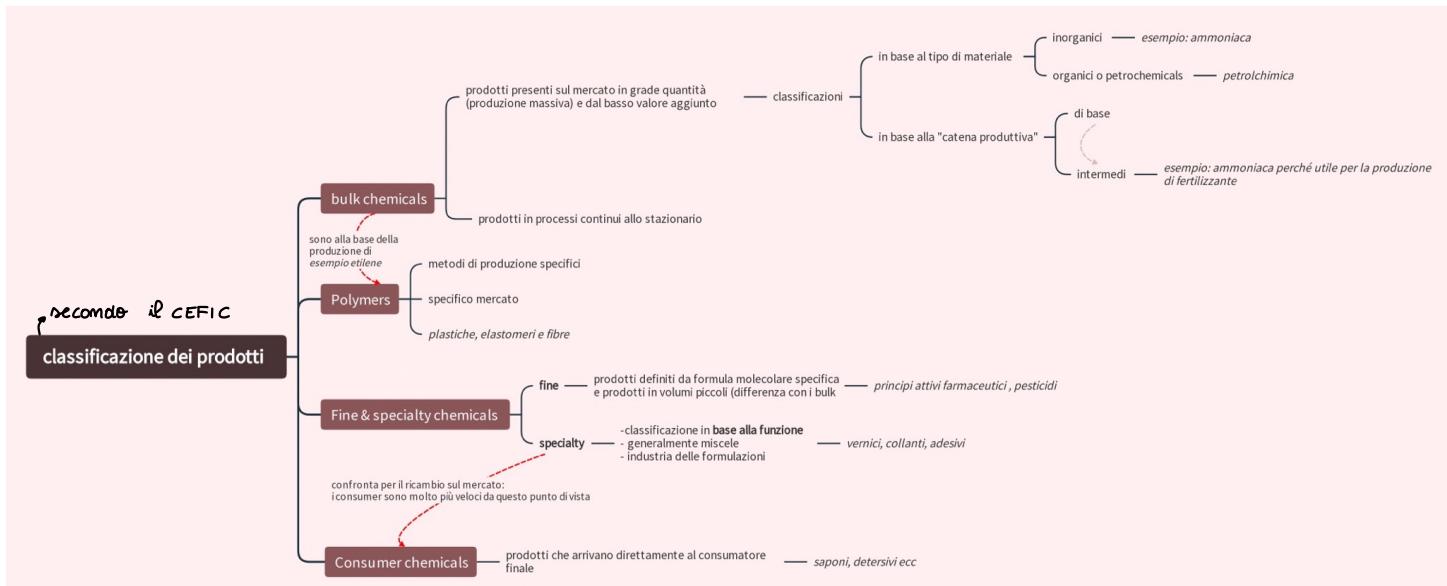
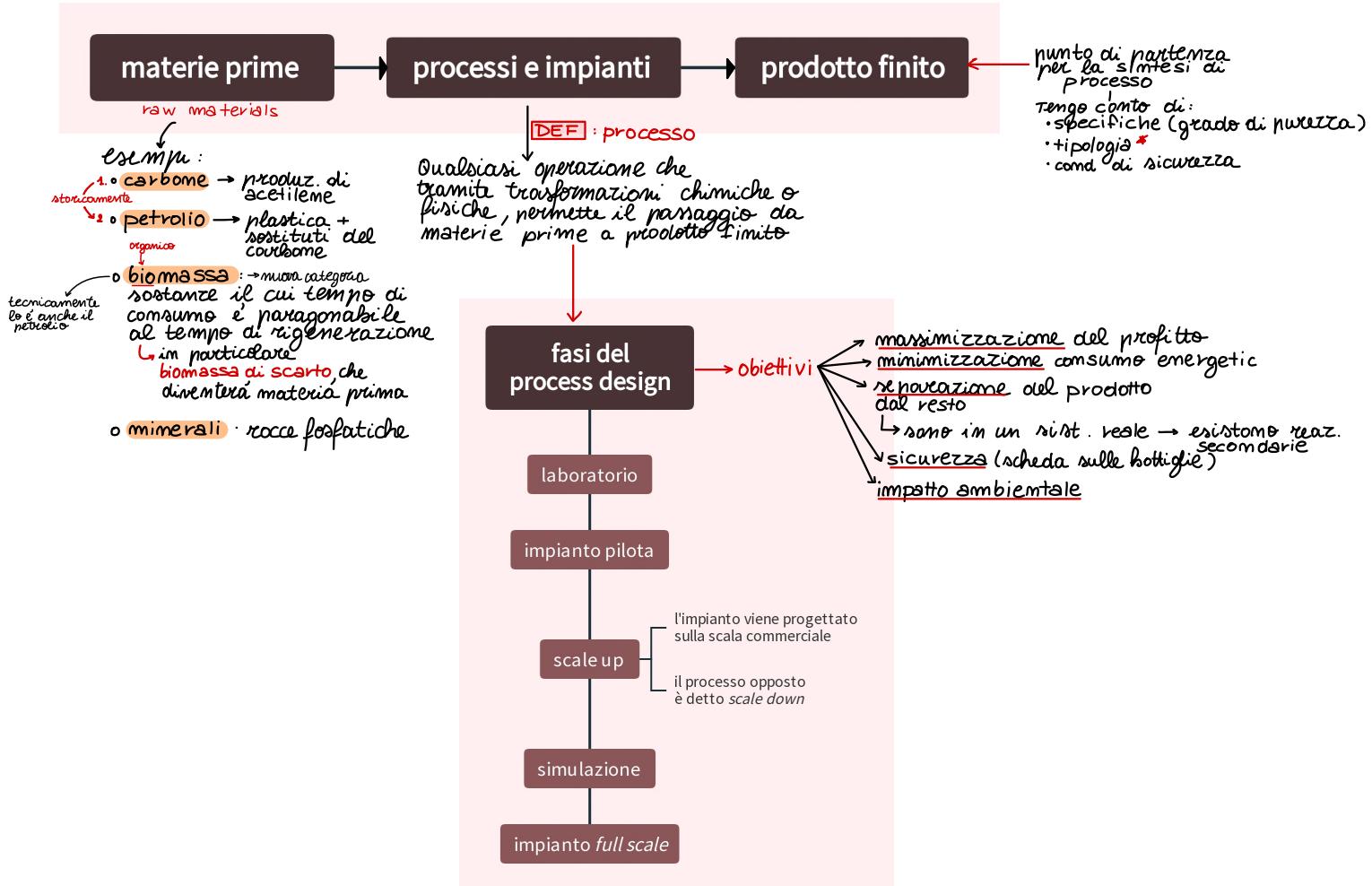


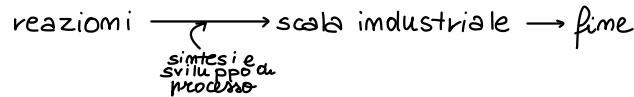


# Introduzione: il processo e i prodotti



# Il process design

dove si colloca il process design?



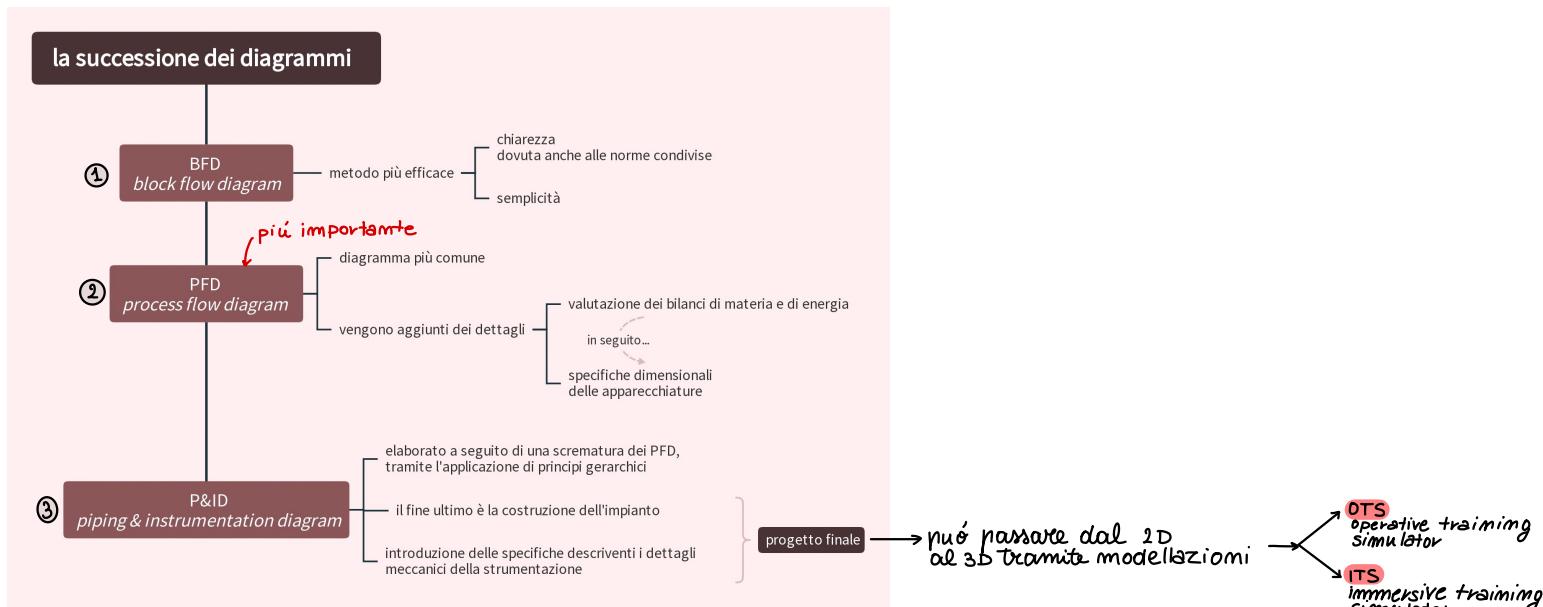
In generale il processo può essere rappresentato secondo il seguente schema:



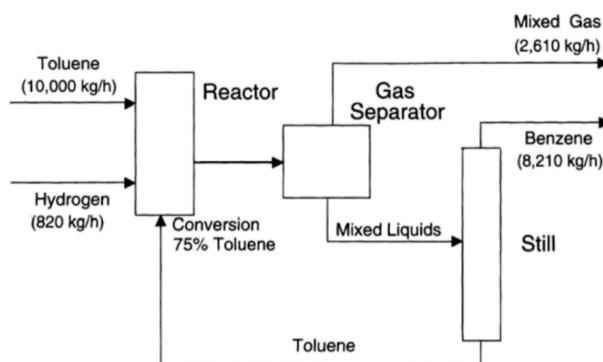
## Definizioni utili

- Operazione unitaria: singola trasformazione all'interno del processo
- Correnti di processo (*process streams*): interconnessioni fra le operazioni unitarie utili alla realizzazione dell'obiettivo

## I diagrammi nell' ingegneria di processo



- il BFD:
- 1) le operazioni sono indicate con dei blocchi
  - 2) le correnti sono indicate con delle frecce il cui verso indica la direzione del flusso
  - 3) il flusso generalmente procede da destra a sinistra
  - 4) ai flussi:
    - se leggeri (come i gas) procedono verso l'alto
    - se pesanti (come liquidi e solidi) procedono verso il basso
  - 5) Vengono integrate informazioni di base relative al processo
  - 6) Se due linee si incrociano, quella orizzontale rimane inalterata e la verticale viene spezzata
  - 7) Vengono integrati dei rudimentali bilanci di materia



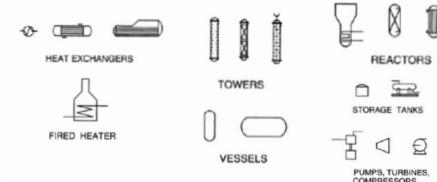
il PFD

↓  
stima  
energetica  
e dei  
costi

• **topologia di processo**: posizione e interazione fra le apparecchiature e le correnti  
 ↳ includi anche i principali loop di controllo

• **apparecchiature**

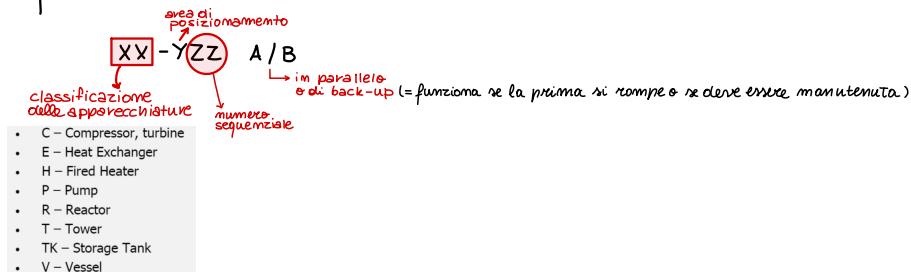
- mostro le più importanti → rappresento tramite icone (normate dall' ASME )



• **breve descrizione**

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, $\Delta P$ , 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

- assegno un **codice** → formato



• **correnti di processo**

- identifco con un **codice** all'interno di un rombo a cavallo
- a seconda delle **utilities** (utenze) adotto la seguente simbologia:

• <b>lps</b>	low pressure steam 3-5 barg (sat)
• <b>mps</b>	medium pressure steam 10-15 barg (sat)
• <b>hps</b>	high pressure steam 40-50 barg (sat)
• <b>htm</b>	heat transfer medium (organic): to 400°C
• <b>cw</b>	cooling water: from cooling tower 30°C returned at less than 45°C
• <b>wr</b>	river water: from river 25°C returned at less than 35°C
• <b>rw</b>	refrigerated water: in at 5°C returned at less than 15°C
• <b>rb</b>	refrigerated brine: in at -45°C returned at less than 0°C
• <b>cs</b>	chemical waste water with high COD
• <b>ss</b>	sanitary waste water with high BOD
• <b>el</b>	electric energy (specify 220, 380, 440, 660V service)
• <b>ng</b>	natural gas
• <b>fg</b>	fuel gas
• <b>fo</b>	fuel oil
• <b>fw</b>	fire water

- per includere ulteriori proprietà della corrente posso utilizzare dei **flag** che vengono attaccati direttamente alla corrente interessata



reminder!  
 proprietà → estensive (avvengono da m)  
 proprietà → intensive (non avvengono nello stesso spazio)

Oppure posso allegare una **tabella riassuntiva** (stream table o flow summary) contenente queste informazioni

## il P&ID

- detto anche MFD (mechanical flow diagram)
- contiene tutto il necessario tranne:
  - connessioni operative
  - valori delle correnti
  - posizionamento delle apparecchiature
  - tubature
  - supporti, strutture e fondamenta
- implementa la strumentazione per il **controllo** → valvole di bypass per il controllo di livello
- **apparecchiature**: convenzioni

esempio

<input type="radio"/>	Strumentazione in campo
<input type="radio"/>	Strumentazione sul fronte del pannello di controllo in sala quadri
<input type="radio"/>	Strumentazione sul retro del pannello di controllo in sala quadri

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	
E	Voltage	E	Element
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

Dal P&ID si passa alla progettazione in 3D aggiungendo delle considerazioni, quali:

- il piping: *le condutture vengono fatte passare sopra la testa per esigenze di manutenzione*
- la scelta del layout di impianto: verticale o orizzontale → *correlata alla disp. di terreno*
- disposizione delle apparecchiature.

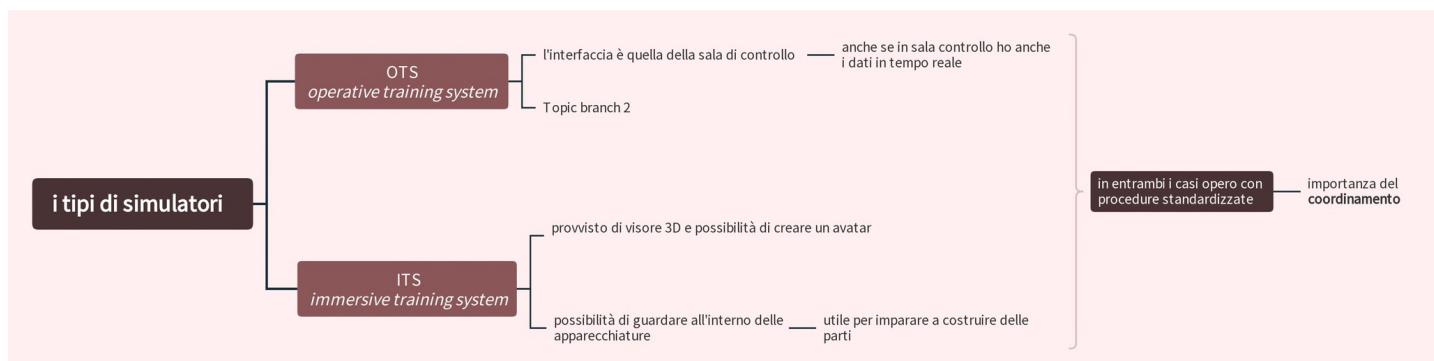
Viene poi effettuata la vera e propria **modellazione**, ovvero la produzione di un modello inteso come una rielaborazione della realtà attraverso strutture matematiche. → *creazione di un gemello digitale*

↳ implica la presenza di un interfaccia

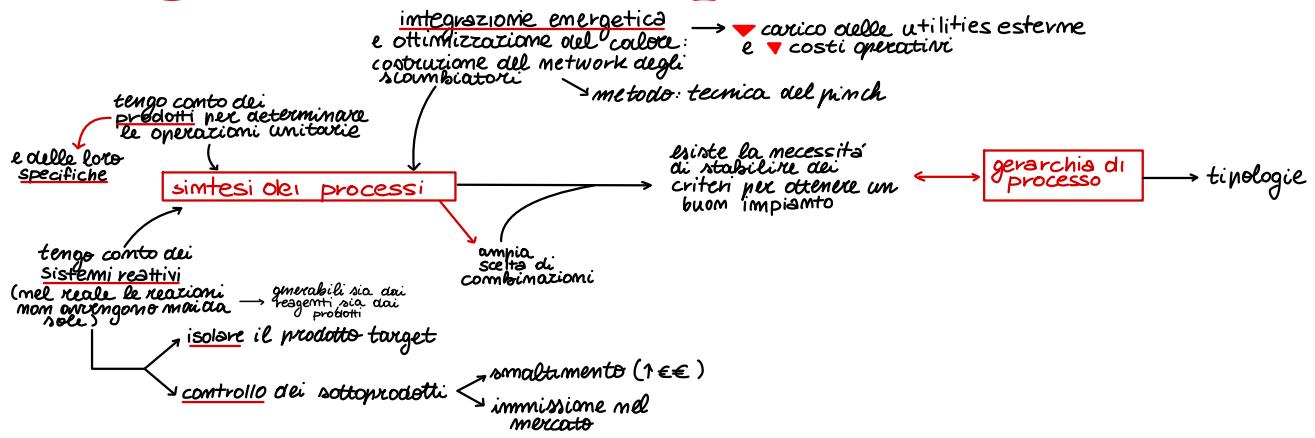
Essa può essere:

- rigorosa, se mi limito a scrivere le equazioni dei bilanci di materia e di energia
- mediata da simulatori

L'utilità della procedura sta nel poter utilizzare questi mezzi per l'addestramento degli operatori, al fine di evitare eventi accidentali e per aumentare la praticità della procedura.



# La gerarchia di processo



## le gerarchie di processo

sono fra loro equivalenti

### Gerarchia di Smith

Sistema a cipolla che si basa su 5 anelli



### Gerarchia di Douglas

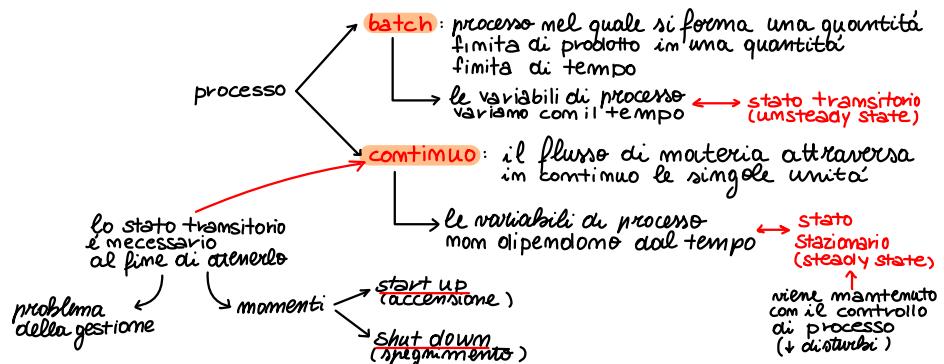
Si basa su 5 punti

- decidere se il processo è batch (discontinuo) o continuo
- Identificazione della struttura input-output
- Identificazione e definizione della struttura di riciclo
- Identificazione e progettazione del sistema di separazione
- Identificazione e progettazione del network degli scambiatori (integrazione energetica)

punti che "distinguono" le due gerarchie

BATCH	CONTINUO
Adatto a piccole quantità (< 500 t/y) Flessibile ai cambiamenti di formulazione e di produzione Propenso allo scaling direttamente dal laboratorio Facile identificazione del prodotto (produzione di lotti) Settori: farmaceutico e alimentare	Adatto a grandi quantità (> 5000 t/y) Apparecchiature ottimizzate per la produzione di uno o pochi prodotti Maggiore efficienza

## Punto 1 BATCH vs. CONTINUO



## Punto 2 STRUTTURA INPUT-OUTPUT Creo il process concept diagram



- ogni freccia è una corrente utile per:
  - stima dei costi
  - cosa entra e cosa esce
  - reazioni

# I bilanci di materia: le basi

Nel design e nell'analisi di processo è necessario tenere di conto dei limiti che la natura impone, primo fra questi è il **principio di conservazione della massa**: secondo il quale la massa non può essere né creata né distrutta.

Gli step necessari all'analisi di processo, data una certa descrizione, sono:

- 1) Disegnare il diagramma di flusso (vedi pagine precedenti);
- 2) Etichettare (*labeling*) il processo;
- 3) Se il processo è multifase, identificare i sottosistemi per cui è possibile scrivere i bilanci;
- 4) Effettuare l'analisi dei gradi di libertà (*degree of freedom analysis*);
- 5) Scegliere una base di calcolo conveniente;
- 6) Scrivere le equazioni in ordine al fine di trovare le variabili richieste;
- 7) Svolgere i calcoli.

L'etichettatura o *labeling*

È una fase essenziale che prevede l'assegnazione di un'etichetta che contiene i valori delle variabili di processo note e dei simboli che identificano le variabili incognite per ogni sistema input-output.

Si compone di due fasi:

1. Collocare i valori e le relative unità di misura all'interno del diagramma

Le variabili di primo interesse sono:

- Processo batch: quanti componenti sono presenti in quel momento
- Processo continuo: la portata di ogni componente

L'informazione può essere data o come portata totale del flusso e la percentuale di ciascun componente, oppure direttamente come portata di ogni componente.

TIPS

- Verifica la congruenza delle unità di misura: va anche in base alla trasformazione che avviene (in linea di massima si tende a usare le moli, ma per le trasformazioni fisiche è anche corretto usare i kg)
- Cerca i **vincoli**: dove per vincolo si intende una relazione fra le variabili di processo traducibile in equazione. Questi verranno poi aggiunti ai bilanci di materia per arrivare alla risoluzione del sistema (previa verifica delle contraddizioni, intuibili tramite l'analisi dei gradi di libertà).
- Sto identificando delle correnti: al minimo queste sono definite da una composizione e da una portata

2. Assegnare dei simboli alle variabili incognite e aggiungerle al diagramma

## Anticipazione bilanci di materia

Come già accennato, un sistema (al minimo è l'operazione unitaria) si può definire tramite un sistema di input-output; in particolare però ciò che definisce un sistema sono anche le sue **condizioni al contorno** (*system boundary*) e vanno specificate prima dell'impostazione dei bilanci.



L'equazione dei bilanci di materia nella forma più generalizzata si presenta nella seguente forma:

$$\text{input} + \text{generazione} - \text{consumo} = \text{output} + \text{accumulo}$$

Tuttavia, nei sistemi continui non reattivi allo stazionario (unici casi che trattiamo) si fanno 2 ipotesi: la prima è che l'accumulo sia pari a 0 (continuità del sistema) e la seconda è che generazione e consumo siano pari a 0 (non reattività). Dunque, l'equazione finale sarà:

$$\text{input} = \text{output}$$

### **Sistemi continui allo stazionario:**

- Input = output
- # equazioni = # componenti
- Il tipo di calcolo varia in base al sistema:
  - Continui: calcolo differenziale
  - Batch: calcolo integrale

### Analisi dei gradi di libertà

Una volta svolte le prime due fasi e dopo aver contato il numero di incognite, si può passare all'analisi dei gradi di libertà. Per fare ciò basterà contare le equazioni ad esse correlate e sottrarre quanto ottenuto al numero di incognite.

$$n_{Dof} = n_{\substack{\text{variabili} \\ \text{incognite}}} - n_{\substack{\text{equazioni} \\ \text{indipendenti}}}$$

Dove le equazioni indipendenti possono essere:

- Bilanci di materia:
  - nei sistemi non reattivi non possono essere scritte più di n bilanci (con n il numero di componenti del sistema)
  - nei sistemi reattivi le cose si complicano
- Bilanci energetici: se sono noti gli scambi di energia fra il sistema e l'ambiente oppure se una delle incognite è proprio lo scambio di energia, allora il bilancio può fornire delle relazioni utili.
- Specifiche di processo
- Proprietà e leggi fisiche
- Limiti fisici (*esempio delle frazioni molari*)

### Casistica nel caso di processi a singola unità:

- a) Numero dei gradi di libertà pari a 0 ( $n_{Dof}=0$ ):

Ho un sistema di n equazioni in n incognite quindi il problema è univocamente risolvibile (in linea di principio);

- b) Numero dei gradi di libertà maggiore di 0 ( $n_{Dof}>0$ ):

- le incognite sono maggiori del numero di equazioni ed è necessario specificare delle nuove condizioni prima di poter passare ai calcoli;
- questo problema può essere dovuto all'aver trascurato delle equazioni oppure all'assenza di dati in partenza (**TIP:** controlla cosa aggiungere).

