

FONDAMENTI DELL' INGEGNERIA DI PROCESSO

INTRODUZIONE

Lo scopo dell'ingegneria di processo è quello di avere la qualità massima con il minimo dispendio in termini energetici

MATERIE PRIME

- Carbone e petrolio riguardano la **carbochimica** (o **petrochimica**), sempre più in disuso a causa delle risorse scarse e l'impatto ambientale
- Materiale organico o **biomassa**; a differenza del petrolio ha un tempo di rigenerazione circa pari a quello di consumo e i suoi rifiuti (Biomassa di scarto) sono riutilizzabili

TIPI DI PRODOTTI

- I cosiddetti **BULK chemicals** sono sostanze presenti sul mercato in grandi quantità (sia organici che inorganici) e si dividono in **BULK DI BASE** (Alla base del processo) e **INTERMEDI** (ad esempio nel processo dei fertilizzanti si produce, in uno stadio intermedio, NH_3)

BULK DI BASE → INTERMEDI → PRODOTTO FINALE

- I prodotti finiti, definiti da una formula ben precisa (molecole farmaceutiche, pesticidi) e le miscele di altri prodotti (vernici, coloranti,...) sono detti **Fine and specialty chemicals**. Sono prodotti in volumi minori rispetto ai bulk chemicals (minori di 1 tonnellata all'anno)
 - Composizione specifica
 - Funzione specifica
- Materiali polimerici o **polymers**.
- I **Consumer chemicals** sono quelli venduti direttamente al consumatore (detersivi, saponi,...) e sono anche questi mix di altri prodotti; tuttavia rispetto agli specialty hanno tempi di consumo inferiori e confezioni di piccole dimensioni

DIAGRAMMI

PROCESSO

Una qualsiasi operazione che attraverso trasformazioni chimico-fisiche è finalizzato a un obiettivo ben preciso. Ogni singola trasformazione è detta **operazione unitaria**, le cui interconnessioni o **process stream** sono costituiti da organi di conduzione (tubature).

La progettazione parte dalla scelta delle materie prime e gli strumenti operativi.

DIAGRAMMI DI FLUSSO (Process Flow Diagram)

I diagrammi di flusso sono il modo più rapido ed efficiente per comunicare informazioni di un processo.

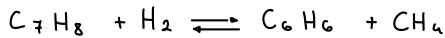
Block Flow Diagram (BFD)

Diagramma più semplice in termini di stesura di un processo; si concentra su una specifica area / sezione dell'impianto o del processo.

CONVENZIONI:

- Operazioni ed equipaggiamenti sono blocchi rettangolari
- Il flusso va da sinistra a destra e si rappresenta con frecce
- I gas/vapori vanno in alto e i liquidi/solidi in basso
- Prevedono semplici indicazioni di bilancio di materia.

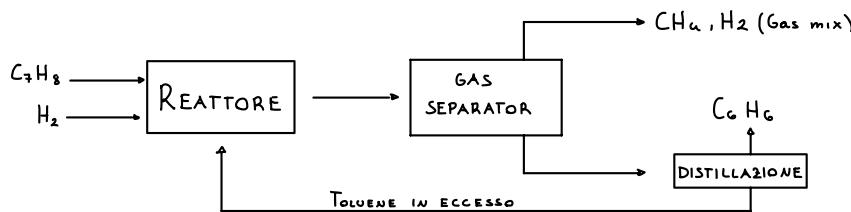
Ad esempio consideriamo il processo di produzione di Benzene a partire da:



A fine processo nel reattore avremo:

- **Prodotto di interesse** (ossia il benzene)
- **Reagenti non consumati** (vanno reimmessi nel reattore)
- **Sottoprodotto** (ossia il metano)

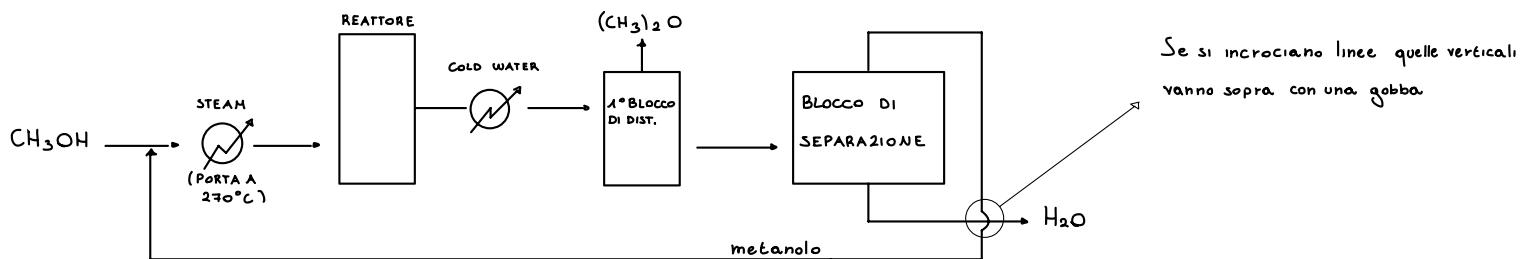
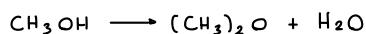
Occorre che lo separi la miscela (distillazione) e ricicli i reagenti non trasformati.



I BFD vengono usati per descrivere processi più complessi attraverso i **Block Flow Plant Diagram (BFPD)** dove ciascun blocco contiene un altro diagramma a blocchi, ossia si rappresenta il flusso generale attraverso l'intero impianto.

ESEMPIO: Conversione di Metanolo fresco in Dimetiletere, con conversione all' 80%.

L'eppiente da reattore è raffreddato prima di essere immesso in 2 colonne di distillazione (la prima separa la DME e la seconda l'H₂O). L'acqua è inviata in un impianto di ritrattamento (non fa parte del processo).



Il DME si chiama **Prodotto di testa** (esce per primo) e il H₂O è il **Prodotto di coda**.

La materia inserita all'inizio è detta **fresca (Fresh Feed)** e deve essere sempre disponibile per essere immessa (in caso di produzione discontinua di lotti) o rifornita continuamente (in produzione continua).

PROCESS FLOW DIAGRAM

Sono i diagrammi più utilizzati in termini di visualizzazione complessiva del processo, in quanto forniscono le informazioni essenziali per comprendere il funzionamento e la schematizzazione dell'impianto.

CONTENUTO INFORMATIVO

Non tutte le PFD hanno una nomenclatura universale in quanto andrebbero a perdere la riservatezza del processo, ma contengono in generale le stesse informazioni:

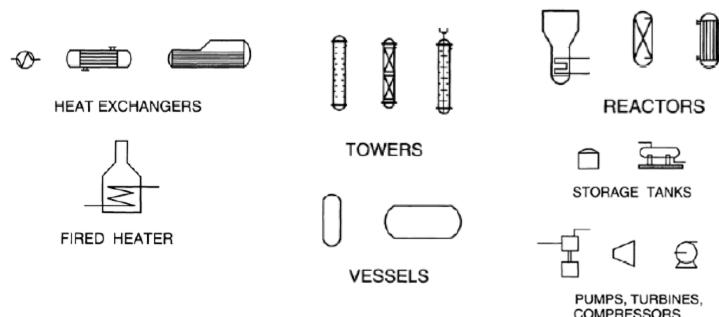
- Tutte le apparecchiature più importanti vengono mostrate insieme con un codice identificativo e una breve descrizione
- Le correnti di processo vengono mostrate ed identificate con un numero; ciascuna corrente riporta le condizioni di processo e la composizione, che vengono riportate direttamente sul PFD, o in una tabella riassuntiva allegata chiamata Flow summary table o STREAM TABLE.
- Vengono riportate le utility delle apparecchiature, ossia i mezzi ausiliari come fluidi di riscaldamento (vapori) o raffreddamento (non entrano in contatto con le reazioni), gas inertii, energia elettrica,...
- Sono indicati i Loop di controllo principali

In genere le informazioni riportate da un PFD sono raggruppate in tre macrocategorie: Topologia del processo, informazioni sulle correnti, apparecchiature dell'impianto.

TOPOLOGIA DEL PROCESSO

Indica a posizione e l'interazione tra le apparecchiature (equipment) e le correnti (streams); le apparecchiature sono identificate tramite icone pubblicate periodicamente dall'**ASME** (American Society of Mechanical Engineers) e sono indicate tramite convenzioni:

- Formato generale: **XX-YZZ A/B**
- XX** sono le lettere di identificazione per la classificazione delle apparecchiature
 - C – Compressor, turbine
 - E – Heat Exchanger
 - H – Fired Heater
 - P – Pump
 - R – Reactor
 - T – Tower
 - TK – Storage Tank
 - V – Vessel
- Y** individua l'area dell'impianto dove viene posizionata l'apparecchiatura
- ZZ** indica il numero sequenziale dell'apparecchiatura specifica
- A/B** indica apparecchiature in parallelo o di back-up



La pompa del Toluene P-101 A/B:

- P = Pompa
- 101 = indica che è posizionata nell'area 1 dell'impianto
- 101 = indica che è la numero 01 dell'area 1 (tra le pompe)
- A/B = indica che sono installate due pompe (P-101 A, P-101 B), la seconda è di **back up**, ossia subentra in caso la pompa A si rompe o deve essere manutenuta.
- Toluene Feed Pump = nome colloquiale

CORRENTI DI PROCESSO

Ogni corrente è indicata con un numero sul PFD secondo le seguenti convenzioni. Generalmente è affiancata una tabella di corrente (**STREAM TABLE**, a dx) che contiene una serie di informazioni sulle correnti:

- Ogni corrente di processo è identificata da un numero contenuto in un rombo a cavallo della stessa. La direzione della corrente è definita da una o più frecce.
- Le utility possono essere: elettricità, aria compressa, acqua di raffreddamento, acqua refrigerata, vapore, condensato, gas inertii, fogna chimica, trattamento acque e torce. Si adotta la seguente simbologia:
 - lps low pressure steam 3-5 barg (sat)
 - mps medium pressure steam 10-15 barg (sat)
 - hps high pressure steam 40-50 barg (sat)
 - htm heat transfer medium (organic): to 400°C
 - cw cooling water: from cooling tower 30°C returned at less than 45°C
 - wr river water: from river 25°C returned at less than 35°C
 - rw refrigerated water: in at 5°C returned at less than 15°C
 - rb refrigerated brine: in at -45°C returned at less than 0°C
 - cs chemical waste water with high COD
 - ss sanitary waste water with high BOD
 - el electric energy (specify 220, 380, 440, 660V service)
 - ng natural gas
 - fg fuel gas
 - fo fuel oil
 - fw fire water

INFORMAZIONI ESSENZIALI	OPTIONALI
• Numero di corrente	• Portata volumetrica
• Temperatura (°C)	• Densità, viscosità,...
• Pressione (bar)	• Dati termodinamici (ΔH , C_v , C_p)
• Portata massica	• Nome corrente
• Frazione di vapore	
• Portata molare	
• Portata individuale di componente	
• Composizione	

STREAM TABLE

Name	101	102	104	106	107	109	112	113	114A	115A
Temperature (°C)	25	25	168	222.9	69.78	160.2	25	25	25	25
Pressure [kPa]	100	100	19850	19840	100	100	100	100	101	101
Molar Flow [kmol/h]	27.54	10	380	380	78.15	39.75	9.586	30.16	27.25	2.914
Mass Flow [kg/h]	882.4	8854	20710	20711	11038	9807	857.7	8950	7597	1352
Liquid Volume Flow [m³/h]	1.108	9.666	24.56	24.56	12.41	10.86	0.686	10.17	8.670	1.506
Mole fractions										
Triolien	0	1	0.026	0.002	0.010	0.020	8	0.027	0	0.951
Methanol	1	0	0.973	0.901	0.520	0.056	0.043	0.06	0.066	0
M-Oleate	0	0	0	0.072	0.352	0.692	0	0.912	0.933	0.048
Glycerol	0	0	0	0.024	0.117	0.230	0.956	0	0	0

▼ E' possibile riportare nel PFD informazioni esplicate relative a una corrente tramite dei FLAG, ossia delle etichette attaccate tramite un richiamo e caselle di testo:



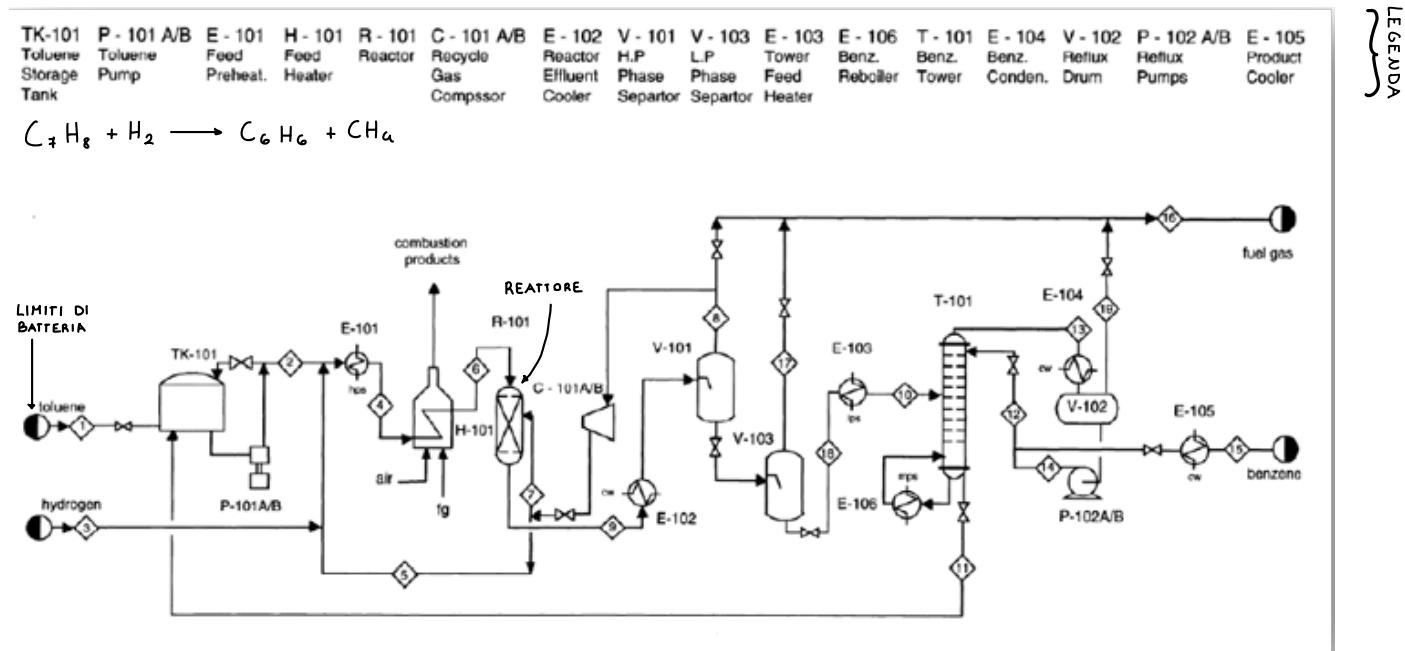
INFORMAZIONI SULLE APPARECCHIATURE

Si usano specifiche tabelle che riguardano le singole apparecchiature con le loro specifiche tecniche in modo che siano identificabili, Inoltre danno una stima sul costo di tali apparecchiature

Equipment type	Description of the equipment
Towers	Size (height and diameter), Pressure, Temperature, Number and type of trays, Height and type of packing, Materials of construction
Heat Exchangers	Type: gas-gas, gas-liquid, liquid-liquid, Condenser, Vaporizer Process: Duty, Area, Temperature and Pressure for both streams Number of shell and tube passes Materials of construction: shell and tubes
Tanks, Vessels	Height, Diameter, Orientation, Pressure, Temperature, Materials of construction
Pumps	Flow, Discharge, Pressure, Temperature, ΔP , Driver type, Shaft power, Materials of construction
Compressors	Actual inlet flow rate, Pressure, Temperature, Driver type, Shaft power, Materials of construction
Heaters (fired)	Type, Tube pressure, Tube temperature, Duty, Fuel, Materials of construction
Others	Provide critical information

Heat Exchangers	E-101	E-102	E-103	E-104	E-105	E-106
Type	FL.H.	FL.H.	MDP	FL.H.	MDP	FL.H.
Area (m²)	36	763	11	35	12	80
Duty (MJ/h)	15,190	46,660	1055	8335	1085	9045
Shell						
Temp. (°C)	225	654	160	112	112	185
Pres. (bar)	26	24	6	3	3	11
Phase	Vap.	Par. Cond.	Cond.	Cond.	Cond.	Cond.
MOC	316SS	316SS	CS	CS	CS	CS
Tube						
Temp. (°C)	258	40	90	40	40	147
Pres. (bar)	42	3	3	3	3	3
Phase	Cond.	1	1	1	1	Vap.
MOC	316SS	316SS	CS	CS	CS	CS
Vessels/Tower/Reactors	V-101	V-102	V-103	V-104	T-101	R-101
Temperature (°C)	55	38	38	112	147	660
Pressure (bar)	2.0	24	3.0	2.5	3.0	25
Orientation	Horizontal	Vertical	Vertical	Horizontal	Vertical	Vertical
MOC	CS	CS	CS	CS	CS	316SS
Size						
Height/Length (m)	5.9	3.5	3.5	3.9	29	14.2
Diameter (m)	1.9	1.1	1.1	1.3	1.5	2.3
Internals	s.p.	s.p.	s.p.	42 sieve trays	Catalyst packed bed-10m	

PRODUZIONE DI BENZENE TRAMITE IDRODEALCHILAZIONE DEL TOLUENE (HDA PROCESS)



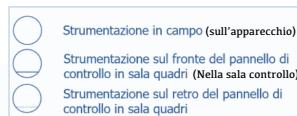
PIPING AND INSTRUMENTATION DIAGRAM (P&ID)

Chiamato anche Mechanical Flow Diagram, contiene le informazioni necessarie per iniziare a pianificare la costruzione dell'impianto ed è il diagramma consegnato agli operatori.

