# PROCESSI INDUSTRIALI e fattori TERMODINAMICI – CINETICI - IMPIANTISTICI –
**(riassunto per TEMI DI ESAME) – Prof.Tonini www.andytonini.com**

**APPLICAZIONI nei processi chimici industriali:**
a) produzione del metanolo; b) produzione di ammoniaca; c) processo cracking – reforming; d) ind.$SO_2$...;

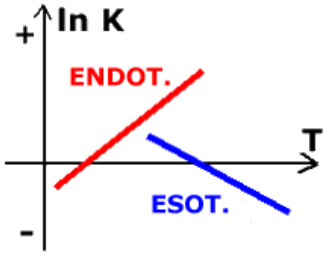
## ■ PRINCIPI di EQUILIBRIO: (vedi docum. a parte)

● **principio di Le Chatelier** - **reaz. aA + bB = cC + dD**; reaz.**diretta**: reagenti →prodotti; **inversa**: prodotti→reagenti;
All'equilibrio [macroscopicamente] le variabili di stato sono costanti; a livello microscopico si ha un **equilibrio** dinamico, con la **velocità di reazione diretta** che eguaglia quella della reazione **inversa**, $v_{DIR} = v_{INV}$ e la velocità netta della reazione è nulla;
=> se una reazione reversibile è **all'equilibrio**, un'aggiunta di **reagenti** farà progredire la reazione ulteriormente verso destra, mentre un'aggiunta di **prodotti** la farà regredire.

$v_{DIR} = k_{AB}\,[A]^a\,[B]^b$; $v_{INV} = k_{CD}\,[C]^c\,[D]^d$; **=>** dall'uguaglianza all'equilibrio si ricava:
**Keq.** $= k_{AB}/k_{CD} = ([C]^c\,[D]^d)/([A]^A\,[B]^B)$;

● equazione di **Van' t Hoff**: dipendenza della costante d'equilibrio dalla temperatura -

$$dlnK_{eq}/dT = \Delta H_R°/(RT^2); \rightarrow \ln K_{eq} = -\Delta H°_R/(RT) + cost.$$



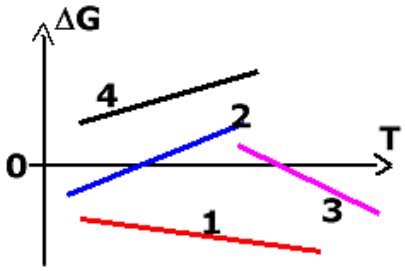

► R. **esotermica** = (R. con sviluppo calore) ΔH°<0, la costante d'equilibrio **aumenta** [→formaz.prodotti] al **diminuire** della temperatura; $K_{EQ}$ >> se T<<;

► R. **endotermica** = (R. con assorbimento di calore) ΔH°>0, la cost. equilibrio **aumenta** [→formaz.prodotti] all'**aumentare** di T; è sempre favorita da un aumento di temperatura; $K_{EQ}$>> se T>>; [Princ. Le Chatelier];

## ■ FATTORI TERMODINAMICI: reaz.chimica aA + bB = cC + dD;

**1° ► tipo di reazione e grandezze termodinamiche:**

**ΔH** [R.eso/endo]; **Δn** [variaz.N°moli]; **ΔS** [R.ordinante **Δn<0** /disordinante **Δn>0**];
**energia di Gibbs G:** **ΔG° = ΔH° - TΔS°**:
→reazione chimica in equilibrio: ΔG=0; **spontanea** se ΔG<0.
**=>** VEDI DIAGRAMMA **ΔG/T**




(1) - ΔH°< 0, ΔS°> 0: R. esotermiche ΔH°<0, disordinanti: Δn>0;
(2) - ΔH°< 0, ΔS°< 0: R. esotermiche ΔH°<0,ordinanti: Δn<0;[R.spontanee a bassa T].
(3) - ΔH°> 0, ΔS° > 0: R.endotermiche ΔH°>0, disordinanti: Δn>0; [R. spontanee a alta T].
(4) - ΔH°> 0, ΔS° < 0: R.endotermiche ΔH°>0,ordinanti: Δn<0;[R.non spontanee]

**equazione di Van't Hoff**: relazione tra il ΔG di reazione la temperatura T e **l'attività** dei componenti Q:

$$\Delta G = \Delta G° + RT\,lnQ \quad \text{(eq.Van't Hoff)};$$

→ ΔG° = variazione di energia libera standard, riferita ai componenti puri ad attività unitaria;
→ $Q_R$ = quoziente di reazione in funzione delle attività effettive dei componenti nello stato considerato. [cfr.*]

| $\Delta G_{reaz}$ | $k_A$ | verso Reaz. |
|---|---|---|
| <0 | >1 | sin.→des. |
| = 0 | = 1 | equilibrio |
| > 0 | <1 | des.→sin. |

**2° ► fattore pressione p**: [Le Chatelier]
una reazione con diminuzione n°moli **Δn<0** è favorita da aumento di p; con **Δn>0** favorita da diminuzione p;

**3°► fattore concentrazione**: [Le Chatelier] reaz. **aA + bB = cC + dD**
una reazione avviene da sin. a destra per aumento **concentrazione reagenti**;
e viceversa da des. a sin. per aumento concentrazione **prodotti**.