- c) Numero dei gradi di libertà minore di 0 ( $n_{Dof}<0$ ):

- Il numero di incognite è minore del numero di equazioni
- Il problema ha delle informazioni ridondanti (*sovra vincolato*) o il diagramma non è stato correttamente etichettato (**TIP:** occhio alle contraddizioni)

Nei casi b e c è inutile svolgere i calcoli.

### Le basi di calcolo

La base di calcolo è definita come una quantità o una portata di una corrente o di un elemento della corrente all'interno del processo. Rappresenta un metodo efficace per diminuire il numero di incognite all'interno di un problema.

## Trucchi

- Se viene fornita una portata all'interno del problema è conveniente utilizzare quella quantità come base di calcolo
- Se non è nota alcuna portata ipotizzane una, preferibilmente a partire da una corrente con composizione nota; la condizione necessaria è che siano assenti delle variabili estensive.

Scaling: modificare le quantità (portate) in maniera proporzionale e mantenendo inalterata la composizione di flusso

*Scaling up:* le portate finali sono maggiori di quelle di partenza

*Scaling down:* le portate finali sono minori delle portate di partenza

# 1° ESEMPIO - labeling · singola unità

DATI feed · miscela Benzene-Toluene (BT)

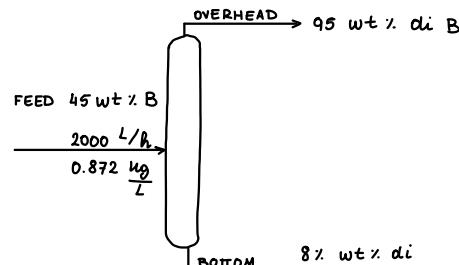
45 wt % B

2000 L/h, densità 0.872 kg/L

colonna · overhead 95 wt % B

bottom product 8 wt % del benzene alimentato alla colonna

I° BOZZA

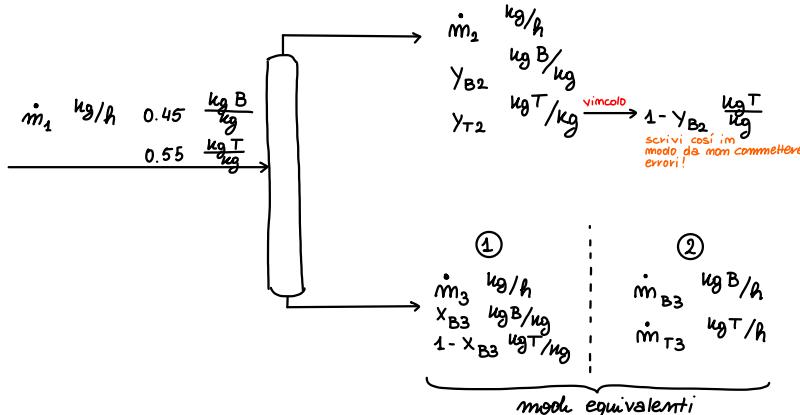


non indica variabili di processo

vincolo di funzionamento della colonna

l'intento sarebbe di minimizzare (quindi tutto il benzene in testa e tutto il toluene in coda)

LABELING



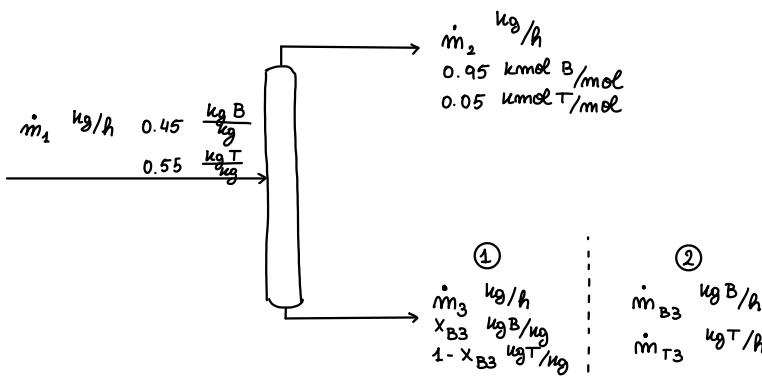
convenzioni per le portate

$\dot{m}$  massica

$\dot{n}$  molare (più usata)

$\dot{v}$  volumetrica ← problematica per i gas

Implemento i dati sull'overhead



Devo utilizzare tutte le informazioni, quindi esplicito tutto ciò che posso

· vincolo per il bottom product (8 wt% di B rispetto al feed)

$$\textcircled{1} \quad \dot{m}_3 x_{B3} = 0.08 (0.45 \dot{m}_1)$$

$$\textcircled{2} \quad \dot{m}_{B3} = 0.08 (0.45 \dot{m}_1)$$

· calcolo della composizione in massa dell'overhead

DATI  $M_B: 78.11 \text{ g/mol}$  Prendo come base per il calcolo 100 kmol

$$M_T: 92.13 \text{ g/mol} \quad B = 95 \frac{\text{mol B}}{\text{mol}} \cdot 78.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7420 \text{ kg B} \quad \rightarrow y_{B2} = \frac{7420 \text{ kg B}}{(7420+461) \text{ kg}} = 0.942 \frac{\text{kg B}}{\text{kg}}$$

$$T = 5 \frac{\text{mol T}}{\text{mol}} \cdot 92.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 461 \text{ kg T} \quad \rightarrow y_{T2} = \frac{461 \text{ kg T}}{7881 \text{ kg}} = 0.058 \frac{\text{kg T}}{\text{kg}}$$

$$\cdot \text{portata massiva al feed} \quad \dot{m}_1 = 2000 \frac{\text{L}}{\text{h}} \cdot 0.872 \frac{\text{kg}}{\text{L}} = 1744 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

## LABELING

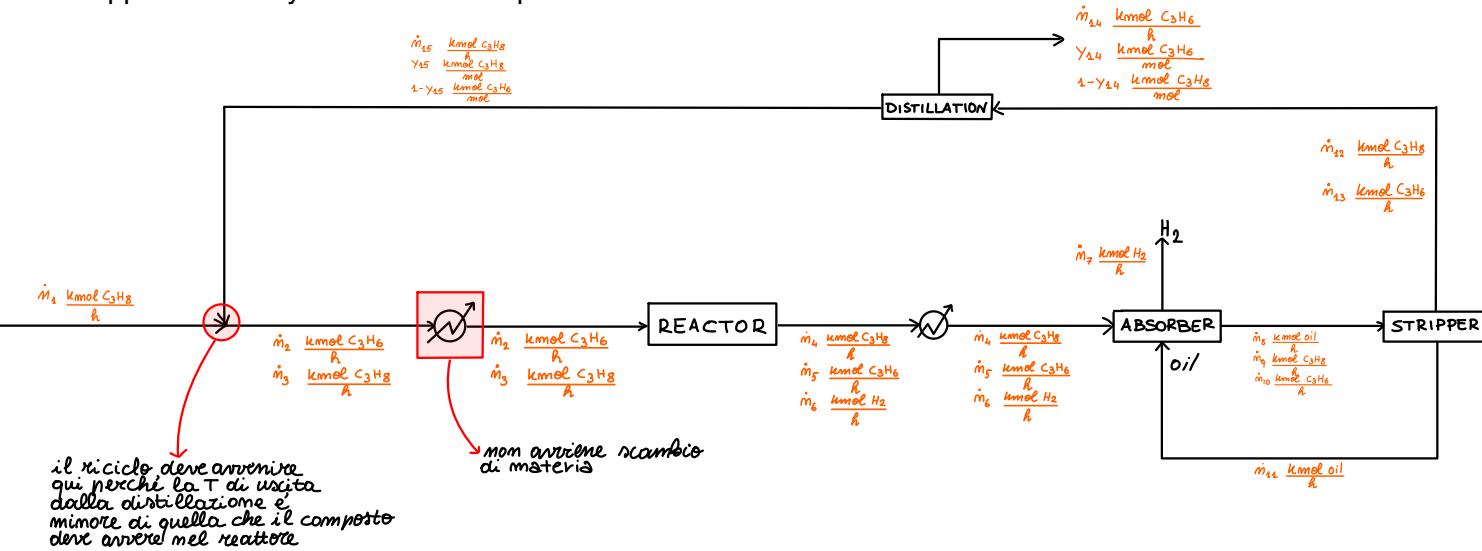
### 2° esempio : produzione di propilene per deidrogenazione del propano

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 and hydrogen is cooled from 800°C to 110°C and fed to an absorption tower, where the propane and the propylene are dissolved in oil.

The oil then goes to a stripping tower in which is heated, releasing the dissolved gasses, these gasses 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.



### 1° applicazione bilanci di materia

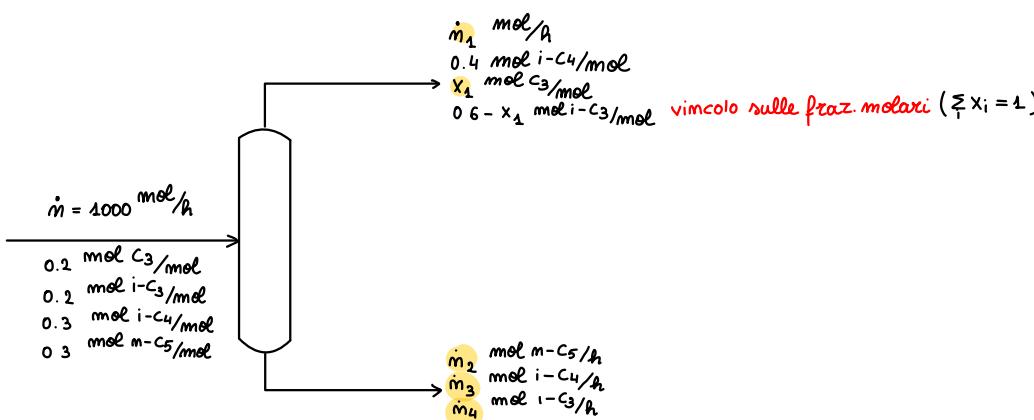
DATI Feed 1000 mol/h

- 20 mol % propano ( $C_3$ )
- 20 mol % isopentano ( $i-C_3$ )
- 30 mol % isobutano ( $i-C_4$ )
- 30 mol % m-pentano ( $m-C_5$ )

overhead:

- tutto il propano
- 40 mol % isobutano ← info di composizione
- 80 mol % isopentano alimentato ← vincolo

bottom product: contiene tutto il m-pentano alimentato



Al fine di poter risolvere il problema necessito di 5 equazioni avendo 5 incognite. Analizzando i dati riesco a scrivere 4 equazioni e, considerando la presenza del vincolo di composizione, arrivo a 5 equazioni.

Imposto dunque i bilanci di massa:

IN = OUT

bilanci di massa

$$\left\{ \begin{array}{l} m - C_5 \cdot \dot{m} \cdot 0.3 = \dot{m}_2 \\ C_3 \cdot \dot{m} \cdot 0.2 = \dot{m}_1 x_1 \\ i - C_3 \cdot \dot{m} (0.2) = \dot{m}_1 (0.6 - x_1) + \dot{m}_4 \\ i - C_4 : \dot{m} (0.3) = 0.4 \dot{m}_1 + \dot{m}_3 \\ \text{vincolo} : 0.2 (\dot{m}) \cdot 0.8 = \dot{m}_1 (0.6 - x_1) \end{array} \right.$$

# Tracing chemicals

In un processo chimico continuo possiamo trovare tre diverse componenti chimiche (reagenti, prodotti, inerti, componenti di ausilio ecc.) che entrano, escono, si creano o si consumano durante il processo. Ognuna di queste componenti può essere seguita durante ogni fase del processo e questo tipo di procedimento viene detto **tracing chemicals**.

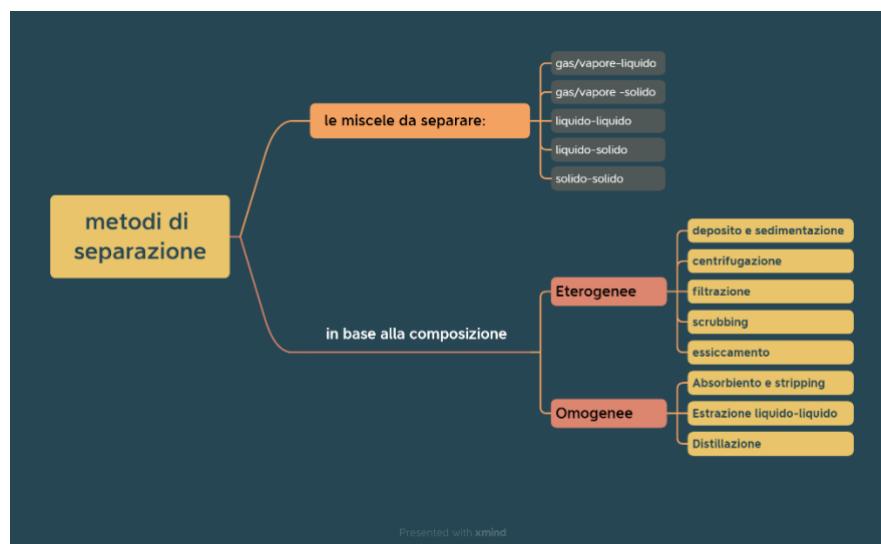
- ✓ Le specie chimiche indicate dal concept diagram (*reagenti e prodotti*), quindi quelle associate alle reazioni chimiche, vengono chiamate **primary chemicals**.

Classificazione delle correnti

- **primary paths** (cammini primari): percorsi seguiti dai primary chemicals
- **flow loops** (anelli)
  - **recycle loop** (loop di riciclo): le correnti formano un anello che torna al punto di partenza  
*esempio: loop della colonna (reboiler di coda e vaporizzatore di testa)*
  - **bypass stream** (corrente di bypass): le correnti formano un anello ma non tornano al punto di origine.

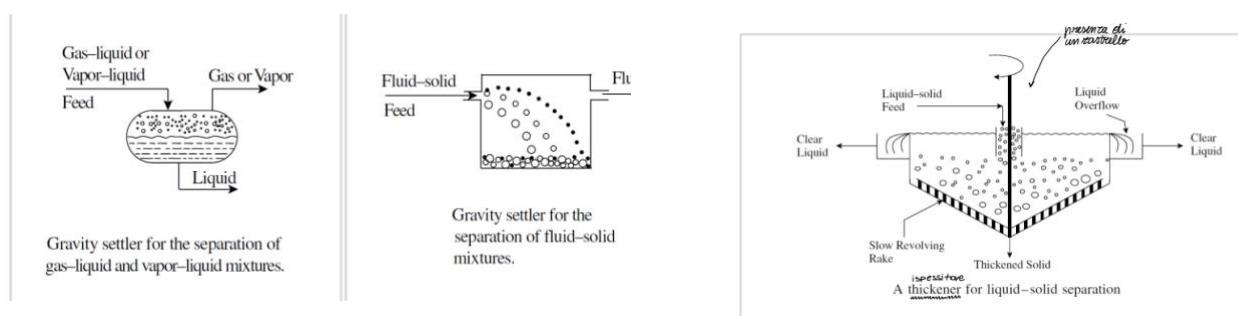
# Sistemi di separazione multifase

La necessità di prevedere sistemi di questo tipo deriva dalla presenza, all'interno dei processi, di sistemi reattivi che non vanno a conversione completa.



## DEPOSITO E SEDIMENTAZIONE

- **sedimentazione**: separazione, tramite la forza di gravità, di particelle solide in sospensione da un liquido, che risulta nella formazione di un liquido pulito e uno slurry (fluido) ad alto contenuto di solido.
- Particelle: liquide o solide  
Fluido: gas, vapore o liquido
- *Esempio: depurazione delle acque dal fango (questo verrà poi trattato nuovamente al fine di recuperare il fosforo)*



## CENTRIFUGAZIONE

Il principio di funzionamento è l'applicazione di una forza centrifuga

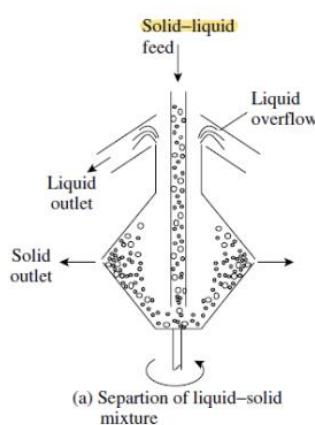
Tipologie:

1) Ciclone:

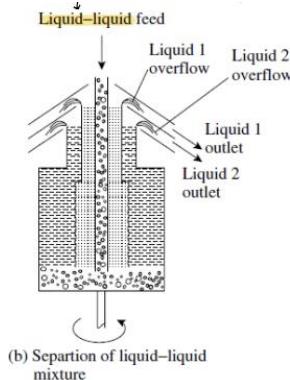
- Meccanismo più semplice;
- Separazione di liquido o solido da gas;
- Viene applicata una velocità al fluido ed è proporzionale alla velocità di separazione delle componenti.

2) Centrifuga:

- In questo caso è il contenitore a muoversi tramite rotazione, generando una forza centrifuga;
- Separazione:
  - Liquido-solido



- liquido-liquido: viene sfruttata la differenza di densità fra i due liquidi (esiste, quindi, un valore critico di differenza di densità per avere la separazione)

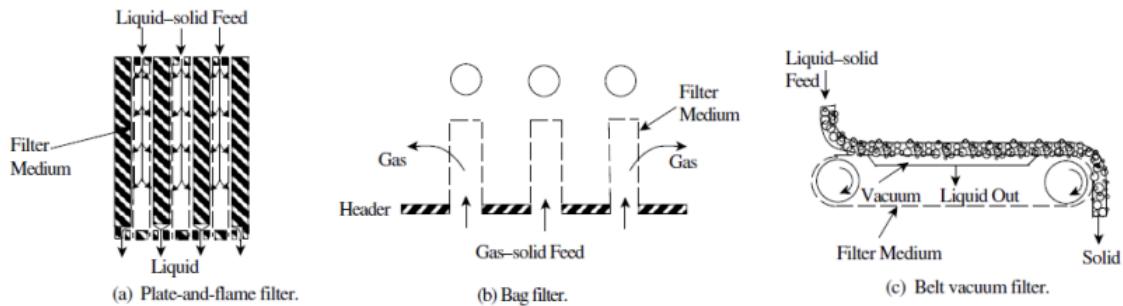


## FILTRAZIONE

- Adatta a soluzioni solido-liquido/gas o vapore
- La rimozione avviene tramite un **mezzo poroso** che trattiene le particelle all'interno del fluido
  - filtrato: parte fluida
  - parte particellare: a seconda di come si deposita sul mezzo ottengo due tipi di filtrazione:
    - **cake**: in cui la parte solida viene trattenuta sulla superficie del filtro
    - **depth**: in cui la parte solida viene intrappolata all'interno del mezzo filtrante
- Tipologie:
  - **filtrazione a piastre**:  
il macchinario è formato da una piastra e da un telaio e opera generalmente in pressione (viene detto anche **filtro pressa**).  
Il filtro è assimilabile a una fisarmonica che può essere, quindi, compressa o decompressa. In una prima fase viene forzato il passaggio del liquido all'interno del filtro (fisarmonica compressa). A seguito del passaggio di liquido, la fisarmonica viene decompressa e viene scaricata la parte solida.

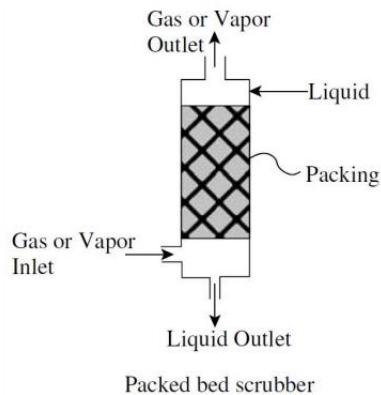
- **filtrazione a sacche:** La corrente gassosa passa in dei filtri a candela (simili a delle sacche) ed esce il gas purificato.  
Per le operazioni di pulizia è sufficiente l'inversione di flusso.
- **filtrazione a nastro:** la miscela (solido-liquido) viene fatta passare su un nastro filtrante che ruota.  
Nel processo è mantenuto il vuoto al fine di ridurre l'acqua presente ed è, per questa ragione, particolarmente utile per il recupero del solido.

In tutte le tecniche si ha la formazione di cake.



## SCRUBBING

- detto anche **lavaggio**
- separazione soluzioni gas-solido
- favorisce il trasferimento di materia da gas a liquido tramite il packing (interfaccia che viene utilizzata per la massimizzazione dell'efficienza)



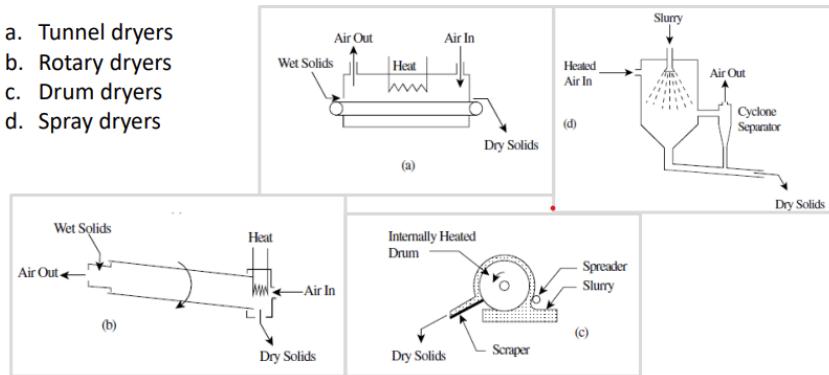
## ESSICCAMENTO

Consiste nella rimozione di acqua da una sostanza tramite del calore, generalmente generato da una caldaia (considero la rimozione di acqua da un solido).

Tipologie: la scelta è dettata dalla resistenza termica delle componenti da separare

- **tunnel:**  
viene fatta scorrere la miscela su un nastro rotante e un gas la riscalda (generalmente è il gas è aria calda). La tecnica non si presta a trattare particelle fini a causa dei possibili fenomeni di trascinamento (particelle molto piccole); si presta invece per i pellami, tessuti ecc.
- **rotante:**  
il solido viene alimentato al cilindro rotante (che agisce in maniera simile a una betoniera) e viene unito all'aria calda. Ottengo così il prodotto essiccato generalmente in forma di particelle sferiche (per funzionamento). È possibile ottenere le particelle anche in forma di fiocchi.
- **a tamburo** (meccanismo meno usato):  
il cilindro rotante in questo caso permette di far salire la miscela verso il punto più alto; viene poi riscaldato.
- **a spray:**  
viene utilizzato per particelle di dimensioni uniformi (industria farmaceutica e ceramica). Lo slurry (la miscela) viene nebulizzato e riscaldato. Per massimizzare il recupero viene accoppiato a un ciclone.

