



Dipartimento di Energia

Politecnico di Milano

Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 MILANO

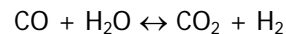
Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Gianpiero Groppi

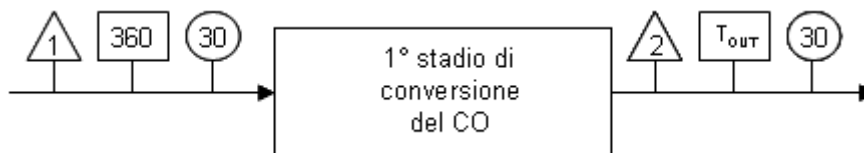
ESERCITAZIONE 4

Calcolo della composizione e della temperatura di uscita dal primo stadio del reattore di conversione del CO.

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



Si consideri il primo stadio della conversione di CO e si supponga la reazione venga condotta in modo adiabatico. Supponendo che i gas in uscita abbiano una composizione che corrisponde a quella di equilibrio termodinamico a una temperatura di 20°C superiore a quella effettiva di uscita, si chiede di determinare composizione e temperatura effettiva della corrente in uscita.



DATI e IPOTESI:

Corrente 1: P = 30 ata T = 360°C

Corrente 2: P = 30 ata T_{OUT} = ?

Ipotesi: Equilibrio termodinamico per la reazione di WGS

Miscela di gas ideali

Reattore adiabatico

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

Le incognite del problema sono la composizione e la temperatura T_{out} della corrente uscente dal reattore. Per la loro determinazione occorrerà scrivere il bilancio materiale e il bilancio termico sul reattore, ipotizzando che venga raggiunto l'equilibrio termodinamico in uscita e che il reattore sia adiabatico. Si definisce il grado di avanzamento λ della reazione e si scrive la composizione del sistema in uscita in funzione di λ , assumendo come base di calcolo 100 mol di gas secco in ingresso

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	0.30
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:

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

Essendo all'equilibrio termodinamico della reazione, la composizione in uscita deve soddisfare il vincolo di equilibrio:

$$k_{eq} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2}^{out} \cdot n_{H_2}^{out}}{n_{CO}^{out} \cdot n_{H_2O}^{out}} = \frac{(56.36 + \lambda) \cdot (8.27 + \lambda)}{(12.56 - \lambda) \cdot (61.04 - \lambda)}$$

$$\ln k_{eq} = - \frac{\Delta G_R^0(T_{out} + 20)}{R \cdot (T_{out} + 20)}$$

Si nota che deve λ essere inferiore a 12.56 mol/h perché il calcolo abbia senso fisico. La composizione della corrente in uscita è così espressa in funzione di una delle due incognite del problema. Si utilizza l'espressione per $\Delta G_R^0(T)$ ricavata nell'esercitazione precedente:

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

Dove $T^* = T_{out} + 20$. L'equazione derivata dai vincoli di equilibrio termodinamico (Eq. 1) rappresenta il primo legame fra le due incognite del problema λ e T_{out} .

La seconda relazione viene ricavata dalla risoluzione del bilancio entalpico. Si impone la condizione di adiabaticità:

$$\dot{H}_{IN}(\vec{n}_{IN}, T_{IN}) - \dot{H}_{OUT}(\vec{n}_{OUT}, T_{OUT}) = 0$$

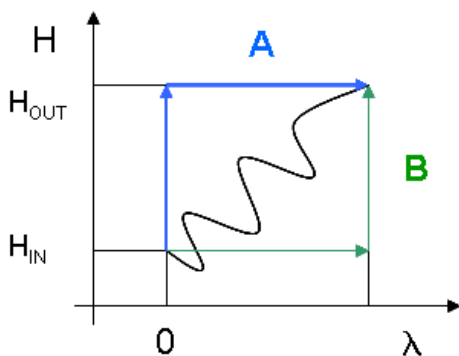
Si può procedere in vari modi. Ad esempio, si sceglie come riferimento per il calcolo dell'entalpia il gas ideale a temperatura di riferimento $T_{RIF} = T_{IN} = 360^\circ\text{C}$. Pertanto, ipotizzando il comportamento da gas perfetto:

$$\dot{H}_{IN}(\vec{n}_{IN}, T_{IN}) = 0$$

Il bilancio entalpico può essere quindi espresso come:

$$H_{OUT} = 0$$

Per il calcolo di H_{OUT} si faccia riferimento al diagramma H, λ :



H_{OUT} può essere calcolato considerando i cammini **A** o **B**:

A: calore di riscaldamento della miscela reagente da T_{IN} a T_{OUT} + calore di reazione a T_{OUT}

B: calore di reazione della miscela reagente a T_{IN} + calore di riscaldamento della miscela in condizioni di uscita da T_{IN} a T_{OUT} .

Poiché conosciamo la composizione della miscela in ingresso al reattore, è conveniente utilizzare il cammino

A. Risulta dunque:

$$\dot{H}_{OUT} = \int_{T_{IN}}^{T_{OUT}} \sum_{i=1}^{NC} n_i^{in} \cdot C_{p_i} \cdot dT + \lambda \cdot \Delta H_R^0(T_{OUT})$$

$$\Delta H_R^0(T_{OUT}) = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \cdot \left(\Delta H_{f,i}^0(298K) + \int_{298K}^{T_{OUT}} C_{p_i} \cdot dT \right)$$

Per il calcolo del calore di reazione, si usa la stessa base di calcolo, 100 mol/h di secco. Si vedano inoltre i valori dei coefficienti a_i , b_i , c_i e d_i per l'espressione del calore specifico a pressione costante $C_p(T)$, dall'esercitazione precedente. In questo caso però occorre considerare tutte le specie presenti anche quelle non reagenti.

