumetrica totale e procedendo alle sostituzioni come indicato nel caso precedente, si ottiene:

$$dF_A = -F_A^0 \cdot d\chi_A$$

$$-\frac{F_A^0 \cdot d\chi_A}{dV_{PFR}} = -K \cdot (C_A^0)^\alpha \cdot (1 - \chi_A)^\alpha$$

L'equazione va integrata fra 0 e la conversione finale $\chi_{A,f}$ (pari al 90%), ottenendo:

$$\frac{d\chi_A}{(1-\chi_A)^\alpha} = \frac{K \cdot (C_A^0)^\alpha}{F_A^0} \cdot dV_{PFR}$$

$$\int_0^{\chi_{A,f}} \frac{d\chi_A}{(1-\chi_A)^\alpha} = \frac{K \cdot (C_A^0)^\alpha}{F_A^0} \cdot V_{PFR}$$

$$V_{PFR} = -\frac{F_A^0}{K \cdot (C_A^0)^\alpha} \cdot \frac{1}{1-\alpha} \cdot [(1-\chi_{A,f})^{1-\alpha} - 1]$$

Da cui, si calcola un volume per il PFR pari a 4.36 litri. Analogamente al caso precedente, si stima un tempo di residenza pari a:

$$\tau = \frac{V_{PFR}}{Q} = 8.07h$$

Si nota che il tempo di residenza nel reattore PFR è inferiore al CSTR, a parità di conversione del reagente A: il risultato è coerente con il fatto che la velocità di reazione nel caso del CSTR è valutata alle condizioni di uscita in tutto il volume del reattore (in particolare è rilevante in questo caso C_A), ed è quindi nel caso della cinetica in esame penalizzata e sempre inferiore rispetto a quella che compare nel bilancio del PFR, che varia da una condizione massima in ingresso (valutata a C_A^0) al valore minimo di uscita (C_A).