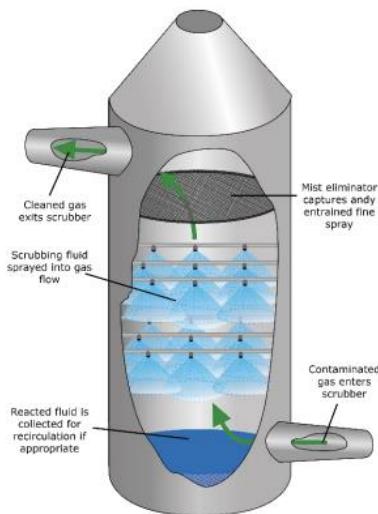
- a. Tunnel dryers
- b. Rotary dryers
- c. Drum dryers
- d. Spray dryers



## **ABSORBIMENTO E STRIPPING**

### **Absorbimento:**

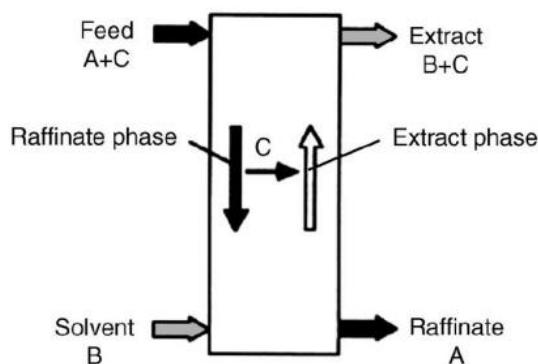
- una miscela gassosa viene messa a contatto con un solvente che dissolve selettivamente una o più componenti del gas
- fase gas-liquido (differenza con il lavaggio)
- richiede l'introduzione di un materiale di apporto come solvente



Lo **stripping** è il processo inverso e viene utilizzato per il recupero del liquido ausiliario

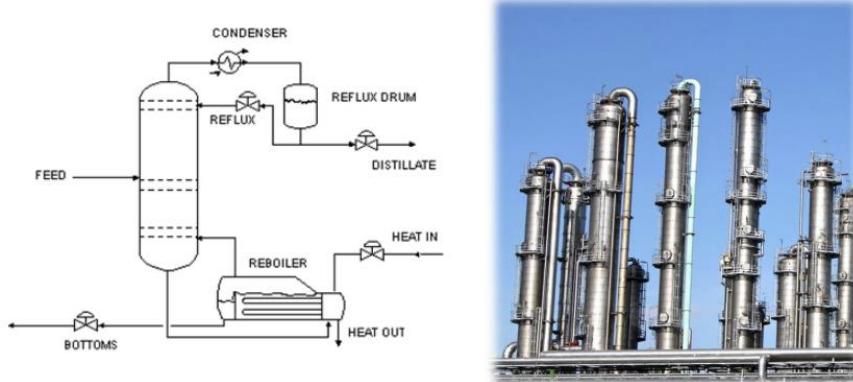
### **ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO**

- equivalente al precedente ma cambiano le fasi di partenza (miscela liquido-liquido)
- la scelta del liquido ausiliario avviene in base all'affinità con il liquido da separare
- l'ideale sarebbe il rigenerare l'ausiliario



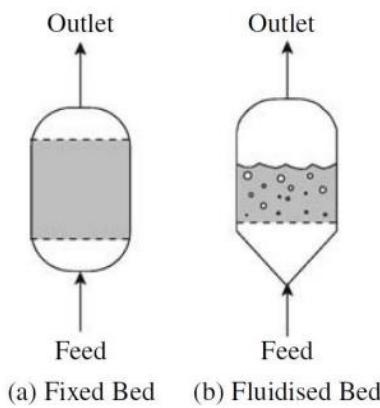
## DISTILLAZIONE

- operazione economica
- permette la separazione tramite delle particolari condizioni di colonna fra loro in intimo contatto (piatti), procedendo così per vari stati di equilibrio
- le componenti più volatili vengono raccolte in testa
- per il riciclo mi avvalgo di due sistemi, al fine di massimizzare l'efficienza:
  - reboiler di coda
  - condensatore di testa



## ADSORBIMENTO

- l'agente ausiliare è un solido che permette la separazione di un solido da miscele gassose o liquide
- è un processo in cui le molecole di adsorbato aderiscono alla superficie dell'adsorbente
- classi
  - **adsorbimento fisico:** si formano legami fisici fra adsorbente (materiali altamente porosi) e adsorbato
    - carboni attivi: materiali ingegnerizzati per ottenere differenti porosità (porosità modulabile)
    - gel di silice: forma porosa e amorfica della silice ottenuta per trattamento in ambiente acido del silicato di sodio, che subisce poi essiccazione. Ha affinità per l'acqua e per i materiali organici, viene usato per la disidratazione di gas e di liquidi
    - zeoliti (alluminosilicati cristallini): differiscono dagli altri adsorbenti in quanto cristallini e l'adsorbimento ha luogo all'interno del cristallo. Questa caratteristica influenza profondamente la struttura porosa del materiale che, a differenza degli altri, presenta dei pori più uniformi in dimensioni. Il passaggio ai siti di adsorbimento all'interno della struttura è limitato dalle dimensioni del poro, quindi possono essere impiegati nell'adsorbimento di piccole molecole da molecole più grandi, fungendo così da setacci molecolari.

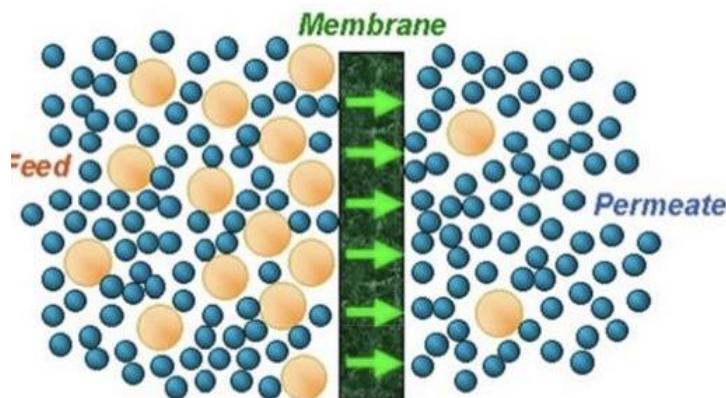


- **adsorbimento chimico:** si formano legami chimici fra adsorbente e adsorbato
  - sono dei sistemi specifici, sono quindi altamente sensibili alle componenti da separare

## MEMBRANE

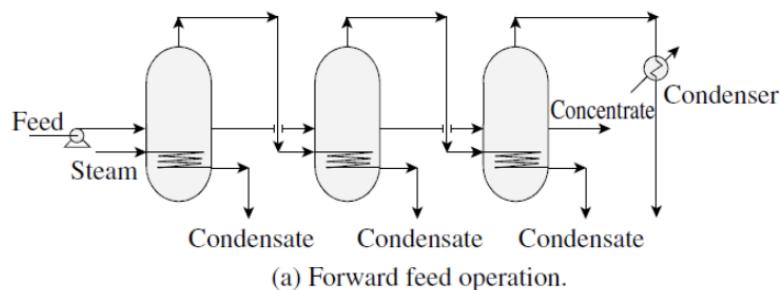
Si comportano come delle barriere semipermeabili: la separazione avviene controllando con che frequenza le specie passano da una parte all'altra della membrana stessa.

- Miscele gas-gas, liquido-liquido o liquido-vapore/gas
- Separazione in retentato (parte che non passa attraverso la membrana) e permeato (parte che passa attraverso la membrana)
- Applicata a casi specifici: posso ingegnerizzare la membrana in termini di materiale utilizzato e di assemblaggio della membrana stessa, la scalabilità è modulare e la relazione è di tipo lineare



## EVAPORAZIONE

- Separazione di un solvente volatile da un solido
- Il singolo evaporatore viene applicato nei casi in cui la capacità richiesta è piccola.  
Nei casi in cui si ha a che fare con capacità maggiori si tende a utilizzare sistemi di separazione che recuperino il calore latente del materiale vaporizzato



(a) Forward feed operation.

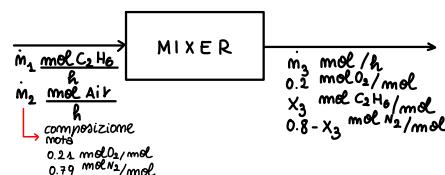
## CRISTALLIZZAZIONE

Consiste nella formazione di un solido a partire da una miscela liquida e omogenea.

- Non prevede la presenza di agenti esterni
- Ottenuta generalmente tramite raffreddamento, e le condizioni di cristallizzazione sono altamente specifiche
- Il solido si forma all'interno del cristallizzatore ed è necessario prevedere ulteriori sistemi di separazione in coda al cristallizzatore (*esempio di un componente ipotizzato come abbastanza puro: prevedo filtrazione e essiccamiento*)
- Importanza rilevante nell'industria farmaceutica al fine di ottenere lo stato solido (e, quindi, di poter confezionare il prodotto)

# ESERCIZIO miscela etano - aria

DATI il 20 mol uscita è  $O_2$



Explicitando la composizione dell'aria, ho un sistema a 4 incognite e ho a disposizione 3 equazioni (bilanci di materia). Tuttavia, il processo è caratterizzato unicamente da variabili intensive e pertanto posso introdurre una base di calcolo per ridurre il numero di incognite e rendere risolvibile il sistema.

Base di calcolo:  $m_1 = 100 \text{ mol/h}$

sistema

$C_2H_6$ : $m_1 = m_3 x_3$	<u>base di calcolo</u>	$\begin{cases} 100 = m_3 x_3 \\ m_2 \cdot 0.21 = m_3 (0.2) \\ m_1 + m_2 = m_3 \end{cases}$	<u>soluzioni</u>
$O_2$ : $m_2 (0.21) = m_3 (0.2)$			$\begin{cases} m_2 = 2000 \text{ mol/h} \\ m_3 = 2400 \text{ mol/h} \\ x_3 = 0.0476 \end{cases}$
$m_1 + m_2 = m_3$			

La presenza della base di calcolo permette di effettuare lo **scale up** e lo **scale down** del sistema, rispettivamente aumentando o diminuendo il valore della base di calcolo stessa.

In linea teorica sarebbe possibile reimpostare i bilanci per il nuovo valore, ma all'atto pratico è più conveniente passare per un parametro intermedio, detto **fattore di scala**, da moltiplicare alle variabili estensive per ottenere lo stesso risultato.

$$\text{FAUTORE di SCALA} = \frac{\text{target}}{\text{base}} \quad \nearrow \text{nuovo valore}$$

SCALE UP con target 1000 mol/h

$$F.S. = \frac{1000}{100} = 10$$

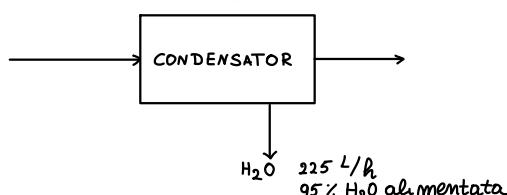
soluzioni  $m_2 = 2000 \text{ mol/h} \cdot 10 = 20000 \text{ mol/h}$   
 $m_3 = 2400 \text{ mol/h} \cdot 10 = 24000 \text{ mol/h}$   
 $x_3 = 0.0476$

SCALE DOWN con target 50 mol/h

$$F.S. = \frac{50}{100} = 0.5$$

soluzioni  $m_2 = 2000 \text{ mol/h} \cdot 0.5 = 1000 \text{ mol/h}$   
 $m_3 = 2400 \text{ mol/h} \cdot 0.5 = 1200 \text{ mol/h}$   
 $x_3 = 0.0476$

## ESERCIZIO 1 : applicazione gradi di libertà



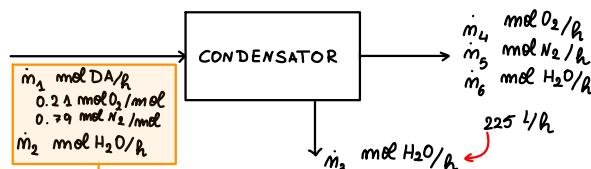
In entrata ho una corrente di **aria umida**.

Devo calcolare portata e composizione molare all'uscita dal condensatore.

Risoluzione:

etichettatura

LEGENDA:  
DA = dry air



etichettatura tipo per l'aria umida: la tratto come una miscela di aria secca (la composizione nota) e a acqua

analisi Dof:

$$m_{Dof} = 6 - (3 + 1 + 1) = 6 - 5 = 1$$

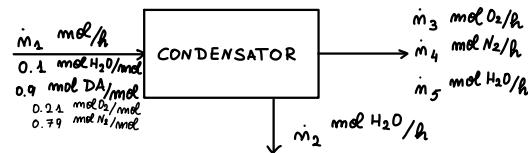
bilanci  
dati sul 95% di  $H_2O$  di alimentaz  
informazione sulla portata di  $H_2O$  in uscita

Ho già la variabile estensiva → informazioni insufficienti

Riprendo lo stesso testo, ma stavolta viene anche reso noto che l'aria ha un umidità del 10%

### Risoluzione:

#### etichettatura



#### Analisi Dof:

$$m_{Dof} = 5 - (3 + 2) = 0 \quad \text{problema risolvibile}$$

#### Bilanci

$$\begin{aligned} H_2O: \quad & 0.1 \cdot \dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_5 \\ O_2: \quad & (0.9)(0.21) \cdot \dot{m}_1 = \dot{m}_3 \\ N_2: \quad & (0.9)(0.79) \cdot \dot{m}_1 = \dot{m}_4 \\ \text{vincolo:} \quad & \dot{m}_2 = 0.95(0.1) \cdot \dot{m}_1 \end{aligned} \xrightarrow{\dot{m}_2 \text{ muto}} \begin{cases} 0.1 \cdot \dot{m}_1 = 12.5 + \dot{m}_5 \\ (0.9)(0.21) \cdot \dot{m}_1 = \dot{m}_3 \\ (0.9)(0.79) \cdot \dot{m}_1 = \dot{m}_4 \\ 12.5 = 0.95(0.1) \cdot \dot{m}_1 \end{cases}$$

**SOLUZIONI:**  
O<sub>2</sub>: 20.9%  
N<sub>2</sub>: 78.6%  
H<sub>2</sub>O: 0.5%.  
Calcolo m<sub>3</sub>, m<sub>4</sub>, m<sub>5</sub>  
e faccio la /

ricavo  $\dot{m}_2$ : parto da  $\dot{V}_2 = 225 \text{ L/h}$

$$\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3 = 1 \cdot 10^3 \text{ g/L}$$

$$\dot{m}_2 = \frac{1}{18 \text{ g/mol}} \cdot 1 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \frac{225 \text{ L}}{\text{h}} = 12.5 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

## ESERCIZIO 2: gradi di libertà e importanza della termodinamica

Parto dall'anidride solforosa e faccio uno scrubbing (lavaggio in acqua)

DATI ingresso: 45 mol % SO<sub>2</sub> + aria

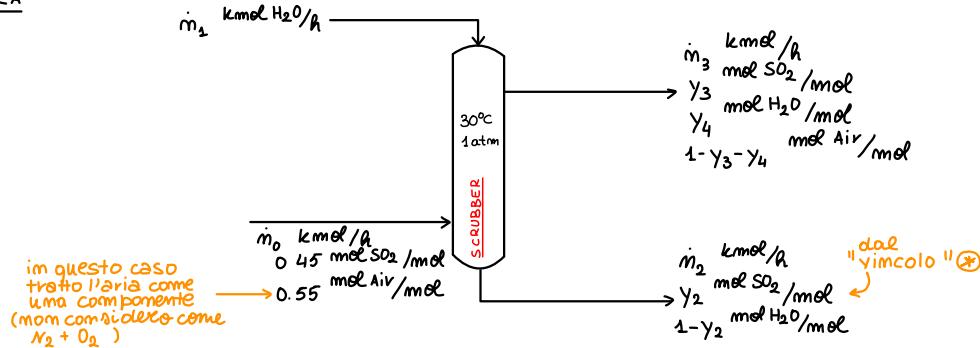
T = 30°C P = 1 atm a queste condizioni ho l'equilibrio acqua-vapore

uscita:  $\frac{2 \text{ g SO}_2}{100 \text{ g H}_2\text{O}}$  \*

Calcolare la frazione di anidride solforosa assorbita e la quantità di acqua necessaria

### Risoluzione:

#### ETICHETTURA



#### ANALISI Dof

$$\begin{aligned} m_{Dof} &= 7 - (3 + 1 + 2) \\ &\uparrow \quad \text{il sistema è all'equilibrio: termodinamicamente} \\ &\frac{2 \text{ g SO}_2}{100 \text{ g H}_2\text{O}} \quad \text{è regolato dalle leggi di Raoult} \quad \rightarrow \text{sono 2 relazioni} \\ &\quad \text{perché ha 2 componenti} \\ &\quad y_1 P = x_1 P_1^\circ(T) \quad \text{legge di Raoult} \\ &= 7 - 6 = 1 \end{aligned}$$

In questo caso vengono assegnate unicamente variabili intensive, quindi posso impostare una **base di calcolo**

base di calcolo:  $m_0 = 100 \text{ kmol/h}$

$$\Rightarrow m_{Dof} = 0 \quad \text{sistema risolvibile}$$

## BILANCI E RELAZIONI

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 & : \left\{ \begin{array}{l} (0.45)(100) = \dot{m}_3 y_3 + \dot{m}_2 y_2 \\ \dot{m}_1 = \dot{m}_3 y_4 + (1-y_2) \dot{m}_2 \\ (0.55)(100) = (1-y_3-y_4) \dot{m}_3 \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O} & : \left\{ \begin{array}{l} \dot{m}_1 = \dot{m}_3 y_4 + (1-y_2) \dot{m}_2 \\ (0.55)(100) = (1-y_3-y_4) \dot{m}_3 \end{array} \right. \\ \text{AIR} & : \left\{ \begin{array}{l} (0.55)(100) = (1-y_3-y_4) \dot{m}_3 \end{array} \right. \end{aligned}$$

- calcolo  $y_2$

$$\frac{2 \text{ g SO}_2}{100 \text{ g H}_2\text{O}} \quad m_{\text{TOT}} = 102 \text{ g}$$

$$\text{wt v. SO}_2 = \frac{2 \text{ g}}{102 \text{ g}} = 0.0196$$

$$M_{\text{SO}_2} = 32.07 + 2(16) = 64.07 \text{ g/mol} \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\dot{m}_{\text{SO}_2} = \frac{2 \text{ g}}{64.07 \text{ g/mol}} = 3.12 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow y_2 = \frac{3.12 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{5.56 \text{ mol}} = 5.62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol SO}_2}{\text{mol}}$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 5.56 \text{ mol}$$

- reazioni di equilibrio:

In generale  $\underbrace{P \cdot y_i}_{\text{gas}} = \underbrace{x_i \cdot P_i^0}_{\text{liquido}}$

$$\begin{aligned} P y_3 &= y_2 P_{\text{SO}_2}^0 = 176 \text{ mmHg} \\ P y_4 &= (1-y_2) P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 31.6 \text{ mmHg} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{tabulati} \\ \text{ } \end{array} \right\}$$

### SISTEMA FINALE

$$\begin{cases} (0.45)(100) = \dot{m}_3 y_3 + \dot{m}_2 y_2 \\ \dot{m}_1 = \dot{m}_3 y_4 + (1-y_2) \dot{m}_2 \\ (0.55)(100) = (1-y_3-y_4) \dot{m}_3 \\ P y_3 = 176 \text{ mmHg} \\ P y_4 = 31.6 \text{ mmHg} \end{cases}$$

**SOLUZIONI**

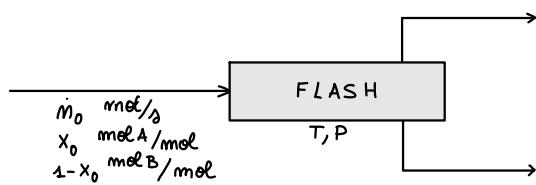
$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= 4883.9 \text{ kmol/h} \\ \dot{m}_2 &= 4908.3 \text{ kmol/h} \\ \dot{m}_3 &= 75.7 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

Azione assorbita  
↓

$$f = \frac{\dot{m}_2 y_2}{\dot{m}_1} = 0.61$$

misura dell'efficienza del processo  
x SO<sub>2</sub> iniziale

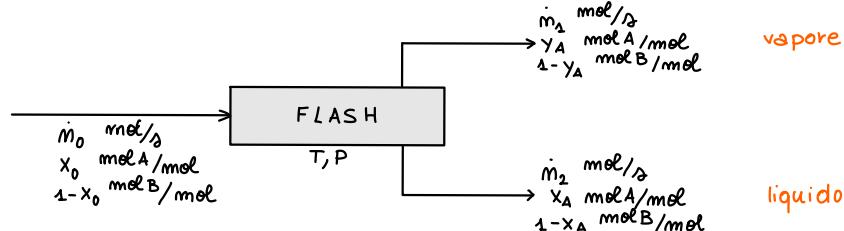
# ESERCIZIO: i set di variabili e i metodi risolutivi, l'evaporatore flash



L'alimentazione è liquida ed è formata da due componenti.  
L'evaporatore flash prevede la separazione di fase **operando in condizione di equilibrio** e a temperatura e pressione specifiche.

## Risoluzione:

### ETICHETTATURA



Al momento l'obiettivo è scrivere i bilanci di materia, quindi trascuriamo la parte energetica.

Per ipotesi so che le correnti in uscita sono in equilibrio fra loro: l'equilibrio rappresenta dunque un vincolo da tenere in considerazione e, come nel caso precedente, per tradurre questa informazione in equazione ci avvaliamo della legge di Raoult.

Altri casi in cui ho un equilibrio multifase sono:

- **estrazione liquido-liquido**, ma in questo caso l'unica variabile di interesse è la temperatura, in quanto i liquidi sono poco sensibili alle variazioni di pressione;
- **cristallizzazione** (equilibrio solido-liquido) che si basa sulla variazione della solubilità conseguentemente a un cambio di temperatura.

### ANALISI DOF:

$$m_{Dof} = 6 + 2 - (2 + 2) = 4$$

bilanci  
 ↗ 2 variabili  
 ↗ 2 variabili

sono T e P: sono  
 anche le variabili di  
 processo di cui devo  
 tener conto  
 ↗ sto trattando l'  
 equilibrio

Il valore rappresenta il numero di variabili da assegnare (in maniera congruente) che consentono la risoluzione del sistema, che sia essa diretta o iterativa

Per risolvere il sistema devo assegnare dei set di variabili. Facciamo qualche esempio:

set I:  $\{m_0, m_1, m_2, y_A\}$  (NO)

Assegnando dei valori indipendenti fra loro a  $m_0, m_1$  e  $m_2$  rischio di non rispettare la conservazione della materia

set II:  $\{y_A, x_A, T, P\}$  (NO)

Sto assegnando i valori a 4 variabili intensive: non viene rispettata la regola delle fasi di Gibbs (che definisce l'equilibrio)  $\rightarrow$  se cambio più variabili rispetto a V non rispetto l'equilibrio

set III:  $\{m_0, x_0, T, P\}$  (SI) im questo caso ottengo risoluzione diretta

### BILANCI

posso scrivere  
anche il  
sist. non e'  
reattivo

A:  
globale:  
Raoult:

$$\begin{cases} m_0 x_0 = m_1 y_A + m_2 x_A \\ m_0 = m_1 + m_2 \\ P y_A = x_A P_A^0(T) \\ P(1-y_A) = (1-x_A) P_B^0(T) \end{cases}$$

①  $\rightarrow m_1, m_2$   
 ④  $\rightarrow x_A, y_A$   
 Ho T e P, trovo  $P_A^0$  e  $P_B^0$ , ottenendo così un sottosistema di equazioni risolvibile!

**Risoluzione diretta:** ottengo un sottosistema risolvibile e con i dati acquisiti risolvo l'altro.

set IV .  $\{m_1, y_A, m_2, x_A\}$

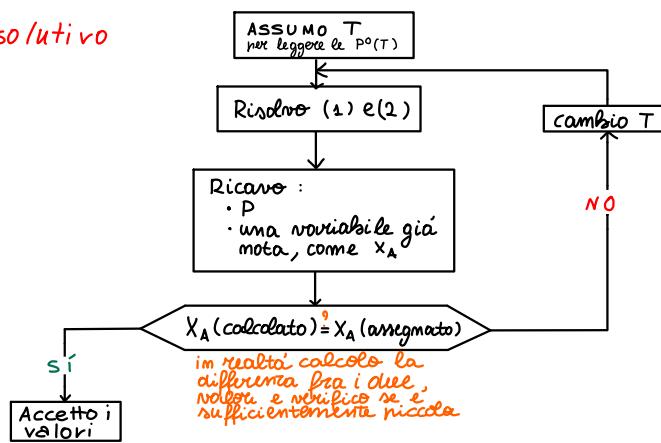
(S)

ma in questo caso il problema è la T, che dipende dai valori assegnati  
ottengo una **risoluzione iterativa**

### BILANCI

$$(1) \begin{cases} \dot{m}_0 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \\ \dot{m}_0 x_0 = \dot{m}_1 y_A + \dot{m}_2 x_A \\ P y_A = x_A P_A^0(T) \\ (2) P(1-y_A) = (1-x_A) P_B^0(T) \end{cases}$$

metodo risolutivo



Una volta trovati i valori:

$$\begin{cases} \dot{m}_0 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \\ \dot{m}_0 x_0 = \dot{m}_1 y_A + \dot{m}_2 x_A \\ P y_A = x_A P_A^0(T) \\ P(1-y_A) = (1-x_A) P_B^0(T) \end{cases}$$

in realtà calcolo la  
differenza fra i due  
valori e verifico se è  
sufficientemente piccola

# L'importanza del riciclo

- è presente sia nella gerarchia di Douglas, sia in quella di Smith

- perché è necessario?

Come obiettivo ho la massimizzazione dell'efficienza dell'utilizzo delle materie prime (in quanto rappresentano un costo)

**I PARAMETRI**

**CONVERSIONE PER PASSAGGIO & RESA DEL REATTORE**  
*(simple - pass conversion)*

$$\text{conversione} = \frac{\text{reagente consumato}}{\text{reagente alimentato al reattore}}$$

*fresh feed*

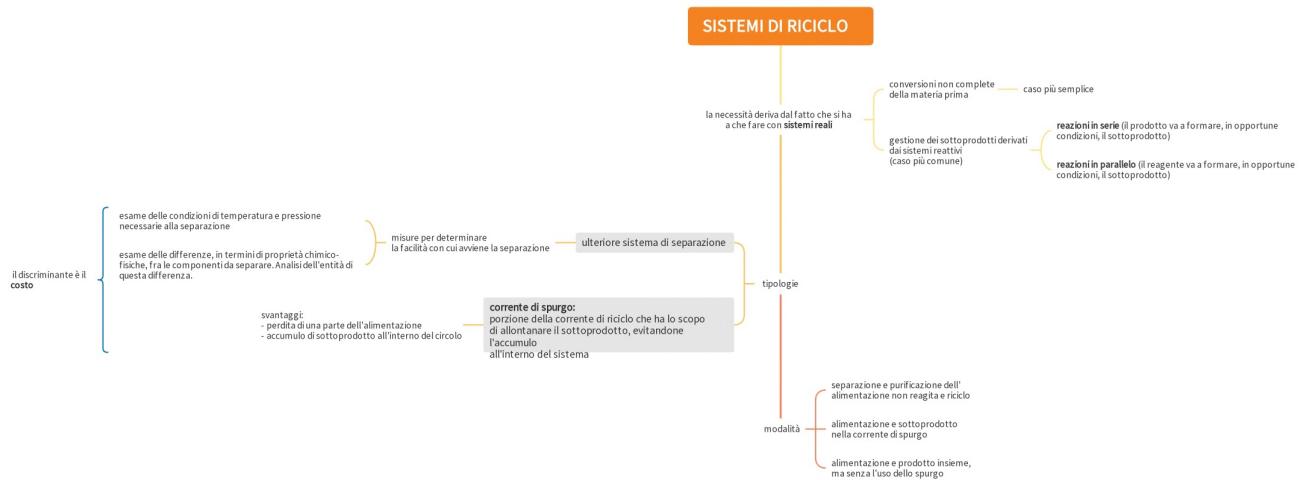
**RESA DI PROCESSO**  
*(process yield)*

*o: perdita d'alto stocaggio*

$$rCSA = \frac{\text{prodotto}}{\text{fresh feed}} \cdot \text{fattore stechiometrico}$$

I

*obiettivo del riciclo* → ↑ resa di processo



## Esempio: separazione e riciclo nel processo HDA

L'obiettivo è quello di separare il metano dall'idrogeno.

