

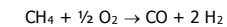


Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"  
Prof. Luca Lietti

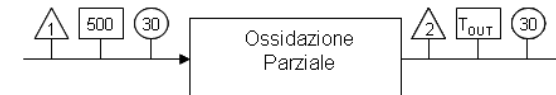
## ESERCITAZIONE 5

Calcolo della composizione e della temperatura di uscita da un reattore adiabatico di ossidazione parziale di CH<sub>4</sub>.

Si consideri un reattore adiabatico in cui viene condotta la reazione di ossidazione parziale di CH<sub>4</sub>:



Si chiede di determinare la composizione e la temperatura della corrente in uscita nell'ipotesi che in uscita dal reattore vengano raggiunte le condizioni di equilibrio termodinamico. Si assuma che le specie presenti in uscita siano CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> e che O<sub>2</sub> sia assente.



### DATI e IPOTESI:

Corrente 1: P = 30 ata    T = 500°C

Corrente 2: P = 30 ata    T<sub>out</sub> = ?

Ipotesi: Equilibrio termodinamico

Miscela di gas ideali

Reattore adiabatico

| Composizione     | Portata (Nm <sup>3</sup> /h) |
|------------------|------------------------------|
| CH <sub>4</sub>  | 1                            |
| O <sub>2</sub>   | 0.6                          |
| H <sub>2</sub> O | 1                            |

Sono note le seguenti espressioni linearizzate per il calcolo del  $\Delta G^0_R(T)$  delle reazioni di SR e WGS:

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

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

Sono dati inoltre:

| Specie           | $\Delta H^0_f(298\text{K})$<br>[cal/mol] | a      | b x 10 <sup>3</sup> | c x 10 <sup>6</sup> | d x 10 <sup>9</sup> |
|------------------|--|--------|---------------------|---------------------|---------------------|
| H <sub>2</sub>   | 0  | 6.483  | 2.215               | -3.298              | 1.826               |
| CO               | -26420                                   | 7.373  | -3.070              | 6.662               | -3.037              |
| CO <sub>2</sub>  | -94050                                   | 4.728  | 17.54               | -13.38              | 4.097               |
| CH <sub>4</sub>  | -17890                                   | 4.598  | 12.450              | 2.860               | -2.709              |
| H <sub>2</sub> O | -57800                                   | 7.701  | 0.4595              | 2.521               | -0.859              |
| O <sub>2</sub>   | 0  | 6.7150 | -8.791E-4           | 4.1710              | -2.5440             |

Dove:

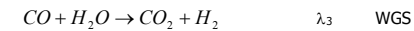
$$C_{p,i}(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 \quad (\text{cal/mol/K})$$

## Risoluzione

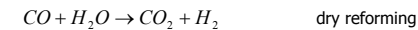
Le incognite del problema sono la composizione e la temperatura  $T_{\text{out}}$  della corrente uscente dal reattore. Per determinarle occorrerà scrivere i bilanci materiali sulle singole specie e il bilancio entalpico sul reattore, ipotizzando che venga raggiunto l'equilibrio termodinamico in uscita e che il reattore sia adiabatico. Per la scrittura dei bilanci materiali, si sceglie una base di 1 mol/h di CH<sub>4</sub>. Considerando il numero di specie reagenti (NS = 6) e il numero di specie atomiche (NA = 3) presenti, si ottiene il numero di reazioni indipendenti che sono necessarie e sufficienti per la definizione del sistema reagente:

$$NR = NS - NA = 6 - 3$$

Sono quindi necessarie 3 reazioni per la scrittura dei bilanci di materia. Per ciascuna viene definito un grado di avanzamento  $\lambda_i$ . Si scelgono le seguenti reazioni:



La scelta delle reazioni è arbitraria purché tutte le specie reagenti siano coinvolte e tutte le reazioni siano linearmente indipendenti. Per esempio, sarebbe stato possibile scegliere la reazione di dry reforming al posto della reazione di steam reforming o di quella di WGS: si nota infatti che la stechiometria del dry reforming è combinazione lineare dello steam reforming e della reazione di WGS inversa.