Specie	a	b x 10 ³	c x 10 ⁶	d x 10 ⁹	n ^{IN} _i
H ₂	6.483	2.215	-3.298	1.826	56.36
N ₂	7.440	-3.24	6.400	-2.790	22.24
CO	7.373	-3.070	6.662	-3.037	12.56
CO ₂	4.728	17.54	-13.38	4.097	8.27
Ar	4.969	-0.0077	0.0123	0.000	0.27
CH ₄	4.598	12.450	2.860	-2.709	0.30
H ₂ O	7.701	0.4595	2.521	-0.859	61.04

Si ricava che:

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^{IN} \cdot a_i = 1135.35$$

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^{IN} \cdot b_i = 191.06 \cdot 10^{-3}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^{IN} \cdot c_i = 84.230 \cdot 10^{-6}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^{IN} \cdot d_i = -16.646 \cdot 10^{-9}$$

Da cui:

$$\int_{T_{IN}}^{T_{OUT}} \sum_{i=1}^{NC} n_i^{in} \cdot C_{p_i} dT = 1135.3 \cdot T_{OUT} + 9.553 \cdot 10^{-2} \cdot T_{OUT}^2 + 2.808 \cdot 10^{-5} \cdot T_{OUT}^3 - 4.161 \cdot 10^{-9} \cdot T_{OUT}^4 - 7.636 \cdot 10^5$$

Dall'esercitazione 3, l'espressione del ΔH_R in funzione della temperatura di uscita T_{OUT} è:

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

Raccogliendo i termini, la seconda equazione (Eq. 2) diviene:

$$(1135.3 - 3.863 \cdot \lambda) \cdot T_{OUT} + (9.553 \cdot 10^{-2} + 1.1183 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda) \cdot T_{OUT}^2 + (2.808 \cdot 10^{-5} - 8.62 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda) \cdot T_{OUT}^3 - (4.161 \cdot 10^{-9} - 2.455 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda) \cdot T_{OUT}^4 - 7.636 \cdot 10^5 - 9463.25 \cdot \lambda = 0$$

Le equazioni 1 e 2 costituiscono un sistema di 2 equazioni non lineari nelle due incognite λ e T_{OUT} :

$$\begin{cases} f_1(\lambda, T_{OUT}) = 0 \\ f_2(\lambda, T_{OUT}) = 0 \end{cases}$$

Le due condizioni costituiscono un sistema di due equazioni non lineari, cioè sono accoppiate. Non possono quindi essere risolte indipendentemente una dall'altra. Come valori di primo tentativo possono essere usati $\lambda = 10 \text{ mol/h}$ e $T_{OUT} = 680\text{K}$. La soluzione è ottenuta per iterazioni successive è:

$$\begin{cases} \lambda = 9.513 \text{ mol/h} \\ T_{OUT} = 699.66\text{K} \end{cases}$$

Pertanto, si ottiene la seguente composizione per la corrente uscente a temperatura $T_{OUT} = 699.6\text{K} = 426^\circ\text{C}$:

Composizione	n^{out} (mol/h)	% Vol. sul secco	% Vol. totale
H₂	65.87	60.15	40.90
N₂	22.24	20.31	13.81
CO	3.05	2.78	1.89
CO₂	17.78	16.24	11.04
Ar	0.27	0.25	0.17
CH₄	0.30	0.27	0.19
H₂O	51.53	-	32.00
Σ_{secco}	109.51	100.00	100.00

Si osserva che per la scrittura del bilancio entalpico avrebbero potuto essere fatte scelte alternative, congruenti con quella adottata nello svolgimento:

- 1) calcolare l'entalpia dei reagenti $H_{IN}(T_{IN})$ e quella dei prodotti $H_{OUT}(T_{OUT})$ con un riferimento qualsiasi e risolvere l'equazione:

$$\dot{H}_{IN}(\vec{n}_{IN}, T_{IN}) - \dot{H}_{OUT}(\vec{n}_{OUT}, T_{OUT}) = 0$$

- 2) ipotizzare che la reazione avvenisse a temperatura di ingresso T_{IN} seguita dal riscaldamento dei gas prodotti da T_{IN} fino a T_{OUT} (percorso B del grafico):

$$\lambda \cdot \Delta H_R(T_{IN}) + Q_{\text{riscaldamento}}(T_{IN}, T_{OUT}, \lambda) = 0$$

- 3) riscaldare i gas entranti da T_{IN} fino a T_{OUT} e ipotizzare che la reazione avvenisse a temperatura di uscita T_{OUT} (percorso A del grafico):

$$Q_{riscaldamento}(T_{IN}, T_{OUT}) + \lambda \cdot \Delta H_R(T_{OUT}) = 0$$

- 4) scegliere come impostazione generale il riferimento degli elementi costituenti dei reagenti, dei prodotti e degli inerti (specie atomiche) considerate a $T_{RIF} = 298K$ e $P = 1 \text{ atm}$.