



Dipartimento di Energia

Politecnico di Milano

Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 MILANO

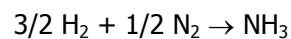
Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Gianpiero Groppi

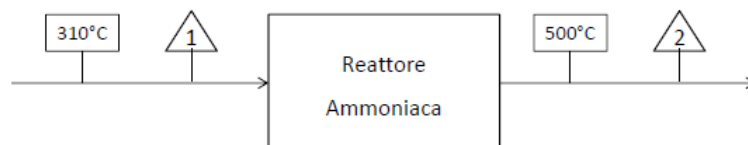
ESERCITAZIONE 9

Calcolo della composizione di uscita da un reattore di produzione di NH₃

Si consideri un reattore in cui viene condotta la reazione di produzione di NH₃:



Il reattore è mantenuto a pressione di 275 ata. I gas escono dal reattore a temperatura di 500°C. Si chiede di determinare la composizione della corrente in uscita nell'ipotesi che vengano raggiunte le condizioni di equilibrio termodinamico. Si considerino miscele ideali di gas reali.



DATI e IPOTESI:

Corrente 2: P = 275 ata T_{out} = 500°C

Ipotesi: Equilibrio termodinamico

Miscela ideali di gas reali

Composizione	Frazione molare (%)
NH ₃	3.53
H ₂	62.60
N ₂	20.87
CH ₄	9.78
Ar	3.22

$$\Delta G_R^0(T) = -12972 + 27.84 \cdot T \quad 600 < T < 1500 \text{ K} \quad \Delta G_R^0(T) = [\text{cal/mol}]$$

Risoluzione

L'incognita del problema è la composizione della corrente uscente dal reattore. Per determinarla occorre scrivere il bilancio materiale sul reattore, introducendo il grado di avanzamento λ della reazione. Assumendo come base di calcolo 100 mol/s di gas in ingresso, si ottiene:

Composizione	n^{IN} (mol/s)	n^{OUT} (mol/s)
NH₃	3.53	3.53 + λ
H₂	62.60	62.60 - 1.5* λ
N₂	20.87	20.87 - 0.5* λ
CH₄	9.78	9.78
Ar	3.22	3.22

La condizione di equilibrio termodinamico in uscita impone:

$$\Delta G_R^0(T) = RT \cdot \ln \prod_{i=1}^{NC} (a_i(T, P, \bar{y})^{v_i})$$

Attraverso l'attività delle specie, la costante di equilibrio dipende dalla composizione del sistema e quindi dalla sola incognita λ grado di avanzamento. Dalla definizione di attività, si ricava:

$$a_i(T, P, \bar{y}) = \frac{\hat{f}_i^G(T, P, \bar{y})}{\hat{f}_i^0}$$

Il riferimento è il gas perfetto a pressione di riferimento pari a 1 bar, mentre la fugacità della specie in miscela è ottenuta dall'ipotesi di miscela ideale di gas reali:

$$a_i(T, P, \bar{y}) = \frac{\phi_i(T, P) \cdot P \cdot y_i}{1} = \phi_i(T, P) \cdot P \cdot y_i$$

Da cui, sostituendo all'interno della relazione di equilibrio si ottiene:

$$k_{eq} = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{\phi_{NH_3}}{\phi_{H_2}^{3/2} \cdot \phi_{N_2}^{1/2}} = \frac{n_{totale}^{out}}{P} \cdot \frac{(n_{NH_3}^{in} + \lambda)}{(n_{H_2}^{in} - 1.5\lambda)^{1.5} \cdot (n_{N_2}^{in} - 0.5\lambda)^{0.5}} \cdot k_\phi(P, T_{out}) = k_P(P, \lambda) \cdot k_\phi(P, T_{out})$$

$$k_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0(T_{out})}{R \cdot T_{out}}\right) = k_P(P, \lambda) \cdot k_\phi(P, T_{out})$$

Per il calcolo della ΔG_R^0 si utilizza l'espressione linearizzata.

$$\Delta G_R^0(T) = -12972 + 27.84 \cdot T = 8548.32 \text{ cal/mol}$$

$$k_{eq} = 3.819 \cdot 10^{-3}$$

Nell'equazione, si evidenzia che il contributo dovuto ai coefficienti di fugacità dipende unicamente da temperatura e pressione sotto l'ipotesi di miscele ideali, ed è pertanto calcolabile attraverso un'opportuna equazione di stato cubica. Si sceglie l'equazione RKS per la risoluzione. I parametri ridotti e i coefficienti per il calcolo della cubica, a $P = 275 \text{ atm}$ e $T = 500^\circ\text{C}$ sono i seguenti:

Specie	$\alpha_{RKS}(T_R)$	$a_{RKS}(T_C)$	$b_{RKS}(T_C)$	A	B
NH₃	0.451	0.195	2.591E-05	1.312E-01	1.123E-01
H₂	0.272	0.007	1.844E-05	4.598E-03	7.993E-02
N₂	0.040	0.006	2.678E-05	3.725E-03	1.161E-01

La risoluzione dell'equazione cubica associata a ciascuna specie reagente fornisce i seguenti risultati:

Specie	p	q	D	Z	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Φ^V
NH₃	-3.271E-01	-8.671E-02	5.842E-04	1.0083				0.9948
H₂	-4.151E-01	-1.017E-01	-6.340E-05		1.0762	-0.0715	-0.0048	1.0788
N₂	-4.592E-01	-1.165E-01	-1.953E-04		1.1134	-0.1098	-0.0035	1.1195

Le condizioni operative evidenziano che tutti i componenti sono supercritici. Nel caso dell'ammoniaca, il determinante positivo garantisce l'esistenza di una sola soluzione reale. Nel caso dell'idrogeno e dell'azoto, il determinante negativo indica l'esistenza di tre soluzioni reali per il coefficiente di comprimibilità della specie: nel caso del gas, il coefficiente di comprimibilità è quello corrispondente al valore maggiore. Si nota che le altre soluzioni reali non hanno senso fisico perché sono negative. La soluzione è coerente con l'assenza di una fase liquida all'equilibrio con la fase gassosa, per via della condizione supercritica in cui si trovano azoto e ammoniaca. Dai coefficienti di fugacità si calcola:

$$k_\phi = 0.8391$$

È quindi possibile risolvere l'equazione di equilibrio nell'incognita del grado di avanzamento, trovando = 12.42 mol/s. La composizione della corrente di uscita all'equilibrio è:

Specie	n^{OUT} (mol/s)	x out (%)
NH₃	15.95	18.21
H₂	43.97	50.20
N₂	14.66	16.74
Ar	3.22	3.68
CH₄	9.78	11.17
totali	87.58	100.00