

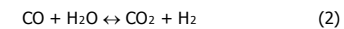
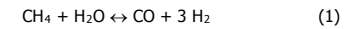


Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"
Prof. Luca Lietti

ESERCITAZIONE 4

Calcolo del calore Q da fornire al reattore di Reforming Primario

Nello stadio di Reforming Primario avviene la prima reazione per la preparazione dei gas di sintesi a partire da gas naturale. Il processo può essere schematizzato secondo le seguenti reazioni:



La reazione (2) è la reazione di Water Gas Shift (WGS). La reazione (1) è la reazione di reforming del metano con vapore (steam reforming). Si tratta di una reazione significativamente endotermica, che viene condotta in forni dove il calore di reazione necessario è fornito attraverso parete. In un tipico processo, i gas (composizione in tabella) entrano alla temperatura di 550°C ed escono alla temperatura di 800°C. Si chiede di calcolare la composizione di uscita ipotizzando l'equilibrio termodinamico. Si chiede inoltre di calcolare la quantità di calore Q da fornire al processo.



DATI e IPOTESI:

Corrente 1: P = 30 ata T = 550°C

Corrente 2: P = 30 ata T = 800°C

Ipotesi: Equilibrio termodinamico per entrambe le reazioni
Miscela ideale di gas ideali

Composizione	Portata (Nm ³ /h)
CH ₄	22.486
H ₂ O	94.015

Specie	$\Delta H^0_F(298K)$ [cal/mol]	a	b x 10 ³	c x 10 ⁶	d x 10 ⁹	n ⁱⁿ _i
H ₂	0	6.483	2.215	-3.298	1.826	56.36
CO	-26420	7.373	-3.070	6.662	-3.037	12.56
CO ₂	-94050	4.728	17.54	-13.38	4.097	8.27
CH ₄	-17890	4.598	12.450	2.860	-2.709	0.30
H ₂ O	-57800	7.701	0.4595	2.521	-0.859	61.04

Risoluzione

Le incognite del problema sono la quantità di calore Q da fornire al sistema e la composizione della corrente uscente dal reattore, definita dai gradi di avanzamento λ_1 e λ_2 delle reazioni 1 e 2. Per la risoluzione dei bilanci di materia, si sceglie una base pari a 100 mol/h di CH₄ in ingresso. Si può quindi ricavare la composizione della miscela in uscita dal reattore in funzione di λ_1 e λ_2 , come segue:

$$n_i^{out} = n_i^{in} + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot \lambda_j$$

Composizione	n ⁱⁿ (mol/h)	n ^{out} (mol/h)
CH ₄	100	100 - λ_1
H ₂ O	418.1	418.1 - λ_1 - λ_2
CO	0	λ_1 - λ_2
H ₂	0	3 λ_1 + λ_2
CO ₂	0	λ_2
Totale	518.1	518.1 + 2λ_1

La quantità di H₂O in ingresso è calcolata secondo:

$$n_{H_2O} = \frac{94015}{22486} \cdot 100 = 418.1 \text{ mol/h}$$

Per la determinazione dei gradi di avanzamento si utilizzano le equazioni di equilibrio termodinamico. Per ciascuna reazione, sono fornite le seguenti espressioni linearizzate per il calcolo del $\Delta G^0_R(T)$:

$$\Delta G_{R,SR}^0(T) = 53717 - 60.25 \cdot T \quad \text{cal/mol} \quad 600K < T < 1500K$$

$$\Delta G_{R,WGS}^0(T) = -8514 + 7.71 \cdot T \quad \text{cal/mol} \quad 600K < T < 1500K$$

A T_{OUT} = 800°C, i valori dei ΔG^0_R risultano:

$$\Delta G_{R,SR}^0(1073K) = -10.931$$

$$\Delta G_{R,WGS}^0(1073K) = -241.2$$

Corrispondenti a:

$$k_{eq}^{SR}(1073K) = 169.12$$

$$k_{eq}^{WGS}(1073K) = 1.12$$

Considerando l'ipotesi di miscela di gas ideali, per la reazione di steam reforming si ottiene:

$$k_{eq}^{SR} = \frac{\prod_1^{NC} P_i^{v_i}}{\prod_1^{NC} (P \cdot y_i)^{v_i}} = \frac{(P \cdot y_{CO}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2}^{out})^3}{(P \cdot y_{CH_4}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2O}^{out})} = \frac{y_{CO}^{out} \cdot (y_{H_2}^{out})^3}{y_{CH_4}^{out} \cdot y_{H_2O}^{out}} = P^2 \cdot \frac{n_{CO}^{out} \cdot (n_{H_2}^{out})^3}{n_{CH_4}^{out} \cdot n_{H_2O}^{out}} \cdot \frac{n_{tot}^{out} \cdot (n_{tot}^{out})^3}{n_{tot}^{out} \cdot n_{tot}^{out}} =$$

$$= \frac{P^2 \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (3\lambda_1 + \lambda_2)^3}{(518.1 + 2\lambda_1)^2 \cdot (100 - \lambda_1) \cdot (418.1 - \lambda_1 - \lambda_2)}$$

$$\frac{900 \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (3\lambda_1 + \lambda_2)^3}{(518.1 + 2\lambda_1)^2 \cdot (100 - \lambda_1) \cdot (418.1 - \lambda_1 - \lambda_2)} = 169.12$$

Considerando l'ipotesi di miscela di gas ideali, per la reazione di WGS si ottiene:

$$k_{eq}^{WGS} = \frac{\prod_1^{NC} P_i^{v_i}}{\prod_1^{NC} (P \cdot y_i)^{v_i}} = \frac{(P \cdot y_{CO_2}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2}^{out})}{(P \cdot y_{CO}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2O}^{out})} = \frac{y_{CO_2}^{out} \cdot y_{H_2}^{out}}{y_{CO}^{out} \cdot y_{H_2O}^{out}} = \frac{n_{CO_2}^{out} \cdot n_{H_2}^{out}}{n_{CO}^{out} \cdot n_{H_2O}^{out}} \cdot \frac{n_{tot}^{out} \cdot n_{tot}^{out}}{n_{tot}^{out} \cdot n_{tot}^{out}} =$$

$$= \frac{\lambda_2 \cdot (3\lambda_1 + \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (418.1 - \lambda_1 - \lambda_2)}$$

$$\frac{\lambda_2 \cdot (3\lambda_1 + \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (418.1 - \lambda_1 - \lambda_2)} = 1.12$$

Queste due equazioni definiscono il seguente sistema risolutivo:

$$\begin{cases} (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (3\lambda_1 + \lambda_2)^3 = \frac{169.12}{900} \cdot (100 - \lambda_1) \cdot (418.1 - \lambda_1 - \lambda_2) \cdot (518.1 + 2\lambda_1)^2 \\ \lambda_2 \cdot (3\lambda_1 + \lambda_2) = 1.12 \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (418.1 - \lambda_1 - \lambda_2) \end{cases}$$

Con: $0 < \lambda_1 \leq 100$ e $0 < \lambda_2 \leq \lambda_1$

La procedura di calcolo per la soluzione del sistema prevede di risolvere la seconda equazione rispetto a λ_2 . Si tratta di un'equazione di secondo grado in cui una sola delle radici ha senso fisico:

$$\lambda_2 = \frac{(3 \cdot \lambda_1 + 468.272) - \sqrt{(-3 \cdot \lambda_1 - 468.272)^2 - 0.48 \cdot (468.272 \cdot \lambda_1 - 1.12 \cdot \lambda_1^2)}}{0.24}$$

Si ipotizza un valore di primo tentativo per λ_1 che sia coerente con i vincoli, si risolve algebricamente rispetto a λ_2 la seconda equazione e si procede alla risoluzione della prima equazione rispetto a λ_1 . Per ricavare λ_1 è

possibile adottare il metodo del dimezzamento o il metodo di Newton. Ricavato λ_1 , si ripetono le iterazioni fino a convergenza. I valori finali dei gradi di avanzamento in mol/h sono:

$$\lambda_1 = 75.03$$

$$\lambda_2 = 41.88$$

La composizione della miscela in uscita dal reattore risulta quindi:

Composizione	n ^{out} (mol/h)	% vol. sul secco
CH ₄	24.97	6.80
CO	33.16	9.04
H ₂	266.96	72.75
CO ₂	41.87	11.41
H ₂ O	301.20	82.08
Totale	668.17	

Il sistema reagente è unico pertanto le concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche presenti devono soddisfare simultaneamente le condizioni di equilibrio termodinamico relative alle due reazioni chimiche che intervengono. Non ha senso calcolare dapprima la composizione di equilibrio rispetto a una reazione e poi quella relativa all'altra.

