



Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"
Prof. Luca Lietti

ESERCITAZIONE 1

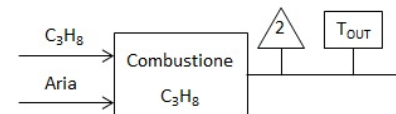
Calcolo della temperatura adiabatica di combustione del propano.

Si consideri un reattore adiabatico al cui interno è condotta la reazione di combustione del propano con aria:



Sulla base dei dati forniti, si calcoli la temperatura di uscita dei gas dal reattore (T_{OUT}) nei tre casi seguenti:

- 1) alimentazione stechiometrica dei reagenti
- 2) aria alimentata in eccesso del 30%
- 3) con riferimento al caso di eccesso di aria, si ipotizzi che per un problema di cattiva conduzione della reazione, venga prodotto in uscita CO, con selettività del 10% rispetto alle moli di carbonio convertite.



DATI:

Corrente C_3H_8 : $T = 25^\circ\text{C}$ $P = 1 \text{ ata}$ $\Delta H^\circ_{\text{C}} \text{C}_3\text{H}_8 (25^\circ\text{C}) = -2043 \text{ kJ/mol}$

Corrente Aria: $T = 25^\circ\text{C}$ $P = 1 \text{ ata}$ U.R. = 60%

Corrente 2: $T_{\text{OUT}} = ?$ $P = 1 \text{ ata}$ $\Delta H^\circ_{\text{C}} \text{CO} (25^\circ\text{C}) = -283 \text{ kJ/mol}$

Ipotesi: Reattore adiabatico

Specie	a	b	c
N₂	3.280	5.930E-04	-4.000E+03
CO₂	5.457	1.045E-03	-1.157E+05
H₂O	3.470	1.450E-03	1.210E+04
O₂	3.639	5.060E-04	-2.270E+04
CO	3.376	5.570E-04	-3.100E+03

$$\bar{C}_{p,i} = R_{gas} \cdot \left(a_i + b_i \cdot T + \frac{c_i}{T^2} \right) \frac{J}{mol \cdot K} \quad T \text{ in } K$$

Correlazione $C_{p,i}$ da J.M. Smith, H.C. Van Ness, M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th edition, McGraw Hill (2005).

Risoluzione

Caso 1

Si scrive il bilancio materiale per ogni componente della reazione e si sceglie una base di calcolo. La scelta della base è arbitraria. In questo caso, è conveniente scegliere una base di 1 mol/s di propano in ingresso. La quantità di O₂ in ingresso è ricavata dalla stechiometria di reazione ed è pari a 5 mol/s. La quantità di N₂ proveniente all'aria (0.21% O₂ e 0.79% N₂ su base molare), è calcolata a partire dall'ossigeno introdotto per la combustione del propano:

$$N_2 = 5 \cdot \frac{0.79}{0.21} = 5 \cdot 3.762 = 18.81 \text{ mol/s}$$

La quantità di H₂O in ingresso è calcolata a partire dal dato di umidità relativa U.R. come segue:

$$U.R. = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{Sat}(T_{Aria})} = \frac{P \cdot y_{H_2O}}{P_{H_2O}^{Sat}(25^\circ C)}$$

$$y_{H_2O} = U.R. \cdot \frac{P_{H_2O}^{Sat}(25^\circ C)}{P} = 0.01877$$

$$y_{H_2O} = \frac{mol_{H_2O}}{mol_{Aria} + mol_{H_2O}}$$

$$mol_{H_2O} = mol_{Aria} \cdot \frac{y_{H_2O}}{1 - y_{H_2O}} = 0.455$$

Nota che la reazione di combustione avviene con conversione completa di propano, è possibile calcolare i flussi molari in uscita dal reattore e risolvere il problema dei bilanci materiali al reattore.

Composizione	n ⁱⁿ (mol/s)	x ⁱⁿ (%)	n ^{out} (mol/s)	x ^{out} (%)
C₃H₈	1	3.96	0	0
O₂	5	19.79	0	0
N₂	18.81	74.45	18.81	71.62
CO₂	0	0	3	11.42
H₂O	0.455	1.80	4.455	16.96
Totale	20.265	100	26.255	100

La quantità in uscita di H₂O è data dalla somma della quantità di acqua introdotta dall'aria attraverso l'umidità e dell'acqua prodotta durante dalla reazione. È importante notare che la scelta di una base di

calcolo differenziale cambia il valore dei flussi molari al reattore in ingresso e in uscita, ma non cambia la composizione delle miscele.

Si imposta il bilancio entalpico al reattore. La condizione di adiabaticità impone:

$$\dot{H}_{OUT} = \dot{H}_{IN}$$

La valutazione dei flussi entalpici richiede l'adozione di un opportuno stato di riferimento. Si consideri per esempio il seguente stato di riferimento:

pressione, temperatura e composizione a cui è noto il ΔH_c^0 del combustibile.

