

## Termodinamica II

Prova del 17.03.2006

### Quesito 1

I dati riportati nella tabella sono stati presi dalla Tab. 3-206 del Perry (entalpie ed energie libere di formazione, tranne il calore di formazione dell'etanolo che è -56,23 kcal/mol) e dalla tab. C dell'HWR (calori specifici).

**Tabella 1.** Dati chimico-fisici necessari al calcolo della costante d'equilibrio

	$\nu_i$	$H_f$ [kcal/mol]	$G_f$ [kcal/mol]	$a$	$b$	$c$	$d$	$C_p$	$C_p^*$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1	12.496	16.282	0.994	3.74E-02	-1.99E-05	4.22E-09	13.20	12.95
H <sub>2</sub> O	-1	-57.7979	-54.6351	7.7	4.59E-04	2.52E-06	-8.59E-10	8.26	8.24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	-56.23	-40.23	4.75	5.01E-02	-2.48E-05	4.79E-09	21.38	21.04
$\Delta$		-10.9281	-1.8769	-3.944	1.23E-02	-7.38E-06	1.43E-09	-0.08	-0.16

Si ottiene  $\Delta S^* (25^\circ\text{C}) = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{298} = 30,36 \text{ cal/K mol C}_2\text{H}_4$

Per calcolare la costante alla temperatura  $T = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$ , si procede come di seguito.

a) Calcolo le differenze tra i calori specifici medi (entalpici ed entropici, tanto ho 2 ore di tempo!) dei prodotti e dei reagenti:

$$\Delta C_p = \frac{\int_{298}^{523} C_p dT}{(523 - 298)} = \frac{\int_{298}^{523} (\Delta a + \Delta b \times T + \Delta c \times T^2 + \Delta d \times T^3) dT}{(523 - 298)} = -0,08 \text{ [cal/mol K]}$$

$$\Delta C_p^* = \frac{\int_{298}^{523} \frac{C_p}{T} dT}{\ln(523/298)} = \frac{\int_{298}^{523} \left( \frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta c \times T + \Delta d \times T^2 \right) dT}{\ln(523/298)} = -0,16 \text{ [cal/mol K]}$$

(N.B. questi valori di calori specifici, trattandosi di differenze tra prodotti e reagenti, possono avere segno negativo.)

In alternativa (per fare più presto) posso usare i  $c_p$  medi tra  $25^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$  dalla Tab. 19 dell'HWR (interpolando tra  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ ) per l'acqua e l'etilene mentre per l'etanolo uso la polinomiale, ottenendo:  $C_{p,H_2O} = 8,2 \text{ cal/mol K}$ ;  $C_{p,C_2H_4} = 13,1 \text{ cal/mol K}$ ;  $C_{p,C_2H_5OH} = 21,4 \text{ cal/mol K}$ .

b) Calcolo  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  e quindi  $\Delta G^*$  alla temperatura di  $250^\circ\text{C}$ :

$$\Delta H^* (250^\circ\text{C}) = \Delta H^* (25^\circ\text{C}) + \Delta C_p \times (523 - 298) = -10947 \text{ cal/mol C}_2\text{H}_4$$

$$\Delta S^* (250^\circ\text{C}) = \Delta S^* (25^\circ\text{C}) + \Delta C_p^* \times \ln\left(\frac{523}{298}\right) = 30,45 \text{ cal/K mol C}_2\text{H}_4$$

$$\Delta G^* (250^\circ\text{C}) = \Delta H^* (250^\circ\text{C}) - 523 \times \Delta S^* (250^\circ\text{C}) = 4981 \text{ cal/mol C}_2\text{H}_4$$

c) Calcolo la costante termodinamica a  $250^\circ\text{C}$ :

$$K(250^\circ\text{C}) = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G^* (250^\circ\text{C})}{RT}\right) = \text{Exp}\left(\frac{-4981}{1,987 \times 523}\right) = 8,3 \times 10^{-3}$$

### Quesito 2

Poiché il calcolo della pressione è indipendente dalla portata, scegliamo una base di calcolo di 1 mole entrante di etilene (ed 1 di acqua perché i due reagenti sono alimentati al reattore in rapporto 1:1). Essendo il grado di conversione pari al 10%; il bilancio può essere riassunto nella tabella seguente:

	IN	OUT
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.00	0.90
H <sub>2</sub> O	1.00	0.90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.00	0.10
tot	2.00	1.90

