



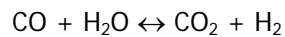
Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Gianpiero Groppi

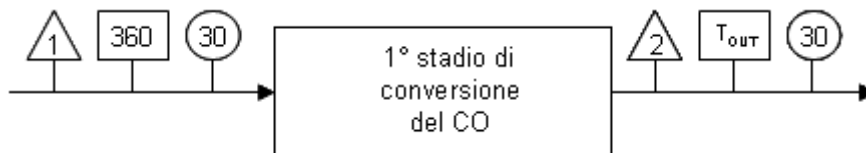
ESERCITAZIONE 3

Calcolo della temperatura di uscita dal primo stadio del reattore di conversione del CO per abbattere il tenore di CO fino ad un valore fissato.

Si faccia riferimento ai gas provenienti dal Reforming II con aria: essi vengono inviati al reattore di conversione del CO (reattore a due stadi), dove avviene la seguente reazione (Water Gas Shift, WGS):



Si consideri il primo stadio della conversione di CO e si supponga che all'uscita di tale stadio i gas siano in condizioni di equilibrio termodinamico alla temperatura di uscita (T_u). Si chiede di determinare la temperatura di uscita affinché il tenore di CO nella corrente uscente sia ridotto allo 0.39% volumetrico sul secco.



DATI:

Corrente 1: $T = 360^\circ\text{C}$ $P = 30 \text{ ata}$

Corrente 2: $T_{\text{OUT}} = ?$ $P = 30 \text{ ata}$ $\text{CO}/\Sigma_{\text{secco}} = 0.39\%$

Ipotesi: Equilibrio chimico rispetto alla reazione di WGS, Gas Ideale

Composizione	Portata (Nm³/h)	% Vol. sul secco
H₂		56.36
N₂		22.24
CO		12.56
CO₂		8.27
Ar		0.27
CH₄		0.3
H₂O	73411	
Σ_{secco}	120264	100.00
Totale	193675	

Risoluzione

Si scrive il bilancio materiale per ogni componente sul reattore di conversione. Si sceglie come base di calcolo 100 mol/h di secco in ingresso. Si definisce poi il grado di avanzamento λ della reazione e si scrive la composizione del sistema in uscita in funzione di λ .

Composizione	Portata (Nm ³ /h)	n ⁱⁿ (mol/h)	n ^{out} (mol/h)
H ₂		56.36	56.36 + λ
N ₂		22.24	22.24
CO		12.56	12.56 - λ
CO ₂		8.27	8.27 + λ
Ar		0.27	0.27
CH ₄		0.3	0.3
H ₂ O	73411	61.04	61.04 - λ
Σ_{secco}	120264	100.00	100.00 + λ
Totale	193675	161.04	161.04

La quantità di H₂O in ingresso è calcolata secondo:

$$H_2O = \frac{73411}{120264} \cdot 100 = 61.04$$

Si impone la specifica su tenore di CO nella corrente di uscita dal reattore:

$$\frac{CO}{\Sigma_{\text{secco}}} = \frac{12.56 - \lambda}{100 + \lambda} = \frac{0.39}{100}$$

da cui si ottiene $\lambda = 12.12$. Noto λ si può risalire alla composizione del sistema in uscita dal reattore:

Composizione	n^{out} (mol/h)	% vol. n^{out} sul secco	% vol. n^{out}
H_2	68.48	61.07	42.52
N_2	22.24	19.84	13.81
CO	0.44	0.39	0.27
CO_2	20.39	18.19	12.66
Ar	0.27	0.24	0.17
CH_4	0.30	0.27	0.19
Σ_{secco}	112.12	100	-
H_2O	48.92	-	30.38

La composizione della corrente in uscita può essere messa in relazione con la sua temperatura mediante l'ipotesi che essa sia all'equilibrio termodinamico rispetto alla reazione di WGS. In questo caso:

$$\Delta G_R(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta G_R^0(T) + RT \cdot \ln k_{eq} = 0$$

Da cui:

$$\Delta G_R^0(T) = -RT \cdot \ln k_{eq}$$

Per la reazione di WGS, nelle condizioni di operative considerate, assumendo un comportamento da gas perfetto, si ottiene:

$$k_{eq} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{out}} \cdot n_{\text{H}_2}^{\text{out}}}{n_{\text{CO}}^{\text{out}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}} = 65.29$$

$$\ln k_{eq} = 4.1788$$

Il $\Delta G_R^0(298\text{K})$ può essere calcolato dai $\Delta G_F^0(298\text{K})$ dei reagenti e dei prodotti:

$$\Delta G_R^0(298\text{K}) = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \cdot \Delta G_{F,i}^0(298\text{K})$$

