

### Esercitazione su equilibri chimici – parte 3

Si calcoli la composizione e la temperatura in uscita da un reattore adiabatico, operante alla pressione di 1 bar, utilizzato per ossidare SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, con l'alimentazione caratterizzata da una temperatura di 25°C e da una portata di aria tale che l'ossigeno sia in eccesso del 20% rispetto a quanto richiesto dalla stechiometria, entrante nel reattore a 25°C.

#### Soluzione

La reazione in esame è quella già introdotta nelle parti 1 e 2 delle esercitazioni sugli equilibri chimici, la cui stechiometria è rappresentata dallo schema seguente



La tabella seguente riassume i dati principali della reazione, in accordo a quanto riportato nel testo del problema, assumendo come base di calcolo una portata di SO<sub>2</sub> di 1 mol/s:

Specie	#	$\nu_i$	IN [mol/s]	OUT [mol/s]	$y_i$
SO <sub>2</sub>	1	-1	1	1- $\epsilon$	$\frac{1-\epsilon}{3.857-0.5\epsilon}$
O <sub>2</sub>	2	-1/2	0.5·1.2 = 0.6	0.6-0.5 $\epsilon$	$\frac{0.6-0.5\epsilon}{3.857-0.5\epsilon}$
SO <sub>3</sub>	3	1	0	–	$\frac{\epsilon}{3.857-0.5\epsilon}$
N <sub>2</sub>	4	0	$\frac{79}{21} \cdot 0.6 = 2.257$	2.257	$\frac{2.257}{3.857-0.5\epsilon}$
tot	-	-1/2	3.857	3.857-0.5 $\epsilon$	1

Si hanno i seguenti valori per il calore di reazione e per l'energia libera di Gibbs alla temperatura di 25°C:

$$\Delta H_{298}^0 = -98890 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -70866 \text{ J/mol}$$

La costante cinetica non può essere calcolata in quanto la temperatura di funzionamento del reattore è una delle incognite del problema; né può essere sfruttato il legame tra costante di equilibrio e composizione in quanto, non essendo noto il grado di avanzamento, non è possibile conoscere la composizione di equilibrio.

Si può solo scrivere che

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left[-\left(\frac{\Delta G_{298}^0 - \Delta H_{298}^0}{R \cdot 298.15} + \frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{R} dT - \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{RT} dT\right)\right] \quad (1)$$

$$K = \left( \frac{P}{P_0} \right)^{-0.5} \left( \frac{1 - \varepsilon}{3.857 - 0.5\varepsilon} \right)^{-1} \left( \frac{0.6 - 0.5\varepsilon}{3.857 - 0.5\varepsilon} \right)^{-0.5} \left( \frac{\varepsilon}{3.857 - 0.5\varepsilon} \right)^1 \quad (2)$$

In generale, il calore scambiato al reattore è pari alla variazione totale di entalpia tra ingresso e uscita del reattore.

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H_{tot} = \Delta H_{T_{in} \rightarrow T_{rif}}^{IN} + \varepsilon \cdot \Delta H_{T_{rif}}^0 + \Delta H_{T_{rif} \rightarrow T=T_{out}}^{OUT} = \\ &= \sum_i n_i^{IN} \int_{T_{in}}^{T_{rif}} C_{p_i} dT + \varepsilon \cdot \Delta H_{T_{rif}}^0 + \sum_i n_i^{OUT} \int_{T_{rif}}^{T=T_{out}} C_{p_i} dT \end{aligned} \quad (3)$$

in cui è possibile esplicitare ulteriormente i termini riferiti alla corrente di ingresso e a quella di uscita