Metodi di separazione possibili:

- **absorbimento**: potrebbe essere possibile absorbire o effettuare uno scrubbing per separare il metano. Per determinare i liquidi utilizzabili nel processo, è necessario analizzare i parametri di solubilità di entrambe le componenti per il liquido assegnato. A causa del basso punto di ebollizione del metano, però, per avere un efficace absorbimento sono richieste basse temperature e alte pressioni.

- **adsorbimento pressure-swing**: in questo processo l'adsorbimento selettivo di una delle specie della fase gassosa avviene a una pressione fissata, mentre il deadsorbimento delle specie adsorbite è facilitato dalla riduzione di pressione. In questo processo operano due (o più) letti in parallelo, di cui uno ha la funzione di adsorbire e l'altro ha la funzione di deadsorbire.

Applicando questa tecnica al processo in esame, il metano verrà adsorbito selettivamente sulla superficie dell'adsorbente e la corrente in uscita avrà una concentrazione più alta in idrogeno rispetto a quella dell'alimentazione.

- **separazione con membrana**: la separazione, in questo caso, è facilitata in quanto l'idrogeno passa più agevolmente attraverso le membrane rispetto al metano.

Il processo avviene a pressioni moderate, in accordo con le operazioni del processo HDA. Tuttavia, l'idrogeno esce depressurizzato dal processo e sarà quindi necessario riportarlo al corretto valore di pressione, prima del riciclo.

## Le correnti di riciclo

Se la separazione fra alimentazione e prodotto non è facile; è necessario considerare dei sistemi di riciclo per entrambe le componenti.

È doveroso notare che nel caso in cui un prodotto viene riciclato con un reagente in eccesso che non reagisce ulteriormente, è necessario implementare delle correnti di spurgo al fine di limitarne l'accumulo all'interno del processo.

# ESERCIZIO : i sistemi poly-unit

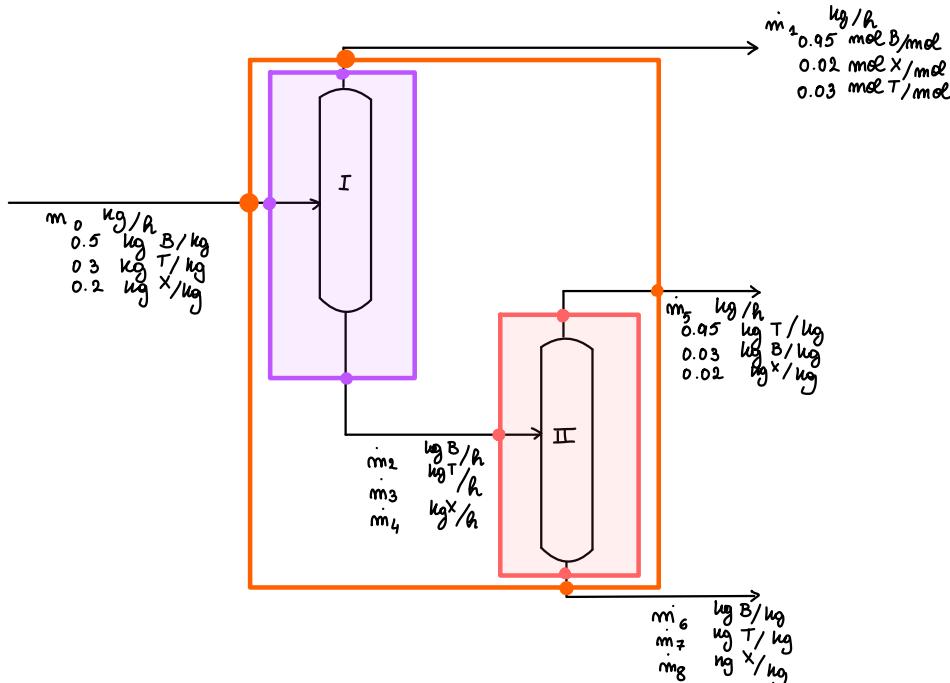
DATI

<u>ingresso</u>	<u>I colonna</u>	<u>II colonna</u>
30 kg/h	testa 95 wt % B 2 wt % X 3 wt % T	testa : 3 wt % B 95 wt % T 2 wt % X
50 wt % Benzene (B)		
30 wt % Toluene (T)		
20 wt % Xilene (X)	52 wt % feed as overhead <i>vimcolo</i>	75 wt % B alimentato alla colonna I presente nel prodotto di testa

Calcolo della composizione e della portata del prodotto di coda della seconda colonna

Risoluzione:

ETICHETTATURA



È necessario stabilire su quali porzioni del sistema posso svolgere i calcoli. In quest caso le porzioni possibili sono 3:

- colonna 1
- colonna 2
- sistema globale

Svolgo quindi l'analisi dei gradi di libertà, tenendo presente quali sono le correnti che interessano ciascun sistema.

ANALISI DOF

- colonna II

$$m_{Dof} = 7 - (3 + 1) = \textcircled{3} \quad \text{niente da fare}$$

*vimcolo*:  $0.75 m_2 = 0.03 m_5$

Il vincolo è utilizzabile perché si riferisce al sistema considerato

- sist. globale

$$m_{Dof} = 5 - (3 + 1) = \textcircled{1} \quad \text{nulla da fare}$$

*vimcolo*:  $0.52 \cdot 30 = m_1$

Il vincolo è utilizzabile perché si riferisce al sistema considerato

- colonna I

$$m_{Dof} = 4 - (3 + 1) = \textcircled{0} \quad \text{sistema risolvibile}$$

*vimcolo*:  $0.52 \cdot 30 = m_1$

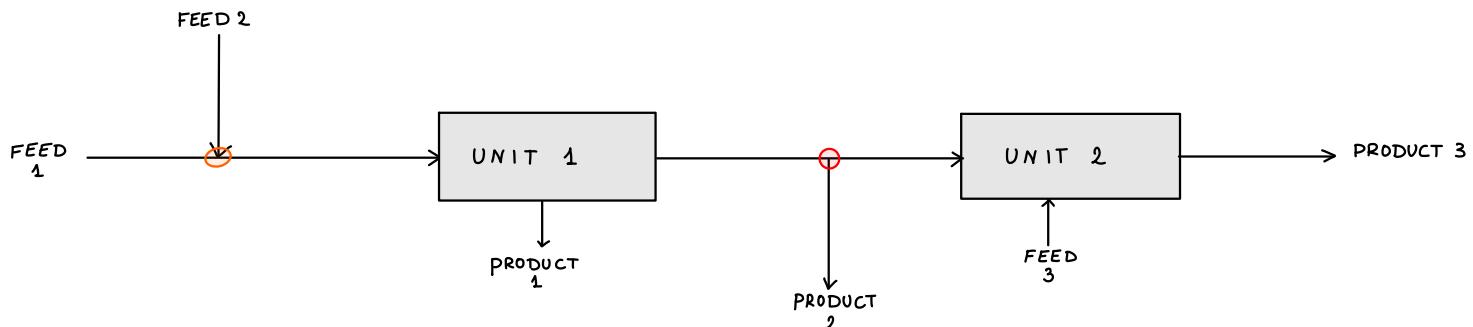
L'obiettivo è quello di trovare un criterio con cui scrivere i bilanci. In questo caso parto dal sistema con 0 gradi di libertà

BILANCI

colonna I	$B : \left\{ \begin{array}{l} 0.5 \cdot 30 = 0.95 m_1 + m_2 \\ 0.3 \cdot 30 = 0.03 m_1 + m_3 \\ 0.2 \cdot 30 = 0.02 m_1 + m_4 \end{array} \right.$	<i>soluzioni</i> : $m_2 = 0.18 \text{ kg/h}$
	<i>vimcolo</i> : $0.52 \cdot 30 = m_1$	$m_3 = 8.53 \text{ kg/h}$
		$m_4 = 5.69 \text{ kg/h}$

# Gradi di libertà: Valutazione per i sistemi multiple-unit non reattivi

Partiamo considerando un sistema generico:



Calcoliamo il numero di unità presenti:  $2 + \text{mixing point} + \text{splitting point} = 4$

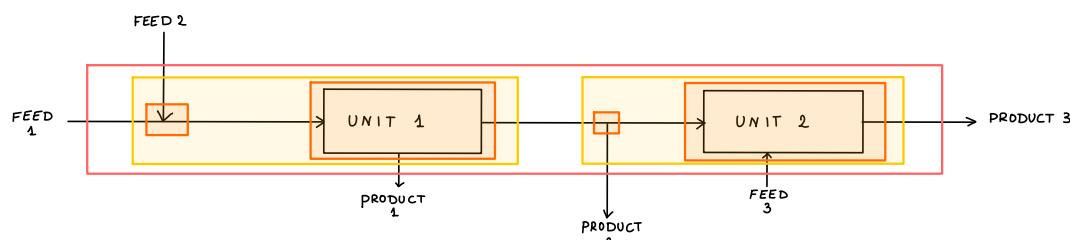
*numero in cui si ha la separazione dei due correnti  
La composizione rimane inalterata  
ma cambia la portata.*

*→ posso scrivere un solo bilancio,  
a prescindere dal numero di componenti iniziale*

Prima di valutare i gradi di libertà è, però, necessario definire il sistema considerato

I sistemi possibili su cui valutare i gradi di libertà sono di 3 tipologie distinte:

- 1) sistema globale
- 2) sottosistemi costituiti dalle singole unità di processo
- 3) sottosistemi costituiti da più unità di processo contigue



Pur avendo la possibilità di effettuare i calcoli su ognuno di questi sistemi, la via che porta a scoprire se un sistema sia determinato o meno è quello di effettuare la valutazione dei dof applicando il metodo delle **tie streams**

$$m_{Dof} = m_{Dof \text{ LOCALI}} - m_{TIE \text{ STREAMS}} - m_{VINCOLI \text{ NON CONSIDERATI}}$$

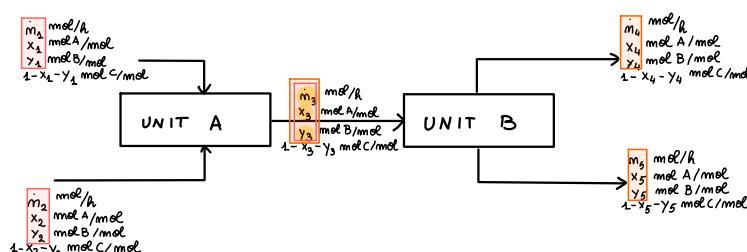
*summa dei dof delle singole unità, considerate come isolate*

*variabili di interconnessione  
→ le sottraggo perché le ho contate più volte, nelle singole unità*

*vincoli relativi a più unità (es: resa di processo)*

In particolare, il sistema è determinato se il numero dei gradi di libertà valutato con il metodo delle tie streams è uguale a zero.

## Esempio 1



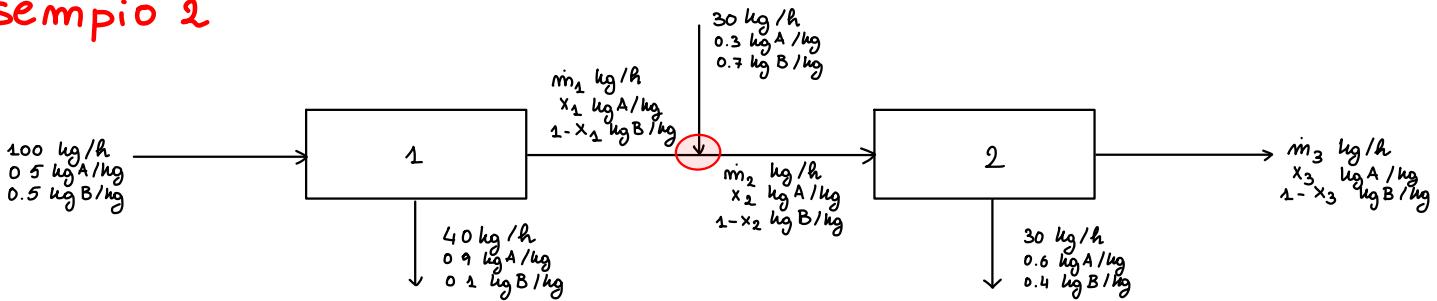
LEGENDA: A = CH<sub>4</sub>, B = C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

DOF locali UNIT A :  $9 - 3 = 6$  →  $m_{Dof \text{ locali}} = 6 + 6 = 12$

$m_{TIE \text{ STREAMS}} = 3$

$m_{Dof} = 12 - 3 - 0 = 6$

## Esempio 2



Calcolare se il sistema è determinato

**Risoluzione:**

ANALISI DOF:

DOF LOCALI componenti

$$\text{UNIT 1: } 2 - 2 = 0$$

$$\text{MIXING POINT: } 4 - 2 = 2 \quad \rightarrow M_{\text{Dof locali}} = 4$$

$$\text{UNIT 2: } 4 - 2 = 2$$

$$\text{TIE STREAMS} \quad M_{\text{Tie streams}} = 4$$

$$M_{\text{Dof}} = M_{\text{Dof locali}} - M_{\text{Tie streams}} - M_{\text{vincoli non cons}} = 4 - 4 - 0 = 0 \quad \text{sistema determinato: posso calcolare tutte le variabili di processo } (m_1, x_1, m_2, x_2, m_3, x_3)$$

Avendo un sistema determinato posso impostare i bilanci di materia, partendo dai sottosistemi a gradi di libertà pari a zero.

Per completezza, calcolo anche i gradi di libertà relativi al sistema globale.

$$M_{\text{Dof globale}} = 2 - 2 = 0$$

questo significa solo che posso calcolare le variabili relative al sottosistema considerato  $(m_3, x_3)$

BILANCI:

**Parto da ①**

$$\begin{aligned} A: & \left\{ 100(0.5) = m_1 x_1 + 40(0.9) \right. \\ B: & \left. 100(0.5) = m_1(1-x_1) + 40(0.1) \right\} \rightarrow \begin{cases} m_1 x_1 = 50 - 36 = 14 \\ m_1 - m_1 x_1 = 50 - 4 = 46 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_1 x_1 = 14 \rightarrow x_1 = 0.233 \\ m_1 = 46 + 14 = 60 \text{ kg/h} \end{cases} \end{aligned}$$

MIXING POINT :

$$\begin{cases} m_1 x_1 + 30(0.3) = m_2 x_2 \\ m_1(1-x_1) + 30(0.7) = m_2(1-x_2) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_2 x_2 = 14 + 9 = 23 \\ 60 - 14 + 21 = m_2 - 23 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_2 = 0.256 \\ m_2 = 90 \text{ kg/h} \end{cases}$$

UNIT 2 .

$$\begin{cases} m_2 x_2 = 30(0.6) + m_3 x_3 \\ m_2(1-x_2) = 30(0.4) + m_3(1-x_3) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_3 x_3 = 23 - 18 = 5 \\ 90 - 23 - 12 = m_3 - 5 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_3 = 0.083 \\ m_3 = 60 \text{ kg/h} \end{cases}$$

**Parto dal globale**

$$\begin{cases} 100(0.5) + 30(0.3) = 40(0.9) + 30(0.6) + m_3 x_3 \\ 100(0.5) + 30(0.7) = 40(0.1) + 30(0.4) + m_3(1-x_3) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_3 x_3 = 5 \\ m_3 - m_3 x_3 = 55 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_3 = 0.083 \\ m_3 = 60 \text{ kg/h} \end{cases}$$

UNIT 2 .

$$\begin{cases} m_2 x_2 = 30(0.6) + m_3 x_3 \\ m_2(1-x_2) = 30(0.4) + m_3(1-x_3) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_2 x_2 = 18 + 5 = 23 \\ m_2 - m_2 x_2 = 67 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_2 = 0.256 \\ m_2 = 90 \text{ kg/h} \end{cases}$$

MIXING POINT

$$\begin{cases} m_1 x_1 + 30(0.3) = m_2 x_2 \\ m_1(1-x_1) + 30(0.7) = m_2(1-x_2) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_1 x_1 = 23 - 9 = 14 \\ m_1 - m_1 x_1 = -21 + 67 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_1 = 0.233 \\ m_1 = 60 \text{ kg/h} \end{cases}$$

# Esercizio 1 (difficile)

One hundred fifty kilograms per hour of a **saturated** aqueous solution of AgNO<sub>3</sub> at 100°C is cooled to 20°C thereby forming AgNO<sub>3</sub> crystals, which are filtered from the remaining solution. The **wet filter cake**, which contains **80% solid** crystals and **20% saturated solution** by mass, passes to a dryer in which the remaining water is vaporized. Calculate the fraction of AgNO<sub>3</sub> in the feed stream eventually recovered as dry crystals and the amount of water that must be removed in the drying stage.

The **solubility** of AgNO<sub>3</sub> in 100g of water increases is 222 g at 20°C and 952 g at 100°C.

## Risoluzione 1:

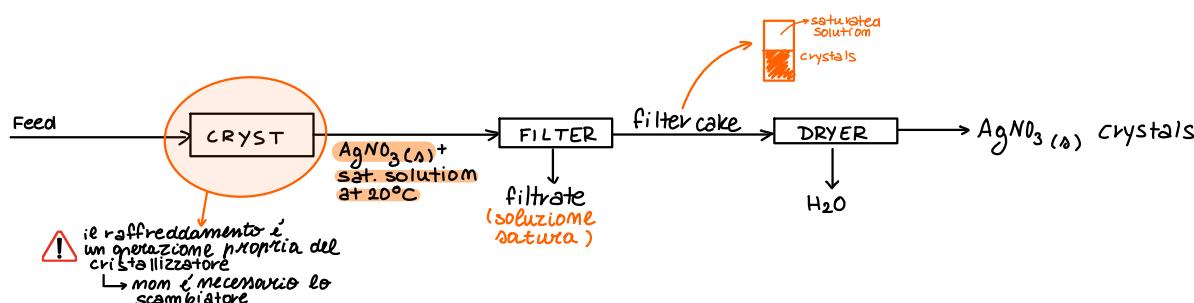
Prima di passare all'etichettatura, schematizziamo in maniera sommaria il sistema. Lo scopo del processo è quello di recuperare i cristalli di nitrato di argento e, dal problema, si nota che il processo si articola su 3 operazioni:

- 1) cristallizzazione
- 2) filtrazione
- 3) vaporizzazione

E questi saranno i sottosistemi presenti nel processo.

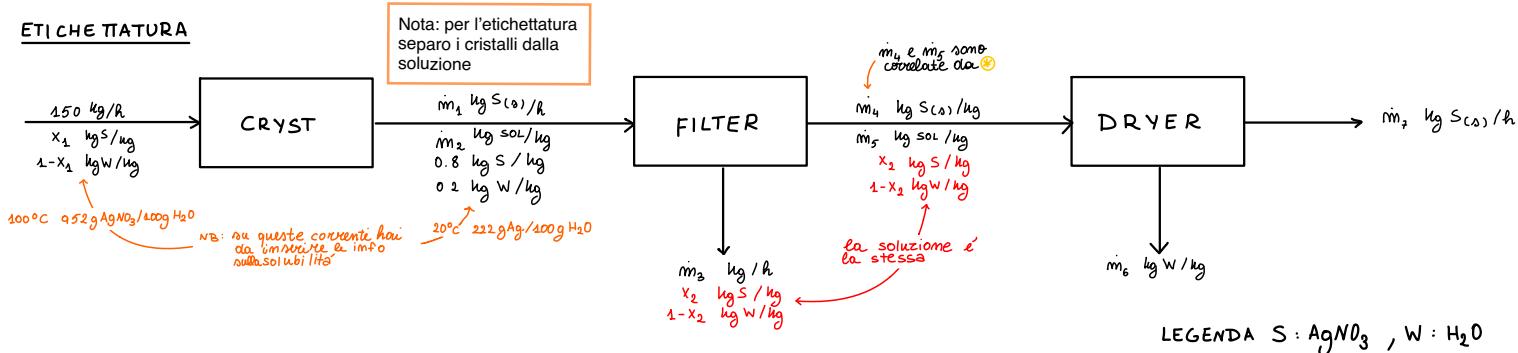
La domanda da farsi, prima di rispondere strettamente alla domanda del problema, è se è effettivamente possibile calcolare le variabili di processo, altrimenti sarebbe inutile impostare i calcoli.

outline



**NB:** il filtro effettua una semplice separazione, quindi la soluzione presente nel filtrato e nel cake è la stessa. Come conseguenza le due soluzioni avranno la stessa composizione.

## ETICHETTURA



### - DOF LOCALI :

$$\text{CRYST} : 4 - 2 - 2 = 4 - 4 = 0$$

$$\text{FILTER} : 6 - 2 - 1 - 1 = 6 - 4 = 2 \rightarrow m_{\text{Dof locali}} = 3$$

$$\text{DRYER} : 5 - 2 - 1 - 1 = 5 - 4 = 1$$

$$- \text{TIE STREAMS} \quad m_{\text{tie streams}} = 2 + 1 = 3$$

$m_1, m_2$   
 $m_4 \circ m_5$  (sono gli indenti fra loro)

Nota:  $x_2$  non è tie stream perché il vincolo a cui risponde non è strettamente legato alle variabili di processo

$$n_{\text{Dof globali}} = 3 - 3 - 0 = 0 \quad \text{sistema olteterminato}$$

$$\text{per completezza} \quad m_{\text{Dof sistglobale}} = 5 - 2 - 2 = 5 - 4 = 1$$

**BILANCI** : Sono forzata a partire dal cristallizzatore

## Risoluzione 2: Sfrutta l'informazione sulla solubilità e la incorporo nell'etichettatura

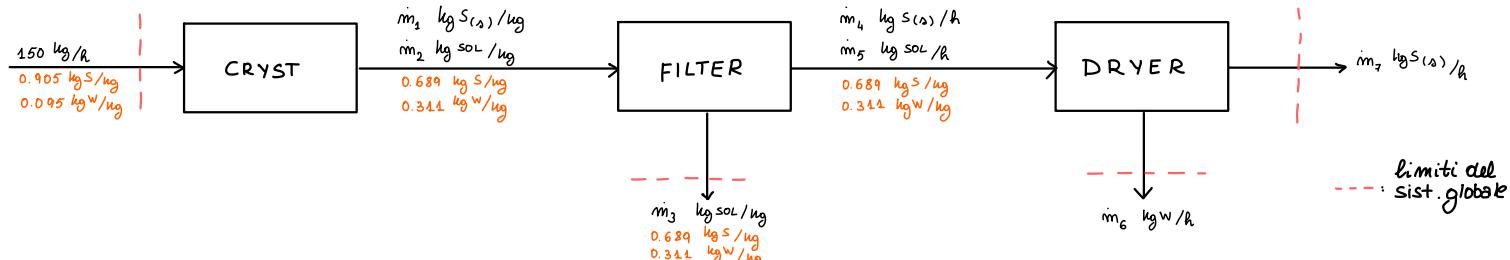
(a)  $100^\circ C \cdot 952 \text{ g AgNO}_3 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$

$$x_1 = \frac{952 \text{ g}}{1052 \text{ g}} = 0.905 \text{ kg S/kg} \quad 1 - x_1 = 1 - 0.905 = 0.095 \text{ kg w/kg}$$

(b)  $20^\circ C : 222 \text{ g AgNO}_3 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$

$$x_2 = \frac{222 \text{ g}}{322 \text{ g}} = 0.689 \text{ kg S/kg} \quad 1 - x_2 = 1 - 0.689 = 0.311 \text{ kg w/kg}$$

### ETICHETTATURA



### ANALISI DOF

#### - LOCALI

$$\text{CRYST}: 2 - 2 = 0$$

$$\text{FILTER}: 5 - 2 - 1 = 2 \rightarrow m_{Dof \text{ locali}} = 3$$

$$\text{DRYER}: 4 - 2 - 1 = 1$$

$$- \text{TIE}: m_{Tie} = 3$$

$$m_{Dof} = 3 - 3 = 0 \quad \text{sist. determinato}$$

#### - SIST GLOBALE:

$$m_{Dof} = 3 - 2 = 1$$

Avendo come incognite  $m_6$  e  $m_7$ , verifico sia possibile ridurre i calcoli facendo i bilanci sul sistema globale. Il calcolo dei dof non permette tale processo: sono forzato a impostare i bilanci partendo dal cristallizzatore.

