

Milano, Marzo 2014

**Università degli Studi di Milano  
Corso di Laurea in Chimica Industriale**

**Laboratorio di Processi e Impianti Industriali Chimici I**

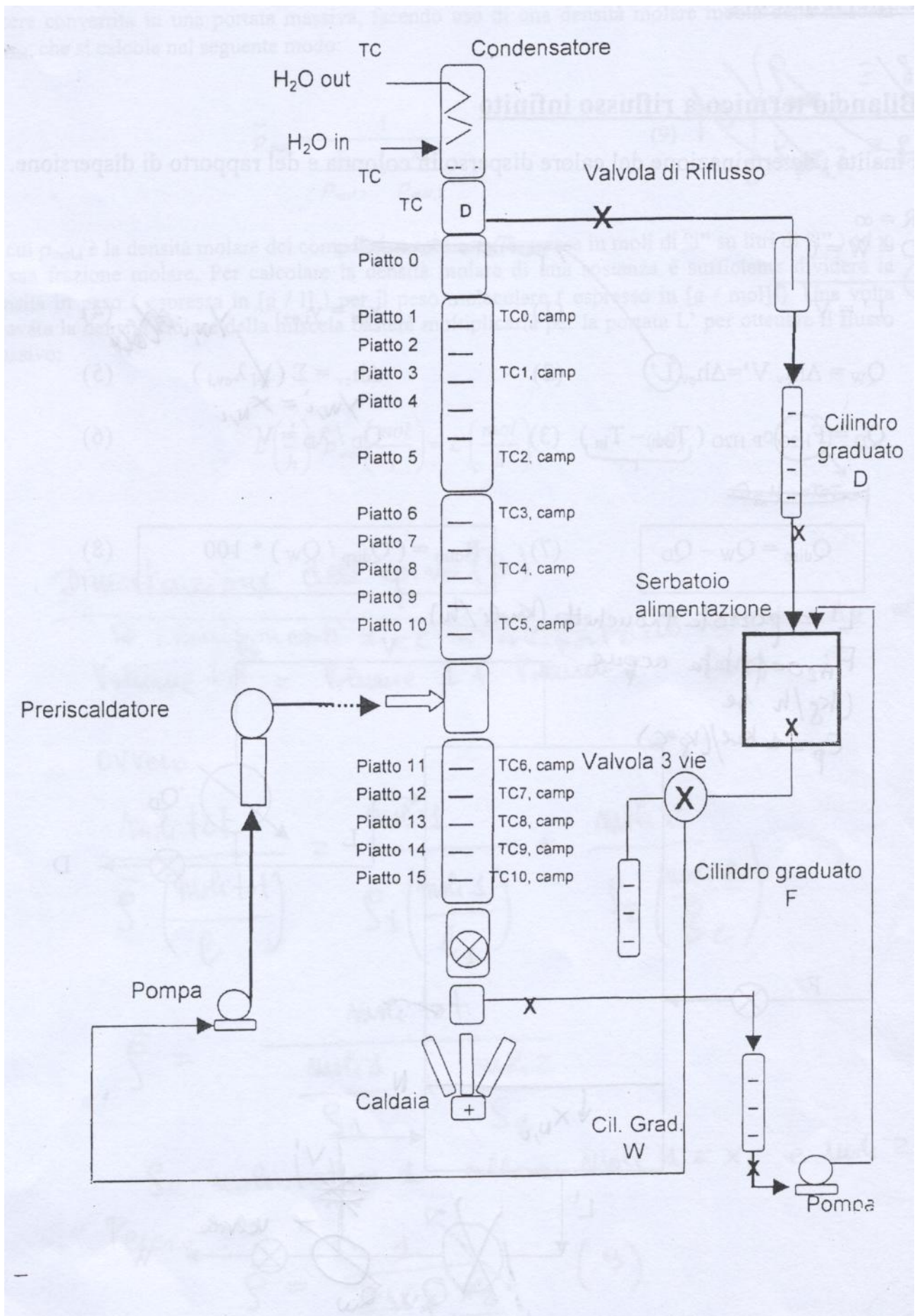
**Valutazione sperimentale del calore disperso,  
dell'efficienza dei piatti, dei bilanci termici e materiali  
per la miscela acqua/etanolo mediante  
COLONNA DI RETTIFICA**

**Dott. Carlo PIROLA**

**Dott.ssa Ilenia ROSSETTI**

**Dr. Gianluca CHIARELLO**

**A.A. 2013-2014**



## Esperienza n. 1

### Bilancio Termico a riflusso infinito

Finalità: determinazione del calore disperso in colonna e del rapporto di dispersione.

