



Dipartimento di Energia

Politecnico di Milano

Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 MILANO

corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Gianpiero Groppi

ESERCIZIO 1

Una corrente di 1 mol/h contenente due composti A e B a pressione atmosferica e alla temperatura di 27°C viene parzialmente vaporizzata riducendo la pressione a 400 torr isotermicamente e quindi viene inviata a un separatore di fase. Assumendo che le correnti in fase liquida e vapore uscenti dal separatore siano in equilibrio termodinamico, si chiede di calcolare la quantità di calore da fornire al sistema in condizioni stazionarie. Si consideri applicabile il seguente schema termodinamico:

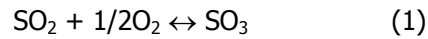
- a) miscela ideale
- b) gas ideale
- c) correzione di Poynting trascurabile

Dati termodinamici

composto	Frazione molare nell'alimentazione	Tensione di vapore a 300K	Entalpia di vaporizzazione a 300K
A	0.2	2 torr	16 kcal/mol
B	0.8	800 torr	7 kcal/mol

ESERCIZIO 2

Un reattore di ossidazione di SO₂ secondo la stechiometria:



Viene alimentato a pressione atmosferica con una miscela di SO₂ in aria secca (21%O₂/79%N₂) contenente l'8% di anidride solforosa. L'alimentazione è preriscaldata a 420°C. Ipotizzando che:

- 1- Vengano raggiunte condizioni di equilibrio termodinamico in uscita
- 2- La miscela reagente abbia comportamento di gas ideale
- 3- Il reattore sia adiabatico

Si calcolino:

- 1- La composizione di uscita
- 2- La temperatura di uscita



Dati termodinamici

$$\Delta G_r^0(T) = -23156 + 22.08 \cdot T \quad [\text{cal/mol}] \text{ con } T \text{ in } [\text{K}],$$

$$Cp_i(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 \quad [\text{cal/mol/K}] \text{ con } T \text{ in } [\text{K}],$$

Specie	$\Delta H_F^0(298\text{K})$ [cal/mol]	a	b x 10 ³	c x 10 ⁶	d x 10 ⁹
SO ₂	-70950	5.697	16.00	-11.90	-2.71
O ₂	0	6.713	0	4.17	-2.54
N ₂	0	7.440	-3.24	6.40	-2.79
SO ₃	-94470	7.861	22.08	-16.00	-3.74

Risoluzione

Esercizio 1

Le incognite del problema sono: NC frazioni molari per la fase vapore (NC numero componenti), NC frazioni molari per la fase liquida, la portata molare della corrente vapore, la portata molare della corrente liquida, il calore scambiato alla camera di flash. In totale sono $2NC+3$ equazioni. È necessario scrivere $2NC+3$ equazioni linearmente indipendenti che descrivano la fisica del sistema. Nel caso presente, le equazioni sono 7. Queste equazioni sono:

NC: condizioni di equilibrio

NC: bilanci materiali per componente

1: bilancio totale di massa

1: relazione stechiometrica o loro combinazione lineare

1: bilancio di energia

In totale $2NC + 3$ equazioni linearmente indipendenti (i.e., non è possibile ottenere nessuna equazione per combinazione lineare delle altre). Considerando miscele ideali sia per il gas che per il liquido, la condizione di equilibrio per ogni componente nelle due fasi si scrive come:

$$P \cdot y_i = P_i^{SAT}(T) \cdot x_i$$

Riscrivibile come:

$$y_i = k_i \cdot x_i \quad \text{con} \quad k_i(T,P) = \frac{P_i^{SAT}(T)}{P}$$

I bilanci di materia per ciascun componente si scrivono come:

$$L \cdot x_i + V \cdot y_i = F \cdot z_i$$

Mentre il bilancio di massa totale si esprime come:

$$L + V = F$$

Assumendo la potenza scambiata con il flash positiva se entrante, il bilancio di energia in condizioni stazionarie si scrive come:

$$\dot{H}_F(T_{IN}, \vec{z}) + \dot{Q} - \dot{H}_L(T_{FLASH}, \vec{x}) - \dot{H}_V(T_{FLASH}, \vec{y}) = 0$$