Possiamo quindi ricavare la pressione di lavoro del reattore dalla equazione di equilibrio:

$$K(250^\circ\text{C}) = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{C_2H_4} \times p_{H_2O}} = \frac{n_{tot} \cdot n_{C_2H_5OH}}{p \cdot n_{C_2H_4} \times n_{H_2O}}$$

da cui si ottiene:

$$p = \frac{n_{tot} \cdot n_{C_2H_5OH}}{K(250^\circ\text{C}) \cdot n_{C_2H_4} \times n_{H_2O}} = \frac{1,9 \times 0,1}{8,3 \times 10^{-3} \times 0,9 \times 0,9} \approx 28 \text{ atm}$$

### Quesito 3

Ricordando che la portata di etilene alimentato al reattore in kmol/h è pari al vostro numero di matricola (100 in questo esempio), e che i reagenti entrano già a 250°C, il calore da sottrarre per mantenere il reattore isoterma non è altro che il calore sviluppato dalla reazione:

$$\dot{Q}_{reattore} = \dot{n}_{C_2H_4} \times \Delta H = \dot{n}_{C_2H_4} \times X \times \Delta H^{\circ} (250^{\circ}C) = 100 \times 0,10 \times (-10947) = -109 \times 10^3 \text{ [kcal/h]} = -109 \text{ [Mcal/h]}$$

### Quesito 4

Nell'ipotesi che il compressore compia una trasformazione adiabatica e reversibile (e quindi isoentropica) tra la pressione  $p_1 = 1 \text{ atm}$  e  $p_2 = 28 \text{ atm}$ , la temperatura può essere calcolata risolvendo la seguente equazione:

$$\Delta S = C_p^* \times \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \times \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0$$

ovvero

$$T_2 = T_1 \times \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_p^*} = 298 \times \left(\frac{28}{1}\right)^{1,987/12,75} = 502 \text{ K}$$

### Quesito 5

La potenza (lavoro agli alberi per unità di tempo) del compressore di alimentazione dell'etilene è data da:

$$P = -\dot{n}_{C_2H_4} \times \Delta H = \dot{n}_{C_2H_4} \times C_p \times (502 - 298) = 100 \times 12,96 \times 204 \times 4,184 \times \frac{1}{3600} = 307 \text{ kW}$$

### Quesito 6

Il calore da fornire all'etilene per portarlo dalla temperatura  $T_2$  (all'uscita del compressore) alla temperatura del reattore (paria a 523 K) è:

$$\dot{Q}_{etilene} = \dot{n}_{C_2H_4} \times C_p \times (523 - 502) = 33 \text{ [Mcal/h]}$$

### Quesito 7

Poiché il gas in uscita dal separatore è composto da etilene puro, tutta l'acqua e tutto l'alcol etilico in uscita dal reattore si trovano in fase liquida. Pertanto, in fase liquida si trovano 90 kmol/h d'acqua e 10 kmol/h di etanolo che, tenuto conto dei pesi molecolari dei due composti, corrispondono a 1620 kg/h di acqua e 460 kg/h di etanolo.

Quindi la fase liquida uscente dal separatore ha una portata di 2080 kg/h ed è composta al 22% in peso da alcol etilico.

### Quesito 8

Con l'ausilio del diagramma entalpia/concentrazione della miscela acqua etanolo ad 1 atm., ed in particolare considerando l'isoterma a 90 °C, si determinano le composizioni (percentuali in peso di alcol) delle due fasi all'equilibrio:  $x = 11 \text{ [wt \%]}$ ;  $y = 59 \text{ [wt \%]}$ ;

### Quesito 9

Note le composizioni delle due fasi e la portata alimentata al flash, le portate di liquido e vapore si ottengono risolvendo le seguenti 2 equazioni di bilancio di materia:

$$\begin{aligned} 2080 &= L + V & \text{ottenendo:} & \quad L = 1598 \text{ kg/h} \\ 460 &= xL + yV & & \quad V = 482 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

### Quesito 10

Nell'ipotesi che l'etilene recuperato al separatore venga interamente riciclato al reattore, il bilancio di materia si modifica come segue.

- Nulla cambia a valle del reattore (la cui alimentazione continua ad essere 100 kmol/h di etilene + 100 kmol/h di acqua);
- La portata dell'acqua alimentata all'impianto continua ad essere pari a 100 kmol/h;
- La portata di etilene alimentato all'impianto la si ricava da un bilancio di materia al nodo di miscelazione, ed è pertanto pari a 10 kmol/h.