

Bilancio di materia in presenza di reazioni chimiche

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

Il termine di generazione

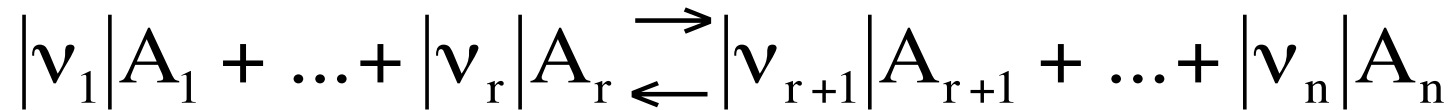
Mentre la massa generalmente si conserva, le specie chimiche possono reagire e quindi il numero di moli può cambiare

la velocità con cui cambia il numero di moli contenute nel volume di controllo al tempo t	=	la velocità con cui le moli entrano nel volume di controllo al tempo t	-	la velocità con cui le moli escono dal volume di controllo al tempo t	+	la velocità con cui le moli vengono generate nel volume di controllo al tempo t
---	---	--	---	---	---	---

Accumulo = Ingresso - Uscita + Generazione

I numeri stechiometrici

Una generica reazione si può scrivere



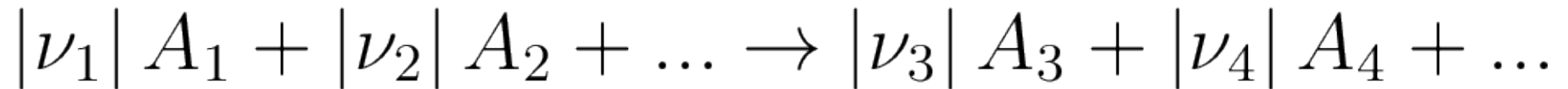
Dove $|v_i|$ sono i coefficienti stechiometrici

e v_i sono i numeri stechiometrici, positivi per i prodotti e negativi per i reagenti

Con questa convenzione, se $n_{i,in}$ e $n_{i,out}$ sono le moli della specie chimica “i” in ingresso e in uscita, rispettivamente, si ha

$$\frac{n_{1,out} - n_{1,in}}{v_1} = \frac{n_{2,out} - n_{2,in}}{v_2} = \frac{n_{3,out} - n_{3,in}}{v_3} = \frac{n_{4,out} - n_{4,in}}{v_4} = \frac{n_{i,out} - n_{i,in}}{v_i} = \varepsilon$$

I numeri stechiometrici e il grado di avanzamento



Con convenzione scelta per i numeri stechiometrici, se $n_{i,in}$ e $n_{i,out}$ sono le moli della specie chimica “i” in ingresso e in uscita, rispettivamente, si ha

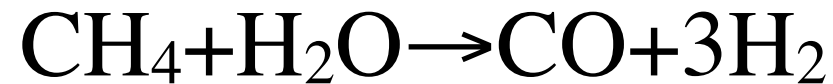
$$\frac{n_{1,out} - n_{1,in}}{\nu_1} = \frac{n_{2,out} - n_{2,in}}{\nu_2} = \frac{n_{3,out} - n_{3,in}}{\nu_3} = \frac{n_{4,out} - n_{4,in}}{\nu_4} = \frac{n_{i,out} - n_{i,in}}{\nu_i} = \varepsilon$$

La costante ε prende il nome di **grado di avanzamento** della reazione

fisicamente, ε rappresenta quanto è diminuito il numero di moli dei reagenti e quanto è aumentato il numero di moli dei prodotti

Il bilancio di materia su una reazione chimica

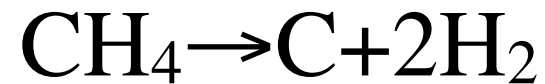
Es.: steam reforming del metano



	Specie	v_i	Ingresso	reazione	Uscita
1	CH_4	-1	$n_{1,\text{in}}$	$v_1 \varepsilon$	$n_{1,\text{in}} + v_1 \varepsilon$
2	H_2O	-1	$n_{2,\text{in}}$	$v_2 \varepsilon$	$n_{2,\text{in}} + v_2 \varepsilon$
3	CO	1	$n_{3,\text{in}}$	$v_3 \varepsilon$	$n_{3,\text{in}} + v_3 \varepsilon$
4	H_2	3	$n_{4,\text{in}}$	$v_4 \varepsilon$	$n_{4,\text{in}} + v_4 \varepsilon$
		$v = \sum_i v_i = 2$	n_{in}	$v \varepsilon$	$n_{\text{in}} + v \varepsilon$

