



Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Luca Lietti

ESERCITAZIONE 7

1) Calcolo delle composizioni delle correnti in uscita da un flash isoterma

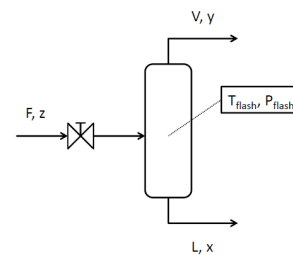
Si consideri una camera di flash mantenuta alla temperatura di 80°C e alla pressione di 110 kPa. Alla camera viene inviata una miscela di nitrometano, acetone e acetonitrile di composizione molare riportata nella tabella dei dati. Nell'ipotesi di idealità della miscela gassosa e della miscela liquida si calcolino:

- 1) Si calcolino la pressione di bolla e la pressione di rugiada alla temperatura di flash assegnata.
- 2) Si calcolino la temperatura di bolla e la temperatura di rugiada alla pressione di flash assegnata.
- 3) Si valuti se nelle condizioni di temperatura e pressione di flash assegnate sussistono condizioni di equilibrio liquido-vapore
- 4) Si valuti il rapporto di vaporizzazione e le composizioni della frazione liquida e della frazione vapore prodotte in uscita dalla camera di flash.

DATI

	composizione	A_i	B_i	C_i
Acetone	0.450	14.3145	2756.220	228.060
Acetonitrile	0.350	14.8950	3413.100	250.523
Nitrometano	0.200	14.7513	3331.700	227.600

$$\ln(P_i^{SAT}) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad P_i^{SAT} = [kPa] \quad T = [^{\circ}C]$$



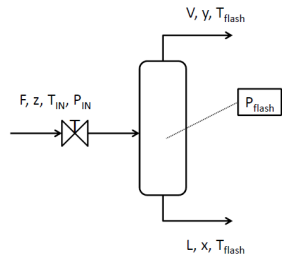
2) Calcolo della temperatura e delle composizioni delle correnti in uscita da un flash adiabatico

Si consideri una camera di flash mantenuta alla pressione di 100 kPa. Alla camera viene inviata una miscela di esano, ottano e decano di composizione molare riportata nella tabella dei dati. La miscela alimentata a temperatura di 130°C e a pressione di 304 kPa. Nell'ipotesi che la miscela di gas sia la miscela di liquido siano ideali e che la camera di flash sia adiabatica, si calcolino la temperatura e le composizioni della frazione liquida e della frazione vapore prodotte in uscita. Per ciascuna specie, si considerino costanti i calori specifici in fase liquida e vapore e il ΔH^{ev} (fornito alla temperatura normale di evaporazione della specie).

DATI

	Composizione	A _i	B _i	C _i	C _p ^{liq} [J/mol/°C]	C _p ^{gas} [J/mol/°C]	ΔH ^{ev} (T _{eb} ^N) [J/mol]
Esano	0.300	13.8193	2696.040	224.317	200	182	28850
Ottano	0.350	13.9346	3123.130	209.635	255	240	34410
Decano	0.350	13.9748	3442.760	193.858	315	298	38750

$$\ln(P_i^{SAT}) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad P_i^{SAT} = [kPa] \quad T = [^{\circ}C]$$



Risoluzione

Problema 1) Flash isoterma

Fissate pressione e temperatura del flash, le incognite del problema sono $2N + 2$ con N numero delle specie alimentate. Le equazioni da impostare corrispondono 1 bilancio globale di materia, N bilanci di materia per le singole specie e N condizioni di equilibrio per la i-esima specie fra la fase gas e la fase liquida:

$$F = V + L$$

$$F \cdot z_i = V \cdot y_i + L \cdot x_i \quad i = 1 \dots N_{specie}$$

$$y_i = k_i(T, P, \bar{y}, \bar{x}) \cdot x_i \quad i = 1 \dots N_{specie}$$

z_i è la frazione molare delle specie i-esima alimentata, F la corrente molare alimentata alla camera di flash, x_i è la frazione molare delle specie i-esima uscente nella corrente liquida L, y_i è la frazione molare delle specie i-esima uscente nella corrente vapore V e k_i le costanti di equilibrio fra la fase liquida e quella vapore. In generale, per ciascuna specie la costante di equilibrio dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla composizione di entrambe le fasi considerate. Nel problema in esame, la condizione di idealità della miscela gassosa e di quella liquida (i.e. la validità della legge di Raoult) permette di semplificare la scrittura delle costanti di equilibrio k_i , che sono note a partire dalla conoscenza della temperatura di flash e dei parametri di Antoine per il calcolo delle pressioni di saturazione delle singole specie:

$$k_i(T, P) = \frac{P_i^{SAT}(T)}{P}$$

È conveniente riformulare il problema della determinazione delle composizioni delle correnti uscenti dal flash, introducendo il rapporto di vaporizzazione α e spostando il problema alla sua determinazione. Il rapporto di vaporizzazione rappresenta la frazione di evaporato rispetto alla portata alimentata all'interno della camera di flash.

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

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

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 mancante traduce il vincolo sulle frazioni molari e può essere scritta in diversi modi:

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

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

L'equazione è non lineare e può essere risolta numericamente. Esistono due radici risolventi, corrispondenti a due valori del rapporto α : per $\alpha = 0$ si ricava infatti una soluzione triviale, corrispondente all'assenza di vaporizzazione. In maniera speculare al procedimento di derivazione dell'equazione risolvente 1, è possibile ricavare una seconda equazione risolvente, esplicitando le frazioni molari y_i della fase gassosa:

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

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

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

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

$$\sum_1^{NSpecie} \frac{k_i \cdot z_i}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} - 1 = 0 \quad Eq.(2)$$

Anche l'equazione 2 è non lineare e può essere risolta numericamente. Anche in questo caso, esistono due radici, corrispondenti a due diversi valori del rapporto α : per $\alpha = 1$ si ricava una soluzione banale, corrispondente all'assenza di liquefazione. Facendo riferimento all'andamento delle funzioni 1 e 2 ricavabili dalle equazioni considerate (Fig. 1a), si nota che entrambe hanno un minimo e che, se il valore di primo tentativo del rapporto α non viene opportunamente scelto, alcune metodologie di calcolo possono divergere.

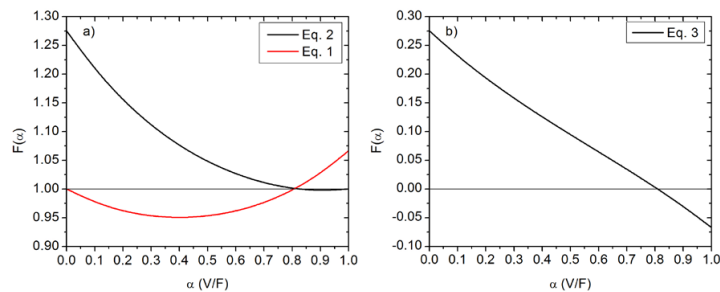


Figura 1 – andamento delle funzioni risolutive rispetto al rapporto di vaporizzazione.

Se le due equazioni vengono combinate (Eq. (3), soluzione nota come equazione di Rachford-Rice), si ottiene un'equazione molto più stabile dal punto di vista numerico, perché monotona decrescente, e con una sola radice risolvente (Fig. 1b).

$$\sum_1^{NSpecie} (y_i - x_i) = 1$$

$$\sum_1^{NSpecie} \frac{z_i (k_i - 1)}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} = 0 \quad Eq.(3)$$

Prima di procedere al calcolo, è opportuno verificare se le condizioni del flash ammettono una soluzione non banale del rapporto di vaporizzazione. Allo scopo, è sufficiente calcolare la pressione di bolla e la pressione di rugiada della corrente di alimentazione alla temperatura del flash e verificare che siano rispettivamente superiore e inferiore alla pressione della camera di flash:

$$P_{rugiada}(T_{flash}) < P_{flash} < P_{bolla}(T_{flash})$$

In caso positivo, esiste un rapporto di vaporizzazione α compreso fra 0 e 1 e quindi si avranno una corrente liquida e una vapore in uscita. Nel problema in esame, si calcola:

$$P_{BOLLA} = 140 \text{ kPa}$$

$$P_{RUGIADA} = 103 \text{ kPa}$$

Possono essere calcolate anche le temperature di bolla e di rugiada alla pressione del flash:

$$T_{BOLLA} = 72.1^\circ\text{C}$$

$$T_{RUGIADA} = 82.0^\circ\text{C}$$

Esiste pertanto una soluzione non banale. Procedendo con il calcolo del problema di flash isoterma, si ottiene la soluzione:

$$\alpha = 0.8107$$

Da cui si calcolano le composizioni delle correnti uscenti:

Specie	A _i	B _i	C _i	P _{SAT} [kPa]	K _i	y _i	x _i
Acetone	14.3145	2756.220	228.060	214.321	1.948	0.496	0.254
Acetonitrile	14.8950	3413.100	250.523	96.413	0.876	0.341	0.389
Nitrometano	14.7513	3331.700	227.600	50.402	0.458	0.163	0.357

Problema 2) Flash adiabatico

In questo caso, fissata la pressione, la temperatura della camera di flash è incognita. Rispetto al sistema impostato nel problema isoterma, è necessario aggiungere l'equazione del bilancio entalpico sfruttando il vincolo di adiabaticità della camera.

$$\dot{H}_{IN}^F(T_{IN}) - \dot{H}_{OUT}^V(T_{flash}) - \dot{H}_{OUT}^L(T_{flash}) = 0$$

Analogamente al caso analizzato in precedenza, è conveniente ridurre il problema della determinazione delle composizioni delle fasi uscenti al calcolo del rapporto di vaporizzazione α . Per garantire la stabilità della soluzione, si sceglie l'equazione risolvente di Rachford-Rice:

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

Nel problema in esame, la miscela e quella gassosa sono ideali. Le costanti di equilibrio k_i sono comunque funzioni della pressione e della temperatura del flash, incognita. Pertanto, l'equazione di equilibrio va risolta simultaneamente al bilancio entalpico, secondo un sistema di 2 equazioni in 2 incognite, T_{flash} e α . Considerando il bilancio entalpico, si può scrivere:

$$\sum_1^{NS} F \cdot z_i \cdot \dot{h}_i^F(T_{IN}) - \sum_1^{NS} V \cdot y_i \cdot \dot{h}_i^V(T_{flash}) - \sum_1^{NS} L \cdot x_i \cdot \dot{h}_i^L(T_{flash}) = 0$$

$$\sum_1^{NS} z_i \cdot \dot{h}_i^F(T_{IN}) - \sum_1^{NS} \alpha \cdot y_i \cdot \dot{h}_i^V(T_{flash}) - \sum_1^{NS} (1 - \alpha) \cdot x_i \cdot \dot{h}_i^L(T_{flash}) = 0$$

Dal calcolo della pressione di rugiada e di bolla per questa corrente si verifica che lo stato è liquido:

$$P_{bolla}(T_{feed}) = 149.13^\circ C$$

$$P_{rugiada}(T_{feed}) = 190.34^\circ C$$

Per la risoluzione, è possibile scegliere come sistema di riferimento la corrente liquida in ingresso, allo stato liquido, alla composizione assegnata, alla temperatura T_{IN} e alla pressione di ingresso P_{IN} . Risulta quindi:

$$\dot{h}_i^F(T_{IN}) = 0$$

Si possono poi calcolare le entalpie molari specifiche delle singole specie in ciascuna corrente uscente.

Per le correnti liquide, trascurando gli effetti di pressione risulta:

$$\dot{h}_i^L(T_{flash}) = \int_{T_{IN}}^{T_{FLASH}} \bar{c}_{p,i}^{Liq}(T) \cdot dT$$

Per il vapore, disponendo dei ΔH_{ev} a punto normale di ebollizione ($P=1 \text{ atm}$, $T=T_{eb}^N$), conviene procedere nel modo seguente:

$$\dot{h}_i^V(T_{flash}) = \int_{T_{IN}}^{T_{eb}^N} \bar{c}_{p,i}^{Liq}(T) \cdot dT + \Delta H_{ev}^{EV}(T_{eb}^N) + \int_{T_{eb}^N}^{T_{FLASH}} \bar{c}_{p,i}^{Vap}(T) \cdot dT$$

Considerando il calore specifico di ciascuna specie costante per entrambe le fasi, e sostituendo nell'equazione del bilancio entalpico si ottiene la seconda equazione del sistema:

$$-\sum_1^{NS} \alpha \cdot y_i \cdot (\bar{c}_{p,i}^{Liq} \cdot (T_{eb}^N - T_{IN}) + \Delta H_{ev}^{EV}(T_{eb}^N) + \bar{c}_{p,i}^{Vap} \cdot (T_{FLASH} - T_{eb}^N)) +$$

$$-\sum_1^{NS} (1 - \alpha) \cdot x_i \cdot \bar{c}_{p,i}^{Liq} \cdot (T_{FLASH} - T_{IN}) = 0$$

Per la risoluzione numerica, si procede in maniera iterativa, ad esempio risolvendo l'equazione del bilancio entalpico in funzione del rapporto α nota la temperatura del flash e successivamente risolvendo l'equazione di equilibrio nella variabile T_{flash} noto il rapporto α . Diversamente dal problema del flash isoterma, nel caso adiabatico non è possibile verificare a priori l'esistenza di una soluzione non banale del rapporto di vaporizzazione α . La condizione:

$$T_{IN} > T_{bolla}(P_{flash})$$

è infatti soltanto necessaria ma non sufficiente per l'esistenza di un rapporto di vaporizzazione diverso da 0 e da 1. Il raffreddamento della corrente entrante a T_{IN} conseguente alla laminazione isoentalpica può, da un lato, non abbassare a sufficienza la corrente entrante per portare a condensazione oppure, dall'altro, può raffreddare la corrente alimentata al di sotto della temperatura di bolla. Nel caso esaminato, si può utilizzare come valori di primo tentativo $\alpha = 0.5$ e $T_{flash} = 115^\circ C$ e si ottiene al termine delle iterazioni:

$$\alpha = 0.1679$$

$$T_{flash} = 110.366^\circ C$$

Le composizioni delle correnti uscenti sono pertanto:

	K_i	y_i	x_i	$T_{eb} [^\circ C]$	$h_i \text{ liquido [J/mol]}$	$h_i \text{ vapore [J/mol]}$
Esano	3.186	0.699	0.219	68.700	-717.091	2837.487
Ottano	0.650	0.242	0.372	125.599	-1549.036	1202.999
Decano	0.143	0.058	0.409	174.097	-2104.008	329.648