MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Prova d'esame di Fondamenti di Chimica industriale

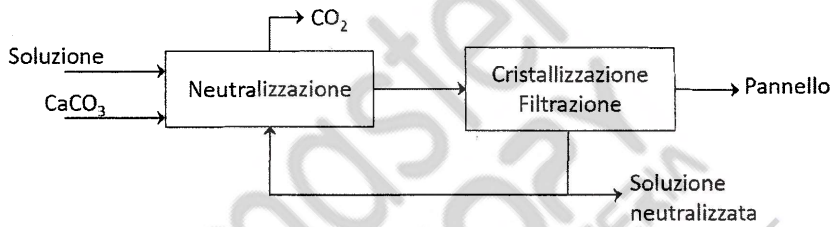
11 Giugno 2012

Durata: 3 ore

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

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:

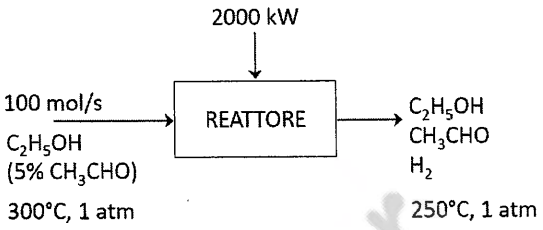
- $CaCO_3$ alimentato (kg/h);
- pannello (kg/h);
- soluzione neutralizzata (kg/h e composizione in peso);
- CO_2 prodotta (kmol/h);
- riciclo (kg/h e composizione in peso).

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.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

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

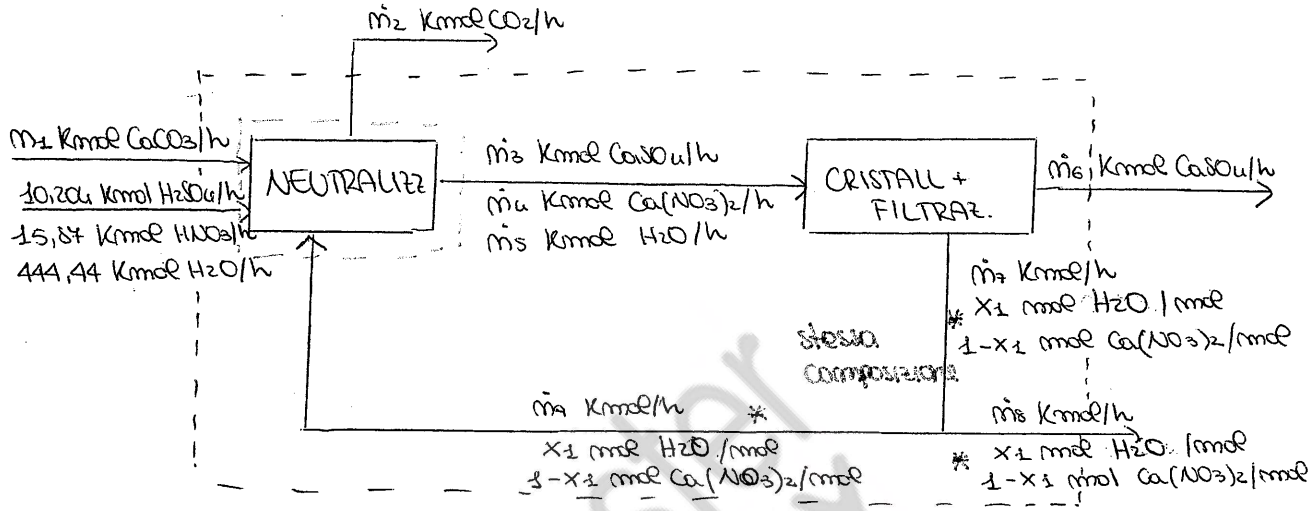
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

ESAME 11 GIUGNO 2012

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$

$CaCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$



- **OSSERVAZIONE** Le informazioni sono in Kg/h ma poichè è un processo reattivo devo ehchettare in Kmol/h e quindi fare le conversioni

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

$MM(H_2O) = 18$ Kg/Kmol
$MM(HNO_3) = 63$ Kg/Kmol
$MM(H_2SO_4) = 98$ Kg/Kmol

↓

Alimentazione:

Soluzione di alimentazione contiene il 10% in peso di H_2SO_4 e come base di calcolo ho 1000 Kg/h di H_2SO_4

