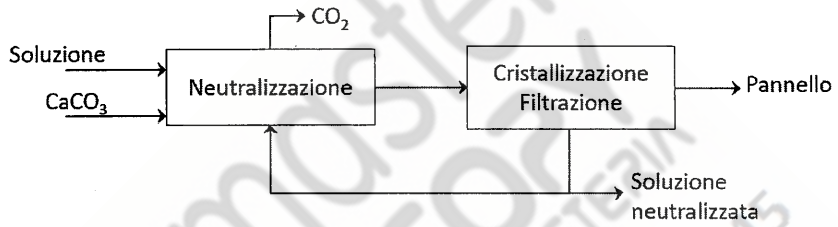
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Prova d'esame di Fondamenti di Chimica industriale

11 Giugno 2012
Durata: 3 ore

Esercizio N. 1

Processo di trattamento di un refluo acido.



- La soluzione alimentata contiene H_2SO_4 10% in peso e 1 kg HNO_3/kg H_2SO_4.
- Reazioni di neutralizzazione:
  $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$
  $CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$
- H_2SO_4, HNO_3 e $CaCO_3$ alimentati al neutralizzatore sono completamente consumati.
- Il pannello è costituito da $CaSO_4$ solido secco.
- Si trascuri la solubilità di $CaSO_4$.
- La soluzione di riciclo al neutralizzatore è alimentata in rapporto di 2 kg soluzione/kg $CaCO_3$.
- Base: 1000 kg/h di H_2SO_4 al neutralizzatore.

Si proceda alla etichettatura dello schema di processo e al calcolo dei gradi di libertà con il metodo delle *tie streams*. Si calcolino quindi:

- $CaCO_3$ alimentato (kg/h);
- pannello (kg/h);
- soluzione neutralizzata (kg/h e composizione in peso);
- CO_2 prodotta (kmol/h);
- riciclo (kg/h e composizione in peso).

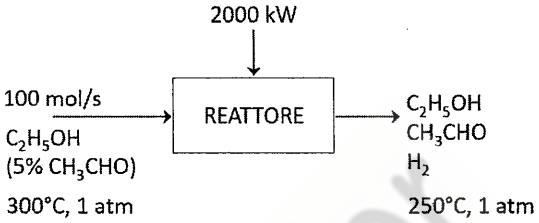
PARTE 2 Si verifichi che la soluzione uscente dal cristallizzatore è insatura di $Ca(NO_3)_2$ sapendo che, nelle condizioni operative del cristallizzatore, la solubilità di $Ca(NO_3)_2$ è pari a 152,6 kg $Ca(NO_3)_2$/100 kg H_2O. Si calcoli quindi quale dovrebbe essere il rapporto massimo kg HNO_3/kg H_2SO_4 nella soluzione alimentata affinchè non si abbia formazione di precipitato nel cristallizzatore.

= contiene una quantità di soluto inferiore a quella max che il solvente è in grado di sciogliere a quella T. (aggiungendo ulteriore soluto, qst si scioglierà)

SOLUZIONE SATURA = contiene la max quantità di soluto che il solvente è in grado di sciogliere a quella T
Aggiungendo ulteriore soluto, qst NON si scioglie ma:
- precipita (se solido)
- forma nuova fase (se liquido)
- gorgoglia (se gas)

Esercizio N. 2

Calcolare la conversione di etanolo.



$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

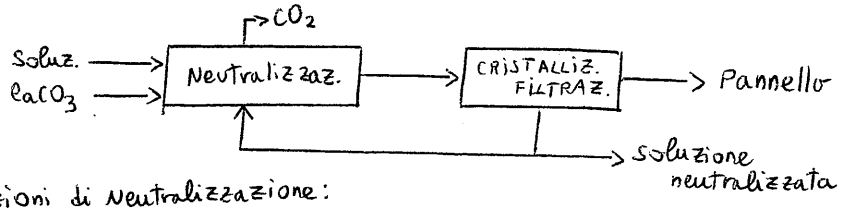
	C_p (kJ/mol·K)	ΔH_f^0 (kJ/mol)
C_2H_5OH	0,10	- 235,3
CH_3CHO	0,08	- 166,2
H_2	0,03	0

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

ESAMI di FONDAMENTI DI CHIMICA INDUSTRIALE

ESAME 11 GIUGNO 2012

ES 1) Processo di trattamento di un refluo acido



Reazioni di Neutralizzazione:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Soluzione di alimentazione: H_2SO_4 10% wt, $1\ \frac{Kg\ HNO_3}{Kg\ H_2SO_4}$ ← VINCOLO 1

