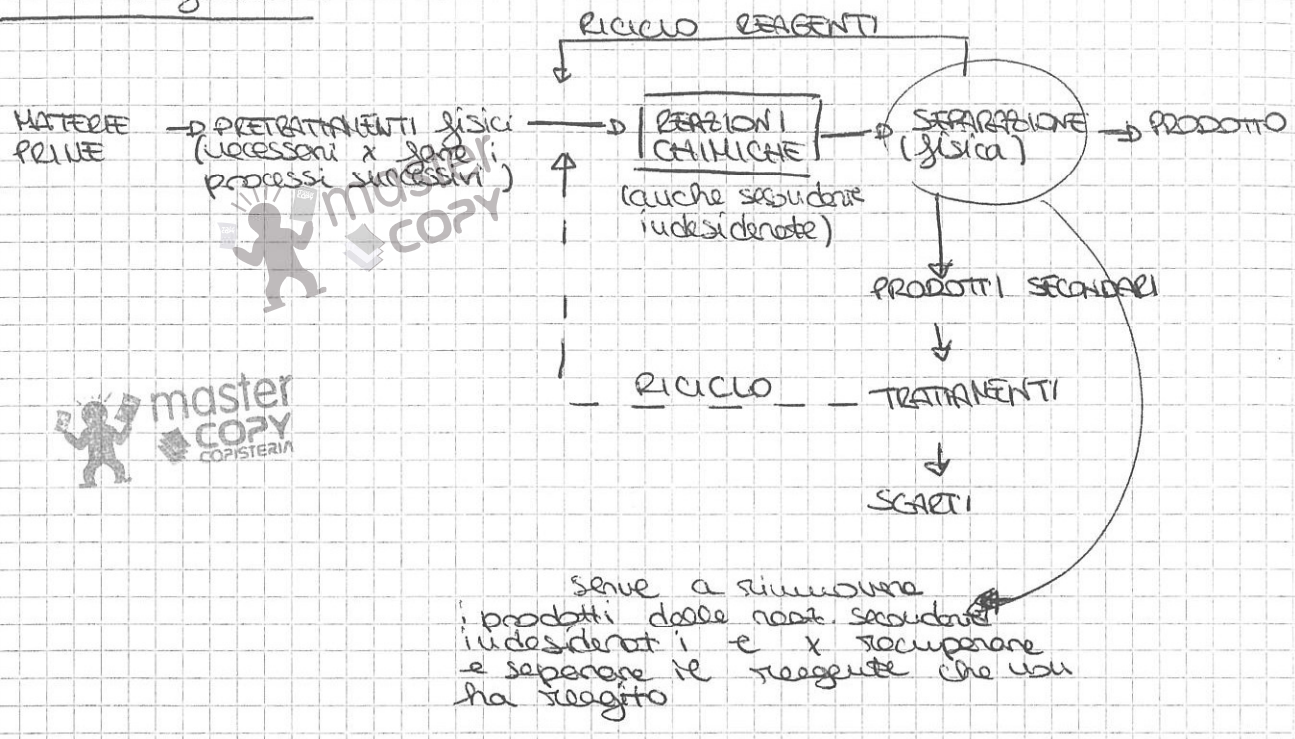
INGEGNERIA DELLE REAZIONI CHIMICHE

PROF. PANOCCHIA

24/09/2021

PROCESSO CHIMICO = processo di trasferimento della materia dove si hanno trasformazioni fisiche e chimiche

Schema generale:



Reattori:

1) BATCH (o DISCONTINUO)
2) CONTINUO (o AGITATO)
3) PLUG FLOW (o CON FLUSSO A PISTONE)

} sono architetture teoriche, IDEALI

↓

i reattori REALI sono la combinazione dei 3

BILANCI — MATERIA, ENERGIA } danno sistemi di equazioni differenziali ordinarie o sist. di eq. algebriche

QUANTITÀ DI MOTO (la trascuriamo)

VARIABILI — DIPENDENTI: pressione, temperatura, portata, concentrazione
INDIPENDENTI: tempo, distanza tra i reattori

REATTORI IDEALI: ideali perché si fanno assunzioni sul regime di flusso

- BATCH REACTOR
- CONTINOUS REACTOR → perfetto mescolamento nel reattore
- PLUG FLOW REACTOR → reattore tubolare (se taglio la fascia trovo le medesime condizioni in ogni fascia)

reattori
- MONOFASE → ho fase omogenea
- MULTIFASE (nella realtà) → x es. catalizzatore (solido) e prodotti (gas)

MODALITÀ di OPERAZIONE:

1) BATCH → ciclo di carico, reazione, scarico, lavaggio e ricarica il ciclo
2) SEMI-BATCH (o SEMI-CONTINUO) → un reagente si carica all'inizio e uno si alimenta durante il processo
3) CONTINUO

esempio: Processo di idrodesolforazione (HYDRODESULFURATION)

obiettivo: eliminare zolfo da idrocarburi

↓

ha affinità con idrocarb. a alto PM

→ x evitare l'avvelenamento dei catalizzatori (x es. reazioni catalitiche)

Si usa l'idrogeno x togliere lo zolfo:

$$RS + 2H_2 \rightarrow RH_2 + H_2S$$

↓

dovrà a sua volta essere trattato una volta tolto lo zolfo

VELOCITÀ DI REAZIONE: $(r) = \frac{K C_{H_2}^{q} C_{RS}^{B}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2} + K_{RS} C_{RS})^{\gamma}}$

q, B, γ = ORDINE

C = concentrazione

→ avviene la reazione del reagente in fase gas sulla superficie del catalizzatore

master COPY COPISTERIA

STECHIOMETRIA DELLE REAZIONI

esempio ① $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ ← voglio "tradurla" in una eq. algebrica x rappresentare la stechiometria della reazione