**ESEMPIO: sintesi $NH_3$ -**
reazione chimica di equilibrio, ipotizzando per i componenti un comportamento ideale, il **quoziente di reazione Q**, dove con *p* si sono indicate le pressioni parziali, diventa: $Q=[p_{NH3}^2]/[p_{N2}\cdot p_{H2}^3]$;
-influenza della **pressione** [legge di Dalton;**Δn<0]:**il quoziente di reazione Q diventa → [*]

$$Q = \frac{x_{NH_3}^2 \cdot P^2}{x_{N_2} \cdot P \cdot x_{H_2}^3 \cdot P^3} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} \cdot \frac{1}{P^2}$$

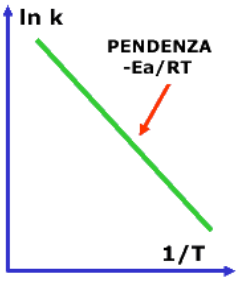
dove con *x* sono indicate le frazioni molari e con *P* la pressione totale.
=> **alte pressioni** fanno **diminuire** *Q*, che, se inferiore ad uno, renderà negativo il logaritmo: quindi abbasserà il *ΔG* di reazione; all'equilibrio è *ΔG = 0* e *Q = $K_P$* e risulta: $\Delta G° = -RTlnK_P$.
Per la reazione che decorre con un aumento del numero di moli gassose, l'effetto sarà opposto.
Per la sintesi dell'ammoniaca si ha *ΔH°<0* e *ΔS°<0*, per cui la reazione è favorita alle **basse temperature**.

## ■ FATTORI CINETICI: (vedi docum. a parte)

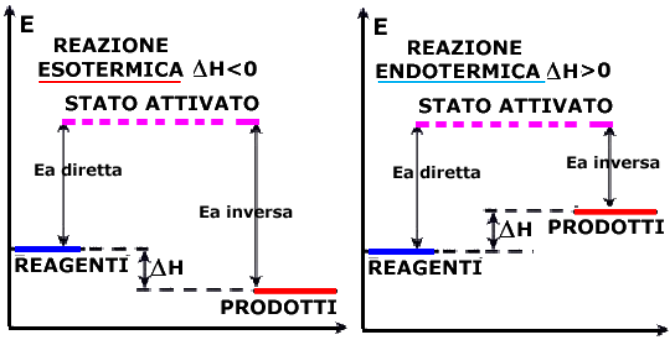
**1° ►FATTORE TEMPERATURA**
la **velocità** di reazione della maggior parte delle reazioni aumenta con l'aumento di T, aumentando il numero di molecole con **En.cinetica ≥ En.attivazione Ea**, e il n° urti efficaci;

**Legge ARRHENIUS**: $k = A\,e^{(-Ea/RT)}$; $\ln K = \ln A - Ea/RT$;

→dipendenza della **cost.cinetica k** dalla **T** [k aumenta con T];
A =fattore di frequenza, tiene conto di frequenza e efficacia degli urti;
spiegazione= la reazione avviene causa urti tra particelle;



i reagenti per **trasformarsi** in prodotti debbono superare la barriera energetica dovuta all'**energia di attivazione Ea**;
- reazione ESOTERMICA: livello energetico dei prodotti è inferiore a quello dei reagenti; $E_{Adiretta} < E_{Ainversa}$; ►$\Delta H_{reaz} > 0$
- reazione ENDOTERMICA: livello energetico dei prodotti è superiore a quello dei reagenti; $E_{Adiretta} > E_{Ainversa}$; ►$\Delta H_{reaz} < 0$
- stato attivato (o di transizione, per una reazione cineticamente semplice): è una situazione a più alta energia sia dei reagenti che dei prodotti; in questo stato alcuni legami si stanno rompendo e altri formando.




Un aumento di **temperatura** agisce sulla **velocità** di reazione facendola aumentare (aumento n°urti efficaci e en.cinetica delle particelle). Se la reazione è interessata da **equilibrio**, la temperatura influenza sia la velocità della reazione diretta sia quella dell'inversa.

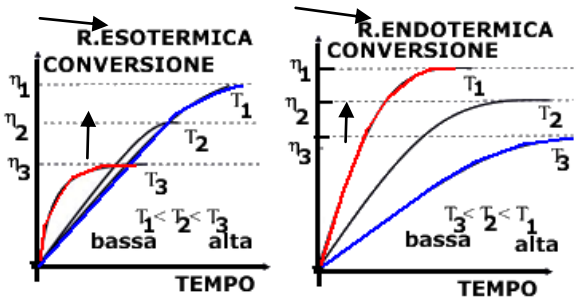
**2° ►FATTORE CATALISI**

=> Per l'attuazione industriale delle reazioni si opera con **catalizzatore** che abbassa l'en. **attivazione** della reazione, è **selettivo** per la reazione, e **aumenta** la velocità di raggiungimento dell'equilibrio.