$$R = \infty$$

$$D = W = 0$$

$$L' = V' \quad (1) \quad x_{i,n} = y_{i,n+1} \quad (4)$$

$$Q_W = \Delta H_{ev} V' = \Delta H_{ev} L' \quad (2) \quad \Delta H_{ev} = \sum (y_{w,i} \lambda_{ev,i}) \quad (5)$$

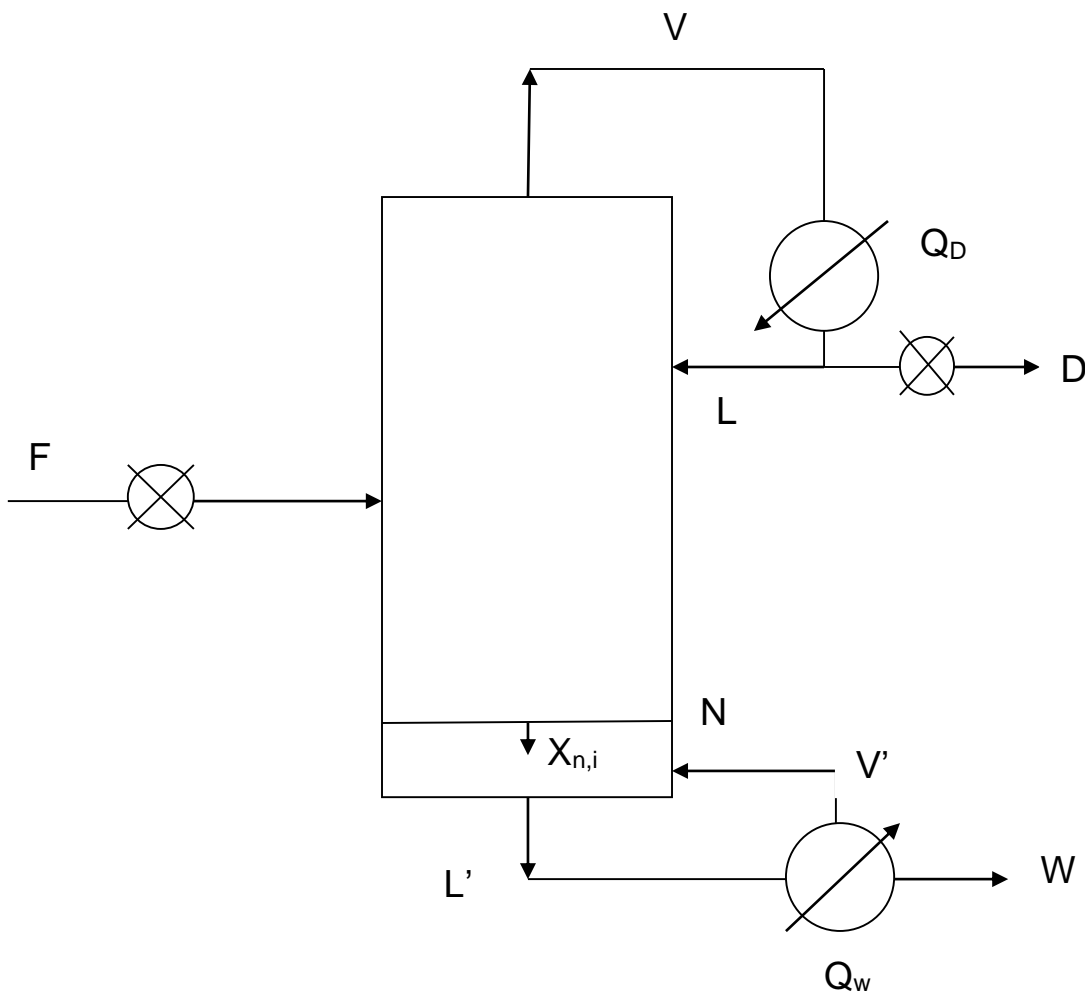
$$y_{w,i} = x_{n,i}$$

$$Q_D = F_{H_2O} c_{p,H_2O} (T_{out} - T_{in}) \quad (3) \quad Q_D / \lambda_D = V \quad (6)$$

$$Q_{disp} = Q_W - Q_D \quad (7) \quad R_{disp} = (Q_{disp} / Q_W) * 100 \quad (8)$$

$L'$  = portata tronchetto (kmoli/h)