Per il calcolo della quantità di calore da fornire occorre impostare il bilancio entalpico al sistema.

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

Si scelgono come riferimento per il calcolo dell'entalpia le specie atomiche a temperatura di riferimento $T_{RIF} = 298K$. Pertanto, l'entalpia specifica per ciascuna specie reagente al temperatura T è:

$$h_i(T) = \Delta H_{f,i}^0(298K) + \int_{298K}^T C_{p,i} \cdot dT$$

L'entalpia di una miscela di gas ideali è calcolabile come sommatoria delle entalpia specifiche h_i di ciascun componente della miscela per la portata molare del componente stesso.

$$\dot{H}_i(T) = \sum_i^{NC} n_i \cdot h_i(T)$$

Per ciascuna specie reagente i , dal database di proprietà chimico fisiche è nota l'espressione del calore specifico a pressione costante:

$$Cp_i(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3$$

$$\int_{298K}^T Cp_i dT = \int_{298K}^T (a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3) \cdot dT = (T - 298) \cdot \frac{b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) + \frac{d}{4} \cdot (T^4 - 298^4)$$

Note le composizioni di ingresso e di uscita e note le temperature delle due correnti, per ciascuna è possibile calcolare l'entalpia:

$$\dot{H}_{IN}(\bar{n}_{IN}, T_{IN}) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^{in} \cdot \left(a_i \cdot (T_{in} - 298) + \frac{b_i}{2} \cdot (T_{in}^2 - 298^2) + \frac{c_i}{3} \cdot (T_{in}^3 - 298^3) + \frac{d_i}{4} \cdot (T_{in}^4 - 298^4) \right)$$

$$\dot{H}_{OUT}(\bar{n}_{OUT}, T_{OUT}) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^{out} \cdot \left(a_i \cdot (T_{out} - 298) + \frac{b_i}{2} \cdot (T_{out}^2 - 298^2) + \frac{c_i}{3} \cdot (T_{out}^3 - 298^3) + \frac{d_i}{4} \cdot (T_{out}^4 - 298^4) \right)$$

I dati necessari per il calcolo sono:

Specie	$\Delta H^0_f(298K)$ [cal/mol]	a	b x 10 ³	c x 10 ⁶	d x 10 ⁹	n ⁱⁿ _i
H ₂	0	6.483	2.215	-3.298	1.826	56.36
CO	-26420	7.373	-3.070	6.662	-3.037	12.56
CO ₂	-94050	4.728	17.54	-13.38	4.097	8.27
CH ₄	-17890	4.598	12.450	2.860	-2.709	0.30
H ₂ O	-57800	7.701	0.4595	2.521	-0.859	61.04

Da cui si ricava:

$$\dot{H}_{IN}(\bar{n}_{IN}, T_{IN}) = -2.5955 \cdot 10^7 + 3.6796 \cdot 10^3 \cdot (823 - 298) + 7.1856 \cdot 10^{-1} \cdot (823^2 - 298^2) + 4.4668 \cdot 10^{-4} \cdot (823^3 - 298^3) - 1.5751 \cdot 10^{-7} \cdot (823^4 - 298^4)$$

$$\dot{H}_{IN}(\bar{n}_{IN}, T_{IN}) = -2.3434 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

$$\dot{H}_{OUT}(\bar{n}_{OUT}, T_{OUT}) = -2.2670 \cdot 10^7 + 4.6076 \cdot 10^3 \cdot (1073 - 298) + 8.3660 \cdot 10^{-1} \cdot (1073^2 - 298^2) + -1.2967 \cdot 10^{-4} \cdot (1073^3 - 298^3) + 5.7985 \cdot 10^{-8} \cdot (1073^4 - 298^4)$$

$$\dot{H}_{OUT}(\bar{n}_{OUT}, T_{OUT}) = -1.8291 \cdot 10^7 \text{ cal}$$

Il calore fornito al reattore è perciò:

$$\dot{Q} = 5.1438 \cdot 10^6 \text{ cal} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{cal}} \cdot \frac{22.486 \text{ Nm}^3 / \text{h}}{22.414 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3 / \text{mol}} \cdot \frac{1}{100 \text{ mol}} = 0.516 \cdot 10^8 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$