



Dipartimento di Energia

Politecnico di Milano

Via La Masa 34 - 20156 MILANO

Esercitazioni del corso "FONDAMENTI DI PROCESSI CHIMICI"

Prof. Luca Lietti

ESERCITAZIONE 9

Calcolo delle composizioni delle correnti in uscita da un flash con un componente incondensabile

Si consideri una miscela di idrogeno, n-butano, n-esano e n-eptano avente la seguente composizione:

	z_i	A_i	B_i	C_i
H_2	0.40	-	-	-
n-eptano	0.30	15.8737	2911.32	-56.51
n-esano	0.20	15.8366	2697.55	-48.78
n-butano	0.10	15.6782	2154.90	-34.42

A_i , B_i e C_i sono i coefficienti dell'equazione di Antoine per il calcolo della tensione di vapore. La miscela si trova a 10 bar. Nelle ipotesi che: la fase gas abbia comportamento di gas ideale; la fase liquida sia una miscela ideale; H_2 sia incondensabile (assente in fase liquida); si calcolino:

- la temperatura di rugiada;
- La frazione di vaporizzazione e la composizione delle fasi a seguito di un flash isobaro ($P = 10$ bar) e isoterma ($T = 350$ K)

Ricalcolare inoltre il flash considerando la solubilità di H_2 nel liquido secondo la legge di Henry. Si consideri la costante di Henry di H_2 variabile con la temperatura e con la composizione della miscela liquida, tenendo conto dei dati e delle relazioni riportate.

	$H_{H_2,i}^0(298K)$ [bar]	$\Delta H_{DES}/R$
H_2 in n-eptano	1268.8	-734.4
H_2 in n-esano	1054.7	-397.7
H_2 in n-butano	1677.2	-1418.0

Variazione della costante di Henry con la temperatura per H₂ nella specie i: H in bar, T in K

$$H_{H_2,i} = H_{H_2,i}^0(298K) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{DES}}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298}\right)\right)$$

Variazione della costante di Henry con la composizione della miscela liquida:

$$\ln(H_{H_2,mix}) = \sum_{i \neq H_2}^{NC} x_i \cdot \ln(H_{H_2,i})$$

Equazione di Antoine: P_{SAT} in mmHg, T in K

$$\ln P_{SAT} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

Risoluzione

Assenza di H₂ in fase liquida. Questo caso costituisce una buona prima approssimazione per le soluzioni di casi più articolati. È possibile verificare la presenza di una fase liquida alle condizioni di flash confrontando la temperatura di rugiada della miscela alla pressione del flash con la temperatura della camera di flash. Nell'ipotesi di gas ideale e miscele ideali l'equazione del punto di rugiada è:

$$\sum_i^{N_{specie}} \frac{P_{flash} \cdot x_i}{P_i^{sat}(T_{Rug})} = 1$$

Se il componente incondensabile è assente dalla fase liquida (x_{H2} = 0), la relazione è scritta considerando solo i composti condensabili (per i quali esiste una pressione di saturazione):

$$\sum_i^{N_{specie} \text{ Condensabili}} \frac{P_{flash} \cdot x_i}{P_i^{sat}(T_{Rug})} = 1 \rightarrow \frac{P_{flash} \cdot x_{nC4}}{P_{nC4}^{sat}(T_{Rug})} + \frac{P_{flash} \cdot x_{nC6}}{P_{nC6}^{sat}(T_{Rug})} + \frac{P_{flash} \cdot x_{nC7}}{P_{nC7}^{sat}(T_{Rug})} = 1$$

La temperatura di rugiada risulta pari a 427.98 K, superiore a quella della camera di flash. È quindi presente una fase liquida all'equilibrio con la fase gas. La fase gas è sempre presente, a causa della presenza del componente supercritico. La temperatura di bolla della miscela non può quindi essere definita. Verificata la presenza di fase liquida e vapore alle condizioni di flash, è possibile calcolare il rapporto di vaporizzazione α seguendo lo stesso procedimento mostrato per ottenere l'equazione di Rachford-Rice. Si impostano di bilanci di materia per ciascuna specie e le condizioni di equilibrio (queste ultime per i componenti condensabili):

$$z_i = \alpha \cdot y_i + (1 - \alpha) \cdot x_i \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ condensabili}$$

$$y_i = \frac{P_i^{sat}(T_{flash})}{P_{flash}} \cdot x_i = k_i(T_{flash}, P_{flash}) \cdot x_i \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ condensabili}$$

$$z_i = \alpha \cdot y_i \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ incondensabili}$$

$$x_i = 0 \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ incondensabili}$$

Da cui si ricava:

$$x_i = \frac{z_i}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ condensabili}$$

$$y_i = \frac{z_i \cdot k_i}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ condensabili}$$

$$y_i = \frac{z_i}{\alpha} \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ incondensabili}$$

$$x_i = 0 \quad i = 1 \dots N_{specie} \text{ incondensabili}$$

Combinando le relazioni stechiometriche su x_i e y_i , si ottiene:

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

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

Note temperatura e pressione della camera di flash, la sola incognita dell'Equazione (1) è il rapporto di vaporizzazione α . Nel caso dell'esercitazione, l'equazione si scrive come:

$$\frac{z_{nC4} \cdot (k_{nC4} - 1)}{\alpha \cdot (k_{nC4} - 1) + 1} + \frac{z_{nC6} \cdot (k_{nC6} - 1)}{\alpha \cdot (k_{nC6} - 1) + 1} + \frac{z_{nC6} \cdot (k_{nC6} - 1)}{\alpha \cdot (k_{nC6} - 1) + 1} + \frac{z_{H_2}}{\alpha} = 0$$

L'equazione è risolta per $\alpha = 0.4815$. Le composizioni della fase liquida e della fase gas uscenti dalla camera di flash sono:

	y_i	x_i
H₂	0.8307	0.0000
n-eptano	0.0284	0.5523
n-esano	0.0447	0.3442
n-butano	0.0962	0.1035

È interessante notare che l'equazione di Rachford-Rice in presenza di composti incondensabili si può ottenere a partire dall'equazione generale, considerando che la costante di equilibrio al trasferimento fra gas e liquido k_i dei componenti incondensabili tende a valori infiniti.

$$k_i(T_{flash}, P_{flash}) = \frac{y_i}{x_i} \rightarrow +\infty \quad \text{con } x_i \rightarrow 0 \quad (\text{incondensabili})$$

Il limite dell'equazione di Rachford-Rice diventa quindi:

$$\lim_{k_i \rightarrow +\infty} \sum_1^{N_{specie\ Incondensabili}} \frac{z_i \cdot (k_i - 1)}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} = \sum_1^{N_{specie\ Incondensabili}} \frac{z_i}{\alpha} = 0$$

Da cui si ricava si nuovo l'Equazione 1.

Presenza di H₂ in fase liquida. Nell'ipotesi di gas ideali e miscele ideali, si considera la presenza di H₂ in soluzione liquida attraverso la costante di Henry. La costante di equilibrio al trasferimento fra gas e liquido assume quindi valori finiti anche per il componente incondensabile e l'equazione di Rachford-Rice è utilizzabile nella forma generale.

$$y_i = \frac{P_i^{sat}(T_{flash})}{P_{flash}} \cdot x_i \quad i = 1 \dots N_{specie\ condensabili}$$

$$y_{H_2} = \frac{H_{H_2,mix}(T_{flash}, \bar{x})}{P_{flash}} \cdot x_{H_2}$$

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

Il coefficiente di Henry di H₂ nella miscela liquida H_{H₂mix} è definito in funzione della composizione dei componenti condensabili, secondo le regole riportate nei dati:

$$\ln(H_{H_2,mix}) = \sum_{i \neq H_2}^{NC} x_i \cdot \ln(H_{H_2,i})$$

$$H_{H_2,mix} = \exp[x_{nC4} \cdot \ln(H_{H_2,nC4}) + x_{nC6} \cdot \ln(H_{H_2,nC6}) + x_{nC7} \cdot \ln(H_{H_2,nC7})]$$

I coefficienti di Henry di H₂ nella singola specie condensata vanno aggiornati alla temperatura di flash attraverso la relazioni riportate:

$$H_{H_2,i} = H_{H_2,i}^0(298K) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{DES}}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298}\right)\right)$$

Si ottiene:

	$H_{H_2,i}^0(298\text{ K})$ [bar]	$\Delta H_{DES}/R$	$H_{H_2,i}(350\text{ K})$ [bar]
H₂ in n-eptano	1268.8	-734.4	879.79
H₂ in n-esano	1054.7	-397.7	865.00
H₂ in n-butano	1677.2	-1418.0	827.10

Per ricondurre l'equazione di Rachford-Rice a una sola incognita, il grado di vaporizzazione α , è necessario esprimere le frazioni molari dei componenti condensabili liquidi in funzione della composizione z di alimentazione e della grado di vaporizzazione α stesso.

$$x_i = \frac{z_i}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} \quad i = 1 \dots N_{\text{specie condensabili}}$$

$$H_{H_2, \text{mix}} = \exp \left[\frac{z_{nC4}}{\alpha \cdot (k_{nC4} - 1) + 1} \cdot \ln(H_{H_2, nC4}) + \frac{z_{nC6}}{\alpha \cdot (k_{nC6} - 1) + 1} \cdot \ln(H_{H_2, nC6}) + \frac{z_{nC7}}{\alpha \cdot (k_{nC7} - 1) + 1} \cdot \ln(H_{H_2, nC7}) \right]$$

Sostituendo, si ottiene l'equazione risolutiva nella sola incognita α :

$$\sum_1^{N_{\text{Specie Condensabili}}} \frac{z_i \cdot (k_i - 1)}{\alpha \cdot (k_i - 1) + 1} + \frac{z_{H_2} \cdot (k_{H_2} - 1)}{\alpha \cdot (k_{H_2} - 1) + 1} = 0 \quad \text{Eq.(2)}$$

La soluzione dell'equazione si ottiene per $\alpha = 0.4745$. Si nota che la soluzione ottenuta nel caso di assenza di H_2 in fase liquida costituisce un buon primo tentativo per la soluzione del caso attuale. Le composizioni della fase liquida e della fase gas uscenti dalla camera di flash sono:

	x_i	y_i
H₂	0.0103	0.8316
n-eptano	0.5456	0.0280
n-esano	0.3407	0.0442
n-butano	0.1035	0.0962