$F_{H_2O}$  = portata acqua (kg/h se  $c_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg}^\circ\text{C})$ )



La portata  $L'$  che viene misurata sperimentalmente è una portata volumetrica totale, la quale deve essere convertita in una portata massiva, facendo uso di una densità molare media della miscela  $\bar{\rho}_{mol}$ , che si calcola nel seguente modo:

$$\bar{\rho}_{mol} = \frac{1}{\frac{x_1}{\rho_{mol,1}} + \frac{x_2}{\rho_{mol,2}}} \quad (9)$$

In cui  $\rho_{mol,i}$  è la densità molare del componente  $i$ -esimo (espressa in moli di "i" su litri di "i") ed  $x_i$  la sua frazione molare. Per calcolare la densità molare di una sostanza è sufficiente dividere la densità in peso (espressa in [g / l] per il peso molecolare (espresso in [g / mole], vedi p.11). Una volta ricavata la densità molare della miscela basterà moltiplicarla per la portata  $L'$  per ottenere il flusso massivo:

$$L' \left( \frac{l}{h} \right) \bar{\rho}_{mol} \left( \frac{mol}{l} \right) = L' \left( \frac{mol}{h} \right) \quad (10)$$

.....  
 Dimostrazione dell'eq. (9):

Se i componenti 1 e 2 si comportano idealmente allora:

Volume tot = volume 1 + volume 2

Ovvero

$$\frac{moli_{tot}}{\bar{\rho} \left( \frac{moli_{tot}}{l} \right)} = \frac{moli_1}{\rho_1 \left( \frac{moli_1}{l_1} \right)} + \frac{moli_2}{\rho_2 \left( \frac{moli_2}{l_2} \right)}$$

$$\bar{\rho} = \frac{moli_{tot}}{\frac{moli_1}{\rho_1} + \frac{moli_2}{\rho_2}}$$

se  $moli_{tot} = 1$  allora  $moli_1 = x_1$  e  $moli_2 = x_2$ , perciò: 
$$\bar{\rho}_{mol} = \frac{1}{\frac{x_1}{\rho_{mol,1}} + \frac{x_2}{\rho_{mol,2}}}$$

.....

## Esperienza n. 2

### Efficienza dei piatti a riflusso infinito

Finalità: verificare che l'efficienza di Murphree dei piatti sia inferiore all'unità.

A  $R=\infty$  la composizione del liquido che scende da un piatto è uguale a quella del vapore che sale dal piatto sottostante:

$x_5 \rightarrow y_6$

$x_6 \rightarrow y_7$

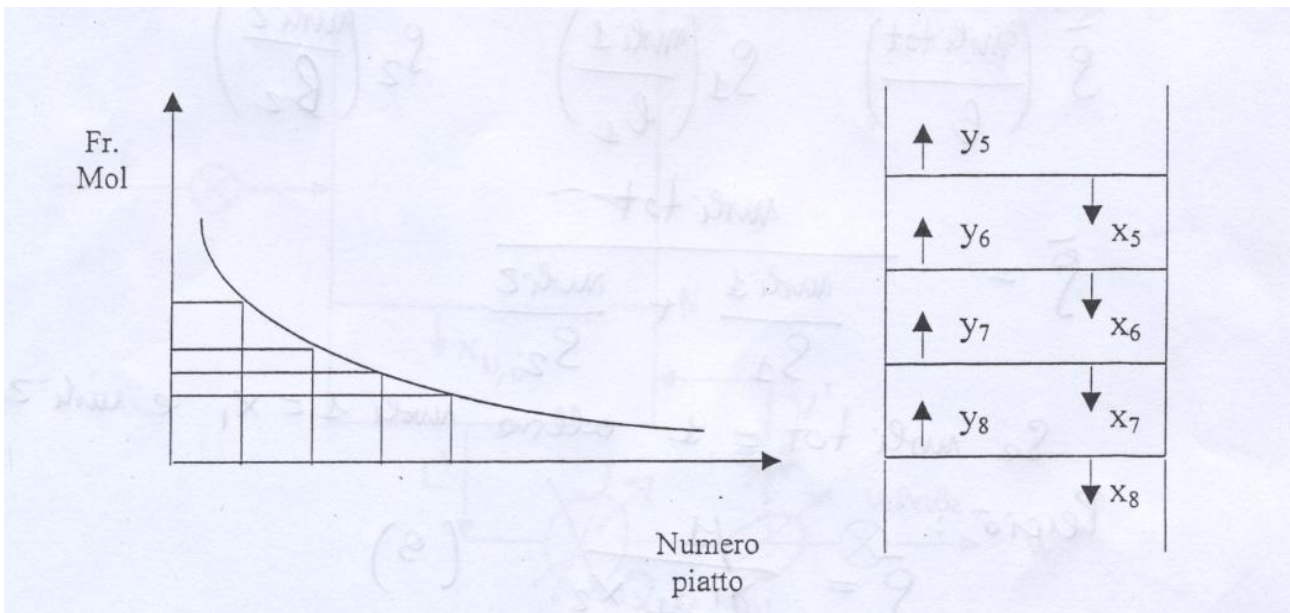
$x_7 \rightarrow y_8$

1) Si analizza la composizione del liquido sui diversi piatti e da questa si può risalire a quella del vapore. Per estrapolazione si ricavano le composizioni di esercizio sui piatti.

2) L'efficienza di Murphree è data da:

$$E_{MV}(\text{piatto } i) = \frac{(y_i - y_{i+1})}{(y_i^* - y_{i+1})} = \frac{(x_{i-1} - x_i)}{(y_i^* - x_i)} \leq 1 \quad (11)$$

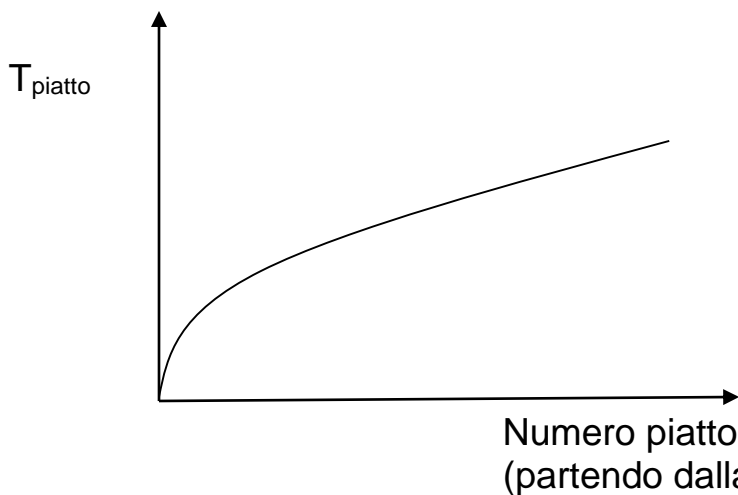
Per calcolare  $y_i^*$  è necessario usare la formula  $y_i = kx_i$  in cui  $k$  può essere ricavato dai dati di letteratura di equilibrio liquido-vapore (pendenza della retta che interpola i dati di equilibrio in un intervallo in cui è contenuto anche  $x_i$ )