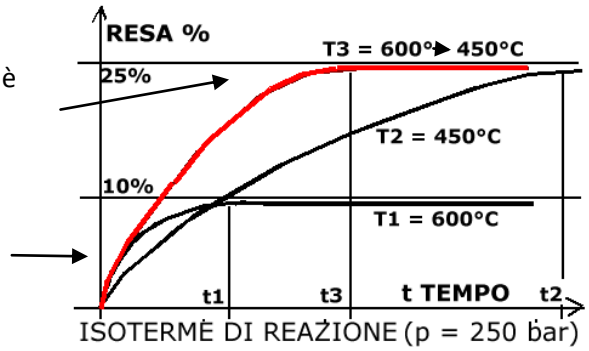
meccanismo di azione del catalizzatore:
suddivide la reazione in più stadi a Energia di Attivazione inferiore e velocità maggiore, con formazione di prodotti intermedi labili (bassa vita media) che poi terminano con la formazione del prodotto finale; si hanno un N°maggiore di urti utili tra particelle, a E sufficiente per superare l'En.attivazione;
TIPI DI CATALISI: eterogenea – omogenea; (vedi docum. cinetica)

## ■ EFFETTO COMBINATO dei fattori termodinamici e cinetici in un processo ind.le: concentrazione e temperatura

L'effetto di concentrazione e temperatura sulla velocità di reazione si può spiegare con le **ISOTERME DI REAZIONE**.
Le linee tratteggiate indicano la **conversione** $\eta$ all'equilibrio alla temperature **T** assegnate; all'aumentare del tempo **t** di reazione aumenta la conversione fino all'equilibrio a quella temperatura;
la velocità di reazione $\mathbf{v_R}$ (=pendenza della curva), è massima all'inizio a conversione nulla e diminuisce man mano; la velocità iniziale è più alta a temperatura più alta.




- reazione **endotermica**:
  un aumento di **temperatura aumenta** la costante d'equilibrio [termodin.] e aumenta la velocità di reazione [cinetica]; quindi conviene operare alla temperatura più **alta** possibile in relazioni agli altri parametri quali sicurezza, resistenza dei materiali, costi, ecc.
- reazione **esotermica**: [cfr. es. $NH_3$]
  conviene operare alla temperatura più **bassa** possibile; un aumento di **temperatura favorisce** la cinetica [$\mathbf{v_{REAZ}}$] ma **sfavorisce** la termodinamica e la resa di reaz.; in questo caso la temperatura a cui velocità di reazione è massima diminuisce all'aumentare della conversione.
  => all'**inizio** quindi conviene operare della reazione a più alta temperatura quando la concentrazione dei prodotti è bassa, e la **cinetica** è alta, per cui è bassa la velocità della reazione inversa;
  => **poi** si deve abbassare la temperatura man mano che la conversione aumenta, per avere un equilibrio più favorevole, in modo da favorire la **termodinamica** della reazione.




■ **FATTORI IMPIANTISTICI** = problemi reali da risolvere

-problemi di tenuta, e sicurezza di esercizio, per pressioni e T elevate;

-problemi di recupero dell'elevata energia prodotta, se proc.esotermico, o di fornitura se endotermico;

-resistenza dei materiali nelle condizioni di reazione, in presenza di reagenti e prodotti corrosivi [p.es.decarburazione dell'acciaio da $H_2$ ($Fe_3C+H_2 \rightarrow Fe + CH_4\uparrow$); nitrurazione da $N_2$ ($\rightarrow Fe_nN$, fragilità)].

**ESEMPI trattazione termodinamica/cinetica:**

● **sintesi $NH_3$ -**
La sintesi dell'ammoniaca richiede la presenza di un catalizzatore che risulta attivo a temperature a cui il $\Delta G°$ di reazione è negativo. Per questo è necessario operare sotto pressione per rendere più favorevole l'equilibrio. Per una reazione esotermica interessata da equilibrio, ad una data temperatura, la velocità di reazione è massima a conversione nulla, per poi rallentare fino ad annullarsi al raggiungimento dell'equilibrio. Per la reazione industriale conviene perciò operare con un profilo di temperatura decrescente tra l'ingresso e l'uscita del reattore.

● **sintesi METANOLO -** [vedi docum. a parte]
-si produce dal **gas di sintesi** ($CO+H_2$) ottenuto da **metano** per reforming o ossidazione parziale (cfr. ind. ammoniaca), o da **syngas** prodotto da gassificazione di carbone, o delle **biomasse**.
**-** intermedio per produzione di resine fenoliche, melamminiche ed anticongelanti, esteri (ftalato-tereftalato di metile), solvente e disinfettante,per produzione MTBE, DME, Ac.Acetico; uso diretto come combustibile, produzione di benzine (proc.MTG cat.zeoliti ZSM5),... [vedi docum. a parte]

● **processi CRACKING – REFORMING – ALCHILAZIONE -** [vedi docum. a parte]