La composizione di uscita è determinata in funzione dei gradi di avanzamento come segue:

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

con j = numero delle reazioni coinvolte, i = numero di specie coinvolte e  $\nu_{i,j}$  coefficiente stechiometrico della specie i nella j-esima reazione.

| Composizione     | n <sup>in</sup> (mol/h) | n <sup>out</sup> (mol/h)                              |
|------------------|-------------------------|---|
| O <sub>2</sub>   | 0.6                     | 0.6 - 2λ <sub>1</sub>                                 |
| CH <sub>4</sub>  | 1                       | 1 - λ <sub>1</sub> - λ <sub>2</sub>                   |
| H <sub>2</sub> O | 1                       | 1 + 2λ <sub>1</sub> - λ <sub>2</sub> - λ <sub>3</sub> |
| CO <sub>2</sub>  | 0                       | λ <sub>1</sub> + λ <sub>3</sub>                       |
| H <sub>2</sub>   | 0                       | 3λ <sub>2</sub> + λ <sub>3</sub>                      |
| CO               | 0                       | λ <sub>2</sub> - λ <sub>3</sub>                       |
| <b>Totale</b>    | <b>2.6</b>              | <b>2.6 + 2λ<sub>2</sub></b>                           |

Il problema del calcolo della composizione viene quindi ridotto alla determinazione di 3 incognite, i gradi di avanzamento. Considerando che O<sub>2</sub> è interamente consumato ed è quindi assente in uscita, il grado di avanzamento λ<sub>1</sub> è determinato da:

$$2 \cdot \lambda_1 = n_{O_2}^{in} - n_{O_2}^{out} = n_{O_2}^{in} = 0.6 \rightarrow \lambda_1 = 0.3 \text{ mol/h}$$

La condizione di equilibrio di equilibrio termodinamico consente la scrittura di due equazioni, una riguardante la reazione di steam reforming, l'altra quella di WGS. Considerando l'ipotesi di miscela di gas ideali, si ottiene per la reazione di WGS:

$$k_{eq}^{WGS} = \frac{\prod_1^{NC} P_i^{v_i}}{\prod_1^{NC} (P \cdot y_i)^{v_i}} = \frac{(P \cdot y_{CO_2}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2}^{out})}{(P \cdot y_{CO}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2O}^{out})} = \frac{y_{CO_2}^{out} \cdot y_{H_2}^{out}}{y_{CO}^{out} \cdot y_{H_2O}^{out}} = \frac{n_{CO_2}^{out} \cdot n_{H_2}^{out}}{n_{CO}^{out} \cdot n_{H_2O}^{out}} \cdot \frac{n_{tot}^{out} \cdot n_{tot}^{out}}{n_{tot}^{out} \cdot n_{tot}^{out}} = \frac{(\lambda_1 + \lambda_3) \cdot (3\lambda_2 + \lambda_3)}{(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot (1 + 2\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3)}$$

dove:

$$k_{eq}^{WGS} = \exp\left(-\frac{8514 + 7.71 \cdot T_{OUT}}{1.987 \cdot T_{OUT}}\right) = \exp\left(-3.88 + \frac{-4284.852}{T_{OUT}}\right)$$

Per la reazione di steam reforming:

$$k_{eq}^{SR} = \frac{\prod_1^{NC} P_i^{v_i}}{\prod_1^{NC} (P \cdot y_i)^{v_i}} = \frac{(P \cdot y_{CO}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2}^{out})^3}{(P \cdot y_{CH_4}^{out}) \cdot (P \cdot y_{H_2O}^{out})} = P^2 \cdot \frac{y_{CO}^{out} \cdot (y_{H_2}^{out})^3}{y_{CH_4}^{out} \cdot y_{H_2O}^{out}} = \frac{P^2}{(n_{tot}^{out})^2} \cdot \frac{n_{CO}^{out} \cdot (n_{H_2}^{out})^3}{n_{CH_4}^{out} \cdot n_{H_2O}^{out}} = \frac{P^2}{(2.6 + 2\lambda_2)^2} \cdot \frac{(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot (3\lambda_2 + \lambda_3)^3}{(1 - \lambda_1 - \lambda_2) \cdot (1 + 2\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3)}$$

dove:

$$k_{eq}^{SR} = \exp\left(-\frac{53717 + 60.25 \cdot T_{OUT}}{1.987 \cdot T_{OUT}}\right) = \exp\left(-30.322 + \frac{-27034.222}{T_{OUT}}\right)$$

L'ultima equazione necessaria per risolvere il sistema è ottenuta dal bilancio entalpico sul reattore, considerato il vincolo di adiabaticità. Si scrive pertanto:

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

Se si assume come riferimento il gas ideale alla temperatura di riferimento e a pressione atmosferica, 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 entalpie specifiche di ciascun componente della miscela per la portata molare del componente stesso.