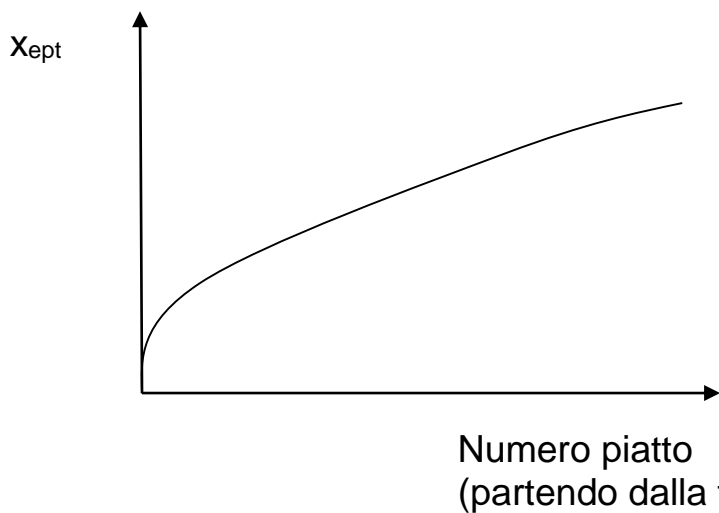
### Esperienza n. 3

#### Confronto dei dati di equilibrio a riflusso totale ( $R=\infty$ )

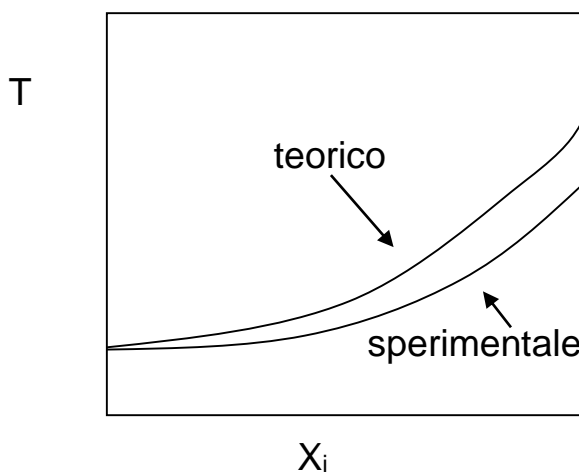
Finalità: costruzione del diagramma  $x$  vs  $T_{\text{piatto}}$  e confronto con la curva di equilibrio pubblicata in letteratura (solo il ramo del liquido). Le figure qui rappresentate hanno uno scopo esclusivamente esemplificativo. Gli andamenti sperimentali possono essere caratterizzati da andamenti differenti.



Le temperature vengono lette tramite termocoppie posizionate sui piatti della colonna



Le composizioni sono ricavate con analisi GC dopo prelievo sui piatti



Dalle figure precedenti si può ricavare il diagramma  $x_i$  vs  $T$  e lo si può confrontare con la curva di equilibrio di letteratura

## Esperienza n. 4

### Bilancio materiale a riflusso infinito

Finalità: confrontare  $x_{F,i}$  calcolato attraverso il bilancio materiale con  $x_{F,i}$  ricavato mediante analisi gascromatografica.

$$R = L/D \quad (19)$$

$$F = D + W \quad (20)$$

$$F x_{F,i} = D x_{D,i} + W x_{W,i} \quad \text{quindi} \quad x_{F,i} = (D x_{D,i} + W x_{W,i}) / F \quad (21)$$

F, D, W si ricavano dalle misure sperimentali trasformate in kmoli / h.

Si misurano sulla colonna le portate W e D da cui si ricava F grazie al bilancio materiale totale (eq. 20).

Mediante analisi gascromatografica di W, D ed F (da prelievo in colonna) si ottengono le frazioni molari di ciascun componente, da usare per i relativi bilanci (eq. 21).

Si calcola  $x_{F,i}$  dal bilancio materiale totale riferito al componente i-esimo (eq. 21) e si confronta il dato con quello ricavato direttamente da gascromatografo, attraverso il parametro  $R_{XF}$ :

$$R_{XF} = \frac{(x_{F,i})_{calc}}{(x_{F,i})_{sperim}} \times 100$$

## Esperienza n. 5

### Bilancio termico a riflusso finito

Finalità: verifica del bilancio termico globale in condizioni di riflusso finito.

$$1) R = L/D \quad (22)$$

$$2) F h_F + Q_W = D h_D + W h_W + Q_D + Q_{Disp} \quad (23)$$

- $Q_{Disp}$  si determina dall'esperienza 1 (\*)
- $Q_D = F_{H_2O} C_{pH_2O} (T_{OUT} - T_{IN})$  in cui  $C_{pH_2O} = 1 \text{ kcal} / (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
- Le portate  $D$ ,  $W$  e  $F$  vengono misurate manualmente

Si effettuano le analisi con il gascromatografo di  $D$ ,  $W$ ,  $F$  ed  $L'$  al fine di determinare  $x_{D,i}$ ,  $x_{W,i}$ ,  $x_{F,i}$  ed  $x_{L',i}$  che serviranno al calcolo delle entalpie della miscela liquida attraverso la formula:

$$h_k(T) = (\sum_i C_{pi}(T) x_i) (T_k - T^\circ) + h_m(x_i, T) = \sum \bar{h}_i(T) x_i \cong \sum h_i^\circ(T) x_i \quad (24)$$

ove  $h_i^\circ$  (p.11) sono le entalpie dei componenti puri.

L'indice  $k$  si riferisce al tipo di flusso ( $D$ ,  $W$  o  $F$ ) e  $T^\circ$  indica la temperatura di riferimento. Infine si determina  $Q_W$ :

$$Q_W = V' \bar{\lambda}_{ev} \quad (25)$$

Poiché  $L' = V' + W$

Segue:

$$V' = L' - W \quad (26)$$

(Attenzione  $L'$  e  $W$  vanno trasformati in kmoli/h)

$$\bar{\lambda}_{ev} = \sum_i y_{V',i} \lambda_{ev,i} \quad (27)$$

$$L' x_{L',i} = V' y_{V',i} + W x_{W,i} \quad \rightarrow \quad y_{V',i} = \frac{L' x_{L',i} - x_{W,i} W}{V'} = \frac{L' x_{L',i} - W x_{W,i}}{L' - W} \quad (28)$$

