Sommario

30/09/13: Stechiometria delle reazioni 3
1/10/13 5
7/10/13: Termodinamica 8
8/10/13: Equilibrio chimico 12
14/10/13: Reattore BATCH 16
15/10/13: Esercitazione 23
21/10/13 27
22/10/13: Reattori CSTR, semi-BATCH e PFR 32
28/10/13: Prestazioni CSTR e PFR 37
29/10/13: Esercitazione 41
4/11/13: Analisi dei dati 44
5/11/13: Esercitazione 49
6/11/13: Esercitazione 53
18/11/13: Cinetica chimica 55
19/11/13: Esercitazione 59
20/11/13: Bilanci energetici nei reattori chimici 63
25/11/13: Bilancio energetico CSTR 66
26/11/13: Bilancio energetico reattore PFR 71
27/11/13: Esercitazione 75
2/12/13: Esercitazione 79
3/12/13: Esercitazione 82
4/12/13: Esercitazione 85
9/12/13: Mixing 87
10/12/13 91

MASTER COPY

Tel. 388/9837745

30/09/13: Stechiometria delle reazioni

prof. Gabriele Pannocchia, 050/2217838, g.pannocchia@diccism.unipi.it

Ricevimento: lunedì 14:30 – 16:30 con email (usare email per domande veloci inviando nome e cognome)

Esame: scritto su teoria ed esercitazioni (3 ore)

Testo: Rawlings e Ekerds "Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals"

Il reattore chimico non può essere considerato un mattoncino del nostro processo chimico come tutte le operazioni unitarie più diffuse. Infatti oltre alle leggi termodinamiche assumono importanza le leggi cinetiche – di natura sperimentale.

I reattori possono essere distinti in:

- Batch: discontinui
- Continuous Stirred Tank Reactor: serbatoio miscelato continuo
- Plug Flow Reactor: a pistone

Si usano queste tre architetture in quanto cerchiamo di descrivere la realtà reattoristica come combinazioni di questi modelli.

MASTER COPY

Tel. 388/9837745

Le equazioni di bilancio sono:

- Energia
- Materia

Si avranno sistemi di equazioni differenziali ordinarie (derivate solo rispetto ad una variabile; è il contrario delle equazioni alle derivate parziali) del 1° ordine, non lineari.

Distingueremo tra variabili *dipendenti* e *indipendenti*:

- Dipendenti: Concentrazione, Pressione, Temperatura
- Indipendenti: Tempo, Distanza

Classificazione e terminologia:

- BATCH e CSTR assumono che il miscelamento sia perfetto così che tutte le proprietà siano omogenee nello spazio
- PFR assume che radialmente le proprietà sono omogenee mentre variano lungo la coordinata assiale

Per quanto riguarda la fase in cui avviene la reazione:

- Nelle reazioni omogenee, reagenti e prodotti sono in una singola fase di solito fluida;
- Spesso invece reagenti e prodotti sono trasformati in una fase (spesso gas) ma la reazione avviene in fase solida (caso *catalizzatori solidi*);
- Altre volte invece i reagenti sono in fasi differenti;

Ci occuperemo solo di reazioni omogenee così da trascurare il trasporto di massa.

Modalità di operare:

- Batch: caricamento del reattore, attendere che la reazione si svolga, scarico dei prodotti;
- Semi – Batch: alcuni reagenti sono caricati all'inizio, altri entrano continuamente;
- Continui: i reattori sono alimentati continuamente e i prodotti sono scaricati

Stechiometria delle reazioni

Determinazione delle proporzioni in cui gli elementi chimici si combinano o sono prodotti e le relazioni molari/peso in reazioni chimiche.

Esempio 1

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$$

Coefficienti stechiometrici:

- $-2: NO \equiv A_1$
- $-1: O_2 \equiv A_2$
- $+2: NO_2 \equiv A_3$

MASTER COPY
Tel. 388/9837745

Posso vedere la reazione come un'equazione algebrica:

$$-2A_1 - A_2 + 2A_3 = 0$$

Esempio 2: Water gas shift

$$H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2 \quad (1)$$

A livello molecolare avviene in modo elementare così:

$$Meccanismo\ Radicalico \begin{cases} H_2O + H^{\cdot} \leftrightarrow H_2 + OH^{\cdot} & (2) \\ OH^{\cdot} + CO \leftrightarrow CO_2 + H^{\cdot} & (3) \end{cases}$$

Se indico con:

$$A_1 \equiv H^{\cdot},\ A_2 \equiv H_2,\ A_3 \equiv OH^{\cdot},\ A_4 \equiv H_2O,\ A_5 \equiv CO,\ A_6 \equiv CO_2$$

Si ottengono rispettivamente:

$$(1) - A_4 - A_5 + A_2 + A_6$$

$$(2) - A_4 - A_1 + A_2 + A_3$$

$$(3) - A_3 - A_5 + A_6 + A_1$$

Si vede che sommando (2) e (3) si ottiene (1).