Il bilancio di materia su una reazione chimica

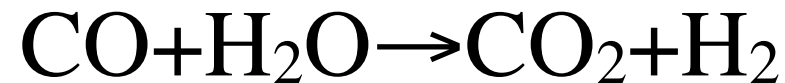
Es.: cracking del metano



	Specie	v_i	Ingresso	reazione	Uscita
1	CH_4	-1	$n_{1,\text{in}}$	$v_1 \varepsilon$	$n_{1,\text{in}} + v_1 \varepsilon$
2	C	1	$n_{2,\text{in}}$	$v_2 \varepsilon$	$n_{2,\text{in}} + v_2 \varepsilon$
3	H_2	2	$n_{3,\text{in}}$	$v_3 \varepsilon$	$n_{3,\text{in}} + v_3 \varepsilon$
		$v = \sum_i v_i = 2$	n_{in}	$v \varepsilon$	$n_{\text{in}} + v \varepsilon$

Il bilancio di materia su una reazione chimica

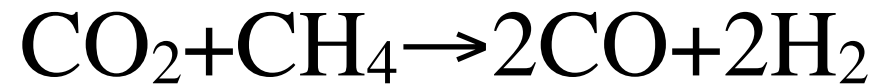
Es.: reazione di shift del gas d'acqua (water gas shift)



	Specie	ν_i	Ingresso	reazione	Uscita
1	CO	-1	$n_{1,\text{in}}$	$\nu_1 \varepsilon$	$n_{1,\text{in}} + \nu_1 \varepsilon$
2	H ₂ O	-1	$n_{2,\text{in}}$	$\nu_2 \varepsilon$	$n_{2,\text{in}} + \nu_2 \varepsilon$
3	CO ₂	1	$n_{3,\text{in}}$	$\nu_3 \varepsilon$	$n_{3,\text{in}} + \nu_3 \varepsilon$
4	H ₂	1	$n_{4,\text{in}}$	$\nu_4 \varepsilon$	$n_{4,\text{in}} + \nu_4 \varepsilon$
		$\nu = \sum_i \nu_i = 0$	n_{in}	$\nu \varepsilon$	$n_{\text{in}} + \nu \varepsilon$

Il bilancio di materia su una reazione chimica

Es.: reazione di dry reforming



	Specie	v_i	Ingresso	reazione	Uscita
1	CO_2	-1	$n_{1,\text{in}}$	$v_1 \varepsilon$	$n_{1,\text{in}} + v_1 \varepsilon$
2	CH_4	-1	$n_{2,\text{in}}$	$v_2 \varepsilon$	$n_{2,\text{in}} + v_2 \varepsilon$
3	CO	2	$n_{3,\text{in}}$	$v_3 \varepsilon$	$n_{3,\text{in}} + v_3 \varepsilon$
4	H_2	2	$n_{4,\text{in}}$	$v_4 \varepsilon$	$n_{4,\text{in}} + v_4 \varepsilon$
		$v = \sum_i v_i = 2$	n_{in}	$v \varepsilon$	$n_{\text{in}} + v \varepsilon$

Reagente limitante

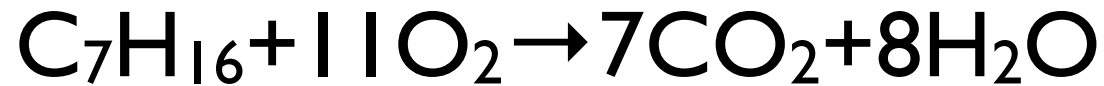
Il reagente limitante è quello presente in quantità minore di quanto richiesto dalla stechiometria della reazione

La scomparsa del reagente limitante causa l'esaurirsi della reazione

Per stabilire chi è il reagente limitante si stabiliscono i rapporti nell'alimentazione e si confrontano con i rapporti stechiometrici

Reagente limitante

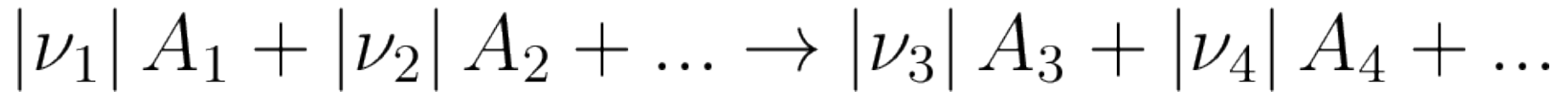
es. Combustione dell'eptano



Se nel reattore vengono introdotte 1 mole di eptano e 12 moli di ossigeno, l'eptano è il **reagente limitante**. In questo caso, si dice che stiamo operando con un **eccesso** di ossigeno

per definizione la **combustione** completa è la reazione che trasforma tutto il carbonio presente in un combustibile in CO_2 , tutto l'idrogeno in H_2O e tutto lo zolfo in SO_2

Eccesso



Un reagente viene alimentato in **quantità stechiometrica** rispetto ad un altro se il rapporto fra le alimentazioni è uguale al rapporto fra i coefficienti stechiometrici:

$$n_2^{in,stech} = n_1^{in} \frac{|\nu_2|}{|\nu_1|}$$

L'**eccesso** di un reagente rappresenta la quantità in più rispetto alla alimentazione stechiometrica

$$e_2 = \frac{n_2^{in} - n_2^{in,stech}}{n_2^{in,stech}} \quad n_2^{in} = n_2^{in,stech} (1 + e_2)$$

Conversione

Si definisce **conversione** di un reagente la quantità percentuale di reagente entrante nel sistema che si converte nei prodotti. La conversione è dunque pari al rapporto tra le moli reagite e le moli alimentate del reagente

$$\xi = \frac{n_{A,in} - n_{A,out}}{n_{A,in}}$$

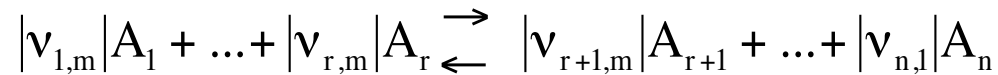
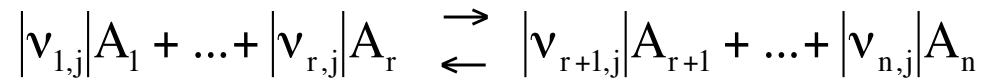
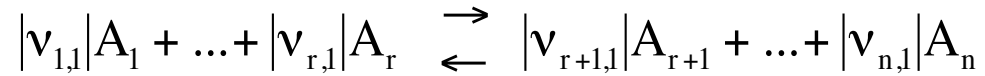
Resa

Si definisce **resa** di un reagente A rispetto ad un prodotto P come il rapporto tra la quantità di P formata e quella che si sarebbe avuta se tutto A avesse reagito convertendosi in P

$$r = \frac{n_{p,out} - n_{p,in}}{n_{A,in} \frac{\nu_p}{|\nu_A|}}$$

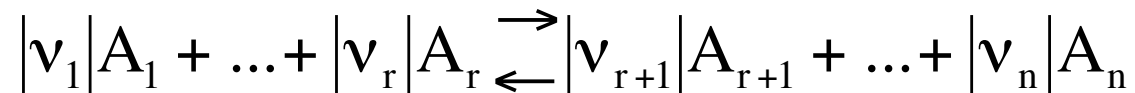
In sistemi in cui avviene una sola reazione chimica resa e conversione sono correlabili in maniera semplice. In presenza di più reazioni concorrenti, la relazione tra conversione di un reagente e resa rispetto ad un determinato prodotto desiderato è funzione oltre che della stechiometria anche dei gradi di avanzamento di tutte le reazioni concorrenti.