DATI RIPORTATI

- Strumentazioni di controllo del processo, ossia di misura e di intervento in caso le variabili superassero i valori tollerati; gli elementi di controllo e di intervento sono le valvole (vengono rappresentate tutte nel P&ID)
- Apparecchiature meccaniche, con relativa identificazione
- Tubazioni (piping), con dimensioni e identificazione
- Interconnessioni tra apparecchiature
- Siti di drenaggio e campionamento

STRUMENTAZIONE E CONVENZIONE

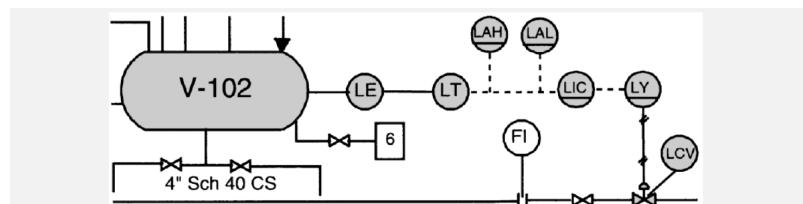


Significato delle lettere identificative **XYY**

Prima lettera: X	Seconda e terza lettera Y
A Analysis	A Alarm
B Burner flame	B
C Conductivity	C Control
D Density or specific gravity	D Element
E Voltage	E
F Flowrate	F
H Hand (manually initiated)	H High
I Current	I Indicate
J Power	J
K Time or time schedule	K Control station
L Level	L Light or low
M Moisture or humidity	M Middle or intermediate
O	O Orifice

Loop DI CONTROLLO

Gli strumenti di misurazione e di regolazione formano una catena, ossia un loop di controllo, che generalmente rispetta la seguente struttura (esempio del loop per un serbatoio)



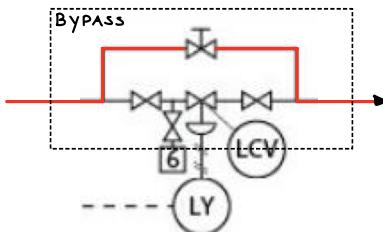
Struttura del loop di controllo di livello per il serbatoio V-102

- **LE** sensore di livello posizionato sul serbatoio **V-102**
- **LT** trasmettitore di livello posizionato sul serbatoio **V-102**
- Invio del segnale tramite segnale elettrico - - - - alla sala quadri
- **LIC** indicatore e controllore di livello in sala quadri
- Invio di un segnale elettrico - - - - allo strumento **LY**
- **LY** strumento in grado di calcolare l'esatta apertura della valvola
- Invio di un segnale pneumatico (linea continua) alla valvola di controllo **LCV**
- **LAH** allarme di livello troppo alto in sala quadri (pannello frontale)
- **LAL** allarme di livello troppo basso in sala quadri (pannello frontale)

SISTEMA DI BYPASS

Talvolta occorre sostituire le valvole di un sistema di controllo, ma ciò deve avvenire senza interruzione del processo.

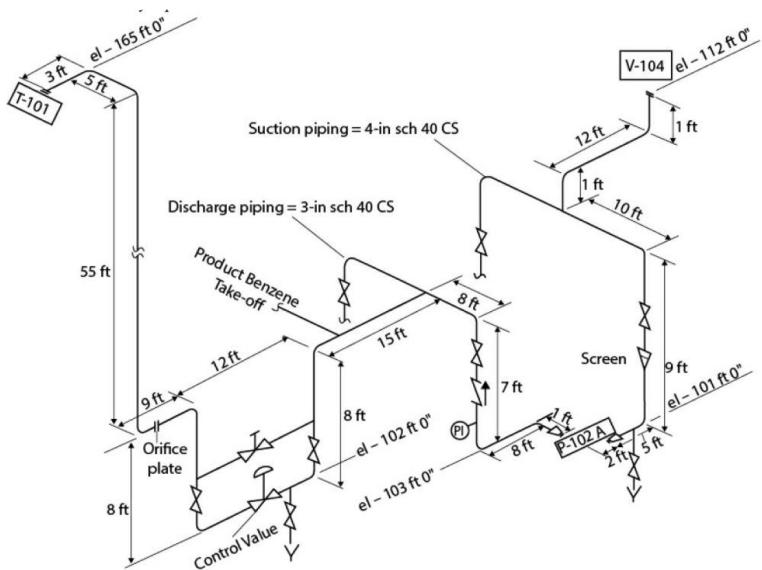
Si usano perciò linee che permettono al flusso di proseguire il suo corso mentre le valvole vengono sostituite.



RAPPRESENTAZIONE 3D DI UN PROCESSO

I diagrammi 2D chiaramente possono fornire informazioni limitate sulla disposizione spaziale delle apparecchiature e del piping, per cui si usano diagrammi come piante e modelli 3D sviluppati da software in grado anche di simulare il processo nelle fasi di avviamento, manutenzione ed emergenza **ITS** (Immersive Training Simulator), a scopo formativo per i nuovi operatori (**OTS** - Operating Training Simulator), o per simulare perturbazioni del sistema.

NOTA: La disposizione spaziale deve essere funzionale anche per la manutenzione e accessibile facilmente dagli operatori.



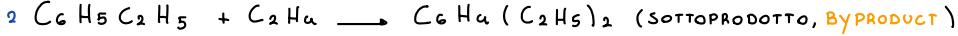
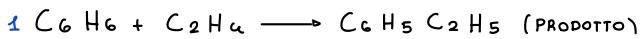
▼ I simulatori permettono di vedere cosa accade all'interno delle apparecchiature in funzione (come nelle fornaci di combustione)

MODELLO DI PROCESSO: Trasportare in formato digitale con leggi matematiche

INTERFACCIA: Posta in genere in sala controllo, mostra in tempo reale il funzionamento delle singole apparecchiature.

ESEMPIO: PRODUZIONE DELL'ETHYLBENZENE

REAZIONI:



il sottoprodotto tuttavia puo' reagire con benzene per dare il prodotto:



DESCRIZIONE:

A refinery cut of benzene is mixed with the recycled benzene and sent to a fired heater (H-301) to bring it to reaction temperature (approximately 400°C). The preheated benzene is mixed with feed ethylene just prior to entering the first stage of a reactor system consisting of three adiabatic packed-bed reactors (R-301 to R-303), with interstage feed addition and cooling. Reaction occurs in the gas phase and is exothermic. The hot, partially converted reactor effluent leaves the first packed bed, is mixed with more feed ethylene, and is fed to E-301, where the stream is cooled to 380°C prior to passing to the second reactor (R-302), where further reaction takes place. High-pressure steam is produced in E-301, and this steam is subsequently used in the styrene unit. The effluent stream from R-302 is similarly mixed with feed ethylene and is cooled in E-302 (with generation of high-pressure steam) prior to entering the third and final packed-bed reactor, R-303.

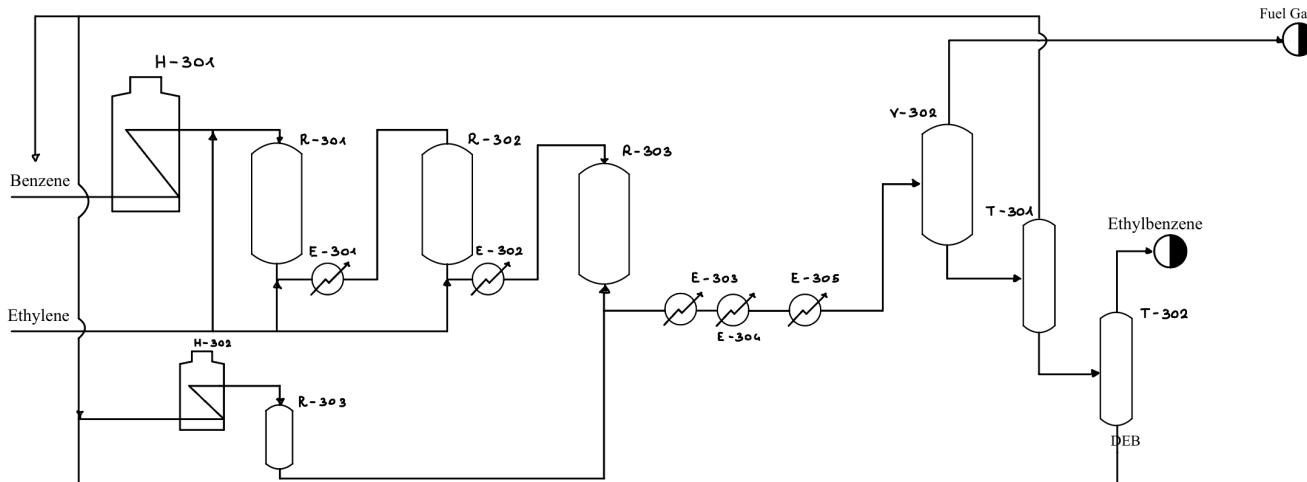
The effluent stream leaving the reactor contains products, byproducts, unreacted benzene, and small amounts of unreacted ethylene and other noncondensable gases. The reactor effluent is cooled in two waste-heat boilers (E-303 and E-304), in which high-pressure and low-pressure steam, respectively, is generated. This steam is also consumed in the styrene unit. The two-phase mixture leaving E-304 is sent to a trim cooler (305), where the stream is cooled to 80°C, and then to a twophase separator (V-302), where the light gases are separated and, because of the high ethylene conversion, are sent overhead as fuel gas.

The condensed liquid is then sent to the benzene tower, T-301, where the unreacted benzene is separated as the overhead product and returned to the front end of the process. The bottoms product from the first column is sent to T-302, where product EB (at 99.8 mol% and containing less than 2 ppm diethylbenzene [DEB]) is taken as the top product and is sent directly to the styrene unit.

The bottoms product from T-302 contains all the DEB and trace amounts of higher ethylbenzenes.

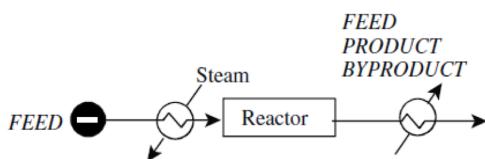
This stream is mixed with recycle benzene and passes through the fired heater (H-302) prior to being sent to a fourth packed-bed reactor (R-304), in which the excess benzene is reacted with the DEB to produce EB and unreacted benzene. The effluent from this reactor is mixed with the liquid stream entering the waste-heat boiler (E-303).

DIAGRAMMA (BFD)

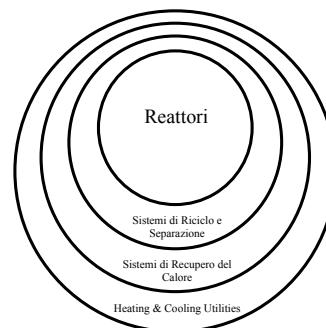


GERARCHIA DI PROCESSO

In quello che chiamiamo **sviluppo di processo** è fondamentale assegnare una priorità nelle scelte che riguardano l'impianto. Prendiamo l'esempio di un **sistema reattivo** (reazioni in serie o parallelo che coinvolgono i feed materials); lo schema a cipolla rappresenta bene la gerarchia proposta da Smith:



(a) A reactor transforms **FEED** into **PRODUCT** and **BYPRODUCT**.



GERARCHIA DI PROCESSO DOUGLAS

Secondo Douglas i parametri da valutare per la progettazione del processo seguono un ordine ben preciso, che si articola in:

BATCH / CONTINUOUS PROCESS

Un processo **BATCH** è un processo in cui una quantità finita (**Lotto**) di prodotto è realizzata durante un periodo di tempo limitato (dalle poche ore ai giorni).

Il feed è caricato nel reattore (**vessel**) all'inizio del processo per poi essere rimosso a reazione completata, nella fase di reazione nessuna massa entra/esce dal sistema.

In un processo batch le variabili variano col tempo, per cui si svolge in uno **STATO TRANSITORIO** (non stazionario).

Questa tipologia è in genere usata nella produzione di fine chemicals o comunque per prodotti limitati nel consumo (produzione inferiore alle 500 ton/anno). Altre caratteristiche includono:

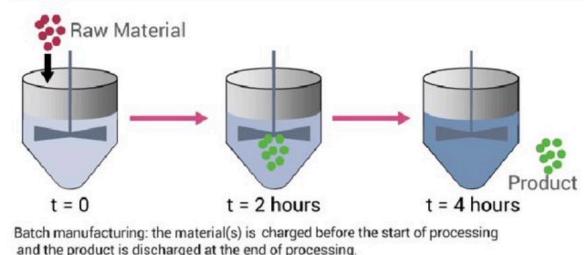
- Flessibile nel tasso di produzione (basta cambiare il n° di lotti all'anno) e nelle modifiche da apportare al prodotto
- Permettono un facile riconoscimento del prodotto con il n° di lotto
- Richiedono un minore investimento nelle dimensioni dell'impianto e dei feed

I processi **CONTINUI** sono quelli in cui si ha un'alimentazione continua delle apparecchiature e dei flussi di materia. Avvengono allo **STATO STAZIONARIO** (STEADY-STATE), in quanto le variabili di ciascuna unità rimangono costanti nel tempo (garantito dai sistemi di controllo).

Chiaramente i processi continui passano attraverso stati transitori durante l'avviamento o **start-up**, la manutenzione, lo spegnimento (**shut-down**) e qualsiasi perturbazione.

Le quantità di prodotti dei processi continui sono molto maggiori rispetto ai batch (superano 5000 ton/anno) per cui sono ideali nella produzione di bulk.

Batch



Batch manufacturing: the material(s) is charged before the start of processing and the product is discharged at the end of processing.

Altre caratteristiche dei processi continui includono

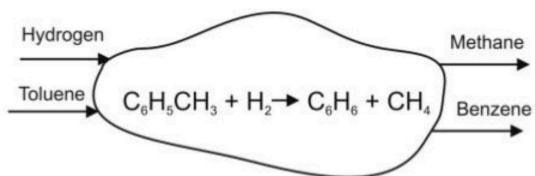
- Apparecchiature più specializzate
- Più efficienti all'aumentare della portata

Esistono una serie di processi non identificabili né in uno che nell'altro, ossia i **SEMICONTINUOUS** processi che includono più di uno start-up / shut down.

STRUTTURA DI INPUT / OUTPUT

E' fondamentale in ogni processo che sia chiaro quali sono le materie di ingresso e soprattutto le finalità, ossia il prodotto. Per rappresentare ciò si usano i **CONCEPT DIAGRAM**, che danno una visione immediata degli input / output.

Ad esempio il concept diagram per la Idrodealchilazione del Toluene è il seguente:



• INPUT → Feed streams

• OUTPUT → Prodotti, sottoprodoti o scarti

Si valuta non solo le reazioni desiderate, ma anche quelle indesiderate con un'analisi di profitto.

STRUTTURA DI RICICLO (Gerarchia Douglas)

Il riciclo nasce dal fatto che nei sistemi reali la conversione non è mai 100%, ma si hanno reagenti non consumati e sottoprodoti.

Ci sono due parametri fondamentali per valutare le dimensioni del loop di riciclo.

1. CONVERSIONE PER PASSAGGIO (o resa del reattore)

$$\text{SINGLE STEP YIELD} = \frac{\text{Reagente che ha reagito}}{\text{Reagente alimentato al reattore}}$$

💡 L'alimentazione al reattore non è solo quella fresca, ma anche dal riciclo

2. RESA DI PROCESSO (o RESA GLOBALE)

$$\text{PROCESS YIELD} = \frac{\text{Prodotto desiderato}}{\text{Reagente alimentato al processo}} \cdot \text{Fattore Stechiometrico}$$

💡 Il reagente alimentato è il fresh feed che immetto nel processo

GESTIONE DELLE CORRENTI DI RICICLO

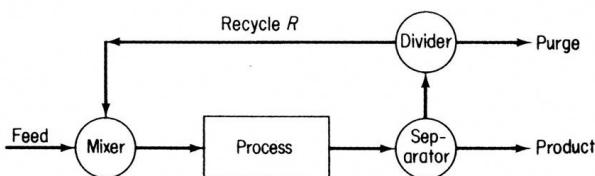
Nei sistemi reattivi, come visto in passato, in uscita dal reattore si possono ottenere sottoprodoti indesiderati, che potrebbero entrare nel flusso di processo. Ne consegue che se non si dispone di un giusto trattamento dei sottoprodoti, questi andrebbero a immettersi nel generatore tramite le correnti di riciclo e generare un accumulo (altera lo stato stazionario).

I sistemi per ovviare a questo problema sono due:

- Implementare dei **separatori** all'uscita del reattore, tuttavia bisogna considerare che il sottoprodotto rimane in circolo e potrebbe rappresentare un costo mantenere nel processo
- Programmare delle **correnti di spurgo**, che vanno a eliminare il sottoprodotto. I rischi sono di avere costi eccessivi per lo smaltimento o perdite di feed nello spurgo.

GESTIONE DELLE IMPUREZZE NEL FRESH FEED

Andrebbe separata prima di essere immessa nel sistema, in caso contrario l'inerte va gestito esattamente come un sottoprodotto in modo da evitare un eventuale accumulo (separatori, spurgo, ...)



💡 Se in sistemi non reattivi non sono citate impurezze allora non è necessario lo spurgo

Figure 12.11 A process with a recycle stream with purge.

BILANCI DI MATERIA

Alla base dei bilanci di materia c'è il PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELLA MASSA, ossia:

$$\text{Total Mass of Input} = \text{Total Mass of Output}$$

Il design di un processo non può essere ultimato finché le equazioni di bilancio non sono soddisfatte.

Il bilancio di massa si articola in:

1. Disegno del LABEL, ossia l'etichetta del PFD
2. Per un processo a più unità, identificare i sottosistemi per cui scrivere i bilanci
3. Analizzare i GRADI DI LIBERTÀ del sistema
4. Scegliere un SISTEMA DI CALCOLO conveniente
5. Scrivere le equazioni del sistema da risolvere
6. Svolgere i calcoli

LABELLING DI UN FLOWCHART

Serve per organizzare le informazioni necessarie per determinare una variabile di nostro interesse ai fini del bilancio. Il diagramma di flusso perciò deve passare dal LABELLING, ossia associare a ciascun passaggio / unità un'etichetta che registra le variabili nate e non. Una corretta etichettatura presuppone una base per lo studio dei gradi di libertà.

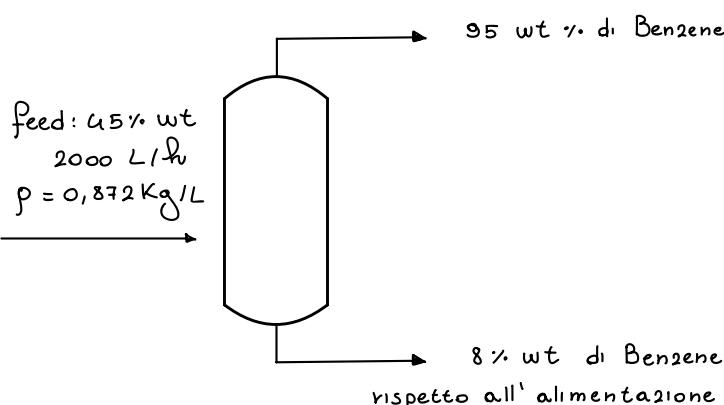
Prendiamo l'esempio di una colonna di distillazione che lavora in continuo allo stato stazionario.

Nella colonna si insevisce una miscela Benzene - Toluene al 45 wt% di B. Il prodotto di testa contiene 95 vol% di B, quello di coda contiene l' 8% del benzene alimentato dalla colonna.

La portata di alimentazione è 2000 L/h e la densità della miscela $\rho = 0,872 \text{ Kg/L}$.

Per prima cosa schematizziamo la colonna con le informazioni così come fornite, si dividono in variabili di processo e:

RELAZIONI DI VINCOLO: Relazioni tra variabili di processo, tradotte in equazioni.



Ad esempio la relazione del prodotto di coda va a stabilire che per il funzionamento della colonna ci richiesto che il prodotto di coda abbia al max l' 8% di Benzene rispetto all'alimentazione.

COME COSTRUIRE IL LABELING DI UN' UNITÀ

1. Stabilire se il sistema è reattivo (ossia avvengono reazioni chimiche) o no. Nel secondo caso convengono le masse / volumi nel primo si richiedono le mol.

2. Scegliere le unità di misura, che devono essere quanto più uniformi in tutto il processo. In genere se si ha a che fare con gas, è sempre preferibile la massa al volume. Si sceglie ad esempio Kg/h e wt \% .

3. Scrivere le variabili che caratterizzano ciascuna entrata / uscita. Per una corrente, al minimo, si usano portata e composizione. Le variabili sconosciute le scrivo con lettere (in genere si mette un punto sopra le portate).