(\*) Per calcolare  $Q_{disp}$  con  $R \neq \infty$  si può anche imporre la condizione per cui il rapporto di dispersione del calore (calcolato come  $Q_{disp} / Q_W$ ) sia lo stesso sia per  $R = \infty$  che per  $R \neq \infty$  cioè:



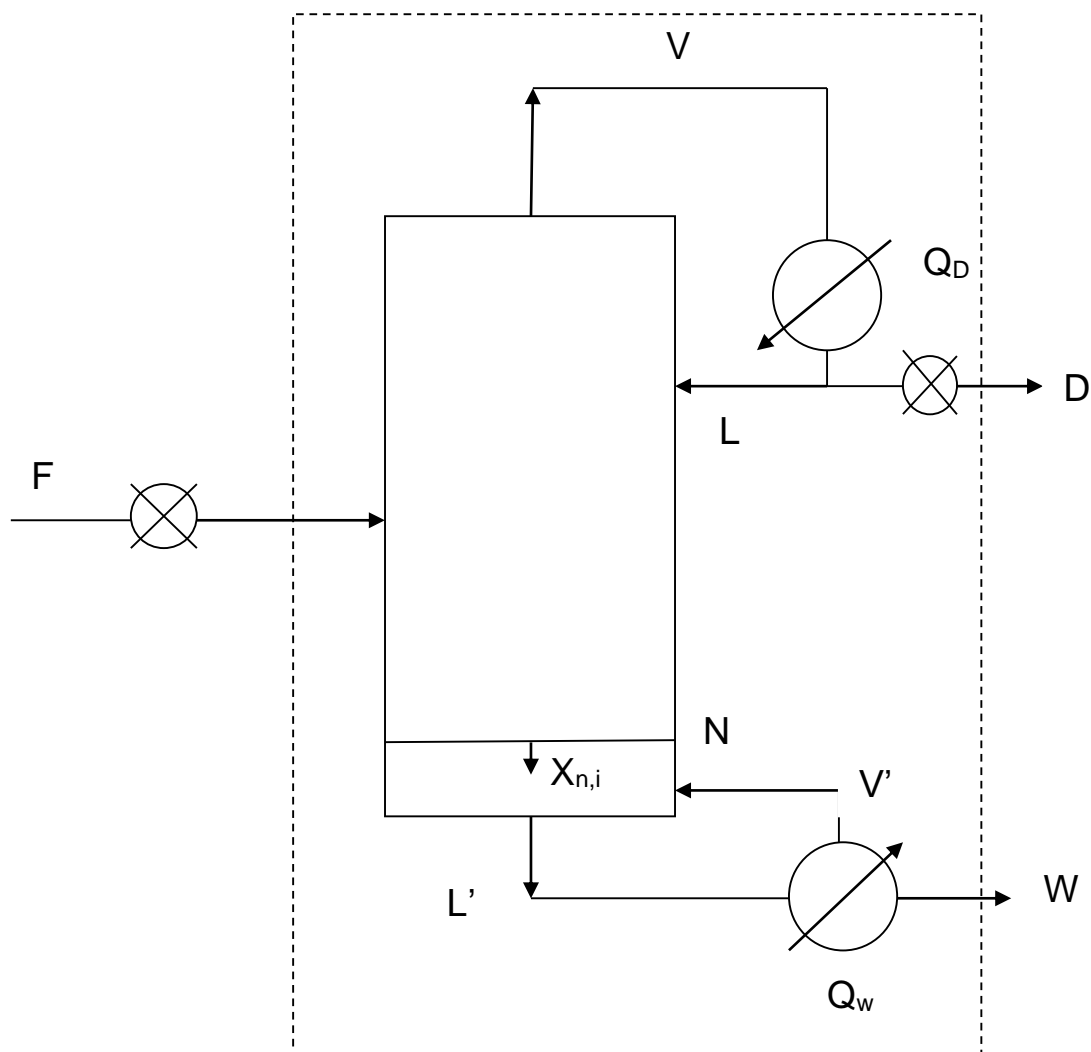
$$\left(\frac{Q_{disp}}{Q_W}\right)_{R \neq \infty} = \left(\frac{Q_{disp}}{Q_W}\right)_{R = \infty} = R_{disp} \quad (29)$$