→ Soluzione = 10 000 Kg/h
→ H_2SO_4: 1000 Kg/h
→ HNO_3: 1000 Kg/h → perchè $\frac{Kg\ HNO_3}{Kg\ H_2SO_4} = 1$
→ H_2O: 8000 Kg/h

$\dot{n}_{(H_2O)} = 444{,}44$ Kmol H_2O/h
$\dot{n}_{(H_2SO_4)} = 10{,}204$ Kmol H_2SO_4/h
$\dot{n}_{(HNO_3)} = 15{,}87$ Kmol HNO_3/h

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

- **OSSERVAZIONE 2:** $CaCO_3$, H_2SO_4, HNO_3 sono completamente consumati, quindi non fuoriescono dal neutralizzatore

– Valutazione del numero dei gradi di libertà su base molecolare

UNITÀ:

- NEUTRALIZZATORE: $N_{DOF} = (4) + (2) - (7) - (1) = 1$ (4 incognite, 2 reazioni, 7 specie indipendenti x bilanci molecolari, 1 vincolo $\frac{Kg\ soluz}{Kg\ CaCO_3} = 2$)
- CRISTALL+FILTR: $N_{DOF} = 6 - 3 = 3$
- SPLITTING POINT = $N_{DOF} = 4 - 1 = 3$

TIE = 4 ↓ $(\dot{m}_3, \dot{m}_4, \dot{m}_5, \dot{m}_7, x_1, \dot{m}_8, x_1)$

$N_{DOF\ sist\ intero} = 1 + 3 + 3 - 4 = 0$ → Sistema determinato e risolubile

Poiché nessuna unità presenta $DOF = 0$, faccio la valutazione dei DOF del sistema globale

$M_{DOF\ globale} = 5 + 2 - 7 = 0$ → Risolvibile, parto da questo

$CaCO_3$: $m_1 - cons1 - cons2 = 0$

H_2SO_4: $10{,}204 - cons1 = 0$

HNO_3: $15{,}87 - 2cons2 = 0$

H_2O: $444{,}44 + cons2 + cons1 = \dot{m}_8 x_1$

$CaSO_4$: $cons1 = \dot{m}_6$

CO_2: $cons1 + cons2 = \dot{m}_2$

$Ca(NO_3)_2$: $cons2 = \dot{m}_8(1 - x_1)$ → $\dot{m}_8 = \frac{10{,}204}{1 - x_1}$

$cons1 = 10{,}204$
$cons2 = 7{,}94$

$\dot{m}_1 = 18{,}139$ Kmol $CaCO_3/h$
$\dot{m}_2 = 18{,}139$ Kmol CO_2/h
$\dot{m}_6 = 10.204$ Kmol $CaSO_4/h$
$\dot{m}_8 = 463{,}82$ Kmol H_2O/h

↓ sostituisco nel bilancio per l'acqua:

$462{,}584 = \frac{10{,}204}{1 - x_1} \cdot x_1$ → $462{,}584 - 462{,}584 x_1 = 10{,}204 x_1$

$\boxed{x_1 = 0{,}978}$

Adesso devo cercare un'altra unità o sottosistema con $M_{DOF} = 0$

Bilancio al mescolatore

$CaCO_3$: $18{,}139 - cons1 - cons2 = 0$ → dipendente dai bilanci su H_2SO_4 e HNO_3 → INUTILE

$cons1 = 10{,}204$
$cons2 = 7{,}94$

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

H_2SO_4: $10{,}204 - cons1 = 0$

HNO_3: $15{,}87 - 2cons2 = 0$

H_2O: $444{,}44 + \dot{m}_9 \cdot 0{,}978 + cons1 + cons2 = m5$ → $\dot{m}_5 = 629{,}84$ Kmol/h

$Ca(NO_3)_2$: $\dot{m}_9(1 - 0{,}978) + cons2 = \dot{m}_4$ → $\dot{m}_4 = 11{,}702$ Kmol/h

$CaSO_4$: $cons1 = \dot{m}_3$

usando m_9 trovato dopo:

Il bilancio su CO_2 è già stato fatto → quindi ho a disposizione 5 bilanci

$M_{DOF} = (4) + (2) - (5) - (1) = 0$

(4) incognite; (5) bilanci indipendenti; (2) equazioni di vincolo; (1) vincolo riciclo... soluzione alimentata.