4. Scrivere il vincolo come equazione tra variabili

$$1) m_{B_3} \times_{B_3} = 0,08 \cdot (0,45 m_1)$$

2) $m_{B_3} = 0,08 (0,45 m_1) \rightarrow$ ciò evidenzia che l'etichetta ② sia più conveniente

5. Calcolare le variabili:

$$1. m_1 = 2000 \text{ L/h} \cdot 0,872 \text{ Kg/L} = 1744 \text{ Kg/h}$$

$$2. \text{ P.M. (B)} = 78,11 \text{ g/mol}$$

$$\text{P.M. (T)} = 92,13 \text{ g/mol}$$

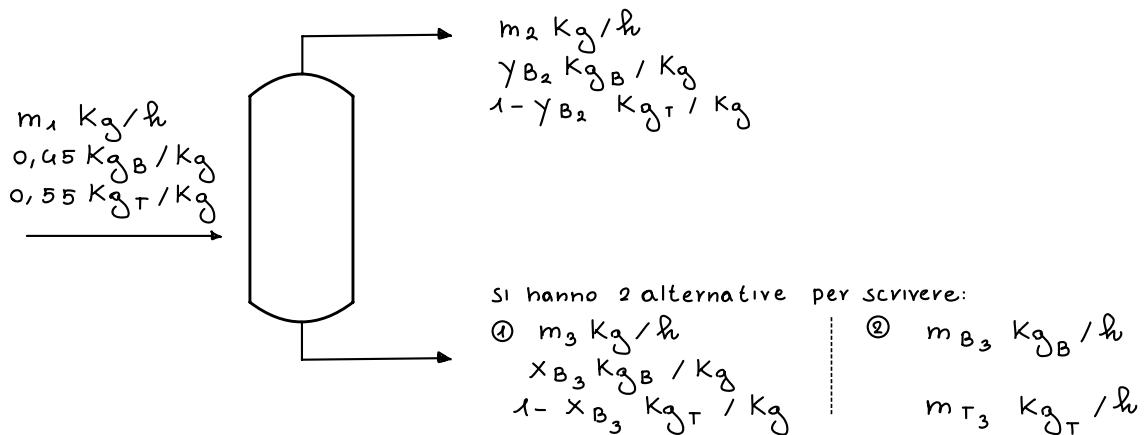
▼ % volume = % molare ▽

$$Y_{B_2} = \frac{0,95 \cdot 78,11}{0,95 \cdot 78,11 + 0,05 \cdot 92,13} = 0,942$$

$$Y_{T_2} = 1 - 0,942 = 0,058$$

$$3. m_{B_3} = 0,08 (0,45 \cdot m_1)$$

m_{T_3} = non ho sufficienti informazioni



ESEMPIO DI LABELLING DI UN FLOWCHART: PRODUZIONE DI PP DA DEIDROGENAZIONE DI PROPANO

The catalytic dehydrogenation of propane is carried out in a continuous packed bed reactor. One thousand kilograms per hour of propane is preheated to a temperature of 670 °C before it passes into the reactor. The reactor effluent gas, which includes propane, propylene, methane, and hydrogen, is cooled from 800°C to 110 °C and fed to an absorption tower, where the propane and propylene are dissolved in oil.

The oil then goes to a stripping tower in which it is heated, releasing the dissolved gases, these gases are sent to a distillation column in which the propane and propylene are separated.

The propane stream is recycled back to join the feed to the reactor preheater. The top product stream from the distillation column contains 98 wt% propylene, and the recycle stream is 97 wt% propane.

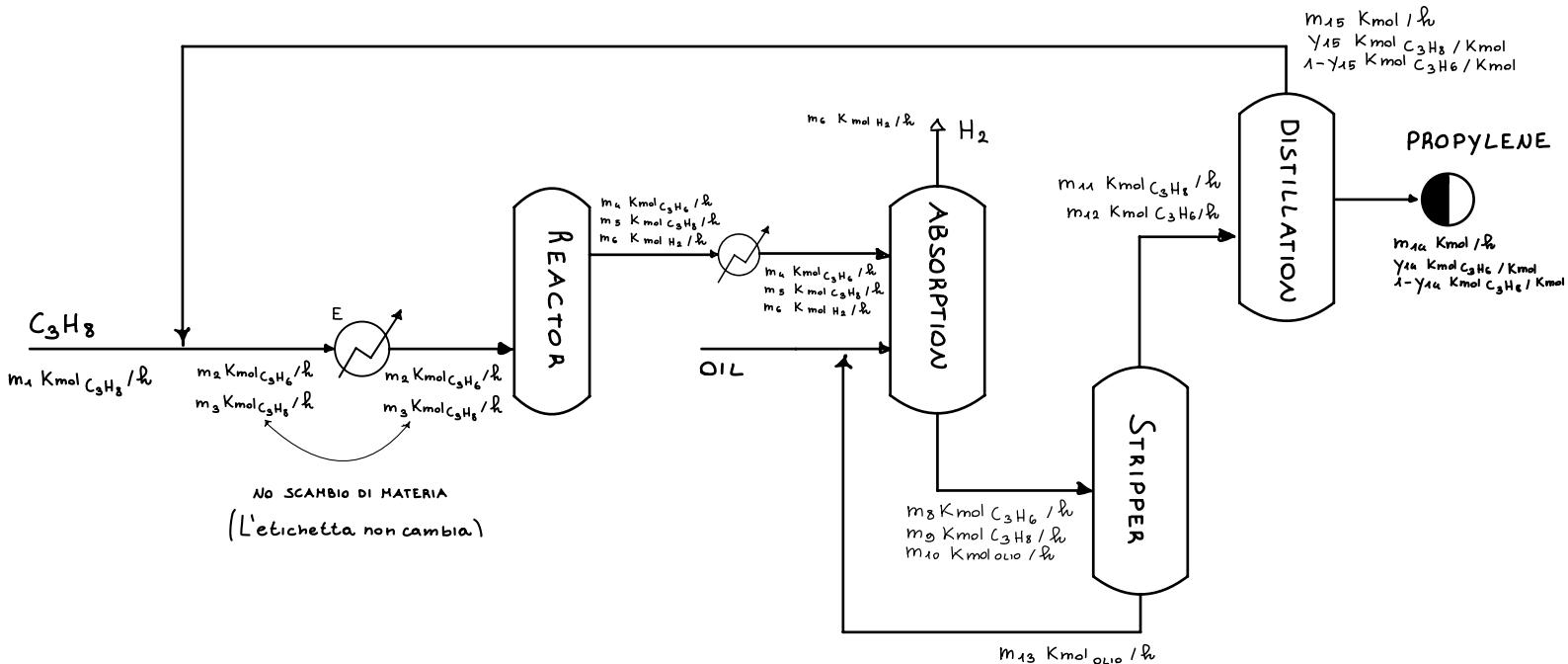
The stripped oil is recycled to the absorption tower.

STRIPPAGGIO: Rilascio dei composti precedentemente assorbiti (inverso dell'assorbimento)

REAZIONE:

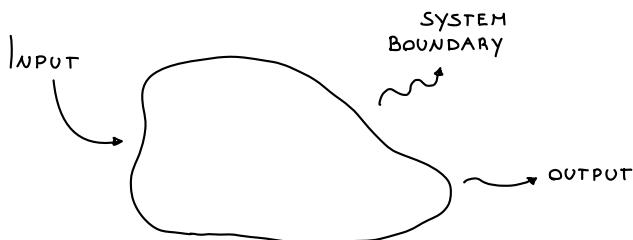


▼ Meglio usare le mol perche' e' un sistema reattivo, quindi servono i rapporti molari ($1000 \text{ Kg/h} \rightarrow m_1 \text{ Kmol/h}$)



BILANCI DI MATERIA

Una prima schematizzazione per avere chiaro il sistema da bilanciare è la seguente:



La più generica equazione di bilancio è la seguente:

$$\text{INPUT} + \text{GENERAZIONE} - \text{CONSUMO} = \text{OUTPUT} + \text{ACCUMULO}$$

Nei sistemi allo stazionario l' **accumulo** è nullo, mentre in sistemi non reattivi la **generazione** e il **consumo** sono zero. Si ottiene così una semplice equazione di bilancio:

$$\text{INPUT} = \text{OUTPUT} \quad (\text{stazionari non reattivi})$$

⚠ In uno stazionario non reattivo il n° di equazioni da scrivere è uguale al n° dei componenti del sistema.

ESEMPIO: Consideriamo una miscela con portata 1000 mol/h e composizione 20 mol% di propano (C_3), 20% isopentano ($i-C_5$), 30% isobutano ($i-C_4$), 30% n-pentano ($n-C_5$). La miscela viene alimentata a una colonna di distillazione; in uscita si ha:

1. OVERHEAD:

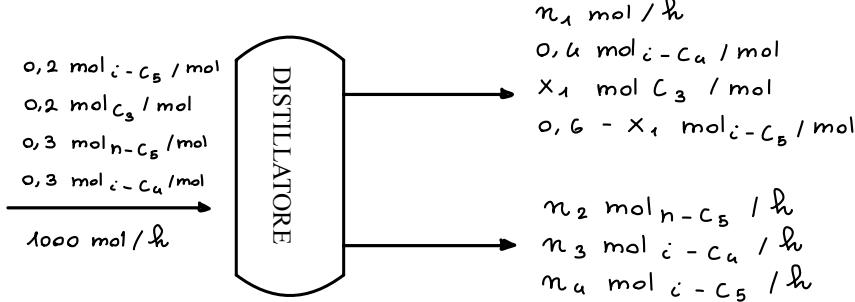
- Tutto il propano alimentato
- 80% dell' isopentano alimentato (vincolo)
- 40% mol di isobutano

2. CODA:

- Tutto il n-pentano alimentato

Fare il labelling della colonna usando i bilanci di massa. Scegliamo di operare con le mol;

⚠ Le portate in mol si indicano con m



Osservando il labelling osserviamo che le incognite sono 5.
Dai bilanci di massa (stazionario non reattivo) possiamo ricavare 4 equazioni, ossia il n° di componenti, la 5^a equazione l'aggiunge il vincolo per cui abbiamo un sistema con unica soluzione (5x5)

$$\left\{ \begin{array}{l} n - C_5 : 1000 \cdot 0,3 = n_2 \\ C_3 : 1000 \cdot 0,2 = n_1 \cdot x_1 \\ i - C_6 : 1000 \cdot 0,3 = 0,4 \cdot n_1 + n_3 \\ i - C_5 : 1000 \cdot 0,2 = n_1 (0,6 - x_1) + m_1 \\ 0,8 \cdot 1000 \cdot 0,2 = n_1 (0,6 - x_1) \end{array} \right.] \text{ Vincolo}$$

Bilancio
di materia

Risolvendo il sistema si ottengono le variabili per completare l'etichettatura.

TRACING CHEMICALS

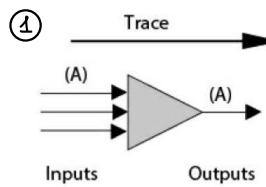
In un sistema industriale è importante tenere traccia di tutti i componenti chimici (reagenti, prodotti, inertii, ...) che entrano, escono o vengono consumati nel processo. I chemicals che reagiscono attivamente sono detti **primary chemicals** (primari), quelli che invece non reagiscono sono detti **ausiliari**. Le correnti che i primari seguono nel tragitto dai reattori ai confini del processo sono dette **primary flow paths**.

COME IDENTIFICARE LE PRIMARY FLOW PATHS

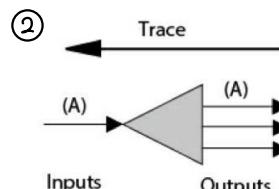
Innanzitutto è fondamentale identificare i primary chemicals, poi si ripercorre partendo dai prodotti o dai reagenti le correnti che portano al reattore / i .

Seguono alcune regole per identificare le correnti primarie: (NON VALIDE PER REATTORI)

1. Se un componente A entra in un'operazione unitaria non reattiva come input, allora dovrà apparire anche tra gli output. Si distinguono due casi a seconda delle uscite/entrate.



If component (A) is in an input stream, it will also be in the output stream.



If component (A) is in an output stream, it will also be in the input stream.

2. Sistemi come colonne di distillazione o altre unità solitamente in gruppi o blocchi è conveniente considerarli come unici blocchi.

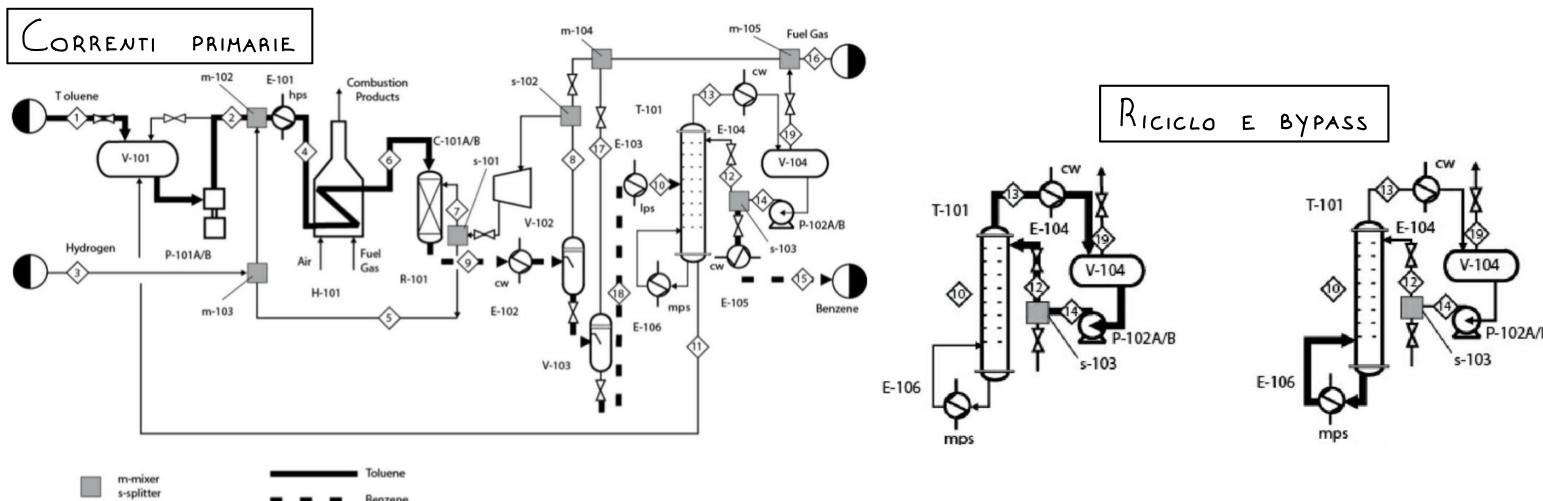
CORRENTI DI RICICLO E BYPASS

Per identificarle bisogna guardare se nel PFD sono presenti **Flow loops** (ossia correnti in loop), che ne indicano la presenza.

1. Se il Flow loop forma un ciclo completo fino al punto di partenza allora è **RECYCLE**.
2. Se non completa il ciclo allora è un **BYPASS**

⚠ Riciclo e Bypass non fanno parte delle correnti primarie

ESEMPIO: Identificare le correnti primarie in un PFD; prendiamo l'ormai noto processo HDA del Toluene a Benzene. Le correnti primarie sono indicate nel PFD.



BASIS OF CALCULATION (BASI DI CALCOLO)

Supponiamo di voler fare una miscela C_2H_6 e Air in modo che abbia il 20% di O_2 ; abbiamo 4 incognite e 3 bilanci. Tuttavia noto che il sistema non ha alcuna grandezza estensiva, ma solo intensive. Posso perciò assegnare una **BASE DI CALCOLO**, ossia una variabile fittizia per togliere un'incognita: $M_1 = 100 \text{ mol/l}$. Adesso ho un sistema con soluzione.

SCALING UP / DOWN (DIMENSIONAMENTO)

Aumentare (up) o abbassare (down) la base di calcolo in modo da ridimensionare le variabili estensive nella scala di interesse in base al **valore target**.

$n_1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 / \text{h}$		$n_3 \text{ mol / h}$
$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$		$\xrightarrow{0,2 \text{ mol O}_2 / \text{mol}}$
$n_2 \text{ mol / h}$		$X_3 \text{ mol C}_2\text{H}_6 / \text{mol}$
$0,21 \text{ mol O}_2 / \text{mol}$		$0,8 - X_3 \text{ mol N}_2 / \text{mol}$
$0,79 \text{ mol N}_2 / \text{mol}$		

⚠ Chiaramente le basi di calcolo sono funzionali se non si hanno grandezze estensive

$$\left\{ \begin{array}{l} C_2 H_6 : 100 = m_3 \cdot x_3 \\ O_2 : 0,21 \cdot n_2 = 0,2 \cdot n_3 \\ N_2 : 0,79 \cdot n_2 = (0,8 - x_3) n_3 \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}m_2 &= 2000 \text{ mol/h} \\m_3 &= 2100 \text{ mol/h} \\x_3 &= 0,0476\end{aligned}$$

Supponiamo di voler fare uno scale up a 1000 mol/h di ingresso. Calcolo il **FATTORE DI SCALA**, ossia il rapporto tra il valore target e quello della base di calcolo.

$$\text{FATTORE DI SCALE} = \frac{1000}{10} = 10$$

$$n_2 = 20000 \text{ mol/l} \\ n_3 = 21000 \text{ mol/l} \\ x_3 = 0.0476 \longrightarrow \text{e' intensiva quindi non cambia}$$

ANALISI DEI GRADI DI LIBERTÀ (STATO STAZIONARIO NON REATTIVO)

Per attuare l'analisi dei gradi di libertà è necessario disporre di un diagramma etichettato, di cui si andranno a contare le variabili incognite e le equazioni indipendenti che le mettono in relazione, per poi sottrarle. A tal proposito si possono presentare tre casi:

1. Se il numero di equazioni e di variabili si equivalgono, allora è possibile risolvere il sistema $\rightarrow n_{dof} = 0$
2. Se il numero di incognite è maggiore delle equazioni disponibili significa che occorre un numero di informazioni aggiuntive pari al valore della sottrazione per poter risolvere il problema; in caso ciò non fosse possibile il sistema avrebbe infinite soluzioni. (**underspecified problem**) $\rightarrow n_{dof} > 0$ (**INDETERMINATO**)
3. Se il numero di equazioni supera quello delle incognite allora il **problema è overspecified**, ossia le informazioni fornite sono inutili ai fini della risoluzione del problema. In questo caso conviene non svolgere il sistema prima di aver equilibrato il numero di equazioni e incognite. $\rightarrow n_{dof} < 0$ (**SOVRASPECIFICATO**)

N° DEGREES OF FREEDOM

$$n_{dof} = n_{\text{equazioni}} - n_{\text{incognite}}$$



Equazioni derivano da:

- BILANCI (Materia, energia)
- VINCOLI DI SPECIFICA
- VINCOLI TERMODINAMICI

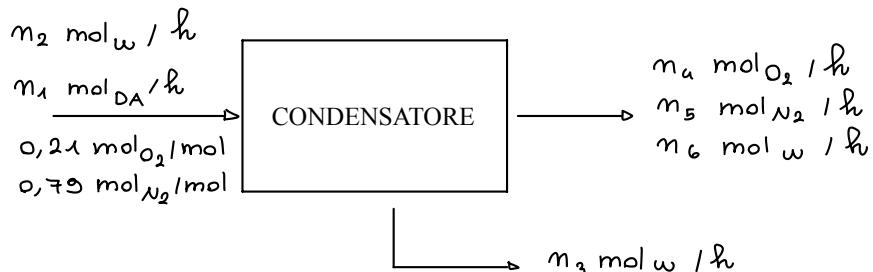
ESEMPIO: ARIA UMIDA IN CONDENSATORE

Si vuole calcolare la portata e la composizione dell'aria in uscita considerando che il bottom flow è composto dal 95% dell'acqua alimentata e ha una portata di 225 L/h

1. LABELLING

DA = Dry Air (composizione nota)

w = Acqua



2. DOF ANALISI

VINCOLI

$$n^{\circ} \text{DOF} = 6 - 3 - 1 - 1 = 1$$

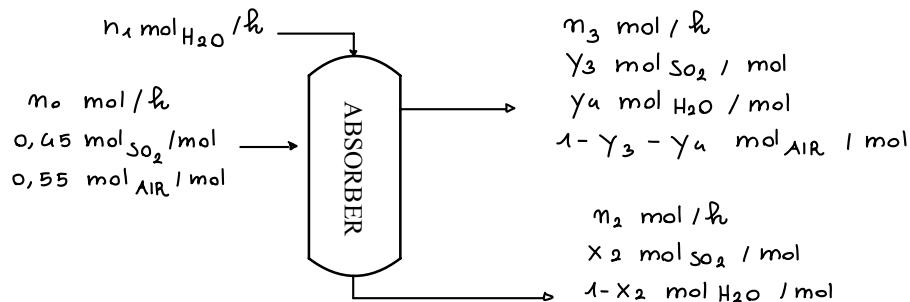
$n^{\circ} \text{DOF} > 0$ il sistema è indeterminato (non posso nemmeno usare una base di calcolo poiché già fornita dal problema)

⚠ Per esercizio supponi che l'entrata abbia il 10% di acqua

ESEMPIO: SCRUBBING IN COLONNA DI ABSORBIMENTO

Consideriamo il lavaggio di una miscela AIR-SO₂ con 45% mol di SO₂ tramite acqua. La colonna opera a 30°C e 1 atm (equilibrio liquido-vapore); la corrente liquida in uscita contiene 2g di SO₂ per 100g di H₂O. Considerare la tabella fornita, da cui si ricavano le pressioni parziali:

1. LABELLING



2. ANALISI DOF

$$n^{\circ} \text{dof} = 7 - 3 - \underbrace{1}_{\text{VINCOLO OPERATIVO}} - \underbrace{2}_{\text{VINCOLO TERMODIN.}} - \underbrace{1}_{\text{BASE CALCOLO}} = 0 \rightarrow \text{SISTEMA DETERMINATO}$$

Il vincolo T.D. è rappresentato dalle eq. di Raoult per l'equilibrio L-v che si instaura nella colonna, le pressioni parziali sono già fornite dalla tabella

$$30^\circ \text{ e } 2g \text{ per } 100g \text{ di } H_2O \longrightarrow \tilde{P}_{SO_2} = 31,6 \text{ mm Hg} ; \tilde{P}_{H_2O} = 176 \text{ mm Hg}$$

3. SISTEMA DI CALCOLO

$$m_0 = 100 \text{ mol / h (BASE)} \quad M.M. SO_2 = 64 \text{ g/mol}$$

$$SO_2 : 100 \cdot 0,45 = m_3 \cdot y_3 + m_2 \cdot x_2$$

$$H_2O : m_1 = m_3 \cdot y_A + m_2 \cdot (1 - x_2)$$

$$AIR : 0,55 \cdot 100 = m_3 \cdot (1 - y_3 - y_A)$$

$$x_2 = \frac{2/64}{100/18 + 2/64} = 5,63 \cdot 10^{-3}$$

$$P_{SO_2} \cdot y_3 = 176 \text{ mm Hg} = P_{SO_2}^{SAT} \cdot x_2$$

$$P_{H_2O} \cdot y_A = 31,6 \text{ mm Hg} = P_{H_2O}^{SAT} \cdot (1 - x_2)$$

Ho un sistema 6x6 determinato da cui ricavo le grandezze di interesse.

ESEMPIO: ESTRAZIONE CON SOLVENTE DI ACETONE TRAMITE MIBK

Una miscela al 50.0 wt% di acetone e 50.0 wt% di acqua deve essere separata in due correnti, una ricca di acetone e l'altra di acqua. Il processo di separazione consiste nell'estrazione dell'acetone dall'acqua in un solvente organico, il metil-isobutil-chetone (MIBK), che dissolve bene l'acetone ma è immiscibile nell'acqua.

La miscela di acetone (soluto) e acqua (diluente) entra in contatto con il MIBK (solvente) in un mixer che consente una buona interfaccia tra le due fasi liquide. In questo step, una parte dell'acetone presente inizialmente nel feed si trasferisce dalla fase acquosa alla fase organica (MIBK). La fase ricca di diluente (in questo caso acqua) è detta "**raffinato**", mentre la fase ricca di solvente (MIBK) è detta "**estratto**". La combinazione mixer-settler è il primo stage del processo di separazione; in particolare il settler va a separare le fasi per decantazione.

Il raffinato passa successivamente a un secondo stadio di estrazione dove entra in contatto con un'altra alimentazione di MIBK, che porta ad un ulteriore quantità di estratto, separato in un settler, il cui il raffinato è di scarto. Le correnti che trasportano gli estratti dei due stage vengono combinate in un mixing point e alimentate ad una colonna di distillazione.

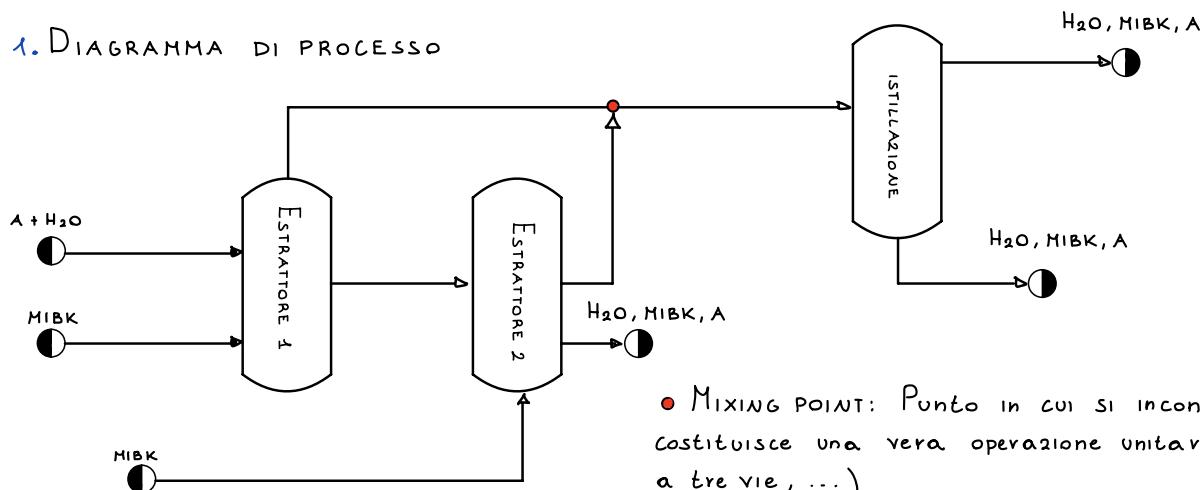
Il prodotto di testa sarà concentrato di acetone e rappresenta il prodotto principale, mentre prodotto di coda, ricco di MIBK, verrà trattato in un sistema di riciclo (per ora frega cazo).

Le variabili vengono riportate in un quadro di controllo che segna i seguenti valori:

Per una portata di 100 Kg/h di miscela al primo stadio, 100 Kg/h di MIBK sono alimentati al primo mixer e 75 Kg/h al secondo. L'estratto del 1° stage contiene 27 wt% di acetone, mentre il raffinato del 2° stage ha una portata di 43 Kg/h e una composizione 5,3 wt% A, 1,6 wt% MIBK.

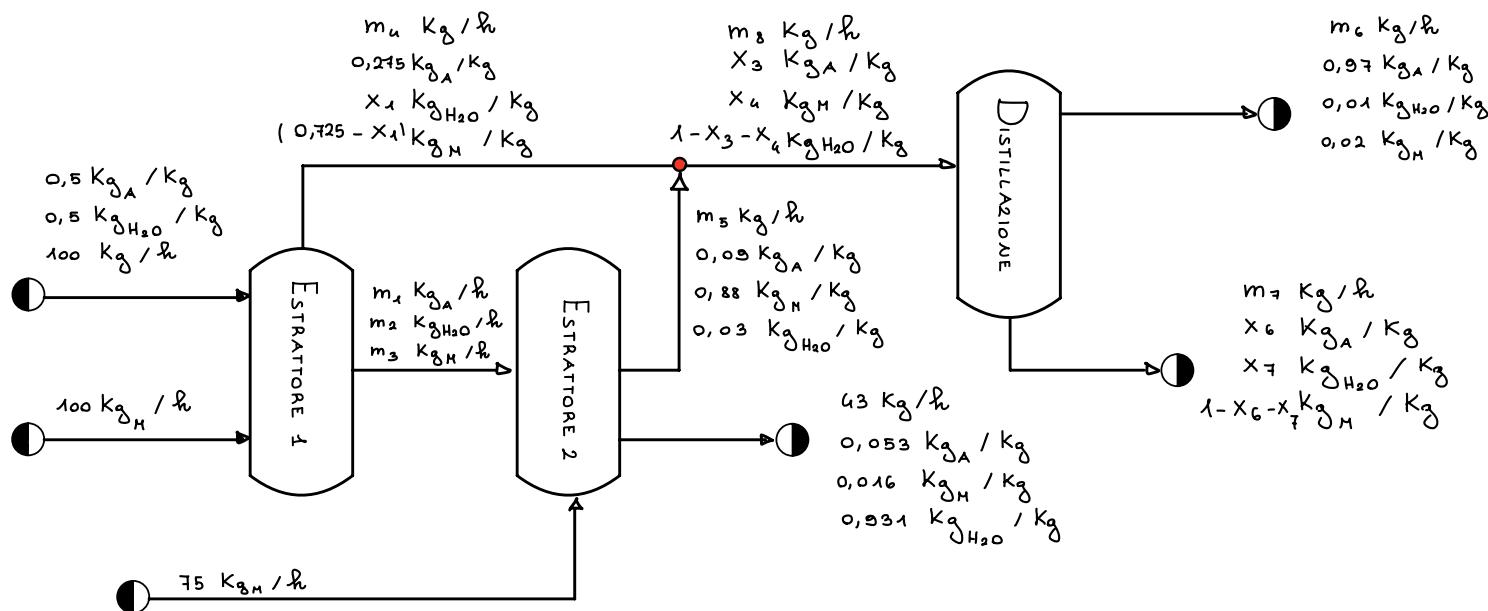
L'estratto del 2° ST contiene 9 wt% A, 88 wt% MIBK, 3% H₂O. Il prodotto di testa contiene 2% MIBK, 1 wt% H₂O e 97 wt% A.

1. DIAGRAMMA DI PROCESSO



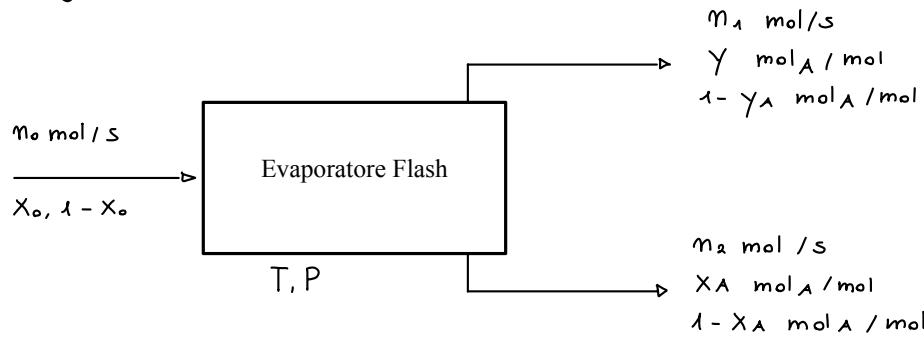
● **MIXING POINT:** Punto in cui si incontrano più correnti, costituisce una vera operazione unitaria (vessel, valvola a tre vie, ...)

2. ETICHETTATURA



VINCOLI TERMODINAMICI

Prendiamo ad esempio un evaporatore flash che separa una corrente L-V all'equilibrio e osserviamo quanti gradi di libertà ha il sistema.



Si instaura un equilibrio tra le correnti del componente A in fase vapore e in fase liquido. Questo equilibrio costituisce un vincolo termodinamico che va a fornire una relazione aggiuntiva ai bilanci di materia, ossia l'**equazione di Raoult** (in due componenti).

Un altro sistema in cui si ha un vincolo di equilibrio è una miscela liquido - liquido all'equilibrio. Si usa la **legge di Henry**, in cui l'unica variabile di cui tener conto è la temperatura.

In un solido - liquido ad esempio in una separazione tramite cristallizzazione, regolata dal principio del **limite di solubilità**.

$$Y_A P = X_A P_A^\circ(T)$$

Osserviamo quanti gradi di libertà ha il sistema: (\triangleright Anche T, P sono incognite poiché si tiene conto della relazione di equilibrio)

$$N_{DOF}^{\circ} = \boxed{8} - \boxed{2} - \boxed{2} = 4 \rightarrow \text{Devo assegnare 4 variabili}$$

COME SCEGLIERE IL SET DI VARIABILI

Prendiamo qualche esempio di set di variabili e vediamo se e perché sono corrette:

1. $\{m_0, m_1, m_2, Y_A\}$ non è congruente perché non sono arbitrari ma vincolati dal bilancio $m_0 = m_1 + m_2$.

2. $\{Y_A, X_A, T, P\}$ non è congruente poiché non si può assegnare 4 variabili intensive.

La varianza per Gibbs è $V = 2 - 2 + 2 = 2 \rightarrow$ Al massimo posso assegnare 2 variabili intensive che RIGUARDANO L'EQUILIBRIO!

3. $\{m_0, X_0, T, P\}$, posso assegnare X_0 perché non riguarda l'equilibrio ma l'entrata, quindi va bene, siamo nel caso di **RISOLUZIONE DIRETTA** (Risolvo il sistema di equazioni)

$$\begin{cases} m_0 X_0 = m_1 Y_A + m_2 X_A \\ m_0 (1 - X_0) = m_1 (1 - Y_A) + m_2 (1 - X_A) \\ Y_A P = X_A P_A^\circ(T) \\ (1 - Y_A) P = (1 - X_A) P_B^\circ(T) \end{cases}$$

Essendo note T, P posso ricavare Y_A, X_A dalle ultime due equazioni ed m_1, m_2 dalle prime in sequenza.

Q. $\{m_1, y_A, m_2, x_A\}$, non conosco P_A° e P_B° a priori quindi devo usare una **RISOLUZIONE ITERATIVA**, ossia assumo una certa T fittizia, risolvo le equazioni ricavando P e uno delle variabili già note (ad esempio y_A) per confrontarlo e valutare se la differenza tra y_A (assegnato) e y_A (calcolato) è sufficientemente piccola. In caso contrario scelgo un'altra T e itero il procedimento.

$$m_0 = m_1 + m_2$$

$$m_0 x_0 = m_1 y_A + m_2 x_A$$

$$m_0 (1 - x_0) = m_1 (1 - y_A) + m_2 (1 - x_A)$$

$$y_A P = x_A P_A^\circ(T)$$

$$(1 - y_A) P = (1 - x_A) P_B^\circ(T)$$

BILANCIO DI SISTEMI POLYUNIT

Calcolare le composizioni di coda della colonna II, il feed è:

30 Kg/h

50 wt % BENZENE (B)

30 wt % TOLUENE (T)

20 wt % XILENE (X)

COLONNA I: 52 % B del feed è nel overhead $\rightarrow m_1 = 0,52 \cdot 30$

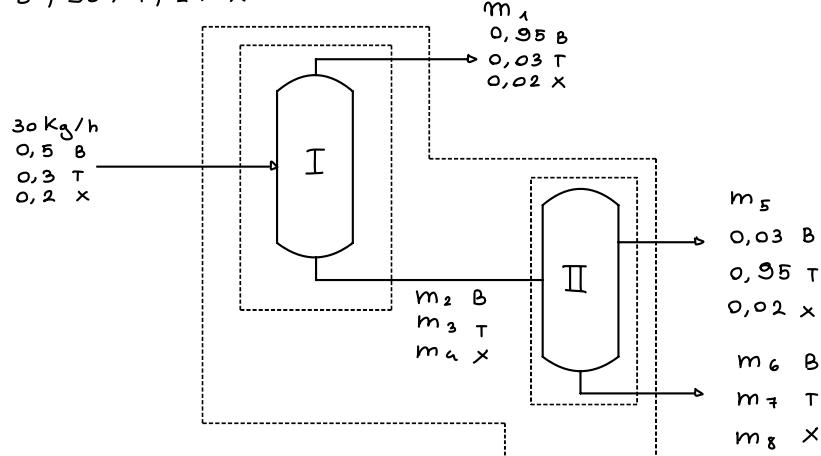
1. OVERHEAD

95 % B, 3 % T, 2 % X

COLONNA II: 75 % of B alimentato alla prima colonna e nel prodotto di testa $\rightarrow m_2 \cdot 0,75 = m_5 \cdot 0,03$

1. OVERHEAD

3 % B, 95 % T, 2 % X



1. Definire il sistema su cui fare i calcoli, qua si hanno tre sistemi (I, II, I + II). Ogni sistema comprende le correnti che interseca.

Nel sistema II e I+II hanno $m^{\text{dog}} > 0$ e quindi non ha senso fare i calcoli li. Nel sistema I si ha $m^{\text{dog}} = 4 - 3 - 1 = 0$ quindi bisogna prima svolgere i calcoli sulla colonna I

$$B: 30 \cdot 0,5 = m_1 \cdot 0,95 + m_2$$

$$T: 30 \cdot 0,3 = m_1 \cdot 0,03 + m_3$$

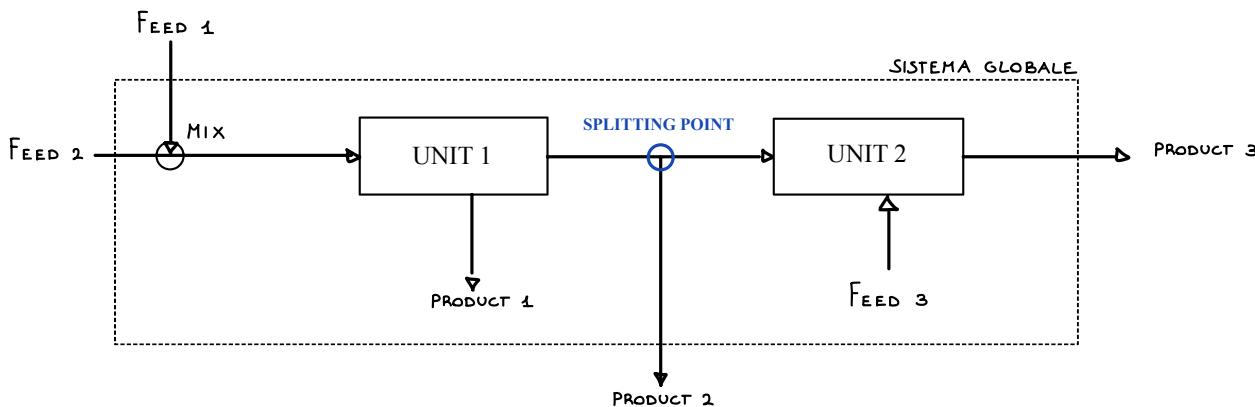
$$X: 30 \cdot 0,2 = m_1 \cdot 0,02 + m_4$$

$$m_1 = 0,52 \cdot 30$$

Ora che ho risolto, ricalcolo i m^{dog} in II e I+II, noto che m^{dog} nella colonna II è nullo, calcoliamo le composizioni richieste.