SOLUBILITÀ $Ca(NO_3)_2$: $15\frac{Kg\ Ca(NO_3)_2}{100\ Kg\ H_2O}$

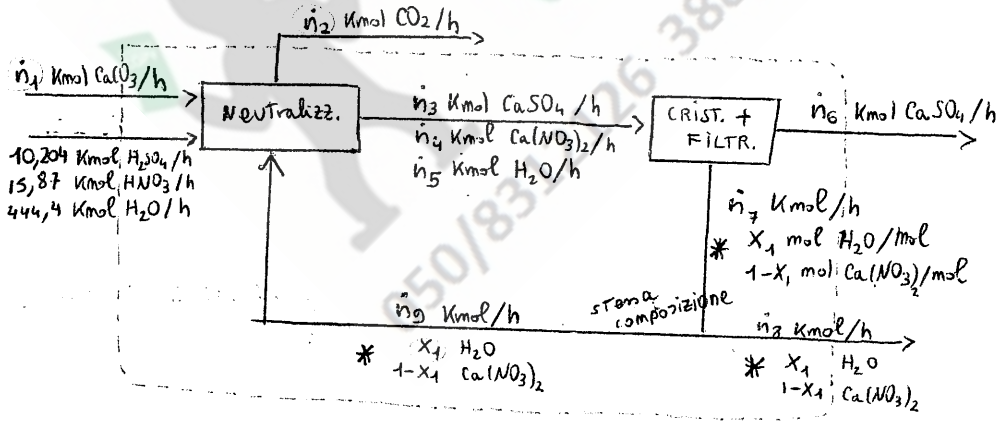
Pannello → $CaSO_4$ solido secco

Soluzione di riciclo: $2\ \frac{Kg\ SOLUZIONE}{Kg\ CaCO_3}$ ← VINCOLO 2

BASE: (1'000 Kg/h) H_2SO_4 al neutralizzatore

Si proceda all'etichettatura dello schema di processo e al calcolo dei gradi di libertà con il metodo delle TIE STREAMS.

$CaCO_3$ alimentato (Kg/h) ?
pannello (Kg/h) ?
soluz. neutralizzata (Kg/h e composiz. in peso) ?
CO_2 prodotta (Kmol/h) ?
RICICLO (Kg/h e composiz. in peso) ?
rapporto max $\frac{Kg\ HNO_3}{Kg\ H_2SO_4}$ nella soluzione alimentata affinché NON si abbia precipitato ?



OSSERVAZIONE:

① Le informazioni sono in Kg/h ma poiché è un PROCESSO REATTIVO devo etichettare in Kmol/h e quindi fare le conversioni

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}}{MM}$$

Soluzione di alimentazione: contiene 10 wt% H_2SO_4 e come base di CALCOLO ha 1000 Kg/h H_2SO_4

SOLUZIONE = 10'000 Kg/h → $(1'000 = 0{,}10 \cdot X)_{SOLUZ.}$

poiché $\frac{Kg\ HNO_3}{Kg\ H_2SO_4} = 1$ ↝

H_2SO_4: 1000 Kg/h
HNO_3: 1'000 Kg/h
H_2O: 10'000 − 2'000 = 8'000 Kg/h

} $\dot{m}$

$MM_{H_2O} = 18$ Kg/Kmol
$MM_{HNO_3} = 63$ Kg/Kmol
$MM_{H_2SO_4} = 98$ Kg/Kmol

$$\Rightarrow \dot{n}_{H_2SO_4} = 10{,}204\ Kmol/h$$
$$\dot{n}_{HNO_3} = 15{,}87\ Kmol/h$$
$$\dot{n}_{H_2O} = 444{,}4\ Kmol/h$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

② $CaCO_3$, H_2SO_4 e HNO_3 alimentati al neutralizzatore sono <u>completamente consumati</u>, quindi <u>non fuoriescono</u> dal neutralizzatore.

Valutazione dei DOF su BASE MOLECOLARE

UNITÁ:

Neutralizzatore: $n_{DOF} = \overset{\text{incogn.}}{7} + \overset{\text{reaz.}}{2} - \overset{\text{bilanci MATER.}}{7} - \overset{\text{vincolo 2}}{1} = 1$ (× 7 specie indip.) ▷ VINCOLO 1 è esplicitato già nell'etichettatura

Cristall+ Filtr.: $n_{DOF} = \overset{\text{inc.}}{6} - \overset{\text{bilanci}}{3} = 3$

Splitting point: $n_{DOF} = \overset{\text{inc.}}{4} - \overset{\text{bilancio}}{1} = 3$

$n_{DOF\ LOCALI} = 1+3+3 = (7)$

TIE STREAMS = (7) $(\dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, \dot{n}_7, X_1, \dot{n}_9, X_1)$

$n_{DOF\ TOT} = 7-7 = 0$ Sistema determinato e risolvibile!