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{in} \rightarrow T_{rif}}^{IN} &= \sum_i n_i^{IN} \int_{T_{in}}^{T_{rif}} C_{p_i} dT = \\ &= R \left[ \left( \sum_i n_i^{IN} A_i \right) T_{0in} (\tau_{in} - 1) + \frac{\left( \sum_i n_i^{IN} B_i \right)}{2} T_{0in}^2 (\tau_{in}^2 - 1) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\left( \sum_i n_i^{IN} C_i \right)}{3} T_{0in}^3 (\tau_{in}^3 - 1) + \frac{\left( \sum_i n_i^{IN} D_i \right)}{T_{0in}} (\tau_{in} - 1) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_{rif} \rightarrow T=T_{out}}^{OUT} &= \sum_i n_i^{OUT} \int_{T_{rif}}^{T=T_{out}} C_{p_i} dT = \\ &= R \left[ \left( \sum_i n_i^{OUT} A_i \right) T_{0out} (\tau_{out} - 1) + \frac{\left( \sum_i n_i^{OUT} B_i \right)}{2} T_{0out}^2 (\tau_{out}^2 - 1) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\left( \sum_i n_i^{OUT} C_i \right)}{3} T_{0out}^3 (\tau_{out}^3 - 1) + \frac{\left( \sum_i n_i^{OUT} D_i \right)}{T_0} (\tau_{out} - 1) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

in cui

$$T_{0in} = T_{in} \quad \tau_{in} = \frac{T_{rif}}{T_{in}}$$

$$T_{0out} = T_{rif} \quad \tau_{out} = \frac{T_{out}}{T_{rif}}$$

Nel caso in esame, essendo il reattore adiabatico, il calore scambiato è nullo, ed essendo l'alimentazione entrante alla temperatura di riferimento (25°C) è nullo anche il contributo di variazione di entalpia associato all'alimentazione. L'eq.(3) si riduce pertanto alla seguente espressione

$$Q = \Delta H_{tot} = \varepsilon \cdot \Delta H_{Trif}^0 + \Delta H_{Trif \rightarrow T=Tout}^{OUT} = \varepsilon \cdot \Delta H_{Trif}^0 + \sum_i n_i^{OUT} \int_{Trif}^{T=Tout} C_{p_i} dT = 0 \quad (6)$$

Per facilitare la notazione e rendere la procedura di calcolo più semplice, è utile ricordare che

$$\Delta H_{Trif \rightarrow T=Tout}^{OUT} = \sum_i n_i^{OUT} \int_{Trif=298.15 K}^{T=Tout} C_{p_i} dT = \langle Cp^{OUT} \rangle_H (T - 298.15) \quad (7)$$

in cui  $\langle Cp^{OUT} \rangle_H$  è definito come calore specifico medio entalpico totale della corrente di uscita ed è espresso dalla equazione seguente

$$\langle Cp^{OUT} \rangle_H = \sum_i n_i^{OUT} \langle Cp_i^{OUT} \rangle_H \quad (8)$$

il che consente di riscrivere l'eq.(6) come di seguito

$$\varepsilon \cdot \Delta H_{Trif}^0 + \langle Cp^{OUT} \rangle_H (T - 298.15) = 0 \quad (9)$$

da cui si può esplicitare la temperatura di uscita (incognita)

$$T = \frac{-\varepsilon \cdot \Delta H_{Trif}^0}{\langle Cp^{OUT} \rangle_H} + 298.15 \quad (10)$$

Si può quindi procedere al calcolo, in maniera iterativa, secondo lo schema seguente:

- 1) Si assume un valore di primo tentativo (maggiore della temperatura dell'alimentazione, essendo la reazione esotermica);
- 2) Con questo valore di temperatura, si calcola la costante di equilibrio e il calore specifico medio entalpico totale della corrente di uscita;
- 3) Dal valore della costante di equilibrio si calcola il grado di avanzamento e la composizione della corrente uscente;
- 4) Si calcola la temperatura dalla eq.(10) e il suo valore si confronta con la temperatura del passo 1);
- 5) Se non si è giunti a convergenza, si calcola la media aritmetica tra la temperatura del passo 1) e quella ricavata dall'eq.(10) e si riparte dal passo 2).

Nel caso in esame, questa procedura converge per  $\varepsilon=0.77$  e temperatura di uscita pari a 855.7 K. La composizione della corrente uscente dal reattore è data nella tabella seguente:

Specie	$y_i$
SO <sub>2</sub>	0.0662
O <sub>2</sub>	0.0619
SO <sub>3</sub>	0.2218
N <sub>2</sub>	0.6501
tot	1