Dove  $R_{disp}$  = rapporto di dispersione. Pertanto si può scrivere:

$$(Q_{disp})_{R \neq \infty} = (Q_W)_{R \neq \infty} R_{disp} \quad (30)$$

Dall'eq. 23 si può quindi calcolare:

$$R_e = \frac{Fx_F + Q_W}{Dh_D + Wh_W + Q_D + Q_{disp}} \times 100 \quad (31)$$



Costante di equilibrio liq/vap – etanolo (P = 760 mm Hg)

X (etanolo)	Y (etanolo)	T (°C)
0	0	100.018
0.071	0.3870	88.45
0.143	0.500	84.38
0.214	0.552	82.49
0.286	0.585	81.42
0.357	0.610	80.69
0.429	0.635	80.11
0.571	0.689	79.16
0.642	0.722	78.80
0.714	0.761	78.45
0.786	0.807	78.23
0.857	0.861	78.11
0.929	0.924	78.14
1	1	78.31

## DATI DELL'ESPERIENZA

Acqua:

$$C_p = 1 \text{ cal / (g } ^\circ\text{C)}$$

$$\lambda_{ev} = 2253 \text{ kJ / kg}$$

$$PM = 18 \text{ g /mol}$$

$$T_{eb} = 100^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1 \text{ g /ml}$$

etanolo:

$$C_p = 0.581 \text{ cal / (g } ^\circ\text{C)}$$

$$\lambda_{ev} = 854 \text{ kJ / kg}$$

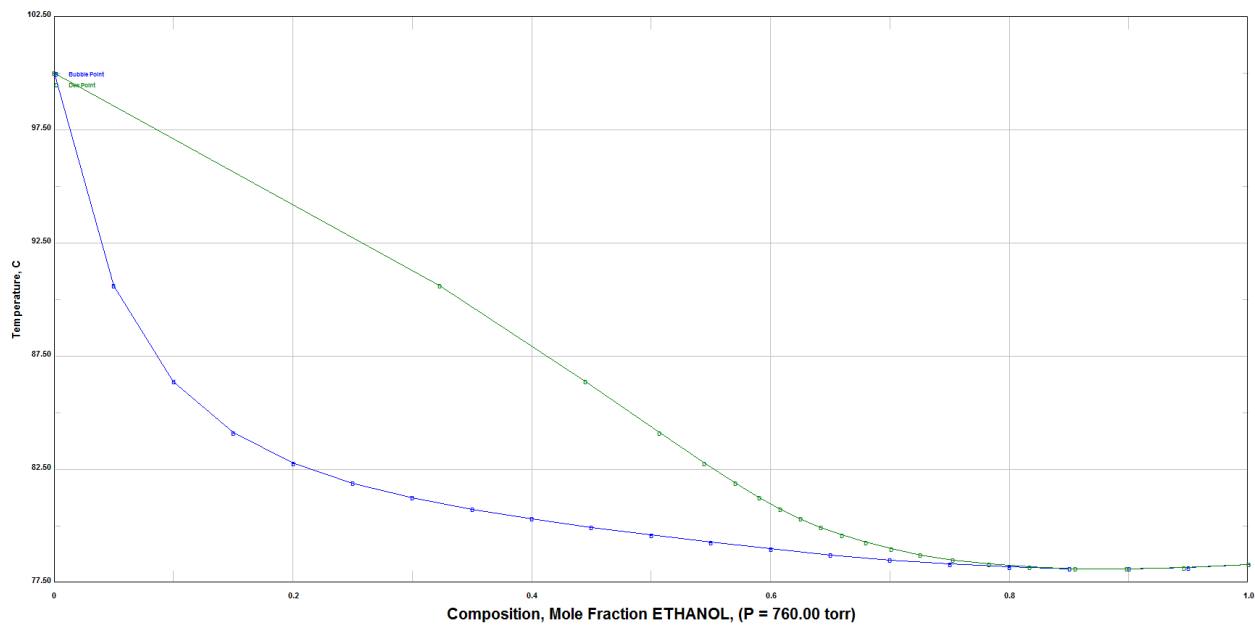
$$PM = 46.09 \text{ g /mol}$$

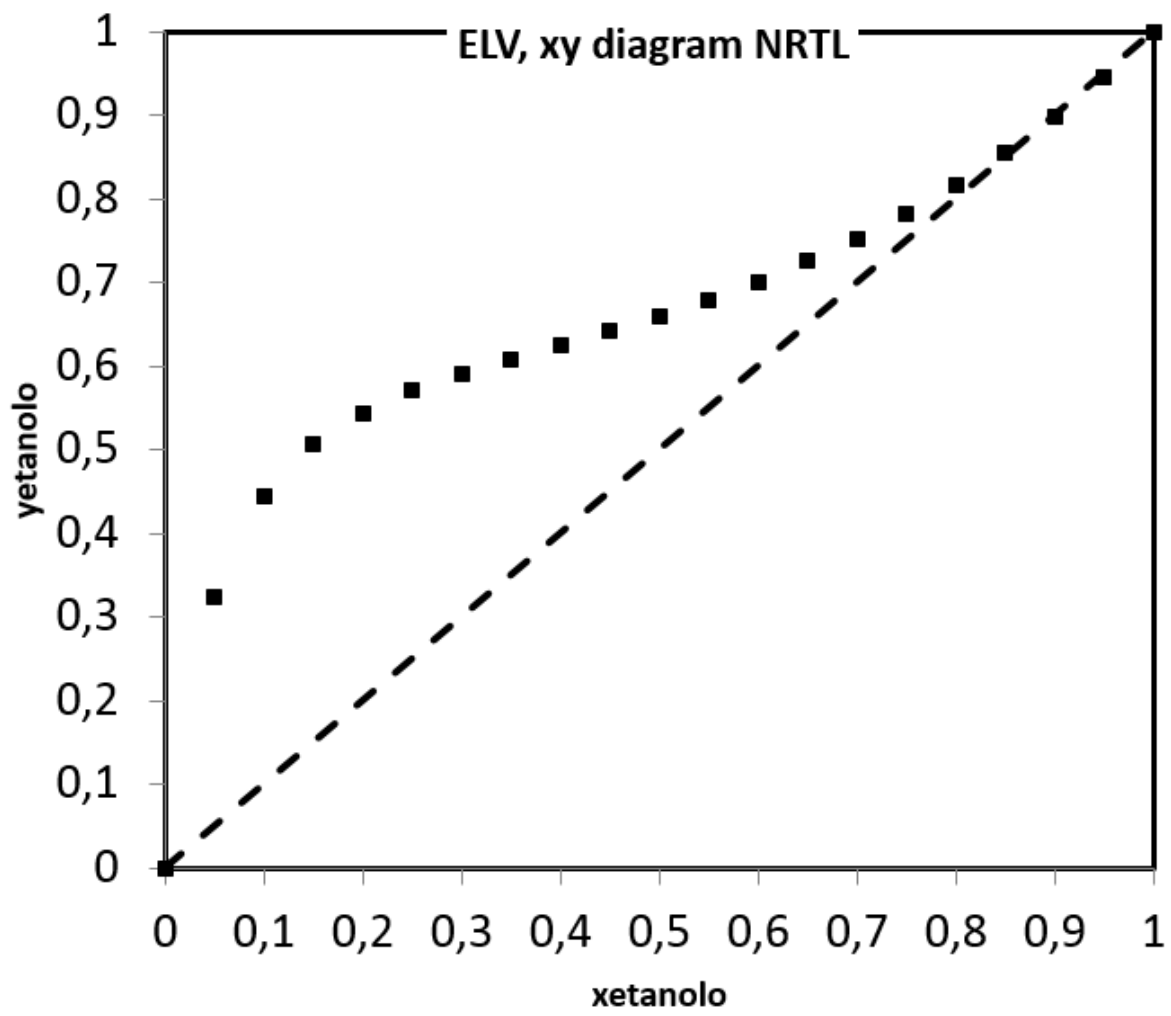
$$T_{eb} = 78.31^\circ\text{C}$$

$$\rho = 0.794 \text{ g /ml}$$

etanolo			acqua		
Temp (K)	$h_l$ (kJ/kg)	$H_g$ (kJ/kg)	Temp (K)	$h_l$ (kJ/kg)	$H_g$ (kJ/kg)
300	63.070	975.206	300	112.794	2563.96
310	88.051	989.581	310	154.591	2582.61
320	113.965	1004.310	320	196.356	2601.30
330	140.893	1019.400	330	238.129	2620.01
340	168.920	1034.850	340	279.945	2638.75
350	198.134	1050.650	350	321.830	2657.53
360	228.625	1066.810	360	363.807	2676.34
370	260.486	1083.330	370	405.897	2695.20
380	293.813	1100.200	380	448.117	2714.10
390	328.705	1117.410	390	490.484	2733.04

T-X-Y Plot for ETHANOL and WATER





Retta di taratura cromatografica (da verificare in laboratorio)