### BILANCI

CRYST:

$$\begin{aligned} \text{"globale": } & \left\{ \begin{array}{l} 150 = m_1 + m_2 \\ 150 \cdot 0.095 = (0.311) m_2 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m_1 = 104.2 \text{ kg/h} \\ m_2 = 45.82 \text{ kg/h} \end{array} \right. \\ \text{w: } & \end{aligned}$$

Il passo successivo è ricalcolare i gradi di libertà locali, al fine di trovare altri sistemi a gradi di libertà uguali a 0

$$\text{FILTER: } 3 - 2 - 1 = 0$$

Imposto il bilancio

FILTER :

$$\begin{aligned} \text{"globale": } & \left\{ \begin{array}{l} m_1 + m_2 = m_3 + m_4 + m_5 \\ m_2 (0.311) = m_3 (0.311) + m_5 (0.311) \end{array} \right. \\ \text{w: } & \end{aligned}$$

$$\text{vincolo: } m_4 = 0.8 (m_4 + m_5) \rightarrow \text{questo vincolo può essere espresso}$$

$$\text{ii) } m_5 = 0.2 (m_4 + m_5)$$

$$\text{iii) } m_4 = 4 m_5 \quad \text{o} \quad m_5 = (0.25) m_4$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 104.2 + 45.82 = m_3 + m_4 + m_5 \\ 45.82 (0.311) = (0.311) (m_3 + m_5) \\ m_4 = 0.8 (m_4 + m_5) \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m_4 = 104.2 \text{ kg/h} \\ m_3 + m_5 = 45.82 \\ 104.2 (1 - 0.8) = m_5 (0.8) \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m_4 = 104.2 \text{ kg/h} \\ m_3 = 19.8 \text{ kg/h} \\ m_5 = 26.05 \text{ kg/h} \end{array} \right.$$

NB: confronta sempre i valori e controlla che siano coerenti con il sistema che sto considerando.

In questo caso noto che  $m_1$  è esattamente uguale a  $m_4$ . Questo risultato è coerente con il sistema in quanto l'operazione unitaria considerata (ovvero il filtro) non modifica in alcun modo i cristalli già formati: l'obiettivo è infatti quello di ottenere i cristalli. Ciò può essere usato come verifica della correttezza dei calcoli.

$$\text{DRYER: } 2 - 2 = 0$$

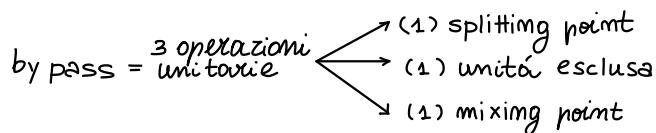
$$\begin{aligned} \text{"globale": } & \left\{ \begin{array}{l} m_4 + m_5 = m_6 + m_7 \\ m_5 (0.311) = m_6 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 104.2 + 26.05 = m_6 + m_7 \\ 26.05 (0.311) = m_6 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m_7 = 122.2 \text{ kg/h} \\ m_6 = 8.1 \text{ kg/h} \end{array} \right. \\ \text{w: } & \end{aligned}$$

$$\text{FRAZIONE RECUPERATA \%} = \frac{m_7}{150 (0.905)} \cdot 100 = 89.97 \%$$

Il 10% circa di perdita è dovuto alle acque madri. Pertanto è possibile prevedere un **sistema di riciclo** per ridurre ulteriormente la perdita.

# Sistemi multiple unit: Presenza delle correnti di riciclo e bypass

**Corrente di bypass:** procedura in cui una frazione dell'alimentazione a una delle operazioni unitarie viene deviata dall'unità stessa per poi ricongiungersi alla corrente in uscita dall'unità. Al variare della frazione dell'alimentazione che viene separata, è possibile variare la composizione e le proprietà del prodotto.



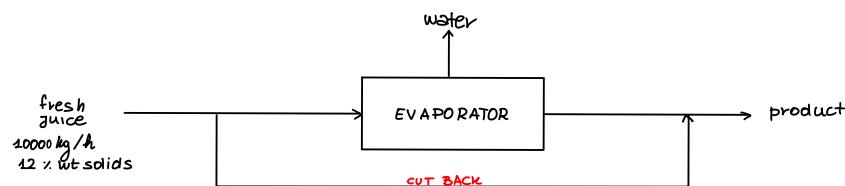
## Esercizio 1

Fresh orange juice typically consists of (mass basis) **12 wt% dissolved materials**, (mostly sugar) in water. In order to reduce shipping costs, juice is often concentrated prior to shipping and then reconstituted by adding water at the destination. Concentration is undertaken in special evaporators that remove water, however, small amounts of flavour compounds are also lost through evaporation, which is handled by blending a small amount of fresh juice (called a cutback) to the concentrate. Assuming that **10% of the feed to the process is used as cutback**, and that the evaporator generates a **concentrated product stream containing 80 wt% dissolved solids** determine the rate at which water is evaporated and the mass fraction of dissolved solids in the final product for a feed of **10,000 kg/h** of fresh juice.

OUTLINE:

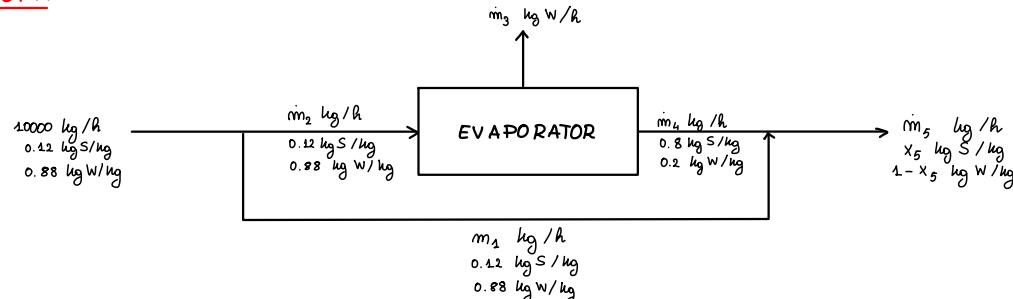
Nota: per abbattere i costi di trasporto il succo viene concentrato per poi essere nuovamente diluito nel sito di imbottigliamento e ridistribuzione.

Come viene effettuato questa concentrazione? Applicare unicamente un processo di evaporazione comporterebbe la perdita di aromi. Viene quindi utilizzata una corrente di **cut back** (corrente di bypass) che unisce la corrente concentrata all'alimentazione fresca, ripristinando gli aromi.



## Risoluzione:

### ETICHETTATURA



### ANALISI DOF.

#### - LOCALI

$$\text{SPLITTING: } 2 - 1 - 1 = 0$$

$$\text{EVAP: } 3 - 2 = 1 \rightarrow m_{Dof \text{ locali}} = 3$$

$$\text{MIXING: } 4 - 2 = 2$$

#### - SIST. GLOBALE:

$$m_{Dof} = 3 - 2 = 1$$

$$- TIE: \quad m_{tie} = 3 \quad (m_1, m_2, m_4)$$

$$m_{Dof} = 3 - 3 = 0 \quad \text{sist. determinato}$$

### BILANCI:

#### SPLITTING

$$\begin{cases} 10000 = m_1 + m_2 \\ 10000 = (0.1) 10000 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_2 = 9000 \text{ kg/h} \\ m_1 = 1000 \text{ kg/h} \end{cases}$$

$$\text{EVAPORATOR: } 2 - 2 = 0 \quad \checkmark$$

$$\begin{cases} (0.12)m_2 = (0.8)m_4 \\ (0.88)m_2 = m_3 + (0.2)m_4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 0.12(9000) = 0.8m_4 \\ 0.88(9000) = m_3 + 0.2m_4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} m_4 = 1350 \text{ kg/h} \\ m_3 = 7650 \text{ kg/h} \end{cases}$$

MIXING POINT.  $2 - 2 = 0 \checkmark$

$$\begin{cases} \dot{m}_1 + \dot{m}_4 = \dot{m}_5 \\ (0.12)\dot{m}_1 + (0.8)\dot{m}_4 = x_5 \dot{m}_5 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \dot{m}_5 = 2350 \text{ kg/h} \\ x_5 = 0.51 \end{cases}$$

controllo! → basta solo che  $x_5 > 0.12$  dell'ingresso, nel maturazione del processo

## Esercizio 2

Forty-five hundred kilograms per hour of a solution that is one third K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> by mass is joined by a recycle stream containing 36.4 wt% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, and the combined stream is fed into an evaporator. The concentrated stream leaving the evaporator contains 49.4 wt% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; this stream is fed into a crystallizer in which it is cooled (causing crystals of K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> to come out of solution) and then filtered.

The filter cake consists of K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> crystals and a solution that contains 34.49 % K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> by mass; the crystals account for 95% of the total mass of the filter cake. The solution that passes through the filter is the recycle stream.

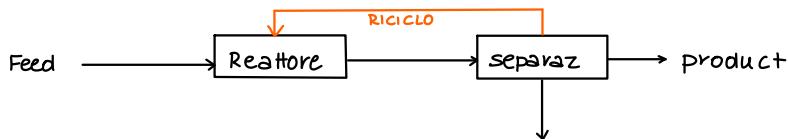
Calculate the rate of evaporation, the rate of production of crystalline K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, and the recycle ratio (mass of recycle)/(mass of fresh feed).

Note:

- confronta il testo con l'esercizio del nitrato di argento: modi diversi di ottenere dei cristalli
- in questo caso non è previsto essiccamiento, ottengo così dei cristalli umidi
- rapporto di riciclo:

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \dot{m}_{\min}(R) = 0 \\ \dot{m}_{\max}(R) \rightarrow \text{sistemi a bassa} \\ \text{convezione} \\ \hookrightarrow \text{dipende dal} \\ \text{processo} \end{array} \quad \frac{\text{portata riciclo}}{\text{portata feed}} \quad \begin{array}{l} (\text{tutte le tipologie di portata, nei sistemi reattivi uso la} \\ \text{portata molte}) \end{array}$$

## Lo schema del riciclo

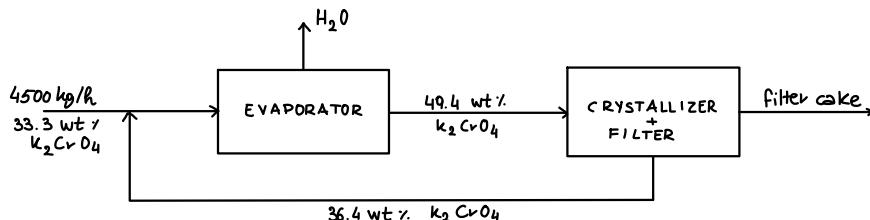


**RICICLO**

- motivo per l'aumento della resa di processo (recupero della materia prima)
- volano termico: controllo della T
- rapporto di riciclo =  $\frac{\text{portata riciclo}}{\text{portata feed}}$
- può essere  $> 1$  nei processi a bassa convezione → ↑ rapporto = ↓ resa del reattore / esaurimento della soluzione

## Risoluzione:

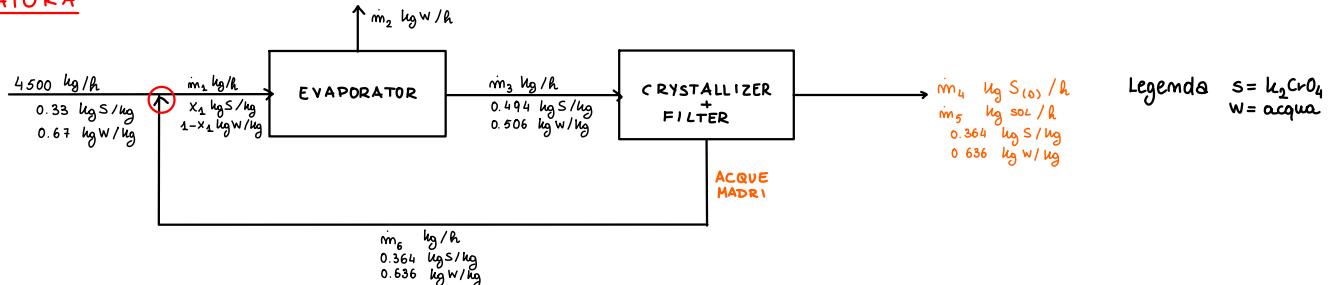
OUTLINE



NB: noto che in questo schema manca una corrente funzionale: la corrente di spуро, meccanismo che evita l'accumulo di impurezze (sistemi non reattivi) o di inerti o di sottoprodoti (sistemi reattivi).

In questo caso la scelta è ragionevole perché la soluzione non presenta impurezze.

## ETICHETTATURA



## ANALISI DOF

### LOCALI

$$\text{MIXING} : 3 - 2 = 1$$

$$\text{EVAPORATOR} : 4 - 2 = 2$$

$$\text{CRYST + FILTER} : \begin{array}{l} \text{ho due opzioni} \\ (1) 4 - 2 - 1 = 1 \\ (2) 4 - 2 = 2 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} (1) m_{\text{Dof loc.}} = 4 \\ (2) m_{\text{Dof loc.}} = 5 \end{array}$$

$$\text{TIE} : M_{\text{tie}} = 4$$

$$\underline{\text{DOF}} \quad (1) m_{\text{Dof}} = 4 - 4 = 0$$

$$(2) m_{\text{Dof}} = 5 - 4 - 1 = 0$$

L'avere due possibilità sul calcolo dei gradi di libertà è dovuta dalla presenza del vincolo sulla composizione della corrente in uscita (95%). Riguardando comunque il sistema globale, posso scegliere di non includerlo nel calcolo dei gradi di libertà locali e di inserirlo nel calcolo finale, come vincolo non considerato.

Le due notazioni sono entrambe corrette, l'importante è includerlo una volta sola.

$$\underline{\text{SIST. GLOBALE}} : m_{\text{Dof}} = 3 - 2 - 1 = 0$$

## BILANCI

### SIST. GLOBALE

$$\begin{array}{l} \text{S} \left\{ \begin{array}{l} (0.33)4500 = \dot{m}_4 + (0.364)\dot{m}_5 \\ (0.67)4500 = \dot{m}_2 + (0.636)\dot{m}_5 \\ \dot{m}_4 = 0.95(\dot{m}_4 + \dot{m}_5) \end{array} \right. \\ \text{W} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 1485 = \dot{m}_4 + (0.364)\dot{m}_5 \\ 3015 = \dot{m}_2 + \dot{m}_5(0.636) \\ 0.05 \dot{m}_4 = 0.95 \dot{m}_5 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dot{m}_5 = 76.7 \text{ kg/h} \\ 3015 = \dot{m}_2 + \dot{m}_5(0.636) \rightarrow \dot{m}_2 = 2966.2 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_4 = 1.9 \dot{m}_5 \rightarrow \dot{m}_4 = 1457.3 \text{ kg/h} \end{array} \right. \end{array}$$

$$\text{CRYST + FILTER} : 2 - 2 = 0 \checkmark$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{m}_3(0.494) = \dot{m}_6(0.364) + \dot{m}_4 + \dot{m}_5(0.364) \\ \dot{m}_3(0.506) = \dot{m}_6(0.636) + \dot{m}_5(0.636) \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dot{m}_3(0.494) = \dot{m}_6(0.364) + 1457.3 + 76.7(0.364) \\ \dot{m}_3(0.506) = \dot{m}_6(0.636) + 76.7(0.636) \end{array} \right.$$

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (0.494)[1.26 \dot{m}_6 + 96.41] = \dot{m}_6(0.364) + 1485 \\ \dot{m}_3 = 1.26 \dot{m}_6 + 96.41 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dot{m}_6(0.26) = 1437 \rightarrow \dot{m}_6 = 5528.4 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_3 = 7062.1 \text{ kg/h} \end{array} \right.$$

$$\text{RAPP. RICICLO} = \frac{\dot{m}_6}{4500} = 1.23$$

# Igrometria

Nei sistemi di essicramento è importante la **gestione dell'aria umida**, in quanto il processo ne prevede l'allontanamento.

Nel caso più generale lo studio delle proprietà di un sistema gas-vapore viene detto **psicrometria**. Nel caso in cui stiamo trattando un sistema aria-vapore acqueo però si parla di **igrometria**. Infatti uno degli strumenti che vengono utilizzati in questa trattazione è il **diagramma igrometrico o diagramma di Carrier**.

NB: l'aria umida viene schematizzata come aria secca (composta al 79% da azoto e il 21% da ossigeno) + vapore acqueo.

## IL DIAGRAMMA IGROMETRICO

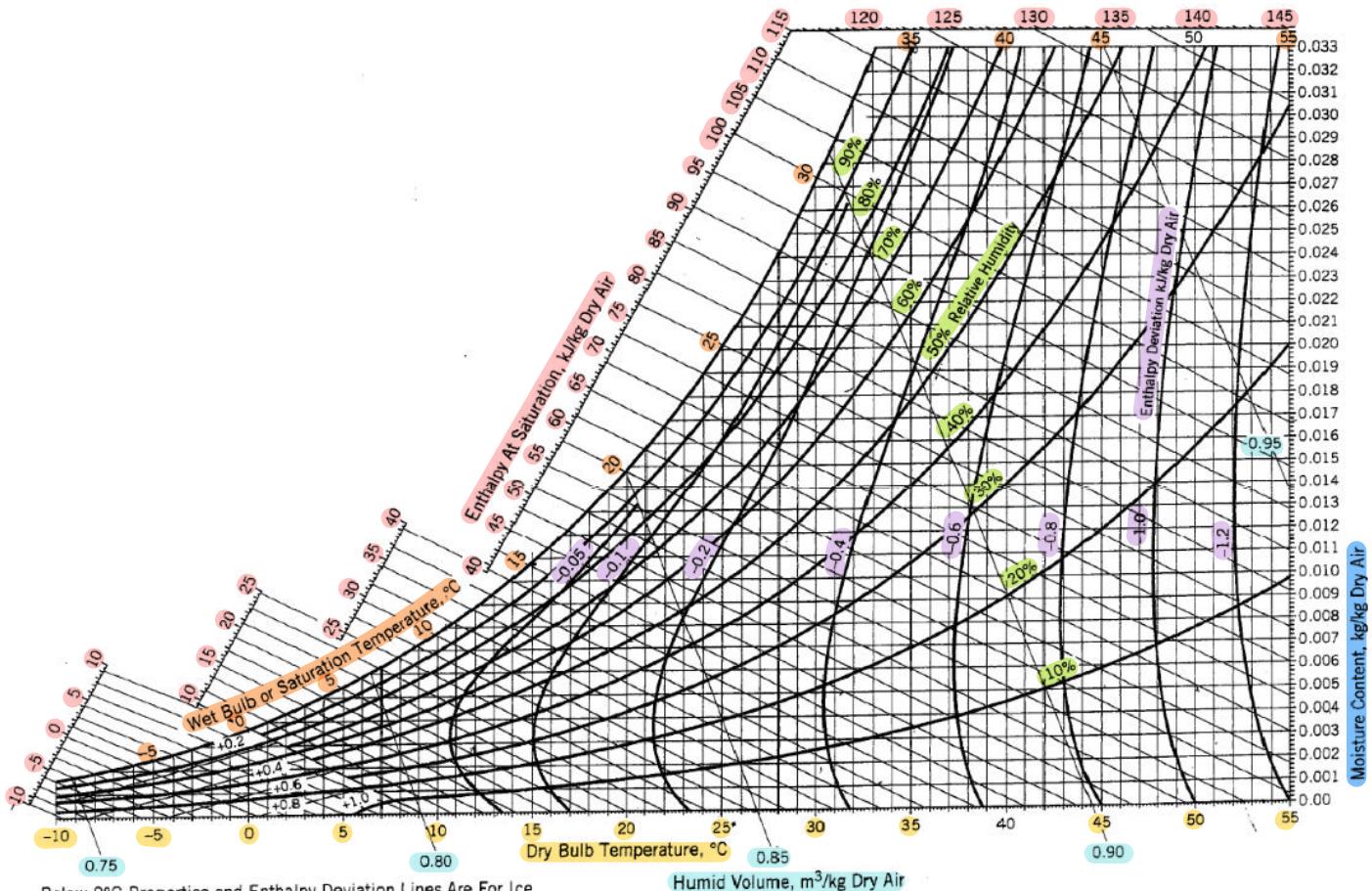


Figure 8.4-1 Psychrometric chart—SI units. Reference states:  $\text{H}_2\text{O}$  (L,  $0^\circ\text{C}$ , 1 atm), dry air ( $0^\circ\text{C}$ , 1 atm). (Reprinted with permission of Carrier Corporation.)

## Analisi del diagramma

- Ordinata: **umidità assoluta** (X), che esprime i kg di vapore acqueo presenti in ogni kg di aria secca  
IMPORTANTE: essendo definita per kg di aria secca differisce dalla frazione massica. La massa totale di aria umida in una corrente a umidità assoluta pari a 0.0015 kg/kg DA è di 1,015 kg
- Ascissa: **temperatura di bulbo secco** ( $T_{bs}$ ), definita come la temperatura misurata (da un termometro o da una termocoppia). È indipendente dall'umidità relativa presente nell'aria.

Le grandezze presenti:

- ✓ **Umidità relativa (U.R.)**: percentuale di vapore contenuto nell'aria in rapporto alla quantità in essa contenibile alla data temperatura. È data dalla formula:

$$\frac{\text{pressione parziale}}{\text{tensione di vapore}} \cdot 100 = \frac{P_v}{P_{sat}} \cdot 100$$

Rappresenta la lontananza dalla saturazione.

- ✓ **Temperatura di bulbo umido ( $T_{bu}$ ):** temperatura dell'aria misurata con un termometro il cui bulbo è mantenuto umido da una garza bagnata con acqua pura ed esposto ad una corrente d'aria.  
Per individuarla basta percorrere le isoentalpiche (oblique).
- ✓ **Volume specifico:** volume in  $m^3$  occupato dall'aria umida facendo riferimento al kg di aria secca
- ✓ **Entalpia specifica (h):** entalpia di una massa unitaria di aria secca più il relativo vapor d'acqua alla saturazione, calcolata alle condizioni di riferimento (indicate nella didascalia del grafico).  
Definita in kcal/kg aria secca oppure in kJ/kg di aria secca.

Le grandezze ricavabili:

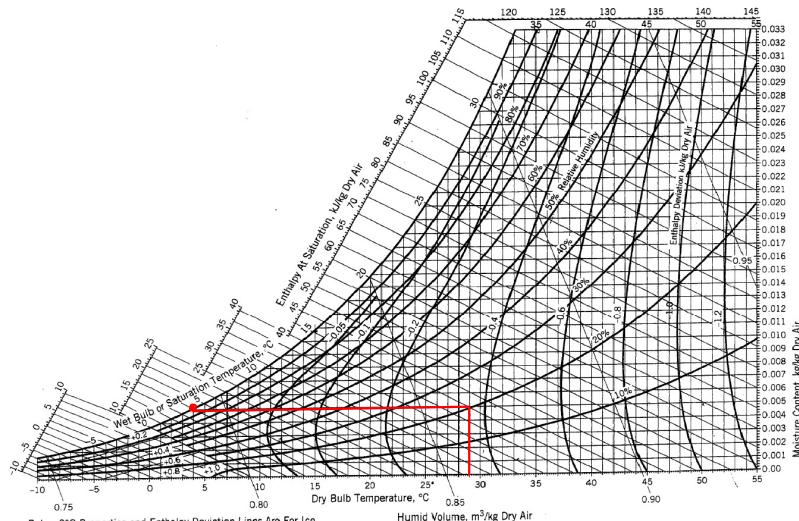
- ✓ **Temperatura di rugiada ( $T_{dp}$ ):** temperatura a cui l'aria umida diventa satura se raffreddata a P costante.  
Temperatura alla quale si forma la prima goccia. Per individuarla basta muoversi sulle parallele alle ascisse fino alla saturazione e leggo l'ascissa corrispondente.

Per convenzione l'aria secca viene abbreviata con d.a.

## ESERCIZI DI ESEMPIO

**es 1**

DATI  $T_{bs} = 29^\circ C$       ?  $T_{db}$   
U.R. = 20 %

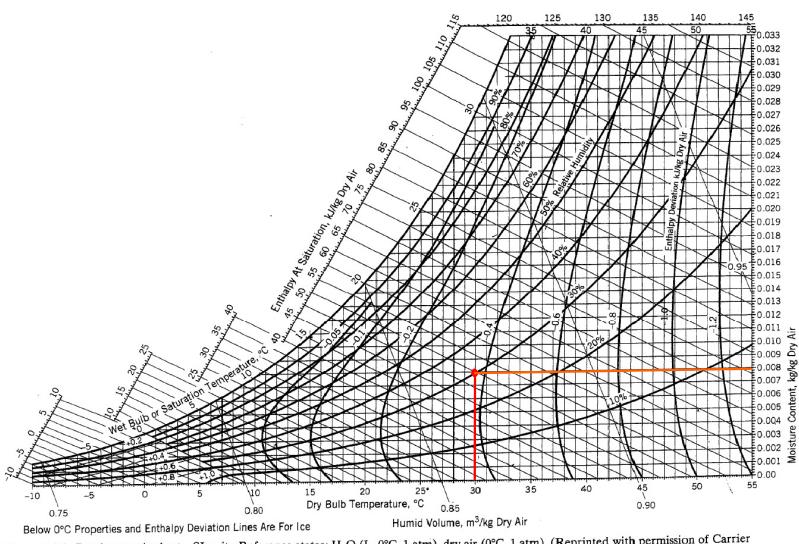


$$T_{db} = 40^\circ C$$

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

**es 2**

DATI 150 kg di aria umida      ? V aria umida  
 $T_{bs} = 30^\circ C$   
U.R. = 30 %



$$HV = 0.87 \frac{m^3}{kg \text{ d.a.}}$$

$$X = 0.008 \frac{kg \text{ } H_2O}{kg \text{ d.a.}}$$

Ricavo la percentuale in massa di aria umida

$$\frac{0.008 \frac{kg \text{ } H_2O}{kg \text{ d.a.}}}{1.008 \frac{kg}{kg \text{ d.a.}}} \cdot 100 = 0.79 \%$$

$$1.008 \frac{kg}{kg \text{ d.a.}}$$

$$\% DA = 100 - 0.79 = 99.21 \%$$

$$m \text{ DA} = 150 \frac{kg}{kg \text{ d.a.}} \cdot 0.9921 = 148.8 \frac{kg \text{ DA}}{kg \text{ d.a.}}$$

$$V = 148.8 \frac{kg \text{ DA}}{kg \text{ d.a.}} \cdot 0.87 \frac{m^3}{kg \text{ DA}} = 129 \frac{m^3}{kg \text{ DA}}$$

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

## Esercizio d'esame (tipico es 3)

Una corrente di aria a 26°C con un contenuto di umidità relativa del 10% viene umidificata e portata ad umidità relativa pari al 40%.