STECHIOMETRIA: stabilisce la proporzione con cui le specie chimiche reagiscono tra loro

pongo: $A_1 = NO$, $A_2 = O_2$, $A_3 = NO_2$ → eq. algebrica → $2A_1 + A_2 - 2A_3 = 0$

x convenzione si scrivono i reagenti negativi:

→ $-2A_1 - A_2 + 2A_3 = 0$ → $v = [-2 \ -1 \ 2]$

esempio ② 1) $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ← WATER GAS SHIFT REACTION

(Una miscela contenente CO e H_2 è un GAS di SINTESI)

A livello molecolare la reazione avviene così:

2) $H_2O + H \rightleftharpoons H_2 + OH$

3) $OH + CO \rightleftharpoons CO_2 + H$

Voglio fare la stechiometria di tutte e 3 le reazioni con un sistema di equazioni:

pongo: $A_1 = H$, $A_2 = H_2$, $A_3 = OH$, $A_4 = H_2O$, $A_5 = CO$, $A_6 = CO_2$



1) $-A_4 - A_5 + A_6 + A_2 = 0$
2) $-A_4 - A_1 + A_2 + A_3 = 0$
3) $-A_3 - A_5 + A_6 + A_1 = 0$



Ora devo "computare" la notazione scrivendo:

matrice x vettore = vettore zero

$$\rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \\ A_5 \\ A_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

(Nell'esempio ① avrei fatto: $[-2 \ -1 \ 2] \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = 0$)

ν = MATRICE DI STECHIOMETRIA, $\nu \in \mathbb{R}^{m_r \times m_s}$ (righe × colonne)

A = VETTORE DELLE SPECIE CHIMICHE, $A \in \mathbb{R}^{m_s}$

$\Rightarrow \boxed{\nu A = 0}$

($m_r = m^\circ$ reazioni, $m_s = m^\circ$ specie)

posso fare scambi righe, somma (comb. lineare), prodotto... e non cambia risultato

Come verifico se la reazione è ben bilanciata?

A ogni specie è associato un PM → M = VETTORE DEI PM

$\Rightarrow$ se ben bilanciata $\boxed{\nu \cdot M = 0}$ (mat × vett = 0 NUCLEO)

→ Se il sistema è composto da reazioni indipendenti tra loro tenuta

↓

posso verificarlo con il RANGO (rank) della matrice

rank(ν) dice quante reaz. sono linearmente indipendenti

↓

è la dimensione massima di un minore (sottomatrice) non nullo

$\boxed{\text{rank}(\nu) \leq \min(m_s, m_r)}$

Generalmente ho + specie che reazioni → se fosse il contrario non avrei lin. indip. tra le righe

$\Rightarrow n_R(\text{indip.}) < m_S$ sempre!

Reazioni indipendenti:

Data ν, se esiste un vettore riga $C = [C_1\ C_2 \dots C_r] \neq 0$ tale che $C\nu = 0$ $\Rightarrow$ le reazioni non sono indipendenti

(riga)

$(\nu^T C^T = 0)$

(colonna)

Se ho una serie di specie (m_S) quale è il max numero di reazioni chimiche indipendenti che riesco a scrivere?

→

esempio

$A = [CO_2, H_2O, CH_4, CO, H_2, O_2]^T$

definisco $\tilde{A}^T = [A^T, C]$

$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$
$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$
$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$

$$\rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -2 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -1 & -2 \end{bmatrix}$$

$CO_2 \quad H_2O \quad CH_4 \quad CO \quad H_2 \quad O_2 \quad C$

$\tilde{\nu}$

OBIETTIVO: togliere C dal + alto numero possibile di reazioni → voglio far comparire zeri nell'ultima colonna con Gauss:

$\text{rank}(\tilde{\nu}) = 4$

$$\begin{matrix} R_1 \leftarrow R_1 - R_3 \\ R_2 \\ R_3 \leftarrow 2R_3 - R_4 \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -2 & -4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -1 & -2 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} CH_4 + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 \\ 2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \\ 2CO + 4H_2 \rightleftharpoons 2CH_4 + O_2 \end{matrix}$$

→ matrice di stechiometria con rango massimo = (3)

Quindi 3 sono il max numero di reazioni indipendenti da cui posso togliere il carbonio

Passaggi: 1) scrivere reazione di formazione
2) eliminare specie non presenti
3) eliminare reazioni residue

VELOCITÀ DI REAZIONE

GRADO DI AVANZAMENTO (ξ) della REAZIONE: misura quante volte nella reazione (x es. $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$) la molecola C ha reagito con O_2 x dare CO_2, quindi quante volte 1 mole di C ha reag. con 1 mole di O_2 x dare 1 mole di CO_2? → NORMALIZZAZIONE x il numero di Avogadro

→ conviene poi riferirsi anche rispetto all'unità di tempo di unità di volume

$$\text{Velocità di reazione } (r) = \frac{1}{V} \cdot \frac{D\xi}{Dt} \qquad \left[\frac{\text{moli}}{\text{litro} \cdot \text{secondo}}\right]$$

↓

Variazione del ξ rispetto al tempo x unità di volume

$r > 0$ se da SX → DX
$r < 0$ se da DX → SX
$r = 0$ se equilibrio → la reazione non procede

Per noi che progettiamo un sistema reagente deve essere $(r > 0)$

Un reattore REALE ha SEMPRE $r \neq 0$!