Il sistema di equazioni può essere risolto introducendo la variabile ausiliaria α rapporto di vaporizzazione:

$$\alpha = \frac{V}{F}$$

Prima di affrontare la risoluzione del sistema, è necessario verificare se è ammessa una soluzione non banale (α diverso da 0 e da 1), ovvero se la corrente alimentata al flash si separa nella corrente liquida e nella corrente vapore. Per la verifica, si calcolano le pressioni di bolla e di rugiada della corrente alimentata:

$$P_{BOLLA} = \sum_i^{NC} P_i^{SAT}(27^\circ C) \cdot z_i = 0.8426 \text{ atm}$$

$$P_{RUGIADA} = \frac{1}{\sum_i^{NC} \frac{z_i}{P_i^{SAT}(27^\circ C)}} = 0.0130 \text{ atm}$$

I valori trovati indicano che:

a) la corrente alimentata F è liquida, in quanto la sua pressione prima della valvola (1 atm) è superiore alla pressione di bolla calcolata alla temperatura di alimentazione (27°C);

b) all'interno della camera di flash, la corrente F si smiscela in due fasi, una liquida e una vapore, in quanto la pressione della camera (400 torr = 0.526 atm) è compresa fra la pressione di bolla e la pressione di rugiada calcolate alla temperatura della camera (27°C).

Ha quindi senso risolvere il sistema proposto. Riformulando il sistema come già affrontato nell'esercitazione 7, attraverso l'introduzione del rapporto di vaporizzazione α , si riduce il problema alla determinazione di una sola incognita, il rapporto di vaporizzazione α stesso. Dividendo per F l'equazione del bilancio di materia per la singola specie si ottiene:

$$z_i = \alpha \cdot y_i + (1 - \alpha) \cdot x_i$$

Sostituendo a y_i la relazione di equilibrio si ottiene:

$$z_i = \alpha \cdot k_i \cdot x_i + (1 - \alpha) \cdot x_i$$

$$x_i = \frac{z_i}{\alpha \cdot k_i + 1 - \alpha} = \frac{z_i}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1}$$

L'equazione trovata va introdotta nella relazione stechiometrica:

$$\sum_1^{NSpecie} x_i = 1$$

$$\sum_1^{NSpecie} \frac{z_i}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} - 1 = 0$$

L'equazione è non lineare e può essere risolta nell'unica incognita α . Azzerando numericamente si ottiene $\alpha = 0.6$. Noto α , è possibile quindi ricavare il valore numerico di tutte le variabili:

$$V = 0.6 \text{ mol/h}$$

$$L = 0.4 \text{ mol/h}$$

$$x_A = 0.5$$

$$x_B = 0.5$$

$$y_A = 0.0025$$

$$y_B = 0.9975$$

Per calcolare la potenza scambiata alla camera di flash, si considera l'equazione del bilancio entalpico (4). Assumendo ideali le miscele di gas e di liquido e prendendo come riferimento la composizione della corrente di alimentazione, alla temperatura di alimentazione (27°C) e allo stato liquido, i contributi di entalpia molare specifica per ciascuna specie nelle tre correnti sono:

$$H_i^F(T_{IN}) = 0$$

$$H_i^L(T_{IN}) = \int_{T_{IN}}^{T_{FLASH}} C_{p_i}^L \cdot dT = 0$$

$$H_i^V(T_{IN}) = \Delta H_i^{EV}(T_{IN}) + \int_{T_{IN}}^{T_{FLASH}} C_{p_i}^V \cdot dT = \Delta H_i^{EV}(T_{IN})$$

Sostituendo le equazioni nel bilancio entalpico, noto che:

$$\dot{H}_i(T) = \sum_i^{NC} n_i \cdot H_i(T)$$

si ottiene:

$$\dot{Q} = V \cdot \sum_1^{NC} y_i \cdot \Delta H_i^{EV}(T_{IN}) = 4.2 \text{ kcal/h}$$

Essendo positiva, si tratta di potenza da fornire al sistema.

Esercizio 2

Le incognite del problema sono la temperatura e la composizione della corrente uscente dal reattore. Per determinarle occorre scrivere il bilancio materiale sul reattore, introducendo il grado di avanzamento λ della reazione e accoppiarlo al bilancio entalpico, noto che il reattore è adiabatico. Assumendo come base di calcolo 100 mol/s di gas in ingresso, si ottiene:

Specie	n ^{IN} (mol/s)	n ^{OUT} (mol/s)
SO ₂	8.00	8.00 - λ
O ₂	19.32	19.32 - 0.5* λ
N ₂	72.68	72.68
SO ₃	0.00	λ

La condizione di equilibrio termodinamico in uscita impone:

$$\Delta G_R^0(T) = RT \cdot \ln \prod_{i=1}^{NC} (a_i(T, P, \vec{y})^{v_i})$$

Attraverso l'attività delle specie, la costante di equilibrio dipende dalla composizione del sistema e quindi dalla sola incognita λ grado di avanzamento. Dalla definizione di attività, si ricava:

$$a_i(T, P, \bar{y}) = \frac{\hat{f}_i^G(T, P, \bar{y})}{\hat{f}_i^0}$$

Il riferimento è il gas perfetto a pressione di riferimento pari a 1 atm, mentre la fugacità della specie in miscela è ottenuta dall'ipotesi di miscela ideale di gas ideali:

$$a_i(T, P, \bar{y}) = \frac{P \cdot y_i}{1} = P \cdot y_i$$

Da cui, sostituendo all'interno della relazione di equilibrio si ottiene:

$$k_{eq} = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = \frac{(n_{totale}^{out})^{1/2}}{P^{1/2}} \cdot \frac{\lambda}{(n_{SO_2}^{in} - \lambda) \cdot (n_{O_2}^{in} - 0.5\lambda)^{0.5}}$$

$$k_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0(T_{out})}{R \cdot T_{out}}\right)$$

Per il calcolo della ΔG_R^0 si utilizza l'espressione linearizzata.

$$\Delta G_R^0(T) = -23156 + 22.08 \cdot T \quad \text{con } \Delta G_R^0 \text{ in cal/mol e } T \text{ in [K]}$$

La seconda equazione del sistema è fornita dal bilancio entalpico sul reattore.

$$\dot{H}_{IN}(\bar{n}_{IN}, T_{IN}) - \dot{H}_{OUT}(\bar{n}_{OUT}, T_{OUT}) = 0$$

È conveniente scegliere come riferimento per il calcolo dell'entalpia le specie elementari a temperatura di riferimento $T_{RIF} = 298K$. L'entalpia specifica per ciascuna specie reagente al temperatura T risulta:

$$H_i(T) = \Delta H_{F,i}^0(298K) + \int_{298K}^T C_{p_i} \cdot dT$$

L'entalpia di una miscela di gas ideali è calcolabile come sommatoria delle entalpia specifiche di ciascun componente della miscela per la portata molare del componente stesso.

$$\dot{H}_i(T) = \sum_i^{NC} n_i \cdot H_i(T)$$

Per ciascuna specie reagente i , è nota l'espressione del calore specifico a pressione costante:

$$Cp_i(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3$$

$$\int_{298K}^T Cp_i dT = \int_{298K}^T (a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3) \cdot dT = a_i \cdot (T - 298) + \frac{b_i}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{c_i}{3} \cdot (T^3 - 298^3) + \frac{d_i}{4} \cdot (T^4 - 298^4)$$

Per ciascuna è possibile esprimere l'entalpia come segue:

$$\dot{H}_{IN}(\vec{n}_{IN}, T_{IN}) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^{in} \cdot \left(a_i \cdot (T_{in} - 298) + \frac{b_i}{2} \cdot (T_{in}^2 - 298^2) + \frac{c_i}{3} \cdot (T_{in}^3 - 298^3) + \frac{d_i}{4} \cdot (T_{in}^4 - 298^4) \right)$$

$$\dot{H}_{OUT}(\vec{n}_{OUT}, T_{OUT}) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^{out} \cdot \left(a_i \cdot (T_{out} - 298) + \frac{b_i}{2} \cdot (T_{out}^2 - 298^2) + \frac{c_i}{3} \cdot (T_{out}^3 - 298^3) + \frac{d_i}{4} \cdot (T_{out}^4 - 298^4) \right)$$

L'entalpia delle corrente in ingresso è nota, essendo note T_{IN} e la composizione della corrente stessa, mentre l'entalpia della corrente uscente è funzione di T_{OUT} e λ . Il sistema risolvibile è quindi costituito dall'equazione derivata dal vincolo di equilibrio e da quella ottenuta a partire dal bilancio entalpico sul reattore, entrambe funzioni di T_{OUT} e λ . Risolvendo il sistema con procedura iterativa, si ottengono i seguenti risultati:

$$T_{OUT} = 880.16K$$

$$\lambda = 6.199 \text{ mol/s}$$

La composizione della corrente di uscita all'equilibrio è:

Specie	n^{OUT} (mol/s)	x out (%)
SO ₂	1.801	1.859
O ₂	16.221	16.739
N ₂	72.680	75.005
SO ₃	6.199	6.397