VINCOLO: $\frac{Kg\ soluzione}{Kg\ CaCO_3} = 2$ (al riciclo) → $CaCO_3$: $\dot{m}_1 = 18{,}139$ Kmol $CaCO_3/h$

$MM(CaCO_3) = 100$ Kg/Kmol → $\dot{m} = \dot{n} MM = 1813{,}9$ Kg/h $CaCO_3$

→ $2 \cdot 1813{,}9$ Kg/h = $\boxed{3627{,}8\ Kg/h\ soluzione\ al\ riciclo}$

$MM(H_2O) = 18$ Kg/Kmol
$MM(Ca(NO_3)_2) = 164$ Kg/Kmol
$m = n MM$

→ $(\dot{m}_9 \cdot 0{,}978) \cdot 18 + (\dot{m}_9 \cdot 0{,}022) \cdot 164 = 3627{,}8$ Kg/h

→ $\dot{m}_9 = 141{,}02$ Kmol/h

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

AL RICICLO 11/06/2012

→ $n_{(H_2O)} = 167{,}26$ Kmol H_2O/h ⟶ $\dot{m}_{(H_2O)} = 3010{,}64$ Kg H_2O/h

→ $n_{(Ca(NO_3)_2)} = 3{,}7626$ Kmol $Ca(NO_3)_2/h$ → $\dot{m}_{(Ca(NO_3)_2)} = 617{,}04$ Kg $Ca(NO_3)_2/h$

$X_{H_2O}: \frac{3010{,}64}{3010{,}64+617{,}04} = 0{,}83$

$X_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}17$

Soluzione neutralizzata:

$\dot{m}_3 = 10{,}204$ Kmol $CaSO_4/h$ $MM(CaSO_4) = 136$ Kg/Kmol ⟶ $\dot{m}_{(CaSO_4)} = 1387{,}74$ Kg/h

$\dot{m}_4 = 11{,}702$ Kmol $Ca(NO_3)_2/h$ $MM(Ca(NO_3)_2) = 164$ Kg/Kmol ⟶ $\dot{m}_{(Ca(NO_3)_2)} = 1919{,}128$ Kg/h

$\dot{m}_5 = 629{,}84$ Kmol/h $MM(H_2O) = 18$ Kg/Kmol ⟶ $\dot{m}_{(H_2O)} = 11337{,}12$ Kg/h

$X_{CaSO_4} = \frac{1387{,}74}{1387{,}74+1919{,}13+11337{,}12} = 0{,}095$

$X_{Ca(NO_3)_2} = \frac{1919{,}128}{1387{,}74+1919{,}13+11337{,}12} = 0{,}131$

$X_{H_2O} = 1-0{,}095-0{,}131 = 0{,}774$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Riassumendo

- $CaCO_3$ alimentato (Kg/h) = 18,139 Kmol/h · (100 Kg/Kmol) = 1813,9 Kg/h — (100 = MM($CaCO_3$))
- Pannello (Kg/h) = 10,204 Kmol/h · (136 Kg/Kmol) = 1387,74 Kg/h — (136 = MM($CaSO_4$))
- Soluzione neutralizzata: $m_{TOT} = m_{(CaSO_4)} + m_{(Ca(NO_3)_2)} + m_{(H_2O)} = 16643{,}99$ Kg/h

  COMPOSIZIONE: $X_{CaSO_4} = 0{,}095$; $X_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}131$; $X_{H_2O} = 0{,}774$
- CO_2 prodotta (Kmol/h) = 18,139 Kmol CO_2/h
- Riciclo (Kg/h) = 3627,8 Kg/h

  COMPOSIZIONE: $X_{H_2O} = 0{,}83$; $X_{Ca(NO_3)_2} = 0{,}17$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

2° PUNTO Verificare che la soluzione uscente dal cristallizzatore è insatura di $Ca(NO_3)_2$

SOLUBILITÀ $Ca(NO_3)$: $\frac{152{,}6 \text{ Kg } Ca(NO_3)_2}{100 \text{ Kg } H_2O}$

$MM(Ca(NO_3)_2) = 164$ Kg/Kmol
$MM(H_2O) = 18$ Kg/Kmol
→ trasformo la solubilità data in moli: $\frac{0{,}93 \text{ Kmol } Ca(NO_3)_2}{5{,}56 \text{ Kmol } H_2O}$

$\frac{0{,}93}{5{,}56+0{,}93} = 0{,}14$ → composizione di $Ca(NO_3)_2$ in soluzione alla saturazione