

Termodinamica
Ingegneria chimica
Prova intercorso del 16.12.2006

Problema I

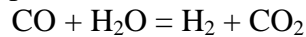
Su un letto di carbone mantenuto alla temperatura di 700°C viene inviato vapor d'acqua ad 1 atm e a 700°C per fabbricare gas d'acqua secondo la reazione: $C + H_2O = CO + H_2$.

Sapendo che la miscela gassosa in uscita dal reattore è a 700°C e a 1 atm., ed ha la composizione di equilibrio, si determini:

1. La composizione del gas.
2. La potenza termica da alimentare al reattore per consumare una quantità di carbone (in kg/h) pari al vostro numero di matricola.
3. La corrispondente portata di gas uscenti dal reattore in Nm³/h.
4. La portata della sola miscela CO + H₂ dopo che l'H₂O sia stata eliminata per condensazione.
5. La composizione del gas in uscita dal reattore se la pressione di lavoro sale a 2 atm.

Problema II

Talvolta il gas d'acqua (la miscela equimolare di CO e H₂) viene fatto reagire con altro vapor d'acqua onde aumentare la proporzione di idrogeno per effetto della reazione di conversione:

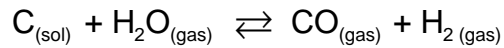


Supponendo che il vapor d'acqua è alimentato al reattore in quantità stechiometrica, si determini:

6. La temperatura che bisogna raggiungere affinché nella miscela di equilibrio il rapporto H₂/CO sia pari a 2.
7. La composizione del gas così prodotto dopo aver allontanato l'H₂O per condensazione.
8. La portata di idrogeno nel gas finale (in Nm³/h) corrispondente ad una alimentazione di vapor d'acqua al reattore (in kg/h) pari al vostro numero di matricola.
9. Se dal gas così ottenuto si volesse eliminare la CO₂ facendola reagire con una soluzione acquosa di calce (secondo la reazione $CaO + CO_2 = CaCO_3$), si calcoli quanta calce sarebbe necessaria (in kg/h).
10. Si indichi anche la composizione finale del gas così ottenuto.

Quesito 1

La reazione di formazione del gas d'acqua:



viene fatta avvenire alla temperatura di 700 °C ed alla pressione $p = 1 \text{ atm}$.

Il bilancio di materia, con $x =$ grado di conversione dell' H_2O , è riassunto nella tabella seguente

	IN	OUT	y_i
C	x	0	
H ₂ O	1	1 - x	0,12
CO	0	x	0,44
H ₂	0	x	0,44
Tot_gas	1	1 + x	1,00

Si noti che la reazione è eterogenea essendo il carbone un solido, mentre il vapor d'acqua, il monossido di carbonio e l'idrogeno sono gas; pertanto vale la seguente relazione d'equilibrio:

$$K(973 \text{ K}) = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{p}{n_{tot_gas}} \frac{n_{CO} n_{H_2}}{n_{H_2O}} = p \frac{x^2}{(1-x)(1+x)} = 1,6 \quad (1)$$

Il valore della costante dell'equilibrio alla temperatura di 700 °C = 973 K si può ricavare dalla fig. 262 (dell'HWR), il valore è circa 1,6. L'equazione (1) ha come unica soluzione ammissibile $x = 0,78$ da cui si ricava la composizione del gas riportata in tabella.

Quesito 2

La potenza termica per consumare 100 kg/h (supponendo matricola 100) di carbone è pari al ΔH di reazione, calcolato alla temperatura di 700 °C, moltiplicato per il numero di moli reagite. I ΔH di formazione (a 25°C) ed i calori specifici molari (mediati tra 25°C e 700 °C) sono riportati in tabella.

	ΔH_f [kcal/kmol]	C_p [kcal/kmol°C]
C	2,3	4,2
H ₂ O	57797,9	8,816
CO	26416	7,365
H ₂	0	7,032

Utilizzando i dati in tabella si ottiene:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{100}{12} \times \Delta H^0(700^\circ\text{C}) = \\ &= \frac{100}{12} \times [(-26416 + 57797,9 - 2,6) + (7,365 + 7,032 - 8,816 - 4,2) \times (700 - 25)] = \\ &= \frac{100}{12} \times 32311 = 269 \times 10^3 \text{ [kcal/h]} = 269 \text{ [Mcal/h]} \end{aligned}$$

Quesito 3

Ricordando che $x = 0,78$, la corrispondente portata volumetrica di gas (H_2O , H_2 e CO) in uscita dal reattore è

$$F_{gas} = \frac{1,78}{0,78} \times \frac{100}{12} \times 22,414 = 426 \text{ [Nm}^3\text{/h]}$$

Quesito 4

Eliminata l'acqua, le moli di CO e H₂ sono il doppio di quelle del carbone consumato; pertanto si ha:

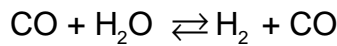
$$F_{\text{gas}} = 2 \times \frac{100}{12} \times 22,414 = 374 \text{ [Nm}^3\text{/h]}$$

Quesito 5

Poiché la reazione avviene con un aumento del numero di moli presenti in fase gassosa un aumento della pressione la sfavorisce. In particolare, risolvendo la eq. (1) con $p = 2 \text{ atm}$ si ottiene $x = 0,67$ e la seguente composizione: $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,20$; $y_{\text{CO}} = 0,40$; $y_{\text{H}_2} = 0,40$.

Quesito 6

Una miscela equimolare di CO e H₂ viene fatta reagire con vapor d'acqua per aumentare la proporzione di idrogeno per effetto della seguente reazione in fase gas:



Per una alimentazione stechiometrica di vapor d'acqua, il bilancio di materia è riassunto in tabella, dove x è il grado di conversione

	IN	OUT
CO	1	$1 - x = 2/3$
H₂O	1	$1 - x = 2/3$
H₂	1	$1 + x = 4/3$
CO₂	0	$x = 1/3$
Tot	3	3

Affinché all'equilibrio si abbia un rapporto H₂/CO pari a 2 il grado di conversione deve essere pari ad 1/3, infatti:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{1+x}{1-x} = 2$$

da cui si ottiene $x = 1/3$.

Nota il grado di conversione si calcola il valore della costante dell'equilibrio:

$$K(T) = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(1+x)x}{(1-x)^2} = \frac{\frac{4}{3} \times \frac{1}{3}}{\left(\frac{2}{3}\right)^2} = 1$$

(2)

La temperatura necessaria affinché la costante dell'equilibrio sia pari ad 1, ottenuta risolvendo la eq. (2) con l'ausilio della fig. 262, è pari a circa 1080 K.

Quesito 7

La composizione del gas prodotto, dopo avere rimosso il vapor d'acqua, è:

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1}{7} = 0,14; y_{\text{H}_2} = \frac{4}{7} = 0,57; y_{\text{CO}} = \frac{2}{7} = 0,29$$

Quesito 8

La portata di idrogeno (in Nm³/h) per una alimentazione di vapor d'acqua al reattore pari a 100 kg/h è:

$$F_{H_2} = \frac{4}{3} \times \frac{100}{18} \times 22,414 = 166 \text{ [Nm}^3\text{/h]}$$

Quesito 9

La quantità di calce necessaria ad eliminare l'anidride carbonica è:

$$\dot{m}_{CaO} = \frac{1}{3} \times \frac{100}{18} \times 56 = 104 \text{ [kg/h]}$$

Quesito 10

Il gas ottenuto dopo la eliminazione della CO₂ ha la seguente composizione:

$$y_{CO} = \frac{1}{3} = 0,33; \quad y_{H_2} = \frac{2}{3} = 0,67$$