Poiché nessuna UNITÁ presenta DOF = 0, faccio la valutazione dei DOF sul sistema globale.

SISTEMA GLOBALE: $n_{DOF} = \overset{\text{inc.}}{5} + \overset{\text{reaz.}}{2} - \overset{\text{bilanci}}{7} = 0$ Risolvibile ⇓ parto da questo!

Bilanci sul SISTEMA GLOBALE

$CaCO_3$	$\dot{n}_1 - CONS\,1 - CONS\,2 = 0$ (dato da REAZIONE 1 / 2)
H_2SO_4	$10{,}204 - CONS\,1 = 0$ *
HNO_3	$15{,}87 - 2\,CONS\,2 = 0$ *
H_2O	$444{,}4 + CONS\,1 + CONS\,2 = X_1 \dot{n}_8$ (+ perché generata)
$CaSO_4$	$CONS\,1 = \dot{n}_6$
CO_2	$CONS\,1 + CONS\,2 = \dot{n}_2$
$Ca(NO_3)_2$	$CONS\,2 = (1-X_1)\cdot \dot{n}_8 \rightarrow \dot{n}_8 = \frac{CONS\,2}{1-X_1} = \frac{7{,}94}{1-X_1}$

* $CONS\,1 = 10{,}204$; $CONS\,2 = 7{,}94$ ⇓

$\dot{n}_1 = CONS1 + CONS\,2 = 18{,}14$ Kmol $CaCO_3$/h

$\dot{n}_2 = CONS1 + CONS\,2 = 18{,}14$ Kmol CO_2/h

$\dot{n}_6 = CONS\,1 = 10{,}204$ Kmol $CaSO_4$/h

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

sostituisco nel bilancio per H_2O

$444{,}4 + 10{,}204 + 7{,}94 = X_1 \cdot \left(\frac{7{,}94}{1-X_1}\right)$

$426{,}5 - 426{,}5 X_1 = X_1\, 7{,}94$

$X_1 = 0{,}982$ ⇒ $\dot{n}_8 = 471$ Kmol H_2O/h

Adesso cerco un'altra unità con $n_{DOF} = 0$

NEUTRALIZZ.: $n_{DOF} = \overset{\text{inc.}}{4} + \overset{\text{REAZ.}}{2} - \overset{\text{BILANCI}}{5} - \overset{\text{VINCOLO 2}}{1} = 0$

2 BILANCI SONO DIPENDENTI da altri! ⇒ Solo 5 ne scrivo anche se 7 specie!

Bilanci sul NEUTRALIZZATORE

~~$CaCO_3$~~	~~$\dot{n}_1 = 18{,}14 - CONS1 - CONS\,2 = 0$~~ ← questi 2 bilanci sono dipendenti dai bilanci su H_2SO_4 e HNO_3 perciò INUTILI
H_2SO_4	$10{,}204 - CONS\,1 = 0$
HNO_3	$15{,}87 - 2\,CONS\,2 = 0$
H_2O	$444{,}4 + CONS\,1 + CONS\,2 + X_1 \dot{n}_9 = \dot{n}_5$ (X_1 = 0,982)
$CaSO_4$	$CONS\,1 = \dot{n}_3$
~~CO_2~~	~~$CONS\,1 + CONS\,2 = \dot{n}_2 = 18{,}14$~~
$Ca(NO_3)_2$	$CONS\,2 + (1-X_1)\cdot \dot{n}_9 = \dot{n}_4$

⇓

H_2SO_4	$CONS\,1 = 10{,}204$
HNO_3	$CONS\,2 = 7{,}94$
H_2O	$426{,}5 + 0{,}982 \cdot \dot{n}_9 = \dot{n}_5$
$CaSO_4$	$\dot{n}_3 = CONS\,1 = 10{,}204$
$Ca(NO_3)_2$	$CONS\,2 + 0{,}018 \cdot \dot{n}_9 = \dot{n}_4$

$\dot{n}_3 = 10{,}204$ Kmol $CaSO_4$/h

Uscito $\dot{n}_9$ trovato in seguito:

$\dot{n}_5 = 426{,}5 + 0{,}982 \cdot (176) = 600$ Kmol/h H_2O

$\dot{n}_4 = 11{,}1$ Kmol/h $Ca(NO_3)_2$

VINCOLO 2: (al Riciclo) $\frac{Kg\ soluzione}{Kg\ CaCO_3} = 2$

$\dot{n}_1 = 18{,}14\ Kmol\ CaCO_3/h$ $\quad MM_{CaCO_3} = 100\ Kg/Kmol$

$\Rightarrow \boxed{\dot{m}_1 = \dot{n}_1 \cdot MM} = 1814\ Kg/h\ CaCO_3 \leftarrow \dot{m}_{CaCO_3}$

Quindi:

$2 \cdot 1814\ Kg/h = 3628\ Kg/h$ soluzione al riciclo $\leftarrow \dot{m}_{SOLUZ.}\ (\dot{m}_{TOT})$

Dunque: $\dot{m}_{H_2O}$, $\dot{m}_{Ca(NO_3)_2}$, $\dot{m}_{TOT}$

RICICLO: $X_1 \cdot \dot{n}_g \cdot MM_{H_2O} + (1-X_1) \cdot \dot{n}_g \cdot MM_{Ca(NO_3)_2} = 3628\ Kg/h$ $\quad$ Ricorda: $\boxed{m = n \cdot MM}$

$0{,}982 \cdot 18 \cdot \dot{n}_g + 0{,}018 \cdot 164\, \dot{n}_g = 3628\ Kg/h$

$\boxed{\dot{n}_g} = 176\ Kmol/h$

AL RICICLO $\quad \boxed{\dot{n}_g = 176\ Kmol/h}$

$\dot{n}_{H_2O} = X_1 \dot{n}_g = 173\ Kmol/h \Rightarrow \dot{m}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O} \cdot MM\ (18) = 3110\ Kg\ H_2O/h$

$\dot{n}_{Ca(NO_3)_2} = (1-X_1) \cdot \dot{n}_g = 3{,}168\ Kmol/h \Rightarrow \dot{m}_{Ca(NO_3)_2} = \dot{n} \cdot MM\ (164) = 520\ Kg/h$

$\Big\} \dot{m}_{TOT} = 3110 + 520$

Composizione in peso del Riciclo:

$\boxed{X = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{TOT}}}$

$X_{H_2O} = \frac{3110}{520+3110} = 0{,}86$

$X_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}14$

SOLUZIONE NEUTRALIZZATA

$\dot{n}_3 = 10{,}204\ Kmol\ CaSO_4/h$
$\dot{n}_4 = 11{,}1\ Kmol\ Ca(NO_3)_2/h$
$\dot{n}_5 = 600\ Kmol\ H_2O/h$

$\Rightarrow$

$\dot{m}_{CaSO_4} = \dot{n}_3 \cdot MM\ (136) = 1387{,}7\ Kg/h$
$\dot{m}_{Ca(NO_3)_2} = \dot{n}_4 \cdot MM\ (164) = 1820\ Kg/h$
$\dot{m}_{H_2O} = \dot{n}_5 \cdot MM\ (18) = 10800\ Kg/h$

$\Big\} \dot{m}_{TOT} = 14007{,}7\ Kg/h$

Composizione in peso

$X_{CaSO_4} = \frac{1387{,}7}{14007{,}7} = 0{,}099$

$X_{Ca(NO_3)_2} = \frac{1820}{14007{,}7} = 0{,}13$

$X_{H_2O} = \frac{10800}{14007{,}7} = 0{,}771$ (oppure: $1 - 0{,}099 - 0{,}13$)

Riassumendo:

- $CaCO_3$ alimentato (Kg/h) $\rightarrow \dot{m}_1 = 18{,}14\ Kmol/h \cdot MM\ (100\ Kg/Kmol) = 1814\ Kg/h\ CaCO_3$
- Pannello (Kg/h) $\rightarrow \dot{m}_6 = 10{,}204\ Kmol/h \cdot MM\ (136) = 1387\ Kg/h\ CaSO_4$
- soluzione neutralizzata: $\dot{m}_{TOT} = 14007{,}7\ Kg/h$

  Composiz. $\begin{cases} X_{CaSO_4} = 0{,}099 \\ X_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}13 \\ X_{H_2O} = 0{,}771 \end{cases}$

- CO_2 prodotta (Kmol/h) $\rightarrow \dot{n}_2 = 18{,}14\ Kmol/h\ CO_2$
- Riciclo: $\dot{m}_{TOT} = 3628\ Kg/h$

  Composiz. $\begin{cases} X_{H_2O} = 0{,}86 \\ X_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}14 \end{cases}$

- rapporto max $\frac{Kg\ HNO_3}{Kg\ H_2SO_4}$? $\downarrow$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745