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

Il bilancio entalpico sul reattore può essere quindi espresso come:

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^{in} \cdot \left( \Delta H_{F,i}^0(298K) + \int_{298K}^{T_{in}} C_{p,i} \cdot dT \right) = \sum_{i=1}^{NC} \left( n_i^{out} + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} \cdot \lambda_j \right) \cdot \left( \Delta H_{F,i}^0(298K) + \int_{298K}^{T_{out}} C_{p,i} \cdot dT \right)$$

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

$$\sum_{j=1}^{NR} \lambda_j \cdot \left( \Delta H_{R,j}^0(298K) + \Delta a_j \cdot (T_{out} - 298) + \frac{\Delta b_j}{2} \cdot (T_{out}^2 - 298^2) + \frac{\Delta c_j}{3} \cdot (T_{out}^3 - 298^3) + \frac{\Delta d_j}{4} \cdot (T_{out}^4 - 298^4) \right)$$

$$\Delta a_j = \sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,j} \cdot a_i$$

Sostituendo i valori ricavabili dal database, si ottiene la seguente equazione (Eq. 3), funzione di T<sub>out</sub> e dei gradi di avanzamento:

$$\begin{aligned}
& 16.328 \cdot T_{out} + 6.454 \cdot 10^{-3} \cdot T_{out}^2 + 2.628 \cdot 10^{-6} \cdot T_{out}^3 - 1.272 \cdot 10^{-9} \cdot T_{out}^4 + 17273.986 = \\
& -191760 \cdot \lambda_1 + (2.102 \cdot T_{out} + 3.005 \cdot 10^{-3} \cdot T_{out}^2 - 6.513 \cdot 10^{-6} \cdot T_{out}^3 + 2.543 \cdot 10^{-9} \cdot T_{out}^4 - 740.826) \cdot \lambda_1 + \\
& + 49261 \cdot \lambda_2 + (14.523 \cdot T_{out} - 4.667 \cdot 10^{-3} \cdot T_{out}^2 - 2.871 \cdot 10^{-6} \cdot T_{out}^3 + 1.501 \cdot 10^{-9} \cdot T_{out}^4 - 3489.242) \cdot \lambda_2 + \\
& - 9821 \cdot \lambda_3 + (-3.863 \cdot T_{out} + 1.118 \cdot 10^{-2} \cdot T_{out}^2 - 8.620 \cdot 10^{-6} \cdot T_{out}^3 + 2.455 \cdot 10^{-9} \cdot T_{out}^4 + 366.868) \cdot \lambda_3
\end{aligned}$$

Dal momento che  $\lambda_1$  è noto, le incognite da determinare sono 3:  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  e  $T_{out}$ . Il sistema da risolvere comprende quindi 3 equazioni, l'equazione di bilancio entalpico (Eq. 3) e le due equazioni derivate dalla condizione di equilibrio termodinamico sulle reazioni di steam reforming (Eq. 1) e di WGS (Eq. 2). Il sistema può essere risolto per iterazioni successive. Per esempio, si assegna un valore di primo tentativo a  $\lambda_2$  e  $T_{out}$  e si ricava  $\lambda_3$  dall'equazione 2. Con questo valore e con il valore di primo tentativo di  $\lambda_2$ , si ricava la temperatura di uscita  $T_{out}$  dall'equazione 3. Noti  $T_{out}$  e  $\lambda_1$ , si risolve l'equazione 1 rispetto a  $\lambda_2$ , completando il primo passo di iterazione. Con questi valori è possibile ripartire con le iterazioni, fino a convergenza (5 iterazioni, considerando una variazione di 5°C in  $T_{out}$  rispetto al passo precedente).

| <b>N iterazione</b> | <b>T<sub>out</sub> [K]</b> | <b>λ<sub>2</sub></b> | <b>λ<sub>3</sub></b> |
|---------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| 1                   | 1273.000                   | 0.650                | -0.068               |
| 2                   | 1428.373                   | 0.696                | -0.123               |
| 3                   | 1348.365                   | 0.689                | -0.099               |
| 4                   | 1364.074                   | 0.691                | -0.104               |
| 5                   | 1360.087                   | 0.690                | -0.103               |

Si nota che il grado di avanzamento della reazione di WGS risulta negativo. Questo risultato indica che nel sistema reagente considerato è attiva la reazione inversa di WGS.