Nel caso del propano ΔH_c^0 (25°C, 1 atm) = -2043 kJ/mol. Adottando questo riferimento, è possibile scrivere il bilancio entalpico nella forma:

$$\sum_{i=1}^{\text{Prodotti}} n_i^{OUT} \cdot \int_{298K}^{T_{OUT}} \bar{C}_{p,i} \cdot dT + n_f \cdot \Delta H_c^0(298K) - \sum_{i=1}^{\text{Reagenti}} n_i^{IN} \cdot \int_{298K}^{T_{IN}} \bar{C}_{p,i} \cdot dT = 0$$

Nell'equazione, n_f corrisponde al numero di moli di combustibile convertite. Si nota che la stessa equazione può essere riscritta facendo uso del concetto di potere calorifico inferiore (PCI), coerentemente allo stato di vapore dell'acqua prodotta in uscita al reattore.

$$n_f \cdot \Delta H_c^0(298K) = -n_f \cdot PCI$$

Integrando l'espressione dei calori specifici, si ottiene un'equazione nella sola incognita della temperatura di uscita.

$$\int_{298K}^T \bar{C}_{p,i} \cdot dT = a_i \cdot T + \frac{b_i}{2} \cdot T^2 - \frac{c_i}{T} - \left(a_i \cdot 298 + \frac{b_i}{2} \cdot 298^2 - \frac{c_i}{298} \right)$$

Svolgendo i calcoli, si ottiene la seguente equazione risolutiva:

$$8.314 \cdot \left(93.5263 \cdot T + 1.0375 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + \frac{3.6843 \cdot 10^{+5}}{T} + 2.7556 \cdot 10^4 \right) - 2.043 \cdot 10^6 = 0$$

Da cui si ricava: $T_{OUT} = 2339.85$ K

È possibile scegliere stati di riferimento differenti per la scrittura del bilancio entalpico del sistema reagente, pervenendo a espressioni equivalenti. Adottando come stato di riferimento:

pressione di riferimento P_{RIF} , temperatura di riferimento T_{RIF} , specie elementari

è possibile ricavare attraverso opportuni passaggi la forma precedente. In entrambi i casi, l'equazione di bilancio entalpico rappresenta un'equazione nell'unica incognita temperatura adiabatica di uscita, essendo note le composizioni dai bilanci materiali. Adottando come riferimento le specie elementari a pressione e temperatura di riferimento, l'equazione risolutiva prevede di impostare la soluzione a partire dalla definizione di entalpia molare specifica $h_i(T)$ della singola specie i a temperatura T , come segue:

$$h_i(T) = \Delta H_{F,i}(T_{RIF}) + \int_{T_{RIF}}^T \bar{C}_{p,i} \cdot dT$$

$$\sum_{i=1}^{\text{Prodotti}} n_i^{OUT} \cdot h_i(T_{OUT}) = \sum_{i=1}^{\text{Reagenti}} n_i^{IN} \cdot h_i(T_{IN})$$

I $\Delta H_{F,i}$ delle singole specie sono tabulati all'interno di database termodinamici, in cui, generalmente, $T_{RIF} = 298K$ e $P_{RIF} = 1$ atm.

Caso 2

In questo caso, è assegnato il valore dell'aria in eccesso $e\%$. La procedura di risoluzione non cambia, va scelta una base e vanno impostati i bilanci materiali per ciascun componente della reazione. Mantenendo la base inalterata (1 mol/s C_3H_8), si calcola la portata molare di O_2 in alimentazione a partire dalla stechiometria di reazione e dalla definizione di eccesso:

$$e\% = \frac{\alpha - \alpha_{stech}}{\alpha_{stech}} \cdot 100$$

$$e\% = \frac{mol_{O_2} - mol_{stech,O_2}}{mol_{stech,O_2}} \cdot 100$$

$$mol_{O_2} = mol_{stech,O_2} \cdot \left(1 + \frac{e\%}{100} \right) = 5 \cdot 1.3 = 6.5 \text{ mol/s}$$

Conviene notare che la portata molare di O_2 in uscita è:

$$mol_{O_2}^{out} = mol_{stech,O_2} \cdot \frac{e\%}{100} = 5 \cdot 0.3 = 1.5 \text{ mol/s}$$

Procedendo in maniera analoga a quanto visto nel caso 1, si risolve il problema dei bilanci materiali al reattore di combustione.