ANALISI DI MULTIPOLI UNIT - NON REACTIVE (PROCESSI NON REATTIVI)

Vogliamo capire se un sistema è determinato attraverso l'analisi dei gradi di libertà, ad esempio:



SPLITTING POINT (SP): Costituisce un'unita' in cui una corrente viene divisa in due o più correnti con variabili identiche (composizione, T, P,...) ma portata diversa.

• Nel metodo delle Tie Streams contano come una corrente sola poiché non sono indipendenti.

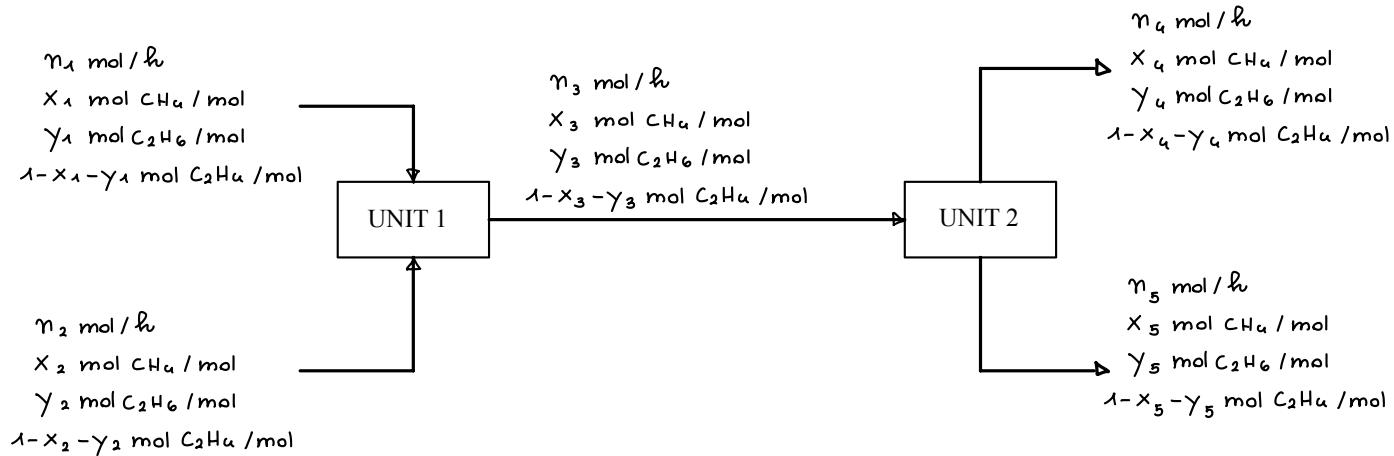
METODO DELLE TIE STREAMS

Si utilizza per calcolare il n° gradi di libertà in un sistema non reattivo multi-poly unit e la formula è:

$$n^{\circ}_{DOF} = n^{\circ}_{LOCALI} - n^{\circ}_{TIE STREAMS} - n^{\circ}_{VINCOLI}$$

- n°_{LOCALI} : Numero di gradi di libertà delle singole unità sommati tra loro
- n°_{TIE} : Variabili incognite delle correnti che interconnettono le singole unità.
- $n^{\circ}_{VINCOLI}$: Vincoli non ancora considerati, ossia quelli che non riguardano le singole unità.

ESEMPIO (Analisi d.o.f. sistema multipoly unit)



Si hanno 2 unità, quindi si procede con l'analisi dei DOF.

$$n^{\circ}_{DOF} = n^{\circ}_{LOCALI} - n^{\circ}_{TIE} - n^{\circ}_{VINCOLI}$$

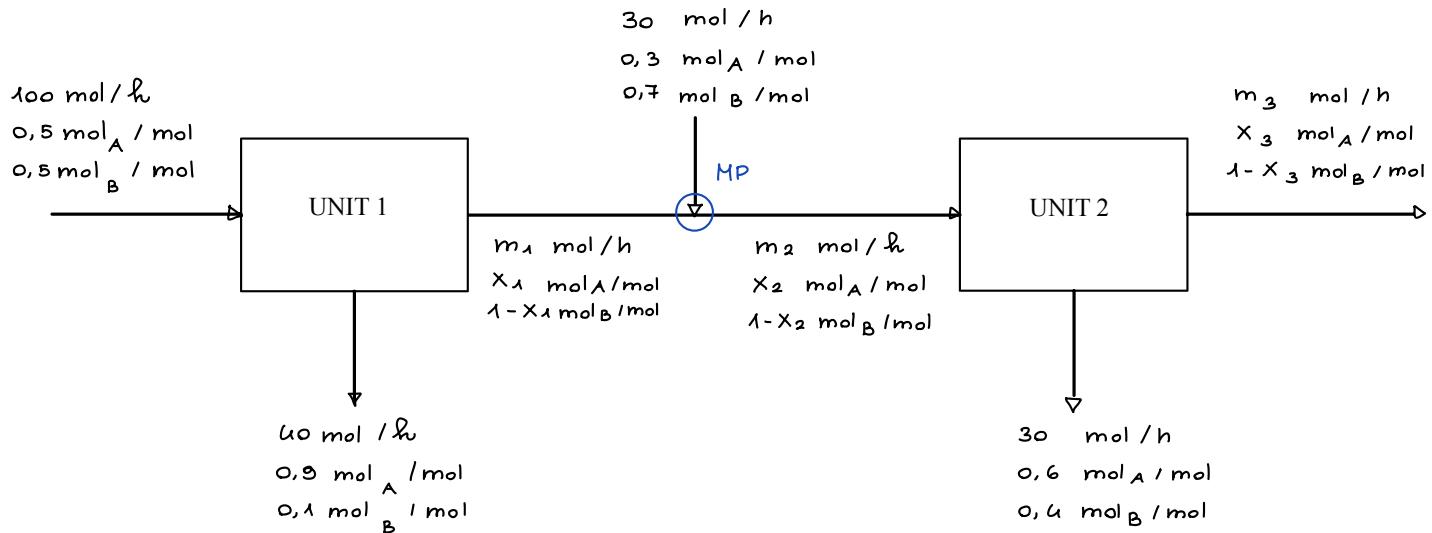
$$n^{\circ}_{DOF} \text{ di un'UNITÀ} = 6 \longrightarrow n^{\circ}_{LOCALI} = 6 \cdot 2 = 12$$

$$n^{\circ}_{TIE} = 3$$

$$n^{\circ}_{VINCOLI} = 0$$

$$n^{\circ}_{DOF} = 12 - 3 = 9 \text{ (quindi dovrà assegnare 9 variabili)}$$

Esercizio: Valutare se il sistema e' unicamente determinato



$$m^{\circ}_{\text{UNITA'} 1} = 2 - 2 = 0$$

$$m^{\circ}_{\text{MIX}} = 4 - 2 = 2$$

$$m^{\circ}_{\text{UNITA'} 2} = 4 - 2 = 2$$

$$m^{\circ}_{\text{DOF}} = m^{\circ}_{\text{Loc}} - m^{\circ}_{\text{TIE}} - m^{\circ}_{\text{VIN}} = 4 - 4 - 0 = 0 \quad (\text{il sistema e' unicamente determinato}) \quad \checkmark$$

Parto dal sistema con $m^{\circ}_{\text{DOF}} = 0$, ossia dall' unità 1 (notare che anche il sistema globale ha $m^{\circ} = 0$, quindi potrei partire anche da quello).

Da qui e' possibile proseguire e determinare le variabili richieste.

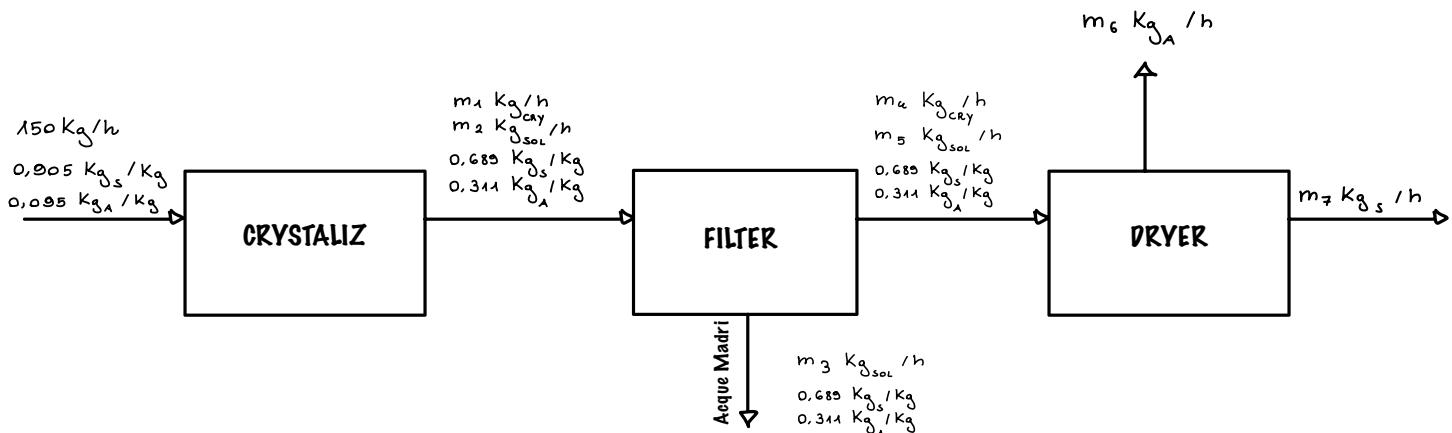
$$\begin{aligned} x_1 &= 0,233 & m_3 &= 60 \text{ Kg/h} \\ x_2 &= 0,255 & m_2 &= 90 \text{ Kg/h} \\ x_3 &= 0,083 \end{aligned}$$

Esercizio (1° esercizio dell'esame)

150 kg/h di una soluzione **satura** di AgNO₃ a 100°C è raffreddata fino a 20°C, formando cristalli di sale che vengono filtrati dalla soluzione rimanente. Il "wet filter cake", ossia il cake che rimane sul filtro, contenente l'80%wt di cristalli solidi e 20%wt della soluzione satura, passa da un'essiccatore (dryer) che vaporizza l'acqua rimanente. Calcolare la frazione di AgNO₃ nella corrente di alimentazione fresca di reflusso (non considerata in questo esercizio) e la quantità di acqua che deve essere rimossa dall'essiccatore.

Solubilità del AgNO₃ in 100g di H₂O: 222 g (20°C) e 962 g (100°C)

1. Labelling del diagramma

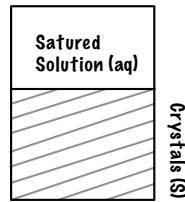


⚠ In realtà il raffreddamento avviene direttamente nel cristallizzatore (per facilitare la precipitazione del precipitato che potrebbe ingombrare eccessivamente uno scambiatore)

Le soluzioni sature sono all'equilibrio con i cristalli solidi, come in Figura. In tal caso è opportuno considerare due portate distinte (in figura m_1, m_2).

1. Esplicito i vincoli nel labelling:

$$100^\circ\text{C} : 952 \text{ g} / 100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{wt}_s = 0.905$$



$$20^\circ\text{C} : 222 \text{ g} / 100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{wt}_s = 0.689$$

2. Impostiamo il metodo di calcolo

Avendo come quantità richieste m_3, m_4, m_5 , possiamo considerare solo il sistema globale, che ha $n^{\circ}\text{DOF} = 3 - 2 - 0 = 1 \Rightarrow$ non è determinato quindi devo fare le TIE STREAMS.

$$n^{\circ}\text{DOF} (\text{TOT}) = n^{\circ}\text{LOCALE} - n^{\circ}\text{TIE} + n^{\circ}\text{VINCOLI} = 0$$

⚠ m_4 e m_5 dipendono tra loro attraverso il vincolo (Soluzione a 80% wt) quindi ne devo prendere solo una nel conteggio delle tie streams.

3. Bisogna partire dalla prima unità perché è l'unico con $n^{\circ}\text{DOF} = 0$

CRISTALLIZZATORE

$$A: 150 \cdot 0,095 = m_2 \cdot 0,311$$

$$m_2 = 104,2 \text{ Kg/h}$$

$$m_1 = 45,82 \text{ Kg/h}$$

FILTRO ($n^{\circ}\text{DOF} = 0$)

$$\begin{cases} 104,2 + 45,82 = m_3 + m_4 + m_5 \\ 45,82 \cdot 0,311 = m_3 \cdot 0,311 + m_5 \cdot 0,311 \\ m_4 = 4m_5 \quad (\text{VINCOLO}) \end{cases}$$

$$m_3 = 19,8 \text{ Kg/h}$$

$$m_4 = 104,2 \text{ Kg/h}$$

$$m_5 = 26,04 \text{ Kg/h}$$

ESSICCATORE ($n^{\circ}\text{DOF} = 0$)

$$\begin{cases} 104,2 + 26,04 = m_6 + m_7 \\ 26,04 \cdot 0,311 = m_6 \end{cases}$$

$$m_6 = 8,1 \text{ Kg/h}$$

$$m_7 = 122,14 \text{ Kg/h}$$

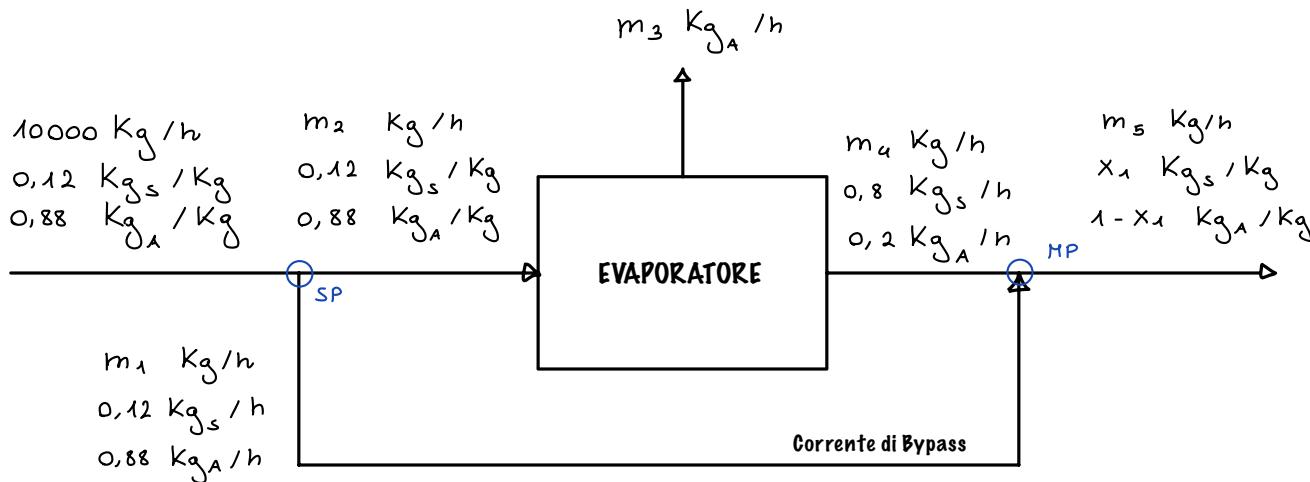
$$X_{\text{CRY}} = \frac{m_7}{150 \cdot 0,905} = 0,899 \approx 90\% \quad (\text{il } 10\% \text{ è nelle acque madri})$$

CORRENTI DI BYPASS

Sono correnti che "zumpano" le unità e si ricongiungono con la corrente principale. Sono composti da uno splitting point e un mixing point

ESEMPIO DI BYPASS

Il fresh feed di un succo di frutta è composto dal 12% di solidi disciolti (soprattutto zucchero) in acqua. Per diminuire i costi, i succhi vengono generalmente concentrati e successivamente reidratato in loco. Il concentramento avviene in speciali evaporatori in il succo perde parte dell'aroma, per cui è necessario inserire attraverso una corrente di bypass una piccola quantità di succo concentrato (chiamata corrente di cutback). Considerando che il 10% del fresh feed è coinvolto nel cutback, mentre la corrente in uscita dall'evaporatore contiene l' 80% di sali. Si determini la composizione del prodotto finale e l'acqua evaporata. Fresh feed = 10000 kg/h



1. ANALISI n°DOF

$$SP: 2 - 1 - 1 = 0$$

$$EVA: 3 - 2 = 1$$

$$MP: 4 - 2 = 2$$

$$n^{\circ}DOF = 0$$

2. BILANCI

$$SP: 10000 = m_1 + m_2$$

$$m_1 = 10000 \cdot 0,1$$

$$m_1 = 1000 \text{ Kg/h}$$

$$m_2 = 9000 \text{ Kg/h}$$

$$EVA: m_3 + m_4 = 9000$$

$$9000 \cdot 0,88 = m_3 + m_4 \cdot 0,2$$

$$m_3 = 7650 \text{ Kg}_A / h \quad \checkmark$$

$$m_4 = 1350 \text{ Kg}_A / h$$

$$MP: m_5 = 1000 + 1350 = 2350 \text{ Kg/h}$$

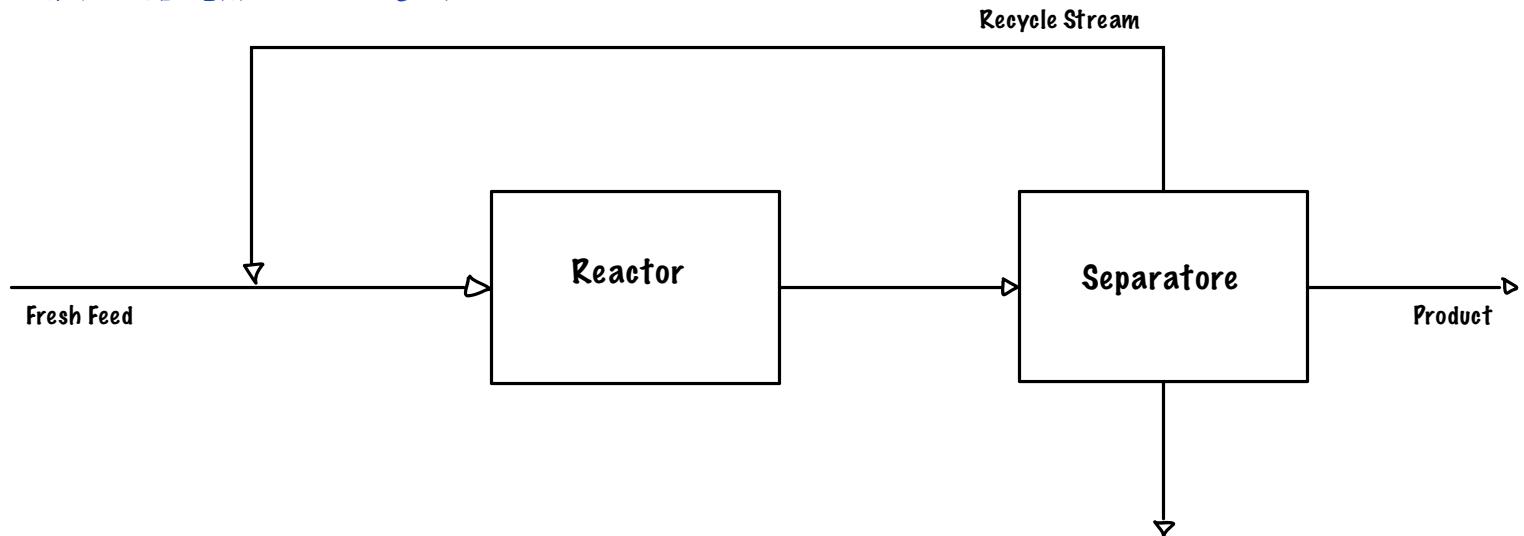
$$x_5 = 0,51 \quad \checkmark$$

In uno splitting point è possibile scrivere un solo bilancio di materia

LOOP DI RICICLO

Come già visto, il riciclo è una parte importantissima per la massimizzazione della resa di un processo, per cui qualsiasi scarto può essere utile se opportunamente trattato. Nonostante la maggior parte dei loop riguardino materie alimentate a reattori, i ricicli si possono usare anche come **volano termico**, ossia come agenti di controllo della Temperatura.