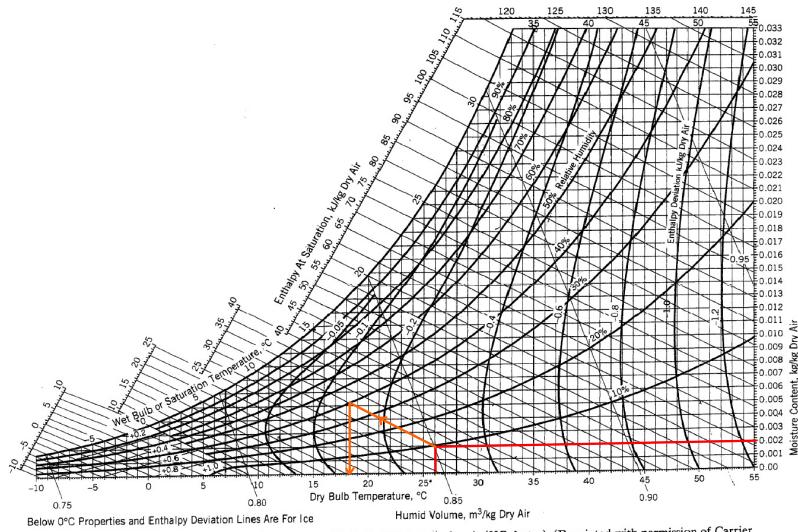
Determinare l'umidità assoluta e la temperatura dell'aria in uscita dalla colonna (la colonna opera adiabaticamente a 1 atm).

Determinare inoltre la portata di acqua che deve essere alimentata per umidificare 850 m<sup>3</sup>/h di aria in ingresso alla colonna.

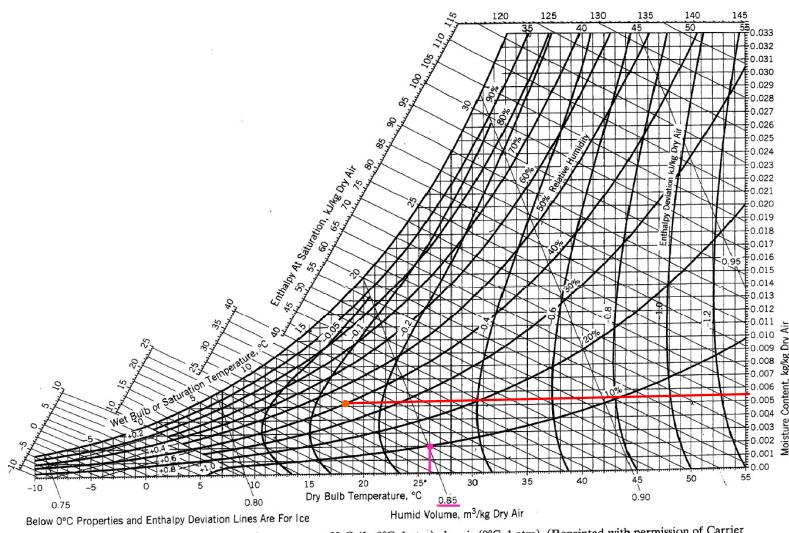
### Risoluzione:

DATI      ingresso      uscita  
 $T_{bs} = 26^\circ C$       U.R. = 40 %  
 U.R. = 10 %

? a. x  
 b.  $T_{bs}$  in uscita  
 c. portata di H<sub>2</sub>O



C. DATI       $m_{H_2O} = 850 \text{ m}^3/\text{h}$



$$x_{\text{uscita}} = 0.052 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg d.a.}}$$

$$H_V \text{ ingresso} = 0.85 \frac{\text{m}^3}{\text{kg d.a.}}$$

Calcolo il contenuto di aria secca nella corrente in ingresso

$$m \text{ DA} = 850 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \frac{\text{kg d.a.}}{0.85 \text{ m}^3}}{\text{h}} = 1000 \frac{\text{kg d.a.}}{\text{h}}$$

Sto chiedendo la quantità di acqua necessaria a fare il salto, quindi concludo in questo modo:

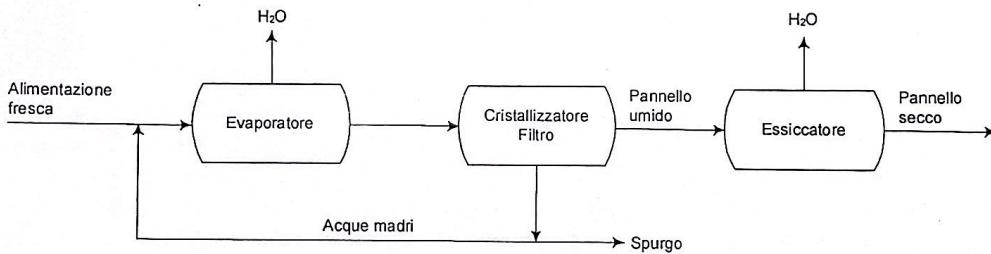
$$m_{H_2O, \text{imgr.}} = 1000 \frac{\text{kg d.a.}}{\text{h}} \cdot \left( 0.052 - 0.002 \right) \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg d.a.}} = 3.2 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{h}}$$

Torniamo adesso ai bilanci di materia:

## Esercizio ① (esame)

### Esercizio N. 1

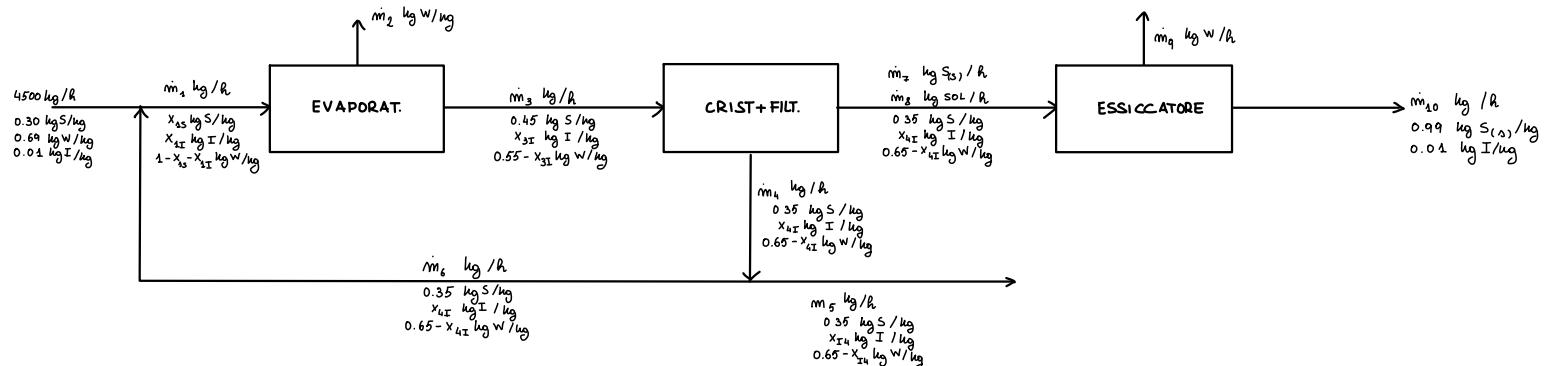
Processo di cristallizzazione.



- Alimentazione fresca: 4500 kg/h di soluzione contenente sale (30 wt%), acqua e un'impurezza solubile in acqua (1 wt%).
- Riciclo: 35 wt% sale.
- Evaporatore: la corrente uscente è costituita da una miscela omogenea (45 wt% sale).
- Il pannello umido in uscita dalla sezione di filtrazione trattiene una soluzione contenente il 35 wt% di sale.
- Il sale anidro uscente dall'essiccatore contiene l'1 wt% di impurezza.
- Resa globale di processo 98%.
- Si etichetti lo schema di processo e si proceda al calcolo dei gradi di libertà con il metodo delle tie streams.
- Si proceda alla quantificazione di portata e composizione della corrente di spurgo, portata di sale anidro prodotto, portata di acqua separata nella sezione di essiccamiento, portata di riciclo e portata di acqua evaporata nell'evaporatore.

### Risoluzione:

#### ETICHETTATURA



#### ANALISI DOF

##### LOCALI

$$\text{MIXING: } 5 - 3 = 2$$

$$\text{EVAPORAT: } 6 - 3 = 3$$

$$\text{CRIST+ FILTR.: } 6 - 3 = 3$$

$$\text{SPLITTING: } 4 - 1 = 3$$

$$\text{ESSICCATORE: } 5 - 3 = 2$$

##### SIST. GLOBALE

$$m_{\text{Dof}}_{\text{glob}} = 5 - 3 - 1 = 0$$

$$\underline{\text{TIE}} \quad m_{\text{TIE}} = 12$$

$$\underline{\text{DOF}} \quad m_{\text{Dof}} = 13 - 12 - 1 = 0 \quad \text{sist. determinato}$$

In questo caso il problema sta nel fatto che non ci siano sistemi a gradi di libertà uguali a zero.

I metodi per procedere sono 2:

- via rigorosa: cerco dei sottosistemi a gradi di libertà pari a zero;
- via non rigorosa: prevede l'uso di **criteri euristici**, criteri dettati dall'esperienza che possono semplificare i calcoli da svolgere.

### Esempi di criteri euristici:

#### 1) uso la resa di processo

$$0.98 = \frac{\dot{m}_{10} \cdot 0.99}{4500 \cdot 0.3} \Rightarrow \dot{m}_{10} = \frac{0.98}{0.99} (4500 \cdot 0.3) = 1336.4 \text{ kg/h}$$

Attenzione: ora i Dof del globale non vanno a 0, perché ho usato il vincolo (=la resa)  
 $\hookrightarrow \frac{\dot{m}_{\text{Dof}}}{\text{globale}} = 4 - 3 = 1$

#### 2) bilanci parziali

(1) sale sul globale

$$4500 \cdot 0.3 = \dot{m}_{10} \cdot 0.99 + \dot{m}_5 \cdot 0.35 \rightarrow \dot{m}_5 = \frac{4500 \cdot 0.3 - 1336.4 \cdot 0.99}{0.35} = 77 \text{ kg/h}$$

(2) impurezza sul globale

$$4500 \cdot 0.01 = \dot{m}_5 x_{4I} + \dot{m}_{10} \cdot 0.01 \rightarrow x_{4I} = \frac{4500 \cdot 0.01 - 1336.4 \cdot 0.01}{77} = 0.41$$

Adesso do un'occhiata al sistema: quali sono le unità che adesso vanno a zero?

ESSICCATORE:  $3 - 3 = 0 \checkmark$

Posso impostare quindi i bilanci veri e propri

#### BILANCI

ESSICCATORE

$$\begin{cases} \dot{m}_7 + \dot{m}_8 \cdot 0.35 = 1336.4 \cdot 0.99 \\ \dot{m}_8 \cdot 0.41 = 1336.4 \cdot 0.01 \\ \dot{m}_8 (0.65 - 0.41) = \dot{m}_9 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \dot{m}_7 = 1336.4 (0.99) - 32.6 (0.35) = 1311.6 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_8 = 32.6 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_9 = 32.6 (0.24) = 7.8 \text{ kg/h} \end{cases}$$

CRISt + FILTRO:  $3 - 3 = 0 \checkmark$

$$(1) \begin{cases} \dot{m}_3 (0.45) = \dot{m}_7 + \dot{m}_8 (0.35) + \dot{m}_4 (0.35) \end{cases}$$

$$(2) \dot{m}_3 x_{3I} = \dot{m}_8 x_{4I} + \dot{m}_4 x_{4I}$$

$$(3) \dot{m}_3 (0.55 - x_{3I}) = \dot{m}_8 (0.65 - x_{4I}) + \dot{m}_4 (0.65 - x_{4I})$$

$$(1) \dot{m}_4 = \frac{0.45}{0.35} \dot{m}_3 - \frac{\dot{m}_7}{0.35} - \dot{m}_8$$

$$(2) \dot{m}_4 = \frac{\dot{m}_3 x_{3I}}{0.41} - \dot{m}_8$$

$$(1) = (2) \quad \frac{0.45}{0.35} \dot{m}_3 - \frac{\dot{m}_7}{0.35} - \cancel{\dot{m}_8} = \frac{\dot{m}_3 x_{3I}}{0.41} - \cancel{\dot{m}_8}$$

$$\dot{m}_3 \left( \frac{0.45}{0.35} - \frac{x_{3I}}{0.41} \right) = \frac{\dot{m}_7}{0.35}$$

$$\dot{m}_3 \left( \frac{(0.45)(0.41) - 0.35 x_{3I}}{(0.35)(0.41)} \right) = \frac{\dot{m}_7}{0.35}$$

$$\dot{m}_3 = \frac{0.41 \dot{m}_7}{(0.45)(0.41) - 0.35 x_{3I}}$$

$$(3) \left[ \frac{0.41 \dot{m}_7}{(0.41)(0.45) - 0.35 x_{3I}} \right] (0.55 - x_{3I}) = 0.24 \dot{m}_8 + 0.24 \left[ \frac{\dot{m}_7 x_{3I}}{(0.45)(0.41) - 0.35 x_{3I}} - \dot{m}_8 \right]$$

$$(0.41)(0.55) \dot{m}_7 - \dot{m}_7 (0.41 x_{3I}) = 0.24 \dot{m}_8 \left[ (0.41)(0.45) - 0.35 x_{3I} \right] + 0.24 x_{3I} \dot{m}_7 - 0.24 \dot{m}_8 \left[ (0.41)(0.45) - 0.35 x_{3I} \right]$$

$$x_{3I} \cdot \cancel{\dot{m}_7} (0.41 + 0.24) = \cancel{\dot{m}_7} (0.41)(0.55)$$

$$x_{3I} = \frac{(0.41)(0.55)}{0.65} = 0.35$$

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_7 \cdot \frac{0.41}{(0.45)(0.41) - (0.35)^2} = 8525.4 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_4 = \frac{\dot{m}_3 (0.35)}{0.41} - \dot{m}_8 = 7181.2 \text{ kg/h}$$

SPLITTING:  $1 - 1 = 0 \quad \checkmark$

$$\dot{m}_4 = \dot{m}_5 + \dot{m}_6$$

$$\dot{m}_6 = \dot{m}_4 - \dot{m}_5 = 7104.2 \text{ kg/h}$$

MIXING:  $3 - 3 = 0 \quad \checkmark$

$$(1) \left\{ 4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35) = \dot{m}_1 x_{1S} \right.$$

$$(2) \left\{ 4500 (0.69) + \dot{m}_6 (0.41) = \dot{m}_1 x_{1I} \right.$$

$$(3) \left\{ 4500 (0.01) + \dot{m}_6 (0.24) = \dot{m}_1 (1 - x_{1I} - x_{1S}) \right.$$

$$(1) = (2) \quad \frac{4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)}{x_{1S}} = \frac{4500 (0.69) + \dot{m}_6 (0.41)}{x_{1I}}$$

$$x_{1I} = \frac{4500 (0.69) + \dot{m}_6 (0.41)}{4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)} \cdot x_{1S}$$

$$(1) \quad \dot{m}_1 = \frac{4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)}{x_{1S}}$$

$$(3) \quad 4500 (0.01) + \dot{m}_6 (0.24) = \frac{4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)}{x_{1S}} \left( 1 - \frac{4500 (0.69) + \dot{m}_6 (0.41)}{4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)} \cdot x_{1S} - x_{1S} \right)$$

$$4500 (0.01) + \dot{m}_6 (0.24) = \frac{4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)}{x_{1S}} - 4500 (0.69) - \dot{m}_6 (0.41) - 4500 (0.30) - \dot{m}_6 (0.35)$$

$$(4500 + \dot{m}_6) x_{1S} = 4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)$$

$$x_{1S} = \frac{4500 (0.30) + \dot{m}_6 (0.35)}{4500 + \dot{m}_6} = 0.33$$

$$x_{1I} = 0.25$$

$$1 - x_{1I} - x_{1S} = 0.42$$

$$\dot{m}_1 = 11625.67 \text{ kg/h}$$

#### EVAPORATORE

$$\dot{m}_1 (1 - x_{1S} - x_{1I}) = \dot{m}_2 + \dot{m}_3 (0.55 - x_{3I})$$

$$\dot{m}_2 = 11625.67 \cdot 0.42 - 8525.4 \cdot 0.2 = 3177.7 \text{ kg/h}$$

# Sistemi reattivi

## I gradi di libertà

La presenza di una reazione chimica implica l'introduzione di una variabilità nel sistema.

In questo caso è per tanto necessario definire 3 approcci per l'analisi dei gradi di libertà, equivalenti fra loro e che si traducono in 3 modi diversi per scrivere i bilanci di materia.



Attenzione: a prescindere dal metodo utilizzato, è importante ricordare che nel calcolo dei gradi di libertà per il sistema globale è necessario includere anche le reazioni (sommendole nel bilancio).

### Specie atomiche

$$n_{Dof} = n_{incognite} - n_{\text{bilanci indipendenti}} - n_{vincoli}$$

In cui il numero di bilanci indipendenti indica il numero di specie atomiche indipendenti fra loro.

### Su base molecolare / sulla base del grado di avanzamento

- Su base molecolare: uso come parametri il consumo o la generazione
- Sulla base del grado di avanzamento:

Definizione:  $\dot{n}_{out} = \dot{n}_{in} + \nu_i \xi_i$

In cui  $\xi_i$  è il grado di avanzamento e  $\nu_i$  è il coefficiente stechiometrico

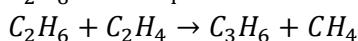
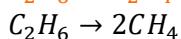
In entrambi i casi, il numero dei gradi di libertà è ricavabile tramite la seguente equazione:

$$n_{Dof} = n_{incognite} + n_{\text{reazioni chimiche}} - n_{\text{bilanci indipendenti}} - n_{vincoli}$$

In cui il numero di bilanci indipendenti, stavolta, indica il numero di specie molecolari indipendenti fra loro. Inoltre è importante ricordare che se viene esplicitata una qualsiasi relazione fra le specie molecolari all'interno dell'etichettatura, queste ultime non saranno più indipendenti fra loro.

### I parametri

Quando vengono prese in esami è importante ricordare che nella realtà la reazione non avviene quasi mai da sola, bensì avviene contemporaneamente ad altre, formando così il cosiddetto sistema reattivo. Ad esempio:



In cui la reazione principale è evidenziata in arancione e le altre due avvengono in parallelo rispetto ai reagenti e in serie rispetto ai prodotti.

È quindi necessario introdurre in questi casi dei parametri che tengano conto della presenza dei sistemi reattivi all'interno dei processi. Questi sono:

- **Resa del reattore:**

$$R = h \cdot \frac{\text{prodotto ottenuto (desiderato)}}{\text{reagente in ingresso al reattore}}$$

Con  $h$  coefficiente stechiometrico.

- **Conversione:**

$$X = \frac{\text{reagente consumato}}{\text{reagente in ingresso al reattore}}$$

- **Selettività:**

$$S = h \cdot \frac{\text{prodotto ottenuto (desiderato)}}{\text{reagente consumato}}$$

Con  $h$  coefficiente stechiometrico.

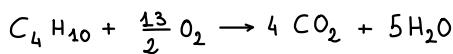
In particolare l'obiettivo è quello di massimizzare la selettività.

Fra i tre parametri esiste una relazione ovvia che è  $R = S \cdot X$

Un altro importante parametro da prendere in considerazione (in generale) è la **resa di processo**, che è data da:

$$\text{resa} = h \cdot \frac{\text{prodotto ottenuto (desiderato)}}{\text{reagente alimentato al processo}}$$

# Esempio 1: sistema reattivo



DATI entrata  $100 \text{ mol } C_4H_{10}/\text{s}$

$1000 \text{ mol } O_2/\text{s}$

$X = 70\%$  riferita al butano ( $x = \text{conversione}$ )

? calcolo composizione della corrente in uscita utilizzando il grado di avanzamento

## Risoluzione:

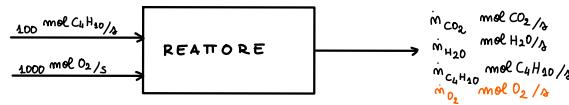
### ETICHETTATURA



La prima domanda da porsi è se c'è dell'ossigeno in uscita dal reattore. Per verificare se sia effettivamente presente è necessario determinare se ci sia dell'eccesso di ossigeno, in caso contrario non sarà presente ossigeno in uscita.

$$\% \text{ ECESSO} = \frac{m_{A,\text{feed}} - m_{A,\text{stech.}}}{m_{A,\text{stech.}}} \cdot 100 \quad \text{con A reag. qualunque}$$

$$\% \text{ Eccesso } O_2 = \frac{1000 \text{ mol/s} - \left(\frac{13}{2} \cdot 100\right) \text{ mol/s}}{650 \text{ mol/s}} \cdot 100 = 54\% \quad \text{esce } O_2 !$$



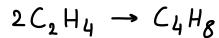
$$\text{ANALISI DOF: } m_{\text{Dof}} = 4 + 1 - 4 - 1 = 0 \quad \text{sist. determinato} \checkmark$$

$$\text{BILANCI: } \dot{m}_{\text{out}} = \dot{m}_{\text{in}} + \sum_i \dot{\xi}_i$$

$$\begin{cases} \dot{m}_{C_4H_{10}} = 100 - 1(\xi) \\ \dot{m}_{O_2} = 1000 - 6.5(\xi) \\ \dot{m}_{CO_2} = 0 + 4(\xi) \\ \dot{m}_{H_2O} = 0 + 5(\xi) \end{cases} \quad X = \frac{m_{\text{react}}}{m_{\text{feed}}} = \frac{100 - \dot{m}_{C_4H_{10}}}{100} = 0.7 \rightarrow \dot{m}_{C_4H_{10}} = 30 \text{ mol/s}$$

$$\begin{cases} 30 = 100 - \xi \\ \dot{m}_{O_2} = 1000 - 6.5 \xi \\ \dot{m}_{CO_2} = 4 \xi \\ \dot{m}_{H_2O} = 5 \xi \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \xi = 70 \text{ mol/s} \\ \dot{m}_{O_2} = 545 \text{ mol/s} \\ \dot{m}_{CO_2} = 280 \text{ mol/s} \\ \dot{m}_{H_2O} = 350 \text{ mol/s} \end{cases}$$

## Esempio 2: metodi a confronto



DATI  $\dot{m} = 100 \text{ mol/s}$

60% (mol)  $C_2H_4$

$N_2$

? Calcolare la composizione in uscita

### Risoluzione:

#### ETICHETTURA

NB: in assenza di conversione, metto tutto in uscita



ANALISI DOF:  $m_{Dof} = 3 + 1 - 3 = 1$  sist. mom determinato (molecol. / grado di avanz.)

$m_{Dof} = 3 - 2 = 1$  sist. mom determinato (base atomica)  
 C e H sono dipendenti fra loro!  
 (rapporto 1:2)

A titolo di esempio, provo comunque a scrivere i bilanci mettendo a confronto le notazioni.

#### BILANCI

grado di avanz.

$$\begin{cases} C_2H_4 & \dot{m}_1 = 100(0.6) - 2\bar{x} \\ C_4H_8 & \dot{m}_2 = \bar{x} \\ N_2 & \dot{m}_3 = 100(0.4) \end{cases}$$

molecolare: in questo caso scelgo la generazione (GEN) del butano

$$IN + GEN - CONS = OUT$$

$$\begin{cases} C_2H_4 & 100(0.6) - 2GEN_{C_4H_8} = \dot{m}_1 \\ C_4H_8 & GEN_{C_4H_8} = \dot{m}_2 \\ N_2 & 100(0.4) = \dot{m}_3 \end{cases}$$

$$\Delta \bar{x} \neq GEN$$

atomica

$$\begin{cases} N & (100 \cdot 0.4) \cdot 2 = 2\dot{m}_3 \\ C & (100 \cdot 0.6) \cdot 2 = 2\dot{m}_1 + 4\dot{m}_2 \\ H & 4(100 \cdot 0.6) = 4\dot{m}_1 + 8\dot{m}_2 \end{cases}$$

calcolo sui atomi

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

↓

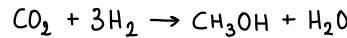
↓

↓

↓

↓

# Esercizio 1: produzione di metanolo



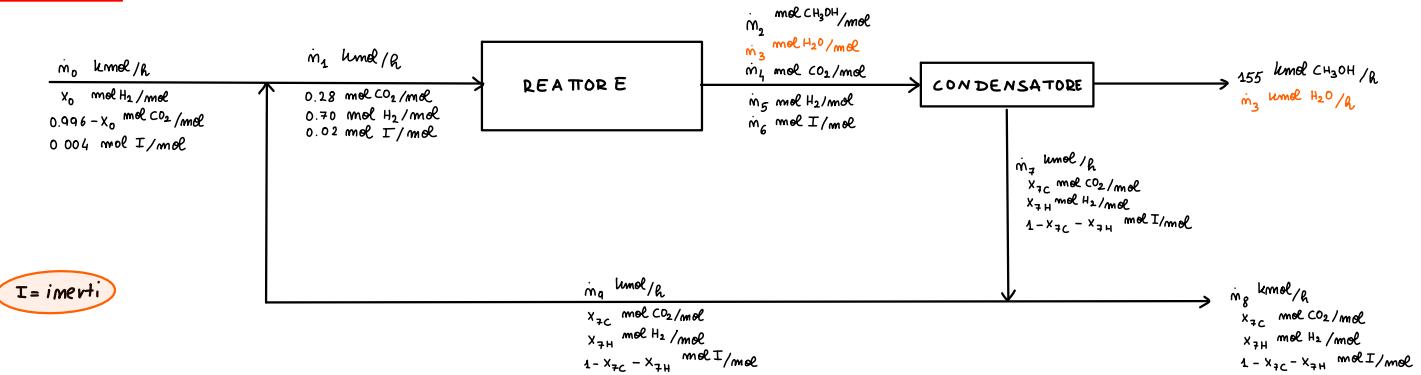
- alimentazione fresca: idrogeno, diossido di carbonio e 0.4 mol% di inertii
- la corrente in uscita dal reattore è inviata ad un condensatore: CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sono riciclati al reattore. Una parte della corrente di riciclo è spurgata.
- l'alimentazione al reattore contiene (mol%): 28% CO<sub>2</sub>, 70% H<sub>2</sub>, 2% inertii
- la conversione al reattore, riferita all'idrogeno è pari al 60%

1) Si disegni e si etichetti lo schema di processo, e si proceda al calcolo dei gradi di libertà con il metodo delle tie streams.