Reazioni Multiple



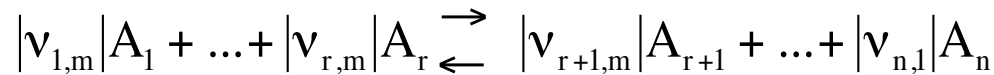
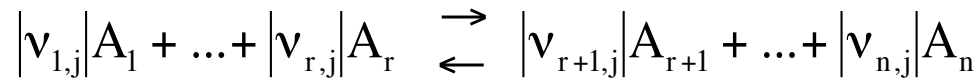
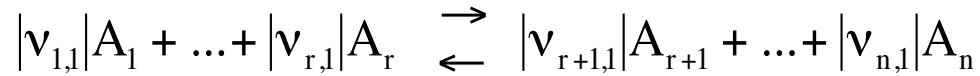
$v_{i,j}$ = numero stechiometrico della i -esima specie chimica nella j -esima reazione

Sommando tutte le reazioni si ottiene



$$\text{con } \sum_i v_{i,j} \equiv v_j$$

Reazioni Multiple



$$n_{i,out} = n_{i,in} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j$$

n_i = numero di moli
della specie "i" presenti
all'uscita

ε_j = grado di avanzamento
della j-esima reazione

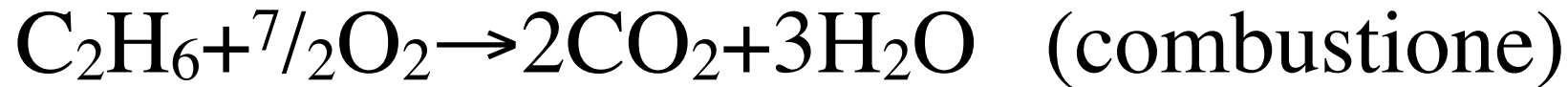
n_{i0} = numero di moli della
specie "i" entranti

$$n_{tot,out} = n_{tot,in} + \sum_j v_j \varepsilon_j \quad \text{numero totale di moli uscenti}$$

$$\sum_i v_{i,j} \equiv v_j \quad \text{numero stechiometrico della j-esima reazione}$$

Reazioni Multiple

Es.: combustione dell'etano



	Specie	$v_{i,1}$	$v_{i,2}$	Ingresso	reazione	Uscita
1	C_2H_6	-1	-1	$n_{1,\text{in}}$	$v_{1,1} \varepsilon_1 + v_{1,2} \varepsilon_2$	$n_{1,\text{in}} + v_{1,1} \varepsilon_1 + v_{1,2} \varepsilon_2$
2	O_2	$-7/2$	$-5/2$	$n_{2,\text{in}}$	$v_{2,1} \varepsilon_1 + v_{2,2} \varepsilon_2$	$n_{2,\text{in}} + v_{2,1} \varepsilon_1 + v_{2,2} \varepsilon_2$
3	CO_2	2	0	$n_{3,\text{in}}$	$v_{3,1} \varepsilon_1 + v_{3,2} \varepsilon_2$	$n_{3,\text{in}} + v_{3,1} \varepsilon_1 + v_{3,2} \varepsilon_2$
4	H_2O	3	3	$n_{4,\text{in}}$	$v_{4,1} \varepsilon_1 + v_{4,2} \varepsilon_2$	$n_{4,\text{in}} + v_{4,1} \varepsilon_1 + v_{4,2} \varepsilon_2$
5	CO	0	2	$n_{5,\text{in}}$	$v_{5,1} \varepsilon_1 + v_{5,2} \varepsilon_2$	$n_{5,\text{in}} + v_{5,1} \varepsilon_1 + v_{5,2} \varepsilon_2$
	Somma	$v_1 = 1/2$	$v_2 = 3/2$	n_{in}	$v_1 \varepsilon_1 + v_2 \varepsilon_2$	$n_{\text{in}} + v_1 \varepsilon_1 + v_2 \varepsilon_2$