Composizione	n^{in} (mol/s)	x^{in} (%)	n^{out} (mol/s)	x^{out} (%)
C₃H₈	1	3.07	0	0
O₂	6.5	19.97	1.5	4.47
N₂	24.452	75.14	24.452	72.90
CO₂	0	0	3	8.94
H₂O	0.592	1.82	4.592	13.69
Totale	32.544	100	33.544	100

Anche il bilancio entalpico rimane inalterato. Svolgendo i calcoli, si ottiene la seguente equazione risolutiva:

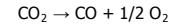
$$8.314 \cdot \left(117.967 \cdot T + 1.2526 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + \frac{4.2340 \cdot 10^{+5}}{T} + 3.4846 \cdot 10^4 \right) - 2.043 \cdot 10^6 = 0$$

Da cui si ricava: $T_{OUT} = 1983.1$ K

L'aria aggiunta in eccesso rispetto allo stechiometrico agisce come diluente termico abbassando significativamente la temperatura adiabatica di combustione.

Caso 3

Partendo dal caso di alimentazione con aria in eccesso, si analizza il caso in cui viene formato CO nei fumi di combustione con selettività S_{CO} del 10% rispetto alle moli di carbonio convertite. È possibile pensare al CO come prodotto della reazione di composizione della CO_2 ottenuta in quantità stechiometrica dalla combustione del propano:



Richiamando la definizione di selettività, si ottiene:

$$S_{CO} = \frac{mol_{CO}^{prodotte}}{mol_C^{reagente}} = \frac{mol_{CO}^{prodotte}}{3 \cdot mol_{C_3H_8}^{convertite}}$$

$$mol_{CO}^{prodotte} = 0.3 mol / s$$

È quindi possibile calcolare la composizione di uscita attraverso l'applicazione dei bilanci atomici per ciascun elemento introdotto nel sistema reagente, impostando il sistema:

$$bil C : 3 \cdot n_{C_3H_8}^{IN} = n_{CO}^{OUT} + n_{CO_2}^{OUT}$$

$$bil O : 2 \cdot n_{O_2}^{IN} + n_{H_2O}^{IN} = 3 \cdot n_{C_3H_8}^{OUT} + 2 \cdot n_{O_2}^{OUT} + n_{H_2O}^{OUT} + 2 \cdot n_{CO_2}^{OUT} + n_{CO}^{OUT}$$

$$bil H : 8 \cdot n_{C_3H_8}^{IN} = 2 \cdot n_{H_2O}^{IN}$$

Da cui si ricavano le portate molari e le composizioni di uscita dal reattore di combustione.

Composizione	n^{in} (mol/s)	x^{in} (%)	n^{out} (mol/s)	x^{out} (%)
C₃H₈	1	3.07	0	0
O₂	6.5	19.97	1.65	4.94
N₂	24.452	75.14	24.452	73.22
CO₂	0	0	2.7	8.09
H₂O	0.592	1.82	4.592	13.75
CO	0	0	0.3	0.90

Come nei casi precedenti, nella scrittura del bilancio entalpico, è conveniente adottare lo stato di riferimento che tiene conto della pressione, della temperatura e della composizione a cui è noto il ΔH°_C del combustibile. In quest'ottica, la reazione di decomposizione della CO_2 a dare CO rappresenta una penalizzazione per il potere calorifico rilasciato durante la combustione. A questa reazione è di fatto associato l'inverso del ΔH°_C

di combustione della reazione di ossidazione del CO ($\Delta H_c^\circ \text{ CO} = -283 \text{ KJ/mol}$). Il bilancio entalpico viene quindi scritto nella seguente forma:

$$\sum_{i=1}^{\text{Prodotti}} n_i^{\text{OUT}} \cdot \int_{298K}^{T_{\text{OUT}}} \bar{C}_{p,i} \cdot dT + n_f \cdot \Delta H_{C,C_3H_8}^0(298K) - n_{CO} \cdot \Delta H_{C,CO}^0(298K) - \sum_{i=1}^{\text{Reagenti}} n_i^{\text{IN}} \cdot \int_{298K}^{T_{\text{IN}}} \bar{C}_{p,i} \cdot dT = 0$$

Svolgendo i calcoli, si ottiene la seguente equazione risolutiva:

$$8.314 \cdot \left(117.8889 \cdot T + 1.2491 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + \frac{3.9302 \cdot 10^{+5}}{T} + 3.4921 \cdot 10^4 \right) - 2.043 \cdot 10^6 + 8.49 \cdot 10^4 = 0$$

Da cui si ricava: $T_{\text{OUT}} = 1922.88 \text{ K}$

La combustione incompleta influenza sia la composizione che il contenuto entalpico dei fumi. Quest'ultimo cambia in due modi: uno, marginale, dipende dalla modifica del valore del calore sensibile associato alla variazione di composizione dovuta alla presenza di CO; l'altro, dominante, associato alla penalizzazione del potere calorifico dovuta alla mancata combustione di CO. La perdita entalpica associata alla formazione di CO non è completa: a fronte di una selettività del 10%, si calcola un calo di calore sensibile nei fumi pari al 5%. Questo effetto è dovuto al fatto che Co è un prodotto parzialmente ossidato che contribuisce a un certo recupero energetico.