2) Si calcoli portata e composizione dell'alimentazione fresca, le portate di alimentazione al reattore, di riciclo e di spурго, per una produzione di metanolo di 155 kmol/h.

## Risoluzione:

### ETICHETTATURA:



### ANALISI DOF:

#### - LOCALI

$$\text{MIXING: } 6 - 3 = 3$$

REATTORE: su base molecolare  
↓ conversione

$$6 + 1 - 5 - 1 = 1$$

$$\text{CONDENS.: } 8 - 4 = 4$$

→ sarebbe 5, ma in etichettatura  
è già fatto il bilancio sull'acqua → altrimenti  
 $9 - 5 = 4$

$$\text{SPLITTING: } 5 - 1 = 4$$

$$\frac{m_{Dof}}{\text{locali}} = 12$$

$$- TIE: 12$$

#### - GLOBALE

$$m_{Dof} = 6 + 1 - 5 = 2$$

$$m_{Dof} = 12 - 12 = 0 \quad \text{sist. determinato}$$

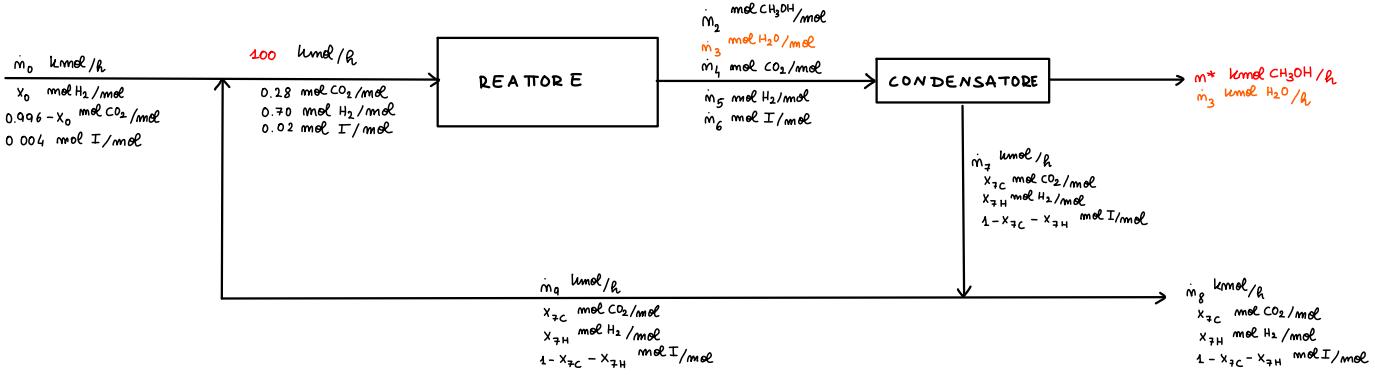
In questo caso so che il sistema è determinato, ma non ho sottosistemi a dof 0 da cui partire.

Ricontrollando i calcoli però posso notare che al reattore ho un solo grado di libertà: è dunque possibile effettuare un cambio della base di calcolo al fine di poter proseguire con i calcoli.

(PS: potevo anche notare, facendo il tracing chemicals, che la portata finale di metanolo (155 kmol/h) era esattamente uguale alla portata in entrata al condensatore. L'osservazione è giusta ma può indurre facilmente in errore, pertanto viene sconsigliata).

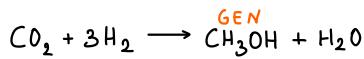
Chiamo dunque:

- $m^* \text{ kmol CH}_3\text{OH}/\text{h}$  la portata di metanolo in uscita dal processo
- $m_1 = 100 \text{ kmol}/\text{h}$



### BILANCI

$$\text{REATTORE : } 5 + 1 - 5 - 1 = 0 \quad \checkmark$$



$$\begin{aligned} \text{CO}_2 & \left\{ 100(0.28) - \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_4 \right. \\ \text{H}_2 & \left. 100(0.70) - 3 \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_5 \right. \\ \text{CH}_3\text{OH} & \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_2 \\ \text{H}_2\text{O} & \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_3 \\ \text{I} & 100(0.02) = \dot{m}_6 \rightarrow \dot{m}_6 = 2 \text{ kmol/h} \end{aligned} \quad X = \frac{(100 \cdot 0.7) - \dot{m}_5}{100 \cdot 0.7} = 0.6 \rightarrow \dot{m}_5 = 28 \text{ kmol/h}$$

$$\begin{cases} 100(0.28) - \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_4 \\ 100(0.7) - 3 \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 28 \\ \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_2 \\ \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \dot{m}_3 \\ \dot{m}_6 = 2 \text{ kmol/h} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 28 - 14 = \dot{m}_4 \rightarrow \dot{m}_4 = 14 \text{ kmol/h} \\ \text{GEN}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 14 \text{ kmol/h} \\ \dot{m}_2 = 14 \text{ kmol/h} \\ \dot{m}_3 = 14 \text{ kmol/h} \\ \dot{m}_6 = 2 \text{ kmol/h} \end{cases}$$

$$\text{CONDENS : } 4 - 4 = 0 \quad \checkmark$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{OH} & \left\{ \dot{m}_2 = \dot{m}^* \right. \\ \text{CO}_2 & \left. \dot{m}_4 = x_{7C} \cdot \dot{m}_7 \right. \\ \text{H}_2 & \left. \dot{m}_5 = x_{7H} \cdot \dot{m}_7 \right. \\ \text{I} & \left. \dot{m}_6 = (1 - x_{7C} - x_{7H}) \dot{m}_7 \right. \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (3) \\ (4) \end{array} \quad \begin{cases} \dot{m}^* = 14 \text{ kmol/h} \\ \dot{m}_7 = \frac{14}{x_{7C}} \\ \dot{m}_7 = \frac{28}{x_{7H}} \\ 2 = (1 - x_{7C} - x_{7H}) \dot{m}_7 \end{cases}$$

$$(2) = (3) \quad \frac{14}{x_{7C}} = \frac{28}{x_{7H}} \rightarrow \frac{1}{x_{7C}} = \frac{2}{x_{7H}} \rightarrow x_{7H} = 2x_{7C}$$

$$(4) \quad 2 = (1 - x_{7C} - 2x_{7C}) \cdot \frac{14}{x_{7C}}$$

$$2 = (1 - 3x_{7C}) \cdot \frac{14}{x_{7C}}$$

$$2 = \frac{14}{x_{7C}} - 42 \rightarrow \frac{14}{x_{7C}} = 44 \rightarrow x_{7C} = \frac{14}{44} = 0.318$$

$$(2) \quad \dot{m}_7 = 14 \cdot \frac{44}{14} = 44 \text{ kmol/h}$$

$$x_{7H} = 2(0.318) = 0.636$$

$$1 - x_{7H} - x_{7C} = 0.046 \text{ mol I/mol}$$

$$\text{MIXING : } 3 - 3 = 0 \quad \checkmark$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2 & \left\{ \dot{m}_0 x_0 + \dot{m}_7 x_{7H} = 100(0.7) \right. \\ \text{CO}_2 & \left. \dot{m}_0 (0.996 - x_0) + \dot{m}_7 x_{7C} = 100(0.28) \right. \\ \text{I} & \left. \dot{m}_0 (0.004) + \dot{m}_7 (1 - x_{7C} - x_{7H}) = 100(0.02) \right. \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (3) \end{array} \quad \begin{cases} \dot{m}_0 x_0 = 70 - \dot{m}_7 (0.636) \\ \dot{m}_0 (0.996 - x_0) + \dot{m}_7 (0.318) = 28 \\ \dot{m}_0 (0.004) + \dot{m}_7 (0.046) = 2 \end{cases}$$

$$(3) \dot{m}_q = \frac{L - (0.004)\dot{m}_0}{0.046} = 43.48 - 0.087\dot{m}_0$$

$$(2) 0.996\dot{m}_0 - \dot{m}_0 x_0 + \dot{m}_q (0.318) = 28$$

$$0.996\dot{m}_0 - [70 - \dot{m}_q (0.636)] + (0.318)(43.48 - 0.087\dot{m}_0) = 28$$

$$0.996\dot{m}_0 - 70 + (43.48 - 0.087\dot{m}_0)(0.636) + 13.83 - 0.028\dot{m}_0 = 28$$

$$0.968\dot{m}_0 - 70 + 27.66 - 0.055\dot{m}_0 = 14.17$$

$$0.913\dot{m}_0 = 56.51$$

$$\dot{m}_0 = 61.9 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_q = 38.1 \text{ kmol/h}$$

$$x_0 = \frac{70 - (38.1)(0.636)}{61.9} = 0.739$$

$$\text{SPLITTING: } L - 1 = 0 \quad \checkmark$$

$$\dot{m}_7 = \dot{m}_8 + \dot{m}_9$$

$$\dot{m}_8 = \dot{m}_7 - \dot{m}_9 = 44 - 38.1 = 5.9 \text{ kmol/h}$$

### FATTORE DI SCALA

$$FdS = \frac{\text{target}}{\text{base}} = \frac{155 \text{ kmol/h}}{m^* [\text{kmol/h}]} = \frac{155}{14} = 11.1$$

Moltiplico quindi le grandezze estensive per il fattore di scala

$$\dot{m}_0 = 61.9 \cdot 11.1 = 687.1 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_1 = 1110 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_2 = 155.4 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_3 = 155.4 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_4 = 155.4 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_5 = 310.8 \text{ kmol/h}$$

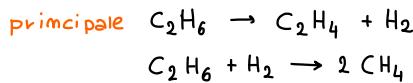
$$\dot{m}_6 = 22.2 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_7 = 488.4 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_8 = 65.49 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_9 = 422.91 \text{ kmol/h}$$

# Esempio 1 : deidrogenazione dell'etano e la selettività



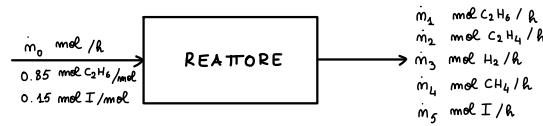
DATI feed  $C_2H_6$  85% mol, resto inertii  
conversione  $C_2H_6$  50.1%  
resa reattore 47.1%

? composizione corrente in uscita  
? selettività

## Risoluzione:

### ETICHETTATURA

(I = inertii)



$$\text{ANALISI DOF: } m_{\text{Dof}} = 6 + 2 - 5 - 2 = 1$$

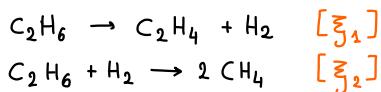
In questo caso è presente un grado di libertà, ma in assenza di una base di calcolo stabilità decido di assegnarne uno al sistema.

$$\text{base: } m_0 = 100 \text{ mol/h}$$

### BILANCI

$$\text{REATTORE: } 5 + 2 - 5 - 2 = 0 \quad \checkmark$$

Decido di scrivere i bilanci usando le specie molecolari secondo il grado di avanzamento. Essendo in presenza di due reazioni associo due gradi di avanzamento



$$\begin{cases} C_2H_6 & 100(0.85) - \xi_1 - \xi_2 = \dot{m}_1 \\ C_2H_4 & \xi_1 = \dot{m}_2 \\ H_2 & \xi_1 - \xi_2 = \dot{m}_3 \\ CH_4 & 2\xi_2 = \dot{m}_4 \\ I & 100(0.15) = \dot{m}_5 \end{cases}$$

$$R(\text{resa al reatt.}) = h \cdot \frac{\text{prod. ottenuto}}{\text{reag. in ingresso}} \Rightarrow 0.471 = 1 \cdot \frac{\dot{m}_2}{100(0.85)} \Rightarrow \dot{m}_2 = 40 \text{ mol/h}$$

$$X = h \cdot \frac{\text{reag. consumato}}{\text{reag. ingresso al reatt.}} \Rightarrow 0.501 = 1 \cdot \frac{100(0.85) - \dot{m}_1}{100(0.85)} \Rightarrow \dot{m}_1 = 42.4 \text{ mol/h}$$

$$\begin{cases} 42.4 = 85 - 40 - \xi_2 \Rightarrow \xi_2 = 2.6 \text{ mol/h} \\ \xi_1 = 40 \text{ mol/h} \\ \dot{m}_3 = 40 - 2.6 = 37.4 \text{ mol/h} \\ \dot{m}_4 = 2(2.6) = 5.2 \text{ mol/h} \\ \dot{m}_5 = 15 \text{ mol/h} \end{cases}$$

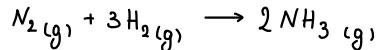
$$\text{selettività: } S = h \cdot \frac{\text{prodotto ottenuto}}{\text{reag. consumato}} = \frac{\dot{m}_2}{100(0.85) - \dot{m}_1} = \frac{40}{85 - 42.4} = 0.94$$

il 94% di ciò che ha reagito va alla reaz. primaria

↓

buon funzionamento del reattore nonostante la bassa conversione

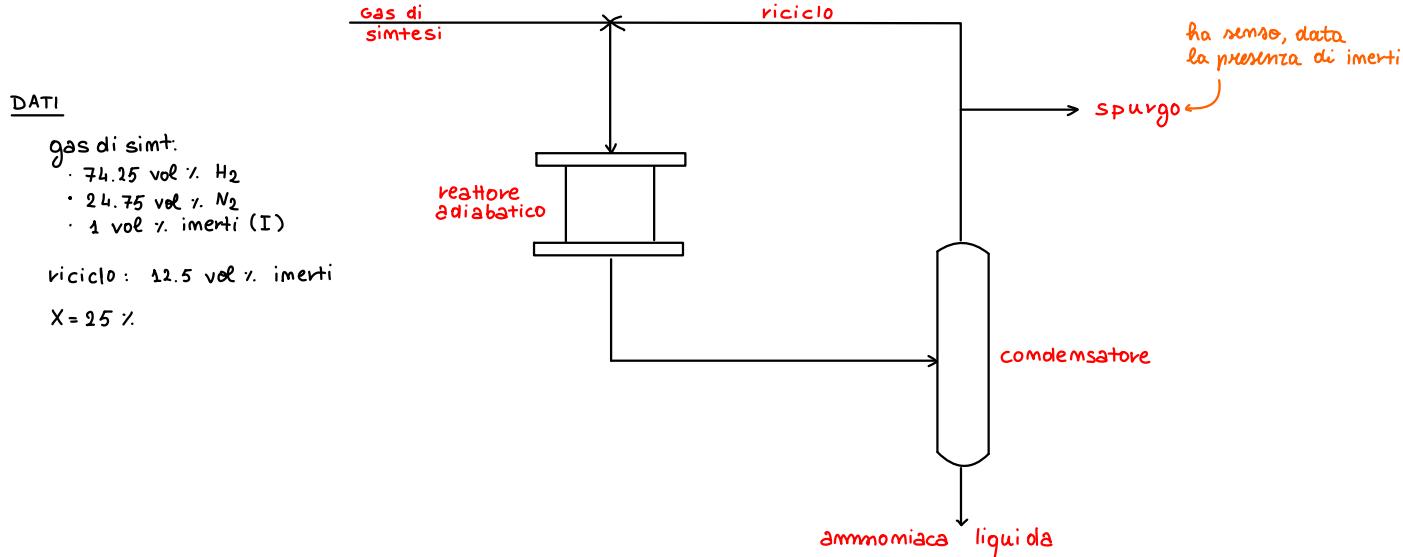
# La produzione di ammoniaca



## Note:

- La produzione di ammoniaca è uno dei pochi casi industriali in cui al reattore non avviene alcuna reazione secondaria
- La miscela contenente azoto e idrogeno in rapporto 1: 3 viene detto gas di sintesi (viene prodotto dallo steam reforming del metano)

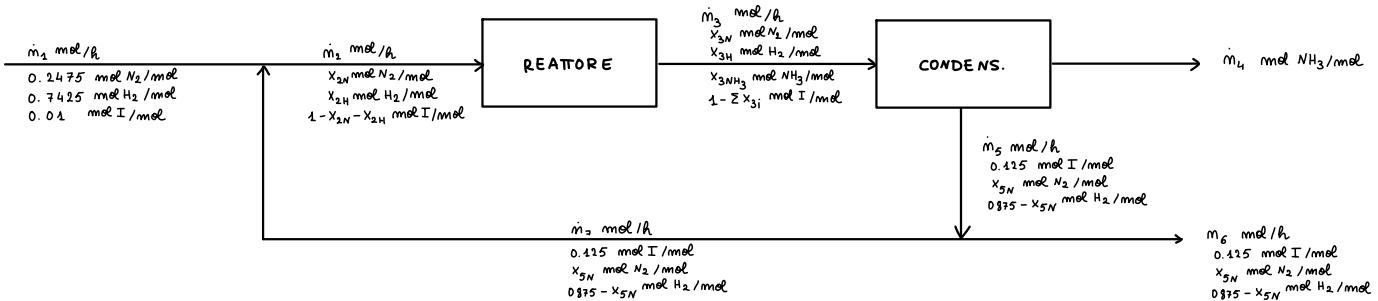
In generale il processo può essere schematizzato nel seguente modo:



Calcolare rapporto di riciclo, rapporto di spurgo e resa di processo

## Risoluzione:

### ETICHE DI TUTURA



### ANALISI DOF :

#### - LOCALI

$$\text{MIXING} : 6 - 3 = 3$$

$$\text{REATTORE} : 7 + 1 - 4 - 1 = 3$$

$$\text{CONDENS} : 7 - 4 = 3$$

$$\text{SPLITTING} : 4 - 1 = 3$$

$$\rightarrow m_{\text{Dof}} = 12$$

#### - TIE : 11

$$m_{\text{Dof}} = 12 - 11 = 1 \quad \text{sistema non determinato}$$

Avendo un grado di libertà posso associare una base di calcolo. Inoltre, visti i parametri incogniti, noto che sono indipendenti dalle quantità per loro natura (sono dei rapporti).

Dove associo la base di calcolo?

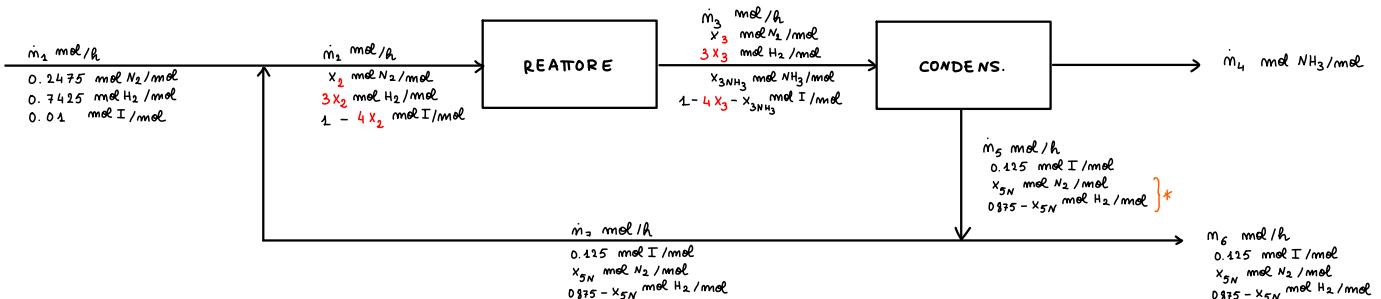
Nessuna delle operazioni unitarie ha gradi di libertà uguali a 1, quindi provo a calcolare i gradi di libertà del sistema globale nella speranza che abbia un grado di libertà per ridurlo a zero con la base di calcolo.

$$m_{\text{glob.}} = 4 + 1 - 4 = 1$$

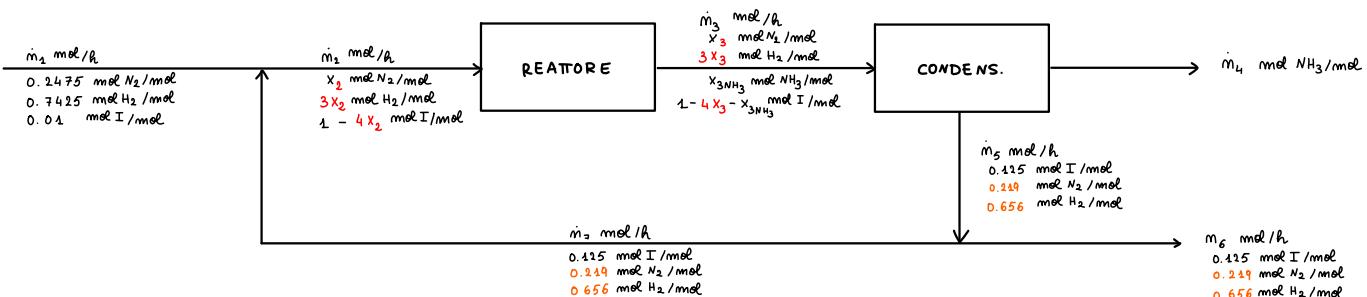
La strada della base di calcolo è percorribile, ma prima faccio un'osservazione: l'alimentazione è dotata di un preciso rapporto stechiometrico, per cui decido di controllare se questo rapporto si mantiene in tutte le correnti al fine di poterlo esplicitare nell'etichettatura.

Posso quindi proporre una seconda etichettatura:

### ETICHETTATURA



$$\text{OSS: } \begin{cases} x_{5N} + x_{5H} = 0.875 \\ x_N : x_H = 1:3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 4x_{5N} = 0.875 \\ 3x_N = x_H \end{cases} \rightarrow x_{5N} = 0.219$$



### ANALISI DOF:

- LOCALI  
 MIXING:  $4 - 2 = 2$   
 REATT.:  $5 + 1 - 3 - 1 = 2$   
 CONDENS:  $5 - 3 = 2$   
 SPLITTING:  $3 - 1 = 2$

$$\rightarrow m_{\text{DOF}}^{\text{locali}} = 8$$

NB: in questo caso il rapporto stechiometrico si mantiene lungo il processo, ma non è detto sia sempre così.