Con ν_i coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione. Analogamente, per il calcolo di $\Delta H_R^0(298\text{K})$:

$$\Delta H_R^0(298K) = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \cdot \Delta H_{F,i}^0(298K)$$

Essendo $\Delta G_F^0(298K)$ e $\Delta H_F^0(298K)$ disponibili nel database fornito. Il calcolo di $\Delta G_R^0(T)$ con T diverso da 298K viene svolto a partire dalle leggi di Van't Hoff e Kirchoff, che esprimono la dipendenza di ΔG^0 e ΔH^0 dalla temperatura.

$$\left. \frac{\partial (\Delta G^0(T)/RT)}{\partial T} \right|_p = - \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} \quad \text{Van't Hoff}$$

$$\left. \frac{\partial \Delta H^0(T)}{\partial T} \right|_p = \sum_1^{NC} \nu_i \cdot Cp_i(T) \quad \text{Kirchoff}$$

$$\text{con } Cp_i(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

Integrando tra T_0 temperatura di riferimento (298K) e T temperatura del sistema all'uscita del reattore la legge di Kirchoff, si ottiene:

$$\int_{T_0}^T \partial \Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(298K) + \int_{T_0}^T \sum_1^{NC} \nu_i \cdot Cp_i(T) \cdot dT = \Delta H_R^0(298K) + \int_{T_0}^T (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3) \cdot dT$$

$$\text{dove } \Delta a = \sum_1^{NC} \nu_i \cdot a_i$$

$$\Delta H_R^0(T) = \Delta H_R^0(T_0) + \Delta a \cdot (T - T_0) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta d}{4} \cdot (T^4 - T_0^4)$$

$$-\frac{\Delta G_R^0(T)}{RT} = -\frac{\Delta G^0(298)}{R \cdot T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_R^0(T)}{RT^2} dT$$

I dati relativi alle specie in considerazione sono riportati in tabella:

Specie	$\Delta H_F^0(298K)$ [cal/mol]	$\Delta G_F^0(298K)$ [cal/mol]	a	b x 10 ³	c x 10 ⁶	d x 10 ⁹	ν_i
H ₂	-	-	6.483	2.215	-3.298	1.826	+1
CO	-26420	-32810	7.373	-3.070	6.662	-3.037	-1
CO ₂	-94050	-94260	4.728	17.54	-13.38	4.097	+1
H ₂ O	-57800	-54640	7.701	0.4595	2.521	-0.859	-1

con Cp in cal/mol/K. Da cui si ricava:

$$\sum_1^{NC} \nu_i \cdot Cp = -3.863 + 22.366 \cdot 10^{-3} \cdot T - 25.861 \cdot 10^{-6} T^2 + 9.819 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$\Delta H_R^0(T) = -9463.25 - 3.863 \cdot T + 1.1183 \cdot 10^{-2} T^2 - 8.62 \cdot 10^{-6} T^3 + 2.455 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$-\frac{\Delta G_R^0(T)}{RT} = 5.102 + 4762.58 \cdot \frac{1}{T} - 1.944 \cdot \ln T + 5.628 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.169 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 4.118 \cdot 10^{-10} \cdot T^3$$

L'equazione risolutiva è pertanto:

$$\ln k_{eq} = -\frac{\Delta G_R^0(T)}{RT}$$

$$4.1788 = 5.102 + 4762.58 \cdot \frac{1}{T} - 1.944 \cdot \ln T + 5.628 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.169 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 4.118 \cdot 10^{-10} \cdot T^3$$

Si tratta di un'equazione algebrica implicita in T, del tipo f(T) = 0, che può essere risolta con vari metodi numerici (per esempio il dimezzamento) o grafici. Si ottiene:

$$T = 539 \text{ K} = 266^\circ\text{C}$$

Una soluzione simile poteva essere ricavata utilizzando espressioni lineari rizzate per $\Delta G_R^0(298\text{K})$ e $\Delta H_R^0(298\text{K})$ disponibili sui testi. Per le reazioni di WGS:

$$\Delta G_R^0(T) = -9418 + 9.07 \cdot T \quad \text{in cal/mol per } 300 < T < 600\text{K}$$

$$\Delta G_R^0(T) = -8514 + 7.71 \cdot T \quad \text{in cal/mol per } 600 < T < 1500\text{K}$$

In questo caso, l'equazione risolutiva diventa:

$$4.1788 = -\frac{-9418 + 9.07 \cdot T}{1.987 \cdot T}$$

Da cui T = 542K = 269°C, dato R = 1.987 cal/mol/K.