ESEMPIO GENERICO DI UN LOOP

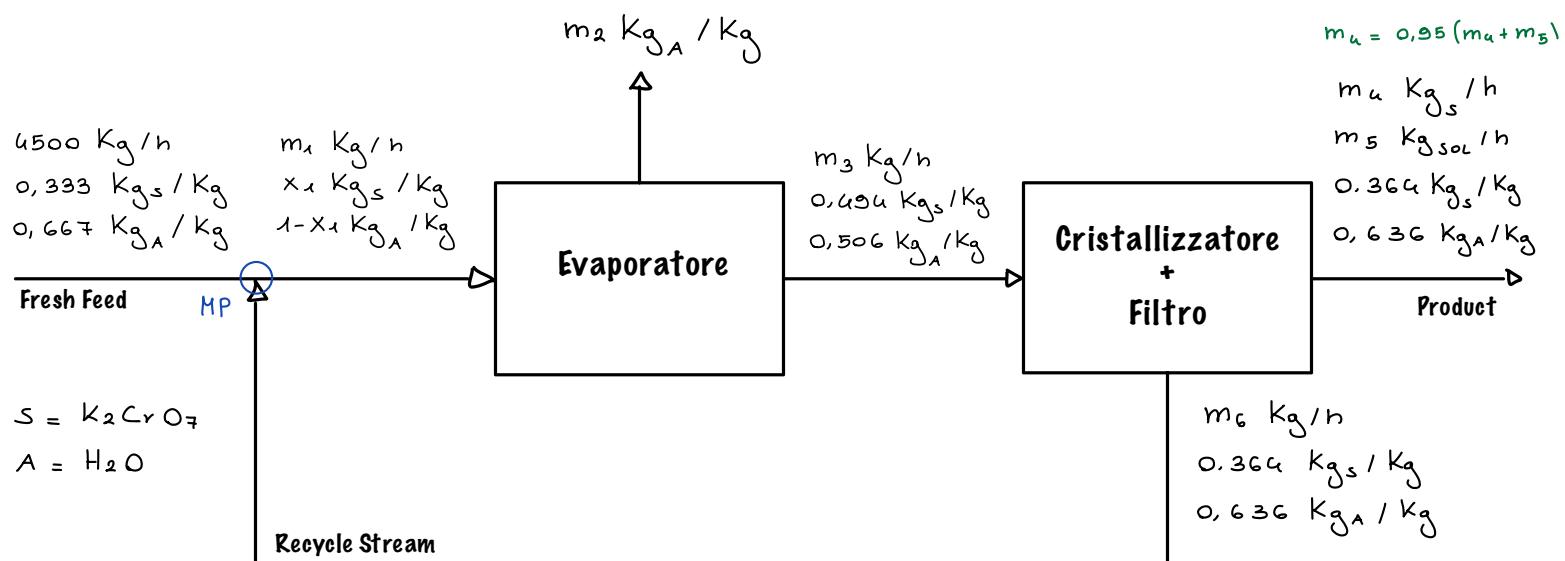


ESEMPIO SU LOOP DI RICICLO: Processo allo stazionario per il recupero di K_2CrO_4 cristallino

4500 Kg/h di una soluzione composta per un terzo (wt) da K_2CrO_4 è unita ad una corrente di riciclo, contenente 36,4 wt% del sale, e viene alimentata ad un evaporatore. La corrente concentrata in uscita contiene il 49,4% di K_2CrO_4 è alimentata a sua volta ad un cristallizzatore, che raffredda il composto causando la precipitazione dei cristalli solidi; successivamente la miscela viene filtrata. Il filter cake è composto al 95 wt% dai cristalli solidi e da una soluzione contenente il 36,4 wt% di K_2CrO_4 . La soluzione in uscita dal filtro rappresenta la corrente di riciclo. Calcolare l'acqua evaporata (**rate of evaporation**), la resa di processo nella produzione dei cristalli e il **rapporto di riciclo**.

$$\text{RAPPORTO DI RICICLO} = \frac{\text{Portata di Riciclo}}{\text{Portata di Alimentazione Fresca}}$$

▽ Può essere maggiore di 1, in quanto la portata di riciclo non è necessariamente legata all'alimentazione fresca.



1. $N^{\circ} \text{DOF} = 5 - 6 - 1 = 0$, il sistema e' determinato, inoltre il sistema globale ha $N^{\circ} \text{DOF} = 0$ per cui si vedeva già prima che il sistema e' determinato.

2. Bilanci di materia, parto dal sistema globale

$$\begin{cases} 0,333 \cdot 4500 = m_4 + m_5 \cdot 0,36a \\ 0,667 \cdot 4500 = m_2 + m_3 \cdot 0,63G \\ m_4 = 0,95 (m_4 + m_5) \end{cases}$$

$$m_2 = 2951,9 \text{ Kg}_{\text{GA}}/\text{h}$$

$$m_4 = 1470,6 \text{ Kg}/\text{h}$$

$$m_5 = 77,9 \text{ Kg}/\text{h}$$

Procediamo con i bilanci e si ottiene:

$$m_3 = 7194,6 \text{ Kg}/\text{h}$$

$$m_c = 5666,1 \text{ Kg}/\text{h}$$

$$\text{RAPPORTO DI RICICLO} = \frac{m_c}{4500} = 1,25$$

DIAGRAMMA IGROMETRICO

In sistemi con evaporatori o essicatori, l'acqua va a inumidire l'aria; per cui ci si trova a dover gestire dell'aria umida. In genere per fare valutazioni su sistemi di questo tipo si utilizza il **diagramma igrometrico** (per miscele acqua - aria all'equilibrio).

Più in generale in miscele all'equilibrio L-V si parla di **psicrometria**. In un diagramma igrometrico è possibile trovare le seguenti informazioni.

TEMPERATURA DI BULBO SECCO (T_{db} = Dry Bulb)

E' la coordinata sulle ascisse e coincide con il valore di temperatura misurato da un **termometro a bulbo**, la cui misura non e' influenzata dall'umidità relativa dell'aria.

UMIDITA' ASSOLUTA (U.A.)

Rappresenta la quantità in Kg di acqua presente in 1 Kg di aria secca ed e' la coordinata y del diagramma. Si puo' passare alla wt% di H_2O in aria umida facilmente:

$$U.A. = \gamma \text{ Kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{Kg}_{\text{DA}} \Rightarrow \text{wt\% H}_2\text{O} = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \cdot 100 \text{ Kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{Kg}_{\text{wet air}}$$

UMIDITA' RELATIVA (U.R.)

Rapporto tra la pressione parziale dell'acqua ad una certa temperatura e la tensione di vapore dell'acqua a quella temperatura.

Va da zero (assenza di acqua) a 1 (pressione di saturazione) e identifica le curve contrassegnate con le %.

$$U.R. = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}(T)}$$

HUMIDE VOLUME (H.V.)

E' il volume di acqua in m^3 per 1 Kg di aria secca ($\text{m}^3/\text{Kg}_{\text{DA}}$) e si identifica con delle rette parallele trasversali alle curve

TEMPERATURA DI BULBO UMIDO

Coincide con la T^{SAT} ossia la **TEMPERATURA DI RUGIADA**, a cui si iniziano a formare gocce condensate di acqua. Si individua tracciando una retta orizzontale (raffreddamento) fino alla curva di saturazione.

CURVE ISOENTALPICHE

Sono anch'esse rette diagonali che si percorrono se si opera adiabaticamente a pressione costante per arrivare da un punto ad un altro del diagramma

DIAGRAMMA ED ESEMPI

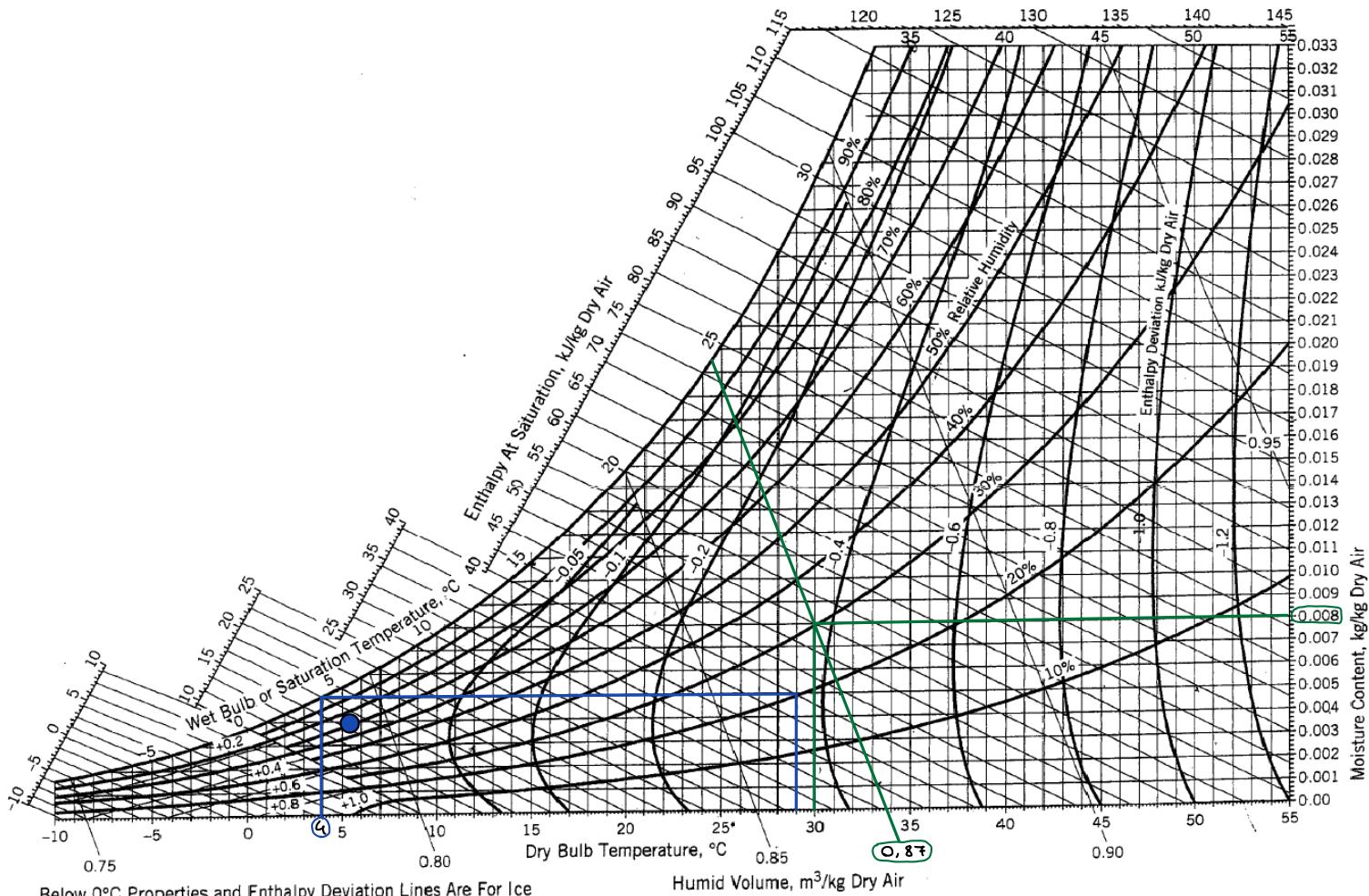


Figure 8.4-1 Psychrometric chart—SI units. Reference states: H_2O (L, 0°C , 1 atm), dry air (0°C , 1 atm). (Reprinted with permission of Carrier Corporation.)

ESEMPIO:

Considerare 150 Kg di aria umida a 30°C con UR = 30%, trovare il volume che occupa l'acqua. Svolgimento in ●.

$$\begin{aligned} \text{UA} &= 0,08 \text{ da cui possiamo ricavare la composizione: } w_{\text{t H}_2\text{O}} = \frac{0,008}{1,008} = 0,0079 \text{ Kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{Kg}_{\text{DA}} \\ \text{Kg}_{\text{DA}} &= 150 (1 - 0,0079) = 148,8 \text{ Kg}_{\text{DA}} \end{aligned}$$

$$H.V. = \frac{\text{m}^3 \text{ di acqua}}{\text{Kg di DA}} \approx 0,87 \longrightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = 129 \text{ m}^3$$

ESEMPIO:

Consideriamo aria a $T_{\text{db}} = 29^\circ\text{C}$ con UR = 20%, trovare la T_{wb} , ossia di rugiada: $T_{\text{wb}} = 4^\circ\text{C}$ (Procedimento in ●)

ESERCIZIO D' ESAME

Consideriamo un umidificatore a colonna che porta aria secca a 26°C da un UR del 10% a 40%. La colonna opera adiabaticamente a 1 atm; calcolare:

- UA dell'aria in entrata
- T_{db} dell'aria in uscita
- Quantità in Kg di acqua necessaria ad umidificare $850 \text{ m}^3/\text{h}$ di aria secca

Utilizzare dove necessario il diagramma igrometrico:

$$T_{\text{db}} = 26^\circ\text{C} \quad URP = 40\%$$

$$UR_0 = 10\% \quad P = \text{costante} \quad (\Delta H = 0)$$

$$1. U.A. = 0,002 \text{ Kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{Kg}_{\text{DA}}$$

2. Percorriamo l'isoentalpica fino a 40% UR

$$T_{db} (40\%) \approx 18,2^\circ\text{C} \text{ da cui } UAP = 0,0052 \text{ Kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{Kg}_{\text{DA}}$$

3. Per trovare i Kg di acqua ci serve lo H.V. che vediamo:

$$\text{H.V.} = 0,85 \text{ m}^3 / \text{Kg}_{\text{DA}}, \text{ da cui:}$$

$$\text{Kg}_{\text{DA}} / h = 850 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1}{0,85} \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} = 1000 \text{ Kg}_{\text{DA}} / \text{h}$$

Trovata la portata in Kg_{DA} usiamo la UA e si ha:

$$\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}} / h = \text{Kg}_{\text{DA}} / h \cdot \Delta UA = 1000 \cdot 0,0032 =$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 3,2 \text{ Kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{h} \quad \checkmark$$

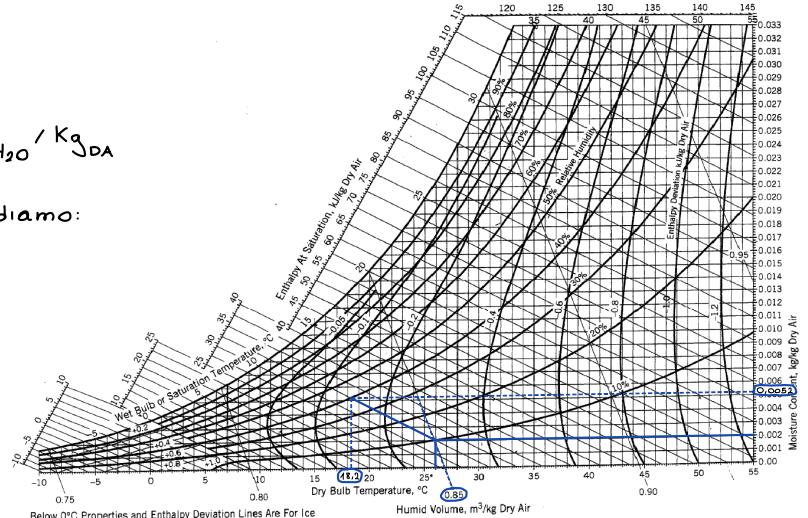


Figure 8.4-1 Psychrometric chart—SI units. Reference states: H_2O (0°C , 1 atm), dry air (0°C , 1 atm). (Reprinted with permission of Carrier Corporation.)

SISTEMI REATTIVI

Si hanno 3 metodi per la valutazione dei gradi di libertà e per impostare i bilanci.

BASE DELLE SPECIE ATOMICHE

La valutazione dei DOF si basa sulle specie atomiche (non sulle molecole), per cui ciò che conta è il bilancio delle molte dei singoli atomi:

$$N^{\circ} \text{DOF} = \text{Variabili incognite} - \text{Bilanci di materia indipendenti} - \text{Vincoli}$$

⚠ Il n° di bilanci di materia è pari al **N° SPECIE ATOMICHE (INDIPENDENTI)** (vedi esempio dopo per capire)

I bilanci di materia si impostano similmente ai sistemi non reattivi (input = output)

$$\text{MOLI IN INGRESSO} = \text{MOLI DI USCITA}$$

BASE DEL GRADO DI AVANZAMENTO E BASE MOLECOLARE

Ricordiamo che il **GRADO DI AVANZAMENTO** è il coefficiente tale che: $N_i = N_0 + V_i \cdot \xi$, il seguente metodo tiene conto delle SINGOLE MOLECOLE.

$$N^{\circ} \text{DOF} = \text{VARIABILI INCOGNITE} - \text{BILANCI DI MATERIA} - \text{VINCOLI}$$

⚠ BILANCI INDIPENDENTI = n° specie molecolari indipendenti (ossia se ho vincoli su rapporti tra le quantità, ad esempio $M_A = 2M_B$, riportati sull'etichettatura)

In questo caso ciò che interessa calcolare è il coefficiente che tiene conto di come procede la reazione (Grado di avanzamento o **TERMINI DI GENERAZIONE O CONSUMO**, ossia aggiungo un'incognita)

$$M_{\text{out}} = M_{\text{in}} + V_i \cdot \xi$$

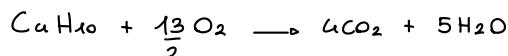
BILANCIO CON GRADO
DI AVANZAMENTO

$$\text{INPUT} - \text{CONSUMO} = \text{GENERAZIONE}$$

FATTORE GEN.
O DI CONSUMO

ESEMPIO: Combustione del Butano

Calcolare la corrente in uscita sulla base del grado ξ . Considerare che il reattore ha una conversione 70%.



Per vedere se l'ossigeno c'è in uscita, guardo se si consuma tutto, oppure se c'è un **ECESSO**:



$$\text{ECESSO} = \frac{M_A(\text{Feed}) - M_A(\text{STECH.})}{M_A(\text{STECH.})}$$

⚠ $M_A(\text{st})$ = Quantità stocchiometrica necessaria per consumare tutto il reagente

$$\text{ECESSO}(O_2) = \frac{1000 - 650}{650} = 54\%$$

$$1. \quad N^{\circ} \text{DOF} = 4 + \underbrace{1}_{\text{GRADO DI AVANZAMENTO (è un'incognita)}} - 4 - 1 = 0$$

2. Bilanci di materia:

$$M_{C_4H_{10}} = 100 - 1 \cdot \xi$$

$$M_{O_2} = 1000 - \frac{13}{2} \cdot \xi$$

$$\xi = 70 \text{ mol/s}$$

$$M_{CO_2} = 4 \cdot \xi$$

$$M_{C_4H_{10}} = 30 \text{ mol/s}$$

$$M_{H_2O} = 5 \cdot \xi$$

$$M_{O_2} = 545 \text{ mol/s}$$

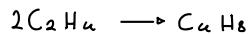
$$M_{H_2O} = 350 \text{ mol/s}$$

$$0.7 = \frac{\xi}{100}$$

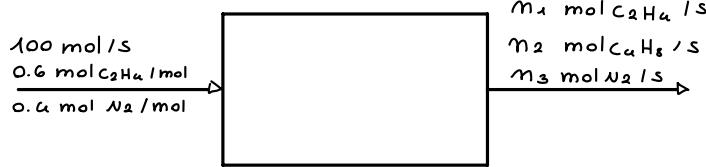
$$M_{CO_2} = 280 \text{ mol/s}$$

ESEMPIO: Dimerizzazione dell'etilene a Butano

Feed è 100 mol/s di una miscela 60% m di C_2H_4 , il resto della miscela è N_2 . Calcolare composizione della miscela in uscita



$$N^{\circ}DOF = 3 + 1 - 3 = 1$$



$$C_2H_4 : m_1 = 100 \cdot 0.6 = 2 \frac{g}{s}$$

$$C_4H_8 : m_2 = \frac{g}{s}$$

$$N_2 : m_3 = 0.4 \cdot 100$$

Scriviamo con il **TERMINE DI GENERAZIONE O CONSUMO**, scelgo ad esempio la GENERAZIONE DEL BUTANO ($GEN_{C_4H_8}$), quindi:

$$100 \cdot 0.6 - 2 GEN_{C_4H_8} = m_1$$

$$GEN_{C_4H_8} = m_2$$

$$100 \cdot 0.4 = m_3$$

Infine scriviamo anche con BASE ATOMICA: $N^{\circ}DOF = 3 - 2 = 1$

$$N: (100 \cdot 0.4) \cdot 2 = 2 m_3$$

$$C: (100 \cdot 0.6) \cdot 2 = 4 \cdot m_2 + 2 m_1$$

$$H: (100 \cdot 0.6) \cdot 4 = 4 m_1 + 8 m_2$$

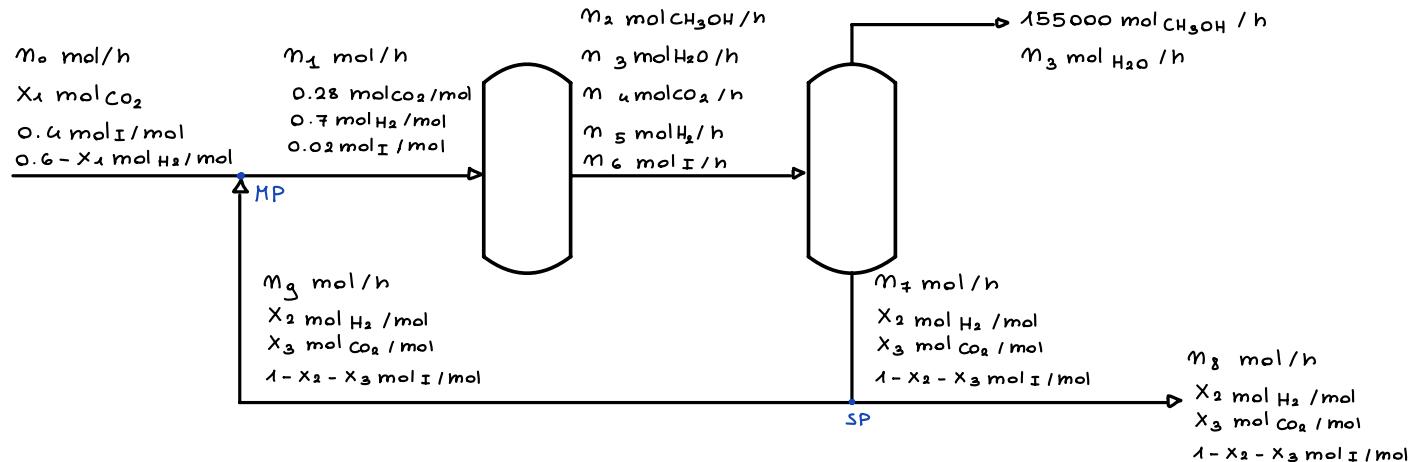
SONO LA STESSA

Non sono indipendenti H e C perché sono in rapporto 2 a 1 sia nel C_4H_8 che nel C_2H_4

ESEMPIO D'ESAME

In un reattore chimico viene alimentata una miscela gassosa composta al 28% da CO_2 , 70% H_2 , 2% da inerti. L'alimentazione è composta da un feed con 0,4% di inerti e da una corrente di riciclo composta da CO_2 e H_2 . All'uscita dal reattore gli effluenti sono inviati ad un condensatore che separa completamente il metanolo e l'acqua. Sapendo che la conversione dell'idrogeno è del 60% calcolare:

- Portata di Riciclo e Spurgo
- Alimentazione Fresca e di Riciclo per una produzione di 155kmol/h di metanolo



1. Calcoliamo su base molecolare i DOF:

$$n^{\circ} \text{DOF (REATTORE)} = 6 + 1 - 5 - 1 = 1$$

$$n^{\circ} \text{DOF (MP)} = 6 - 3 = 3$$

$$n^{\circ} \text{DOF (SP)} = 5 - 1 = 4$$

$$n^{\circ} \text{DOF (COND)} = 8 - 4 = 4$$

$$n^{\circ} \text{TIE} = 12$$

$$n^{\circ} \text{DOF} = 12 - 12 = 0 \longrightarrow \text{Il sistema e' determinato, proviamo a vedere } n^{\circ} \text{DOF (GLOB)} = 6 + 1 - 5 = 2$$

⚠ Nel sistema globale conto anche il %, se contiene il reattore.

CAMBIO DI BASE

Noto che il reattore ha $n^{\circ} \text{DOF} = 1$, quindi posso fare un **CAMBIO DI BASE DI CALCOLO**, ossia cancello la mia base e ne assegno una nuova: $m_1 = 100 \text{ Kmol/h}$, ora il REATTORE ha $n^{\circ} \text{DOF} = 0$

Pongo come G = Generazione di CH_3OH

2. BILANCI

$$\begin{aligned} \text{H}_2 : 100 \cdot 0,7 - 3G &= m_5 \\ \text{CO}_2 : 100 \cdot 0,28 - G &= m_4 \quad m_5 = 28 \text{ Kmol/h} \\ \text{CH}_3\text{OH} : G &= m_2 \quad m_2 = 16 \text{ Kmol/h} \\ \text{H}_2\text{O} : G &= m_3 \quad m_3 = 16 \text{ Kmol/h} \\ \text{I} : 100 \cdot 0,2 &= m_6 \quad m_4 = 16 \text{ Kmol/h} \\ \text{YINCOLO} : \frac{(100 \cdot 0,7) - m_5}{100 \cdot 0,7} &= 0,6 \quad m_6 = 2 \text{ Kmol/h} \end{aligned}$$

3. Troviamo le incognite impostando i bilanci.

SISTEMI MULTIREATTIVI

Nei sistemi reali si hanno normalmente più di una reazione, o in **SERIE** o in **PARALLELO** che possono essere anche indesiderate. Si usano altri due parametri (la conversione non basta più)

SELETTIVITÀ

$$S = f \cdot \frac{\text{PRODOTTO OTTENUTO (DESIDERATO)}}{\text{REAGENTE CONSUMATO}}$$

RESA DEL REATTORE (PROCESS YIELD)

$$R = f \cdot \frac{\text{PRODOTTO OTTENUTO (DESIDERATO)}}{\text{REAGENTE IN INGRESSO}}$$

$$\text{RESA DI PROCESSO} = \frac{\text{PRODOTTO DESIDERATO}}{\text{REAGENTE ALIMENTATO AL PROCESSO}}$$

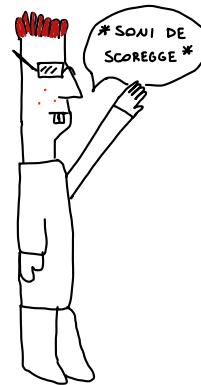
⚠ $f = \text{FATTORE STECHIOMETRICO}$ (moli di reagente che occorrono per mole di prodotto desiderato)

CONVERSIONE

$$X = \frac{\text{REAGENTE CONSUMATO AL REATTORE}}{\text{REAGENTE ALIMENTATO AL REATTORE}}$$

RELAZIONE TRA RSX

$$R = S \cdot X$$



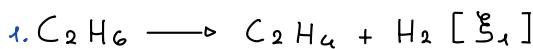
ESEMPIO (REAZIONI MULTIPLE)

Consideriamo la deidrogenazione dell'etano, in particolare l'unità reattiva. La corrente di alimentazione contiene l'85% mol di C₂H₆, il resto sono inertii.

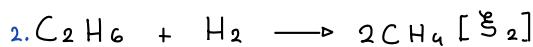
La conversione è del 50,1% e la resa del reattore è del 47,1%. Calcolare:

- Composizione della corrente in uscita
- Selettività

REAZIONI



$$\begin{aligned} n_0 \text{ mol/h} \\ 0,85 \text{ mol C}_2\text{H}_6/\text{mol} \\ 0,15 \text{ mol I/mol} \end{aligned}$$



$$N^{\circ}_{DOF} = 6 + 2 - 5 - 2 - 1 \text{ (Base di calcolo)} = 0$$

$$n_0 = 100 \text{ mol/h}$$

$$n_1 = 100 \cdot 0,85 - \xi_1 - \xi_2$$

$$n_2 = \xi_1$$

$$n_3 = \xi_1 - \xi_2$$

$$n_4 = 2 \xi_2$$

$$n_5 = 100 \cdot 0,15$$

$$\bullet \frac{100 \cdot 0,85 - n_1}{100 \cdot 0,85} \text{ (CONVERSAZIONE)} = 0,501$$

f

$$\bullet \frac{n_2}{100 \cdot 0,85} \cdot 1 = 0,401 \text{ (RESA REATTORE)}$$

FINE ESERCIZIO (DA QUI SI TROVA TUTTO)

$$S = R/X = 0,94$$

PRODUZIONE DELL'AMMONIACA

• Gas di sintesi:

74,25 vol% H₂

24,75 vol% N₂

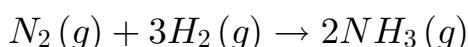
1,0 vol% Inerti

• Riciclo inertii: 12,5%

• Conversione sul reattore: 25%

Calcolare:

Rapporto di riciclo, di spurgo, resa globale



$$N^{\circ}_{DOF}(\text{MP}) = 6 - 3 = 3$$

$$N^{\circ}_{DOF}(\text{REATTORI}) = 7 + 4 - 4 - 1 = 2$$

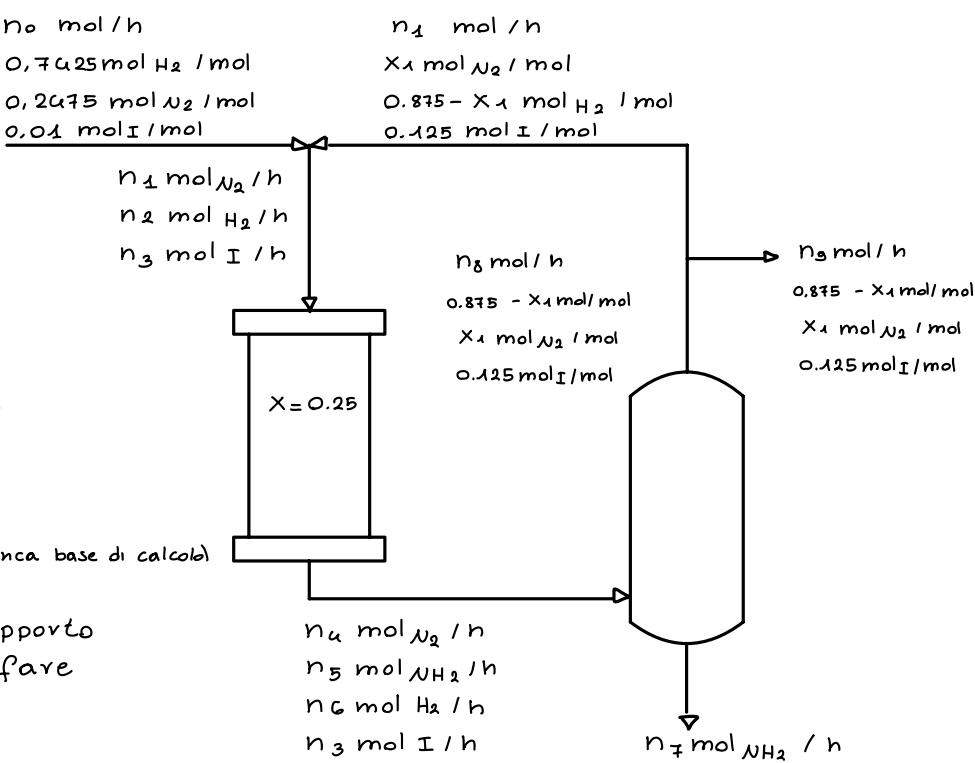
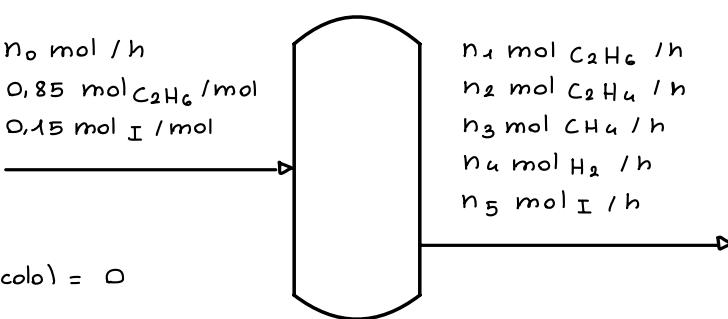
$$N^{\circ}_{DOF}(\text{COND.}) = 7 - 4 = 3$$

$$N^{\circ}_{DOF}(\text{SP}) = 4 - 1 = 3$$

$$N^{\circ}_{DOF}(\text{TOTALI}) = 12 - 11 = 1 \text{ (manca base di calcolo)}$$

Noto che l'alimentazione è in rapporto stechiometrico quindi avrei potuto fare un'altra etichettatura.

$X_{\text{H}_2} = 3X_{\text{N}_2} \longrightarrow$ Ciò significa che posso scrivere
1 solo bilancio per N₂ e H₂



$$\begin{aligned}
 \text{N}^{\circ} \text{DOF (MP)} &= 4 - 2 = 2 \\
 \text{N}^{\circ} \text{DOF (REATTORE)} &= 5 + 1 - 3 - 1 = 2 \\
 \text{N}^{\circ} \text{DOF (COND)} &= 5 - 3 = 2 \\
 \text{N}^{\circ} \text{DOF (SP)} &= 3 - 1 = 2
 \end{aligned}$$

$$\text{N}^{\circ} \text{DOF (TOTALI)} = 8 - 7 = 1$$

$$\text{N}^{\circ} \text{DOF (GLOBALE)} = 3 + 1 - 3 = 1$$

Possiamo porre la base sul sistema globale,
 $n_1 = 100 \text{ mol/h} \rightarrow \text{N}^{\circ} \text{DOF (GLOBALE)} = 0$

COME ACCORGERSI CHE C'E' UN RAPPORTO STECHIOMETRICO
 Se le componenti mantengono il rapporto stechiometrico
 in TUTTE le correnti (compresa alimentazione e ricicolo)
 ▽ SE NON ME NE ACCORGO NON IMPORTA

- BILANCI (BASE MOLECOLARE) con variabile del consumo di N_2 :

SISTEMA GLOBALE

$$\begin{aligned}
 N_2: 100 \cdot 0,2475 - \text{CONS} &= 0,219 n_6 \\
 NH_3: 2\text{CONS} &= n_4 \\
 I: 100 \cdot 0,01 &= 0,125 \cdot n_6
 \end{aligned}$$

$$\text{CONS} = 23 \text{ mol/h}$$

$$n_4 = 46 \text{ mol/h}$$

$$n_6 = 8 \text{ mol/h}$$

Proviamo ad esplicitare un vincolo:

$$0,25 = \frac{23 \text{ mol/h}}{n_2 X_2} \quad \rightarrow \quad n_2 X_2 = (n_1 \cdot 0,2475 + n_7 \cdot 0,219)$$

$$0,25 = \frac{23 \text{ mol/h}}{(100 \cdot 0,2475 + n_7 \cdot 0,219)} \quad \text{da cui} \quad n_7 = 307,4 \text{ mol/h}$$

▽ Notare che potevamo anche cercare un sottosistema a $n_6^{\circ} = 0$, ad esempio il seguente:

SISTEMA CHE ESCLUDE LO SPURGO:

$$\text{N}^{\circ} \text{DOF} = 2 + 1 - 3 = 0$$

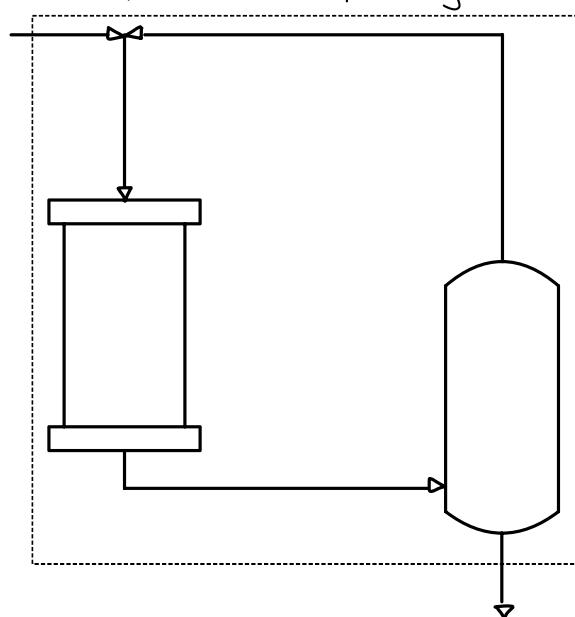
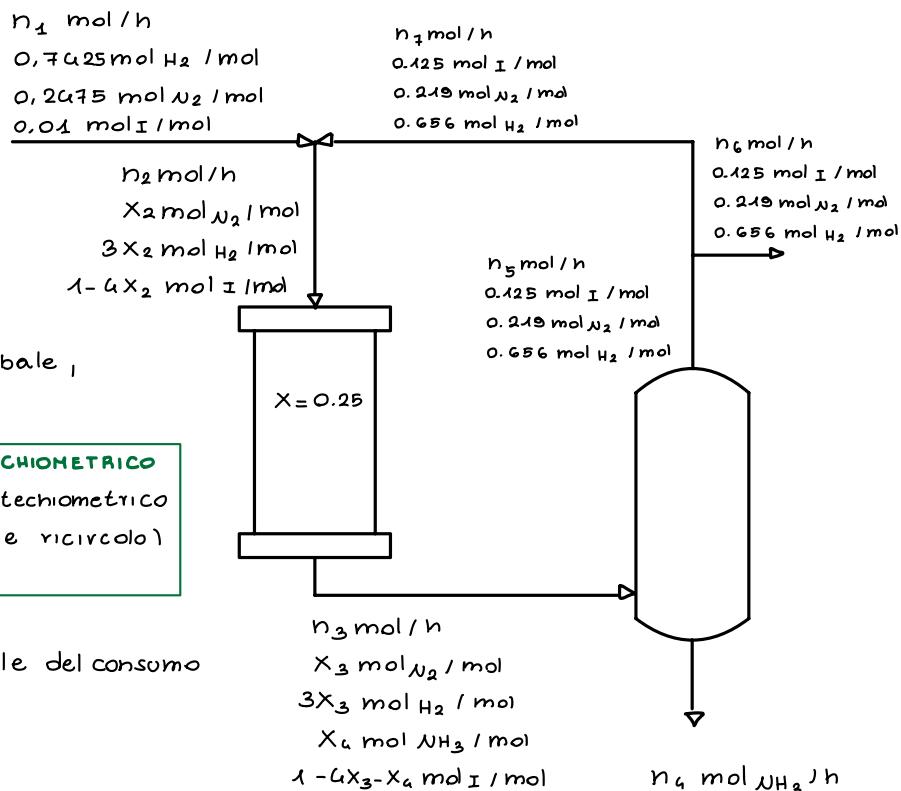
da cui si trova n_7 .

RISULTATI:

$$1. \text{ RAPPORTO DI SPURGO} = \frac{n_6}{100} = 8\%$$

$$2. \text{ RAPPORTO DI RICICLO} = \frac{n_7}{100} = 307,4 \text{ mol/h}$$

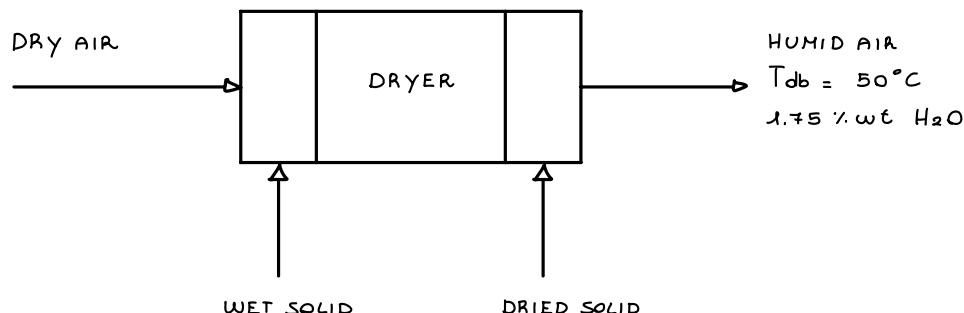
$$3. \text{ RESA DI PROCESSO} = \frac{1}{2} \cdot \frac{n_4}{n_1 \cdot 0,2475} = 92,9\%$$



E SERCICI DI ESAME

①

Per ridurre il contenuto di umidità di un solido si impiega un essiccatore continuo a cui sono alimentati 250 kg/min di aria secca. Determinare la temperatura di bulbo umido, l'umidità relativa e la temperatura di rugiada dell'aria umida in uscita dall'essiccatore. Calcolare inoltre la portata di acqua (kg/min) che evapora nell'essiccatore



②

Aria a 50 gradi e T di rugiada a 4 gradi è alimentata ad un essiccatore alla portata di $11,3 \text{ m}^3/\text{min}$ ed esce satura. L'essiccatore opera adiabaticamente. Determinare la portata di aria secca, la temperatura finale dell'aria e la quantità (kg/min) di acqua evaporata all'essiccatore

BILANCI DI ENERGIA

La grandezza più di interesse è l'**ENTALPIA** legata ai sistemi reattivi; le reazioni possono essere:

- ESOTERMICHE ($\Delta H < 0$)
- ENDOTERMICHE ($\Delta H > 0$)

Si può prendere in considerazione il ΔH°_f o $\Delta^\circ H_{\text{REA}}$.

BILANCI CON ENTALPIE STANDARD DI FORMAZIONE

$$\sum n_{in} \cdot h_{in} + Q = \sum n_{out} + h_{out}$$

$$h_i = \Delta H^\circ f + \int_{T^0}^T c_p dT$$

$Q = \text{FASSONE DI CONSUMO}$
 $in = \text{INGRESSO}$
 $out = \text{USCITA}$

BILANCI CON ENTALPIE STANDARD DI REAZIONE

$$\sum n_{in} \cdot h_{in} - \Delta H_R^\circ \cdot \xi + Q = \sum n_{out} h_{out}$$

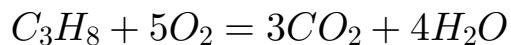
⚠ Il segno (-) indica che la reazione è esotermica

$\xi = \text{GRADO DI AVANZAMENTO}$

⚠ Per calcolare h_{in}, h_{out} si conta lo **SCOSTAMENTO ENTALPICO** ($C_p \Delta T$) con $\Delta T = T - T_{\text{RIF}}$

ESEMPIO: Combustione del Propano

CALCOLARE Q CHE PRODUCE LA FORNACE



$$\Delta H_R^\circ = -2220 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ_{f, \text{H}_2O(g)} = -241,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f, CO_2} = 393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f, P} = -103 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f, O_2} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p O_2 = 31,46 \cdot 10^{-3} \text{ J/Kmol}$$

$$C_p N_2 = 29,26 \cdot 10^{-3} \text{ J/Kmol}$$

$$C_p CO_2 = 45,1 \cdot 10^{-3} \text{ J/Kmol}$$

$$C_p H_2O = 36,15 \cdot 10^{-3} \text{ J/Kmol}$$

1. IMPOSTAZIONE DEI BILANCI (con ΔH°_f)

$$\Delta H_f^\circ \rightarrow \sum n_{in} h_{in} + Q = \sum n_{out} h_{out}$$

	$n_{in} (\text{mol/s})$	$h_{in} (\text{kJ/mol})$	$n_{out} (\text{mol/s})$	$h_{out} (\text{kJ/mol})$
C_3H_8	100	h_1	-	-
O_2	600	h_2	100	h_u
N_2	2256	h_3	2256	h_5
CO_2	-	-	300	h_6
H_2O	-	-	400	h_7

$$h_1 = \Delta H^\circ_{f, P} + \underbrace{C_p \Delta T}_{0} = -103 \text{ kJ/mol}$$

$$h_2 = \Delta H^\circ_{f, O_2} + C_p \Delta T = 8,65 \text{ kJ/mol}$$

$$h_3 = 8,05 \text{ kJ/mol} \quad h_u = 30,67 \text{ kJ/mol}$$

$$h_5 = 28,53 \text{ kJ/mol} \quad h_6 = 349,53 \text{ kJ/mol}$$

$$h_7 = -206,58 \text{ kJ/mol}$$

Cerchiamo ora Q:

$$Q = \sum n_{out} h_{out} - \sum n_{in} h_{in} = -133111 \text{ kJ/mol}$$

2. IMPOSTAZIONE CON $\Delta H_R^\circ = -2220 \text{ kJ/mol}$ riferito alla reazione che produce $H_2O(l)$; $T_{out} = 1000^\circ\text{C}$.

$$\sum n_{in} h_{in} \xrightarrow{\text{ESOTERMICA}} \Delta H_R^\circ \xi + Q = \sum n_{out} h_{out}$$

Prendo come riferimento 25°C , quindi:

$$h_1 = C_p \Delta T = 0$$

Le entalpia di reazione tiene di conto solo del passaggio da T a T_{RIF} .

$$h_2 = C_{p, O_2} \Delta T = 8,65 \text{ kJ/mol}$$

$$h_3 = 8,05 \text{ kJ/mol}$$

$$h_4 = C_p \Delta T = 30,67 \text{ kJ/mol}$$

$$h_5 = 28,53 \text{ kJ/mol}$$

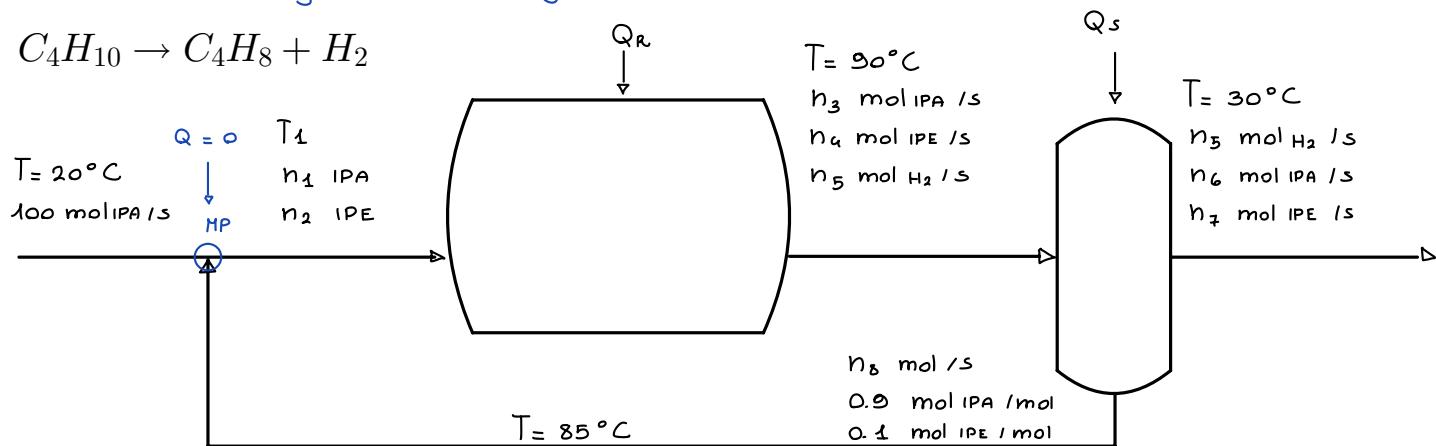
$$h_6 = C_p (373 - T_{\text{RIF}}) + \Delta H_{\text{lv}} + C_p (1000 - 373) \\ = 81,55 \text{ kJ/mol}$$

	$n_{in} (\text{mol/s})$	$h_{in} (\text{kJ/mol})$	$n_{out} (\text{mol/s})$	$h_{out} (\text{kJ/mol})$
C_3H_8	100	h_1	-	-
O_2	600	h_2	100	h_u
N_2	2256	h_3	2256	h_5
CO_2	-	-	300	h_6
H_2O	-	-	400	h_7

Calcoliamo ora il ξ come $\xi = \frac{100}{m_p} - \xi = \xi = 100 \text{ mol/s}$

$$Q = \sum n_{out} h_{out} - \sum n_{in} h_{in} + \Delta H_R^\circ \cdot \xi = 1,32 \cdot 10^5 \text{ kJ/s}$$

Esercizio: Deidrogenazione in fase gassosa di C_4H_{10} a C_4H_8



IPA = Isopropano IPE = Isopropene

La deidrogenazione in fase gassosa di isobutano a isobutene è condotta in un reattore in continuo. Una corrente di isobutano puro (alimentazione fresca), alla temperatura di $20^\circ C$, è miscelata adiabaticamente con una corrente di riciclo, costituita dal 90% molare di isobutano e resto isobutene, e la corrente risultante è alimentata al reattore.

La corrente effluente dal reattore ($90^\circ C$) è sottoposta a processi di separazione dai quali risulta una corrente prodotto uscente dal processo alla temperatura di $30^\circ C$ e contenente:

- tutto l'idrogeno uscente dal reattore;
- l'1% dell'isobutano uscente dal reattore;
- una frazione dell'isobutene uscente dal reattore.

Dalla sezione di separazione esce altresì la corrente di riciclo precedentemente descritta alla temperatura di $85^\circ C$.

La conversione nel reattore è pari al 35%.

Base: 100 moli di isobutano in alimentazione fresca.

Disegnare ed etichettare lo schema di processo. Stabilire:

- se lo schema è determinato;
- se è necessaria la risoluzione integrata dei bilanci di materia e di energia.
- una possibile metodologia risolutiva.

1. N°DOF SOLO DI MATERIA

$$MP = 1$$

$$R = 2$$

$$S = 3$$

$$n^{\circ}DOF = 6 - 6 = 0 \longrightarrow \text{non è necessaria la risoluzione integrata, ossia posso fare energia e materia separati.}$$

2. N°DOF MATERIA + ENERGIA

$$MP = 4 - 2 - 1 = 1$$

$$R = 7 + 1 - 3 - 1 - 1 = 3$$

$$S = 7 - 2 - 1 - 1 = 3$$

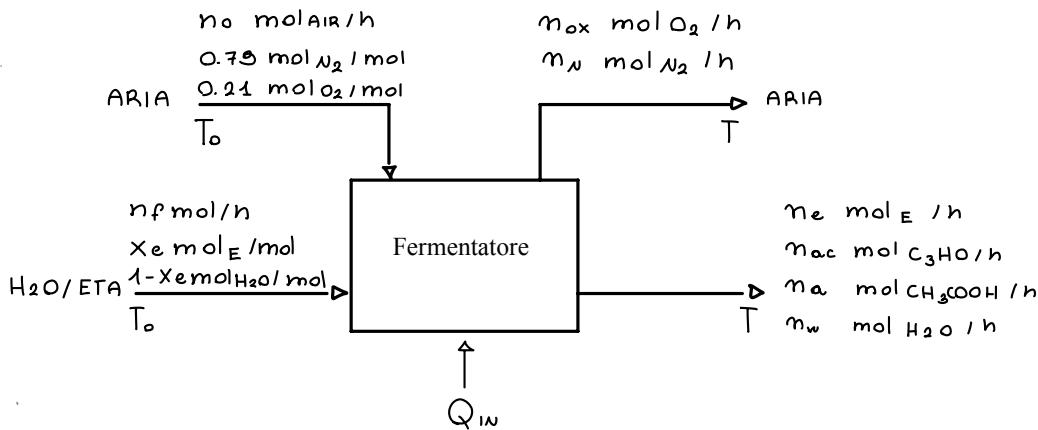
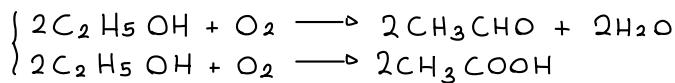
$$n^{\circ}DOF = 7 - 7 = 0 \text{ (SISTEMA DETERMINATO)}$$

3. MI IMPOSTO TUTTI I BILANCI E CALCOLO

ESEMPIO D' ESAME

Considerare la fermentazione alcolica dell'etanolo per produrre l'acido acetico, determinare:

- un set di variabili che renda indipendenti i bilanci di materia da quelli entalpici
- un set che richieda una risoluzione integrata dei bilanci



$$1. \text{ N°DOF (TOTALI)} = 12 + 2 - 6 - 1 = 7$$

$$\text{N°DOF (MATERIALE)} = 9 + 2 - 6 = 5$$

scegliamo un set che renda i bilanci indipendenti:

$$\{n_o, n_e, x_e, n_{ac}, n_a, T_0, T\} \checkmark$$

SONO VINCOLI
Supponiamo che siano fornite le K_{eq} e che i prodotti in uscita siano all'equilibrio, come cambia n°dof?

$$\text{N°DOF} = 12 + 2 - 6 - 1 - 2 = 5$$

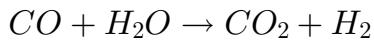
$$\text{N°DOF (MATERIALE)} = 9 + 1 + 2 - 6 - 2 = 4$$

$\Rightarrow T$ (POICHÉ K DIPENDE DA T)

$$\{n_o, n_f, x_e, T\} \checkmark$$

Esercizio d'esame

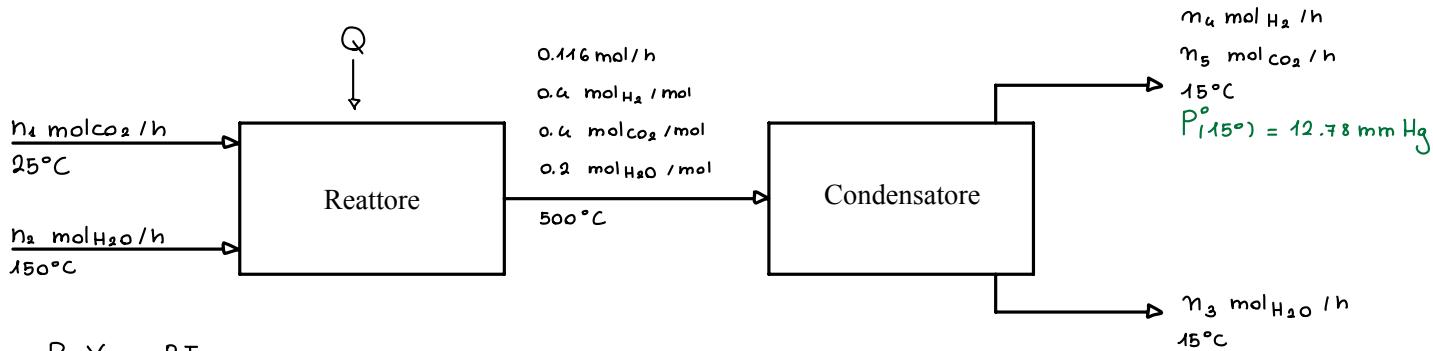
Monossido di carbonio a 25°C e vapore acqueo a 150°C sono alimentati ad un reattore in cui ha luogo la reazione di **WATER - GAS SHIFT**:



I gas prodotti hanno la seguente composizione (% in volume): 40% idrogeno, 40% di ossido di carbonio, 20% vapor d'acqua. I gas uscenti dal reattore a 500 °C e aventi una portata di 2.5 Nm/h, sono inviati ad un condensatore. La corrente gassosa e la corrente liquida in uscita dal condensatore sono in equilibrio a 15°C e 1 atm. Si consideri la corrente liquida costituita da acqua pura. La tensione di vapore dell'acqua a 15°C è pari a 12.788 mmHg.

Disegnare lo schema di processo.

Determinare l'eccesso di vapore alimentato al reattore, la corrente liquida (kg/h) in uscita dal condensatore e il fabbisogno di potenza termica (kW) del reattore.



$$P \cdot V = nRT$$

$$n = \frac{1 \text{ bar} \cdot 2.5 \text{ m}^3}{R \cdot 273 \text{ K}} = 0.116 \text{ mol/h}$$

NORMAL M³ (Nm³)
Le normali sono le molli
a 0°C e 1 atm