- TIE: 7

$$m_{\text{DOF}} = 8 - 7 = 1$$

$$\text{sist. globale: } m_{\text{glob}} = 3 + 1 - 3 = 1$$

Il sistema globale ha un grado di libertà: fisso dunque la base di calcolo e concludo

$$\text{base } m_1 = 100 \text{ mol/h}$$

### BILANCI

- GLOBALE:  $2 + 1 - 3 = 0 \checkmark$

uso il consumo di  $N_2 = \text{CONS}$

$$\begin{aligned} N_2 & \left\{ 100(0.2475) - \text{CONS} = m_6(0.219) \right. \\ NH_3 & \left. 2 \text{CONS} = m_4 \right. \\ I & 100(0.01) = m_6(0.125) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \text{CONS} = 24.75 - 8(0.219) = 23 \text{ mol/h} \\ m_4 = 2 \text{CONS} = 46 \text{ mol/h} \\ m_6 = 8 \text{ mol/h} \end{cases}$$

trascurro il bilancio sull' $H_2$  perché dipendente da  $N_2$  ( $H_2 = 3N_2$ )

Avendo risolto il sistema globale, le altre unità possono arrivare al minimo a 1 grado di libertà.  
Posso decidere di procedere con due metodi equivalenti: 2

### 1) Criteri euristici: esplicitazione della conversione

In questo caso non è necessario specificare la specie a cui si riferisce la conversione, perché l'alimentazione è stechiometrica

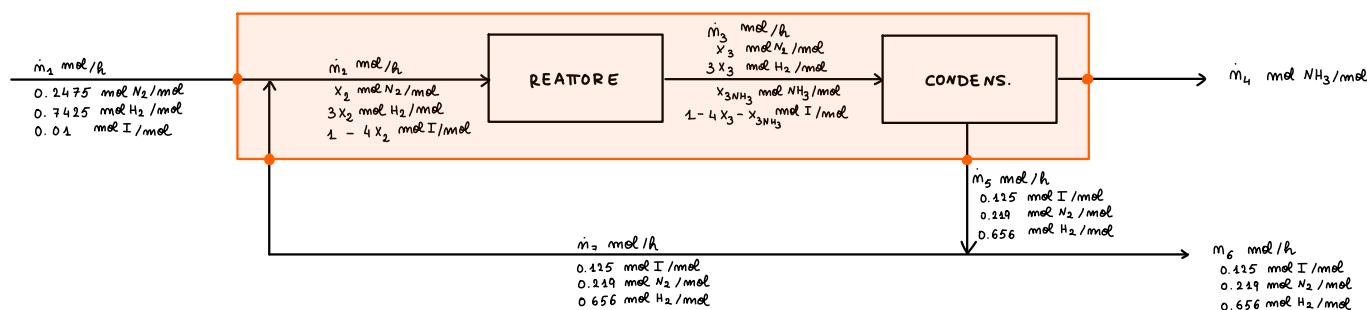
$$X = \frac{\text{reag. consumato}}{\text{reagente aliment. al reattore}} = \frac{23}{100(0.2475) + 0.219 \dot{m}_7} = 0.25 \rightarrow 24.75 + 0.219 \dot{m}_7 = \frac{23}{0.25} \rightarrow \dot{m}_7 = 307.1 \text{ mol/h}$$

*consumo già calcolato*

*ho risolto parzialmente un bilancio, esplicitamente così  $\dot{m}_7$*

1) via rigorosa: sotto sistema  $\rightarrow$  per risolvere il problema ho bisogno di  $\dot{m}_7$

sistema  $\rightarrow$  MIXING + REATT + COND.:  $2 + 1 - 3 = 0$  ✓



$$\begin{aligned} N_2 & \left\{ 100(0.2475) + \dot{m}_7(0.219) - \text{CONS} = \dot{m}_5(0.219) \right. \\ NH_3 & \left\{ \dot{m}_4 = 2 \text{ CONS} \right. \\ I & \left. 100 \cdot 0.01 + \dot{m}_7(0.125) = \dot{m}_5(0.125) \right. \end{aligned}$$

?

$$\begin{aligned} \dot{m}_4 &= 46 \text{ mol/h} \\ \dot{m}_7 &= 307.4 \text{ mol/h} \\ \dot{m}_6 &= 8 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

$$\text{Rapporto di spурго} = \frac{\dot{m}_6}{\dot{m}_4} = \frac{8}{46} = 0.08 \rightarrow \text{resa} < 100\%$$

$$\text{Rapporto di riciclo} = \frac{\dot{m}_7}{\dot{m}_4} = \frac{307.4}{46} = 6.63 \quad \text{valore che mi sono aspettavo a basse conversioni}$$

$$\text{Resa di processo} = \frac{\dot{m}_4}{\dot{m}_4(0.2475)} \cdot 100 \cdot h = \frac{46}{247.5 \cdot 2} \cdot 100 = 93\%$$

NH<sub>3</sub> che avrei potuto produrre in assenza di perdite ( $1 \text{ mol N}_2 \rightarrow 2 \text{ mol NH}_3$ )

# Bilanci energetici

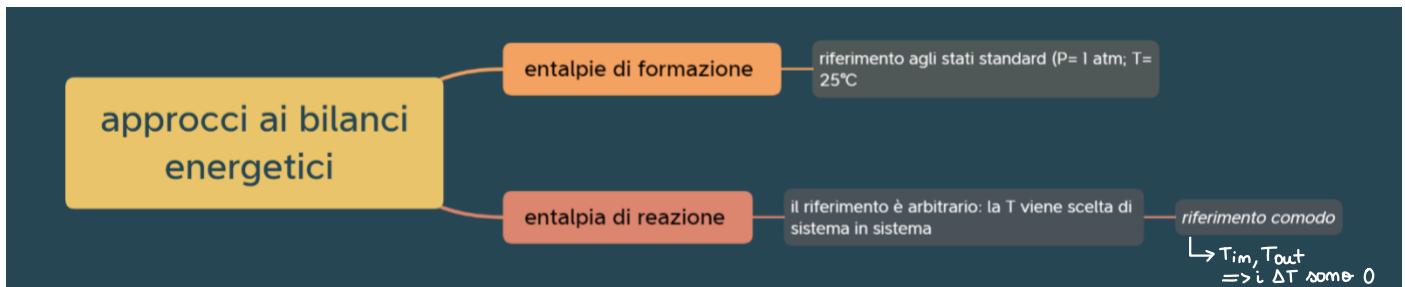
In particolare, nel caso dei sistemi reattivi, si parla di **bilanci entalpici** che forniscono una misura di quanta energia debba fornire al fine di far funzionare il sistema.

Vengono applicati ai macrosistemi e l'equazione generale di bilancio non cambia.

**EQUAZIONE DI BILANCIO:** *reagenti + generazione – consumo = prodotti*

in cui però la generazione si riferisce alla reazione esotermica e il consumo alla reazione endotermica.

Esistono due approcci all'impostazione dei bilanci energetici. La distinzione si basa sul fatto che l'entalpia abbia bisogno di un riferimento per essere definita, e a seconda di come viene impostato cambiano i bilanci.



1. **Entalpie di formazione**: è come se tenessi conto del contenuto entalpico del riarrangiamento atomico

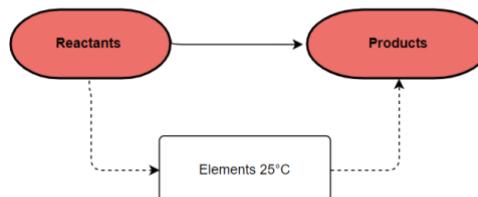
$$\Delta H_f^0 \rightarrow \sum n_{in} \cdot h_{in} + Q = \sum n_{out} \cdot h_{out}$$

Con  $h_{in} = \Delta H_f^0 + \Delta H$  in cui  $\Delta H$  è lo scostamento entalpico dai  $25^\circ\text{C}$  di partenza alla  $T$  del sistema (per i reagenti è  $T_{in}$  e per i prodotti è  $T_{out}$ ) e vale:

$$\Delta H = c_p \Delta T = \int_{298K}^T c_p dT$$

Nel nostro caso facciamo una semplificazione: il calore specifico viene approssimato a un valore medio, in modo da considerarlo come costante nel calcolo dell'integrale. Viene indicato con  $\bar{c}_p$ .

Schematizzazione della metodologia:



2. **Entalpie di reazione**: in particolare uso le entalpie standard di reazione perché sono tabulate.

$$\Delta H_r^0 \rightarrow \sum n_{in} \cdot h_{in} - \Delta H_r^0 \xi + Q = \sum n_{out} \cdot h_{out}$$

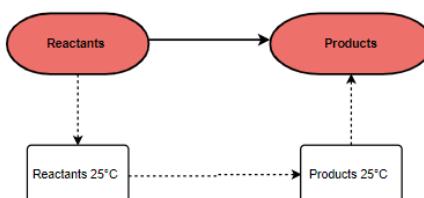
In cui il termine in arancione è il termine "discriminante" fra i due metodi.

Casistica:

- Reazione esotermica:  $- \cdot - = + \rightarrow \text{generazione}$
- Reazione endotermica:  $+ \cdot - = - \rightarrow \text{consumo}$

In cui i + e - evidenziati si riferiscono ai segni delle entalpie di reazione.

Schematizzazione della metodologia:

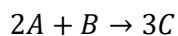


## **Focus: le unità di misura dell'entalpia**

Viene generalmente indicata in kJ (o kcal) su moli, ma alle moli di cosa si riferisce?

- Se non ci sono specifiche  $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$  il valore si riferisce alla reazione e andrà diviso per il coefficiente stechiometrico dell'elemento che sto considerando.

Esempio:

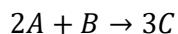


Dati:  $\Delta H_r^0 = -50 \frac{kJ}{mol}$ ; 150 mol C

$$\Delta H = -50 \frac{kJ}{mol} \cdot \frac{1}{3 \text{ mol}C} \cdot 150 \text{ mol}C = -2500 \text{ kJ}$$

- Se è espresso in base a uno dei componenti della reazione è sufficiente la moltiplicazione.

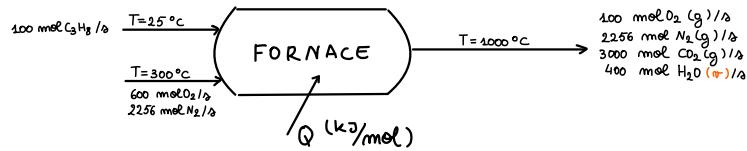
Esempio:



Dati:  $\Delta H_r^0 = -50 \frac{kJ}{mol_C}$ ; 150 mol C

$$\Delta H = -50 \frac{kJ}{molC} \cdot 150 \text{ mol}C = -7500 \text{ kJ}$$

# ESEMPIO : la formace



## Caso 1: entalpie di formazione

$\Delta$  visto il processo mi aspetto un  $Q < 0$

$$\Delta H_f^\circ \longrightarrow \sum m_{im} h_{im} + Q = \sum m_{out} h_{out} \quad \text{com } h = \Delta H_f^\circ + \bar{c}_p \Delta T$$

i valori evidenziati sono tabulati

	$m_{im}$ [mol/s]	$h_{im}$ [kJ/mol]	$m_{out}$ [mol/s]	$h_{out}$ [kJ/mol]
$C_3H_8$	100	$h_1$	—	—
$O_2$	600	$h_2$	100	$h_4$
$N_2$	2256	$h_3$	2256	$h_5$
$CO_2$	—	—	3000	$h_6$
$H_2O$	—	—	400	$h_7$

$$\begin{aligned}\bar{c}_{p,O_2} &= 31.46 \text{ J/mol} \\ \bar{c}_{p,N_2} &= 29.26 \text{ J/mol} \\ \bar{c}_{p,CO_2} &= 45.1 \text{ J/mol} \\ \bar{c}_{p,H_2O} &= 36.15 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$h_1 = \Delta H_f^\circ + \bar{c}_p \Delta T = -103 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 31.46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (300 - 25) = -103 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$h_2 = \Delta H_f^\circ + \bar{c}_p \Delta T = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 31.46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (300 - 25) = 8.65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$h_3 = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 29.26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (300 - 25) = 8.05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$h_4 = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 31.46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (1000 - 25) = 30.67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$h_5 = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 29.26 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (1000 - 25) = 28.53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$h_6 = -393.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 45.1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (1000 - 25) = -349.53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$h_7 = -241.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 36.15 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (1000 - 25) = -206.58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

NB  $\Delta H_f^\circ$  dei gas = 0

l'acqua è in forma di vapore all'uscita dal processo, dunque il  $\Delta H_f^\circ$  che considero è quello allo stato di vapore (guarda le T)

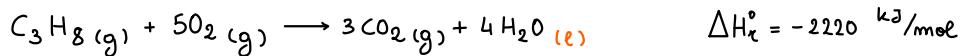
$$\sum m_{im} h_{im} = 100 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (-103.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 600 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (8.65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 2256 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (8.05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = 12970.8 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$$

$$\begin{aligned}\sum m_{out} h_{out} &= 100 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (30.67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 2256 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (28.53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 300 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (-349.53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 400 \frac{\text{mol}}{\text{s}} (-206.58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = \\ &= -120060.32 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}\end{aligned}$$

$$Q = \sum m_{out} h_{out} - \sum m_{im} h_{im} = -120060.32 - 12970.8 = -133031.12 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = -1.33 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = -1.33 \cdot 10^5 \text{ kW}$$

rappresenta la potenza termica della fornace

## Caso 2: entalpia di reazione



$$\Delta H_r^\circ \longrightarrow \sum m_{in} h_{in} - \Delta H_r^\circ \geq + Q = \sum m_{out} h_{out}$$

In questo caso prendo come riferimento 25 gradi perché è presente nei dati. Nel caso più generale è comodo considerare  $T_{in}$  o  $T_{out}$  in modo tale da mandare i  $\Delta T$  a zero \*

	$m_{in}$ [mol/s]	$h_{in}$ [kJ/mol]	$m_{out}$ [mol/s]	$h_{out}$ [kJ/mol]	
$\Delta$ adesso $\Delta H = \bar{C}_p \Delta T$					
$C_3H_8$	100	* 0	—	—	$\bar{C}_{p,O_2} = 31.46 \text{ J/mol}$
$O_2$	600	$h_1$	100	$h_3$	$\bar{C}_{p,N_2} = 29.26 \text{ J/mol}$
$N_2$	2256	$h_2$	2256	$h_4$	$\bar{C}_{p,CO_2} = 45.1 \text{ J/mol}$
$CO_2$	—	—	3000	$h_5$	$\bar{C}_{p,H_2O} = 36.15 \text{ J/mol}$
$H_2O$	—	—	400	$h_6$	$= 5.31 \text{ J/mol}$

$$h_1 = 31.46 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol } (300 - 25) = 8.65 \text{ kJ/mol}$$

$$h_2 = 29.26 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol } (300 - 25) = 8.05 \text{ kJ/mol}$$

$$h_3 = 31.46 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol } (1000 - 25) = 30.67 \text{ kJ/mol}$$

$$h_4 = 29.26 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol } (1000 - 25) = 28.53 \text{ kJ/mol}$$

$$h_5 = \bar{C}_{p,CO_2} \Delta T = 45.1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol } (1000 - 25) = 40.97 \text{ kJ/mol}$$

$$h_6 = \underbrace{\bar{C}_{p,H_2O(l)}(T_{eb} - T_{rf})}_{\substack{\text{nassaggio} \\ \text{liquido} \rightarrow \text{vapore}}} + \Delta H_{ev} + \underbrace{\bar{C}_{p,H_2O(v)}(T_{out} - T_{eb})}_{\substack{\text{nassaggio} \\ \text{vapore} \rightarrow \text{vapore a } T_{out}}}$$

$$= 5.31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol } (100 - 25) + 40.56 \text{ kJ/mol } + 36.15 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol } (1000 - 100) = 73.49 \text{ kJ/mol}$$

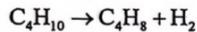
$$m_{out,i} = m_{in,i} + v_i \rightarrow \dot{m} = \frac{-600 + 100}{-5} = 100 \text{ mol/s}$$

$$600 (8.65) + 2256 (8.05) - [-2220 \cdot 100] + Q = 100 (30.67) + 2256 (28.53) + 300 (40.97) + 400 (73.49)$$

$$Q = -1.34 \cdot 10^5 \text{ kJ/s} = -1.34 \cdot 10^5 \text{ kW}$$

# Tipico es 2 esame

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%.

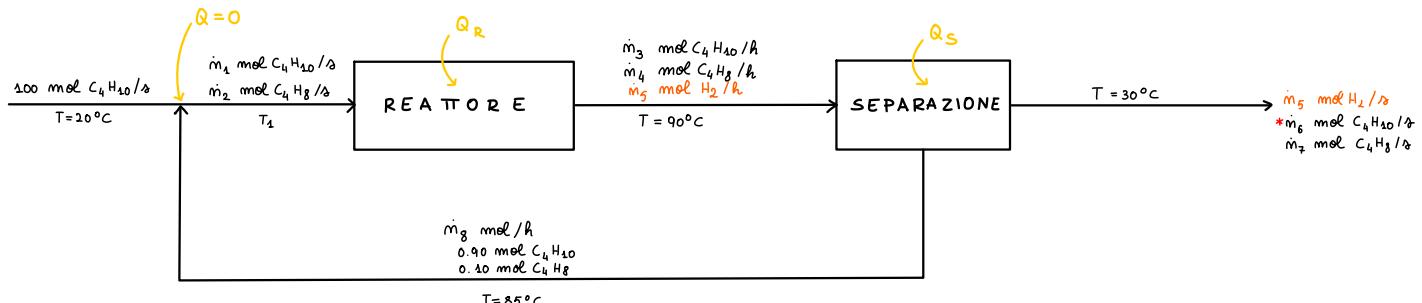
Base: 100 moli di isobutano in alimentazione fresca.

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.

## Risoluzione:

### ETICHETTA NATURA



**QUESITI A) e B).** Viene richiesto se lo schema è determinato sia nella sua parte materiale, sia nella sua parte energetica

### Risoluzione

#### I. analisi $m_{Dof}$ solo materiali

$$\text{MIXING: } 3 - 2 = 1$$

$$\text{REATT: } 5 + 1 - 3 - 1 = 2 \quad \longrightarrow m_{Dof} = 6$$

$$\text{SEPAR: } 6 - 2 - 1 = 3$$

$$\text{TIE: } 6$$

$$m_{Dof} = 6 - 6 = 0 \quad \checkmark \quad \begin{array}{l} \text{in questo caso lo "0" indica che} \\ \text{la parte materiale è risolvibile in} \\ \text{maniera indipendentemente dalla parte} \\ \text{energetica} \end{array}$$

Risposta al quesito B)

#### II. analisi $m_{Dof}$ aggiungendo la parte energetica (parto da 0)

$$\text{MIXING: } 4 - 2 - 1 = 1$$

$$\text{REATT: } 7 + 1 - 3 - 1 - 1 = 3 \quad \longrightarrow m_{Dof} = 7$$

$$\text{SEPAR: } 7 - 2 - 1 - 1 = 3$$

$$\text{TIE: } 7$$

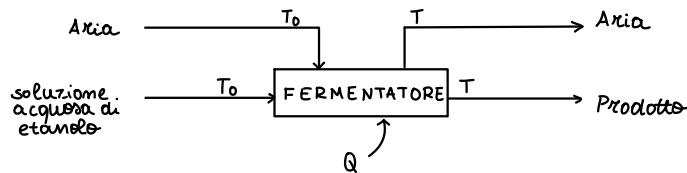
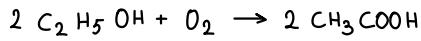
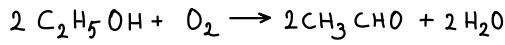
$$m_{Dof} = 7 - 7 = 0 \quad \checkmark \quad \text{adesso il sistema è completamente determinato}$$

Risposta al quesito A)

**QUESITO c)** : Richiede una discussione sul come impostare i bilanci di materia (senza calcoli)

Cominciando dalla parte materiale, una delle strade potenzialmente percorribili sarebbe l'impostazione di un cambio di base ma, in questo caso, risulta non essere efficace perché tutti i sottosistemi hanno gradi di libertà maggiori di uno. L'unica opzione rimanente è la risoluzione simultanea, che prevede la risoluzione di tutti i bilanci in contemporanea.

# Esercizio: produzione di acido acetico per fermentazione alcolica del metanol

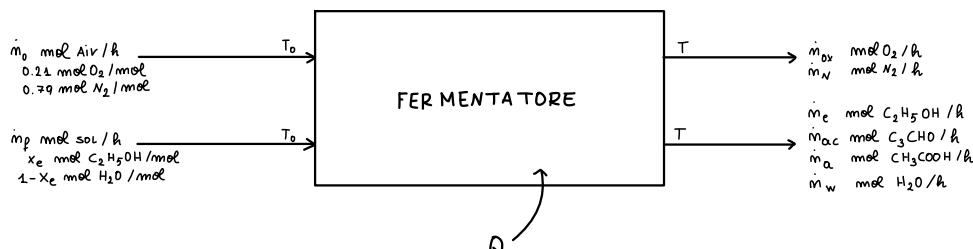


Si proceda all'etichettatura dello schema di processo e si esegua l'analisi dei gradi di libertà (senza assumere una base di riferimento). Si individuino quindi:

- 1) un set di variabili che renda il processo determinato e i bilanci di materia indipendenti dal bilancio entalpico;
- 2) un set di variabili che renda necessaria la risoluzione integrata dei bilanci materiali e del bilancio entalpico.

## Risoluzione:

### ETICHETTATURA



**ANALISI DOF (nella matrice):**  $m_{DOF} = 9 + 3 + 2 - 6 - 1 = 7$  (7) reazioni  
variabili  
mater.  
energ.  
bilanci é il numero di variabili necessarie ad avere un sistema determinato

**ANALISI DOF (parte materiale):**  $m_{DOF} = 9 + 2 - 6 = 5$  (5) é il numero di variabili necessarie a risolvere unicamente la parte materiale

Consideriamo due set di esempio e determiniamo una delle possibili soluzioni ai quesiti:

1.  $\{m_0, m_f, x_e, m_{ac}, m_a, T_0, T\}$  set corretto

2.  $\{m_0, m_f, x_e, m_N, m_{ac}, T_0, T\}$  set errato! →

avendo già assegnato  $m_0, m_N$  non può essere assegnato arbitrariamente perché si andrebbe contro alla conservazione della massa  
↳  $N_2$  è un imerto!

Nello scrivere i set di variabili non è detto che io possa assegnare solo le variabili esplicitate nel diagramma. In questo caso, essendo in un sistema reattivo, è possibile assegnare la **selettività**.

Consideriamo lo stesso esercizio ma, questa volta, supponiamo che siano date le costanti di equilibrio ( $k$ ) delle reazioni e che all'uscita le correnti siano all'equilibrio.

$$\text{ANALISI DOF (nella rete): } m_{\text{DOF}} = 9 + 3 + 2 - 6 - 1 - 2 = 5$$

variabili metà reazioni vimenti ( $k$ )  
 variabili energet. metà energ. bilanci

$$\text{ANALISI DOF (parte materiale): } m_{\text{DOF}} = 9 + 1 + 2 - 6 - 2 = 4$$

↓ T → la  $k$  di equilibrio è una funzione della  $T$  di esercizio, per cui è una variabile relativa alla parte materiale

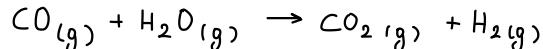
Sono necessarie almeno 4 variabili per rendere indipendente la parte materiale

Prendiamo degli esempi di set ipotizzabili (solo per la parte materiale) e determiniamo se sono corretti:

1.  $\{m_0, m_f, x_e, m_e\}$
  2.  $\{m_0, m_e, x_e, T\}$
  3.  $\{m_0, m_f, x_e, m_e, T\}$  set errato → troppe informazioni
  4.  $\{m_0, m_f, x_e, T, Q\}$  risoluzione integrata materia e energia
- entorni  
corretti!
1. = risoluzione iterativa (anegno ai programmi)

## Esercizio 2: water-gas shift

Monossido di carbonio a 25°C e vapore 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% diossido di carbonio, 20% vapor d'acqua. I gas, uscenti dal reattore a 500°C e aventi una portata di 2.5 Nm<sup>3</sup>/h sono inviati a un condensatore. La corrente gassosa e la corrente liquida in uscita dal condensatore sono in equilibrio a 15°C e a 1 atm. Si consideri la corrente liquida costituita da acqua pura.

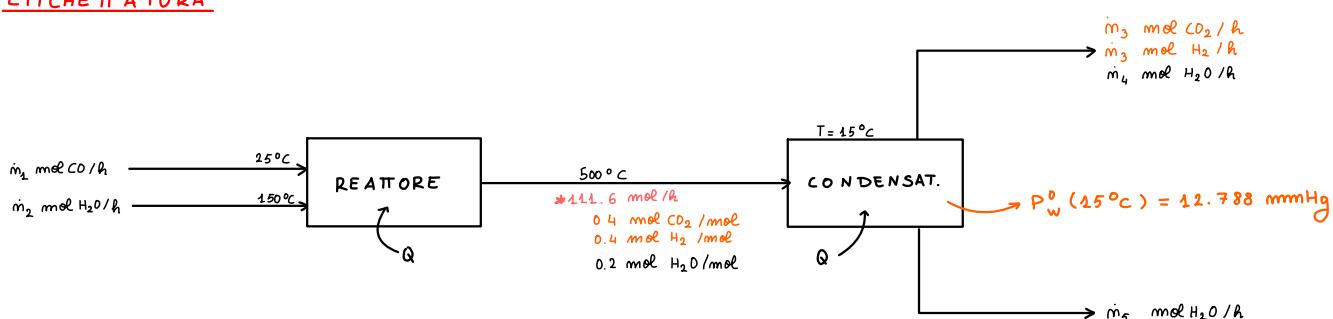
La tensione di vapore dell'acqua a 15°C è pari a 12.788 mmHg.

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

	$C_p \left(\frac{K}{mol \cdot K}\right)$	$\Delta H_f^\circ \left(kJ/mol\right)$
CO	0.038	- 110.5
CO <sub>2</sub>	0.039	- 393.5
H <sub>2</sub>	0.030	-
H <sub>2</sub> O	0.036	- 241.8

### Risoluzione:

#### ETICHETTATURA



NB:  $Nm^3/h$  (normal m<sup>3</sup>/ora) → a 0°C e 1 atm

$$PV = MRT \rightarrow 10 \cancel{atm} \cdot 2.5 \cdot 10^3 \cancel{\frac{K}{h}} = m \cdot 0.082 \cancel{\frac{L \cdot atm}{mol \cdot K}} \cdot 273.15 \cancel{K}$$

$$m = \frac{2.5 \cdot 10^3}{0.082 \cdot 273.15} \frac{mol}{h} = 111.6 \frac{mol \cdot K}{h} *$$

## ANALISI DOF

### I) Materia

- locali

$$\text{REATT.: } 2 + 1 - 3 = 0 \quad \rightarrow m_{\text{Dof}}^{\text{locali}} = 0$$

$$\text{COND.: } 3 - 2 - 1 = 0$$

- tie : 0

$$m_{\text{Dof}} = 0 \checkmark$$

### II) materia + energia

- locali

$$\text{REATT.: } 2 + 1 + 1 - 3 - 1 = 0$$

$$\text{COND.: } 3 + 1 - 2 - 1 - 1 = 0$$

- tie : 0

$$m_{\text{Dof}} = 0 \checkmark$$

## BILANCI

### CONDENSATORE

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 & \left\{ 111.5 (0.4) = \dot{m}_3 \\ \text{H}_2\text{O} & \left\{ 111.5 (0.2) = \dot{m}_4 + \dot{m}_5 \right. \end{aligned}$$

$$P \cdot \dot{m}_4 = P_w^0 \cdot \dot{m}_5 \quad \text{Raoult}$$

$$\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = \frac{P^*}{12788 \text{ mmHg}} \rightarrow P^* = 0.0168 \text{ atm}$$