La *matrice stechiometrica* ha tante righe quante sono le reazioni e tante colonne quante sono le specie coinvolte.

Esempio 1:

$$\begin{bmatrix} -2 & -1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = 0$$

Esempio 2:

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

$$\boldsymbol{\nu} * \boldsymbol{A} = \mathbf{0} \quad \begin{cases} \boldsymbol{\nu} \epsilon R^{n_r * n_s} & matrice\ stechiometrica \\ \boldsymbol{A} \epsilon R^{n_s} & vettore\ specie \end{cases} \qquad r = n°reazioni, s = n°specie$$

- Posso scambiare le colonne di $\boldsymbol{\nu}$ patto di modificare analogamente $\boldsymbol{A}$
- Posso scambiare le righe senza problemi: scelgo solo di modificare l'ordine della reazione

Conservazione della massa

Definita il vettore $M \epsilon R^{n_s}$ peso molecolare delle specie, vale:

$$\nu * M = 0$$

Indipendenza delle reazioni

Un set di reazioni è detto indipendente se non posso descrivere nessuna delle reazioni come combinazione lineare delle altre.

Oss. Il *rango* è il massimo numero di righe o colonne linearmente indipendenti:

$$rank\ \nu \leq \min\{n_r;\ n_s\}$$

Il set di reazioni è indipendente se e solo se:

$$rank\ \nu = n_r$$

Una conseguenza importante riguardo cui discutere è:

$$n_r < n_s$$

La cosa da vedere è l'esclusione di $n_r = n_s$.

In questo caso infatti $\det(\nu) \neq 0$, allora l'unica soluzione è $A = 0$.

1/10/13

Dato un certo numero di specie chimiche, quante sono le reazioni indipendenti che posso scrivere?

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

Quante reazioni indipendenti riesco a scrivere coinvolgendo queste specie?

Strategia: scrivere tutte le reazioni di formazione delle specie non pure (nel mio caso dovrò quindi aggiungere del carbonio). Si ottiene:

$$\tilde{A} = [CO_2 \quad H_2O \quad CH_4 \quad CO \quad H_2 \quad O_2 \quad C]^T \rightarrow \textit{vettore specie modificate con il C}$$

Si ottengono le seguenti reazioni di formazione:

$$(1)\ C + O_2 \leftrightarrow CO_2$$
$$(2)\ 2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$$
$$(3)\ 2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$$
$$(4)\ C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$$

MASTER COPY
Tel. 388/9837745

Si nota che:

- Le reazioni sopra, essendo di formazione di specie, sono sicuro indipendenti
- Qualsiasi altra reazione fra queste specie è sicuro dipendente

A questo punto si ricombinano le reazioni così da far scomparire il carbonio:

$$\tilde{\nu} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -2 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -1 & -2 \end{bmatrix}$$

Preservando la struttura triangolare inferiore ho interesse a eliminare il carbonio. Eseguo le operazioni:

1) $R_1 \rightarrow R_1 - R_3$
2) $R_3 \rightarrow 2R_3 - R_4$

Ottenendo:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -2 & -4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -1 & -2 \end{bmatrix}$$

Considerando le prime tre righe della matrice escludendo l'ultima colonna si ottiene la matrice delle reazioni indipendenti, da cui derivo che le reazioni indipendenti sono 3. Quindi:

$$n°reazioni\ indip. = n°reazioni\ formaz. - n°elementi\ puri\ aggiunti$$

Data la reazione:

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$$

Si definisce *reaction extent*:

$$reaction\ extent\ (\varepsilon) = \frac{n°\ di\ volte\ in\ cui\ la\ reazione\ avviene}{n°\ di\ Avogadro}$$

$$\varepsilon = \frac{n°eventi}{N_{Avog}} \quad [mol]$$

Definisco ***velocità di reazione***: