

bilanci di Materia ed Energia nelle Tecnologie Chimiche

appunti – schemi – [esercizi](#) - versione#B1 – Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

LE EQUAZIONI DI BILANCIO ED I PRINCIPI DI CONSERVAZIONE

BILANCI NEI PROCESSI INDUSTRIALI:

riguardano le entrate e le uscite dei processi;

- bil.materia = relazione tra portate e composizioni;

- bil.energia = scambi di calore, lavoro, e det. di T;

→sono entrambi applicazioni del principio di conservazione [materia - energia];



A) - BILANCI DI MATERIA:

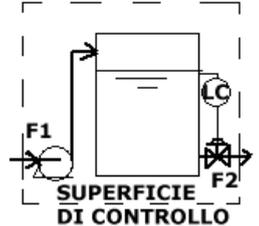
1 - IN REGIME STAZIONARIO

es. serbatoio (fig. a lato); dalla superficie di controllo [zona di contorno] del processo risulta:

► portata entrante = portata uscente

di massa $F_1 = F_2$ (kg/s)

di volume $F_{V1} = F_{V2}$ (m³/s)



2 - IN REGIME TRANSITORIO – Es.: livello non controllato

► portata entrante = portata uscente + accumulo

ovv. portata entrante – portata uscente = accumulo

Es. a) aumento livello: $F_1 > F_2$; b) diminuzione: $F_1 < F_2$; con F_2 costante.

accumulo = variazione di [massa]/tempo = $\Delta m / \Delta t$;

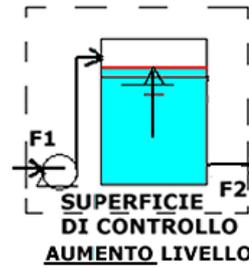
ovv. [volume]/t = $[\Delta V / \Delta t]$;

posto $\Delta m = m_2 - m_1$ e $\Delta t = t_2 - t_1$,

bilancio in massa: $F_1 - F_2 = \Delta m / \Delta t$;

bilancio in volume: $F_{V1} - F_{V2} = \Delta V / \Delta t$; [densità $\rho = m/V$ costante]

cfr. esercizi [n°1](#) – [n°2](#) -



3 - SISTEMI A PIÙ COMPONENTI [p.es.2 componenti]- bilanci parziali di materia

def.: → frazione in massa del componente i esimo: $c_i = m_{ci} / m_{tot}$;

portata per ogni componente $[F] = F_i \cdot c_i$;

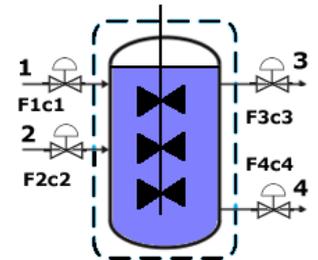
bilancio generale: entrata = uscita,

bilancio dei componenti $F_1 \cdot c_1 + F_2 \cdot c_2 = F_3 \cdot c_3 + F_4 \cdot c_4$;

in generale: ► Σ ingresso $[F_i \cdot c_i] = \Sigma$ uscita $[F_i \cdot c_i]$;

con frazioni molari, avremo la portata molare = $F_{n,i} \cdot x_i$ ► Σ ingresso $F_{n,i} \cdot x_i = \Sigma$ uscita $F_{n,i} \cdot x_i$

cfr. esercizio [n°3](#) -



4 - SISTEMI CON REAZIONI CHIMICHE – stato stazionario - bilanci di materia

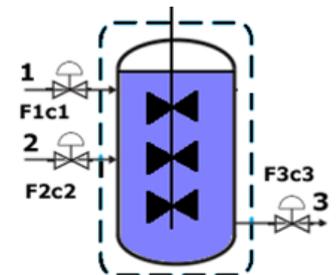
es.: reazione $A + B = C$;

per ogni componente: ► portata entrante + generazione = portata uscente + scomparsa

bilancio globale: $F_1 + F_2 = F_3$

Bilanci parziali: $F_A = F_1 \cdot c_1$; $F_B = F_2 \cdot c_2$;

cfr. esercizio [n°4](#) -



5 - REATTORI DISCONTINUI - Bilanci di materia:

per ogni componente [eq.generale]:

► portata entrante + generazione = portata uscente + scomparsa + accumulo

casi possibili:

BILANCI NEI REATTORI:	EQUAZIONI DI BILANCIO: [F = portata]
BIL.GLOBALE REGIME STAZIONARIO	$F_{ENTRANTE} = F_{USCENTE}$
BIL.PARZIALI REG. STAZIONARIO	$F_{ENTRANTE} + GENERAZIONE = F_{USCENTE} + SCOMPARSA$
BIL.GLOBALE REG. TRANSITORIO	$F_{ENTRANTE} = F_{USCENTE} + \underline{ACCUMULO}$
BIL.PARZIALI REG. TRANSITORIO	$F_{ENTRANTE} + GENERAZIONE = F_{USCENTE} + SCOMPARSA + \underline{ACCUMULO}$

B) - CONVERSIONE, RESA, SELETTIVITÀ:

caso 1 - reazione principale: $aA = bB + cC$

• conversione del reagente A: $\xi_A = \text{moliA reagite} / \text{moliA iniziali} = n_{AR} / n_{A0} = (n_{A0} - n_{Afin}) / n_{A0}$; $n_{Afin} = \text{moliA finali o attuali}$;

• resa in B di reazione: $\eta_B = (n_B / n_{A0}) \times a/b$;

caso 2 - reazione principale: $aA = bB + cC$ + reazione competitiva: $aA = dD + eE$ [decomposizione di $A \rightarrow D; E$]

• selettività S del prodotto D = $S_D = \text{moli di A trasformate in D} / \text{moli di A trasformate} = [n_D / (n_{A0} - n_{Afin})] \times a/d$;

cfr. esercizio n° 5

C) - BILANCI DI ENERGIA:

C1 - CASO SISTEMI APERTI - NO REAZIONI CHIMICHE

Bilanci nei processi chimici in continuo, aperti, con scambi di materia-energia [princ. conservazione]:

→ En.ingresso - En.uscita + Qscambiata - Wscambiato = En.accumulata cioè: $E_i - E_u + Q - W = \Delta E / \Delta t$

In regime stazionario: $E_i - E_u + Q - W = 0$

E = en. massa entrante/uscente;

W=lavoro effettuato/fatto sul sistema

Q= calore scambiato sistema-ambiente [vari tipi]

LAVORO W:

Wingresso = da ambiente a sistema [contro press.p1] $W_i < 0$; Wuscita = da sistema a ambiente contro press.p2 $W_u > 0$;

W: potenza = lavoro/t; F_v = portata volumetrica;

$W_1 = - F_{v1} \cdot p_1$; $W_2 = F_{v2} \cdot p_2$; per liquidi $F_{v1} = F_{v2}$; $F_v = F/\gamma$, $F = \text{kg/s}$ $\gamma = \text{kg/m}^3$ peso specif.,

$V = 1/\gamma = \text{m}^3/\text{kg}$ vol.specif.; da cui → $W_{tot} = F (p_2/\gamma_2 - p_1/\gamma_1) = F (p_2 V_2 - p_1 V_1)$.

cfr.esercizio n° 6 -

• **ENERGIA E:** = en. interna [U; $U^* = \text{kJ/kg}$], potenziale [mgh], cinetica [$1/2 mv^2$]; con portata in massa

$F = \text{kg/s}$ sarà: → $E = F (U^* + gh + v^2/2)$;

bil.en. - reg.stazionario [i=ingresso o 1; u=uscita o 2]:

$$[F (U^* + gh + v^2/2)]_1 - [F (U^* + gh + v^2/2)]_2 + F (p_2 V_2 - p_1 V_1) + Q - W = 0$$

Ricordando che entalpia $H = U + pV$, sarà:

$F (H_1 - H_2) + F (1/2 [v_1^2 - v_2^2] + g[h_1 - h_2]) + Q - W = 0$, cioè → $\Delta H + \Delta E_{POT} + \Delta E_{CIN} = Q - W$ <per sist.aperto-reg.stazionario.

cfr.esercizio n° 7 -

per OPERAZIONI UNITARIE DI TECNOL.CHIMICA [concentrazione - essiccamento - distillazione] risulta:

$\Delta E_{POT} \cong 0$; $\Delta E_{CIN} \cong 0$; $W \cong 0$ [scambiato con ambiente]; $Q \cong 0$ [sist.isolato]; quindi semplificando:

$$[\sum F \cdot H]_i - [\sum F \cdot H]_u = 0$$

cfr. esercizio n° 8 -

C2) BILANCI DI ENERGIA CASO CON REAZIONI CHIMICHE E SISTEMI DINAMICI

Reazione: $aA + bB = cC$

si inserisce nel bilancio un termine di generazione En. [$Q_r > 0$ eso, $Q_r < 0$ endo];

• Bil.energia per sist.aperto-reg.stazionario:

→ En.ingresso - En.uscita + $Q_{reaz.}$ + $Q_{scambiata}$ - $W_{scambiato} = 0$

cfr.esercizio 9-

• Bil.energia per sist.aperto-reg. non stazionario:

→ En.ingresso - En.uscita + $Q_{reaz.}$ + $Q_{scambiata}$ - $W_{scambiato} = \text{Accumulo}$

accumulo di energia:

$$\Delta E / \Delta t = \Delta (U + mgh + 1/2 mv^2) / \Delta t = \Delta (U + mgh) / \Delta t. \text{ [caso più comune]}$$

cfr.esercizio n° 9 -

APPENDICE: -----

ESERCIZI SVOLTI sui BILANCI DI MATERIA-ENERGIA

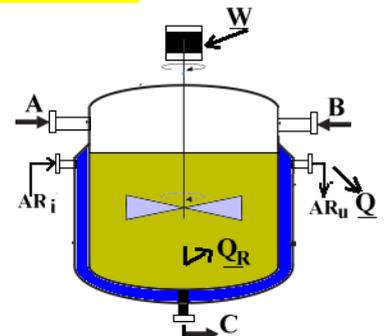
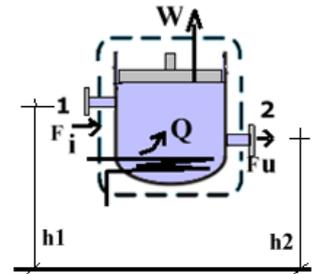
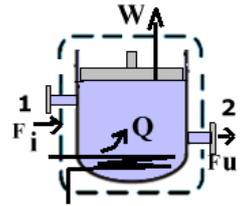
Es.1. VARIAZIONE DI LIVELLO SERBATOIO - in regime **transitorio** - quantità massa;

DATI: serbatoio Vol tot.=200 dm³ [→capacità=200kg]; $F_1 = 0,2 \text{ kg/s}$; $F_2 = 0,15 \text{ kg/s}$; **determinare il tempo di riempimento del serbatoio.**

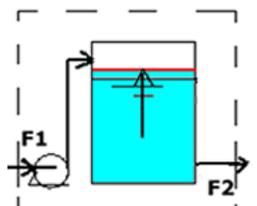
Soluzione: [portate in massa]

→ portata entrante - portata uscente = accumulo

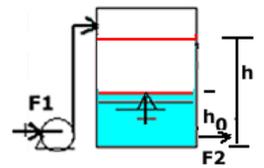
eq. bilancio: $F_1 - F_2 = \Delta m / \Delta t$; $\Delta m = 200$; → $\Delta t = \Delta m / (F_1 - F_2) = 4000 \text{ s}$;



[INIZIO DOC]



Es.2. VARIAZIONE DI LIVELLO SERBATOIO - in regime transitorio – quantità volume;
DATI: serbatoio $D=4m$, livello iniziale $h_0=2m$; a $t_0=0$ $F_1=100\text{ dm}^3/\text{min} = 0,1\text{m}^3/\text{min}$; $F_2=0$;
 determinare il tempo per raggiungere un livello $h=4m$.



Soluzione: [portate in volume]

→ portata entrante - portata uscente = accumulo

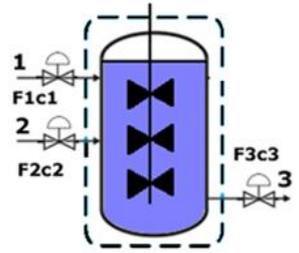
eq. bilancio: $F_1 - F_2 = \Delta V / \Delta t$; $\Delta V = \pi D^2 / 4 \times (h - h_0) = 25,12\text{m}^3$;

$\Delta t = \Delta V / F_0 = 251,2\text{ min}$.

[INIZIO DOC]

Es. 3. MISCELATORE - sistema a 2 componenti

DATI: soluzione F1 composiz. soluto $x_1=0,4$; soluzione F2 composiz. soluto $x_2=0,1$; portata in uscita $F_3=2\text{ kmol/h}$ con composiz. soluto $x_3=0,2$; determinare le portate F1 e F2 delle soluzioni entranti.



Soluzione:

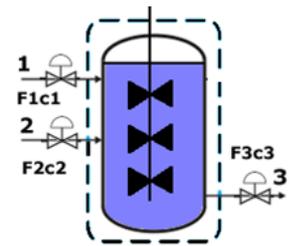
eq.a) bilancio globale: $F_1 + F_2 = F_3$ | $F_1 + F_2 = 2$
 eq.b) bilancio parziale soluto: $F_1x_1 + F_2x_2 = F_3x_3$ | $F_1 \cdot 0,4 + F_2 \cdot 0,1 = 2 \cdot 0,2$

Calcoli: $F_2 = 2 - F_1$; $F_1 \cdot 0,4 + 0,1(2 - F_1) = 2 \cdot 0,2$; $F_1 \cdot 0,4 - F_1 \cdot 0,1 = 2(0,2 - 0,1)$

→ $F_1 = 0,67\text{ kmol/h}$; $F_2 = 1,33\text{ kmol/h}$.

Es.4. MISCELAZIONE + REAZIONE: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$

DATI: $F_1=50\text{ kg/h}$; sospensione Ca(OH)_2 conc.=30%; $F_2=50\text{ kg/h}$; soluz. Na_2CO_3 conc.30%;
 accumulo nullo; determinare le portate uscenti.



Soluzione:

scelto il reagente limitante Na_2CO_3 ≡ alla sua scomparsa si arresta la reazione!

bil.generale: $F_1 + F_2 = F_3 = 100\text{ kg/h}$;

sost.entranti: $\text{Ca(OH)}_2 = 50 \times 0,30 = 15\text{ kg/h}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 50 \times 0,30 = 15\text{ kg/h}$;

TABELLA SOSTANZE:

	unità	REAGENTI		PRODOTTI		CALCOLI
		Ca(OH)_2	Na_2CO_3	CaCO_3	NaOH	
	Kg/h	15	15			
	P.M.	74	106	100	40	
reagenti inizio	Kmol/h	0,20	0,14	0	0	
Totale reag.		0,30 kg		0 kg		N.B.: kmol = Kg/P.M.
prodotti	Kmol/h	0,06	0	0,14	0,28	$0,20 \cdot 0,14 = 0,06$; $2 \cdot 0,14 = 0,28$ [stechiom.]
scomparsa	Kg/h	-10,56	-15			$0,06 \cdot 74 = 4,44$ non reagiti; $15 - 4,44 = 10,56$ reagiti
generazione	Kg/h			14	11,2	$0,14 \cdot 100 = 14$; $0,28 \cdot 40 = 11,2$
Bilancio uscita	Kg/h	4,44	0	14	11,2	prodotti + non reagiti

Liquido uscente: $F_3 = \text{solvente} + (4,44 + 14 + 11,2) = 100\text{ kg/h}$; **solvente uscente** = 70,36 kg/h.

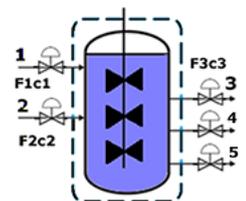
[INIZIO DOC]

Es.5. CONVERSIONE – RESA – SELETTIVITA' in una reazione -

REAZIONE: ETILENE → OX.ETILENE: reaz. (a) $\text{C}_2\text{H}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e (b) $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

DATI: portata entrante [etilene] $F_1=500\text{ kmol/h}$; portate uscenti: prodotto [Ox.Etilene] $F_3=200\text{ kmol/h}$; prodotto $[\text{CO}_2]$ $F_4=100\text{ kmol/h}$; + reagenti residui;

CALCOLARE: conversione in etilene e resa, e selettività in ox.etilene.



Soluzione:

vedi tabella sostanze e stechiometria reaz.(a) e (b) →

Conversione: $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_4} = \text{moli reagite}[(a)+(b)] / \text{moli iniziali}$

Conversione: $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_4} = 250 / 500 = 0,5 = 50\%$;

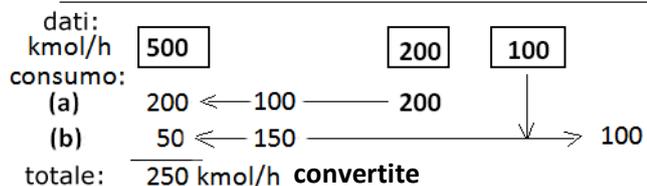
Resa in prodotto: moli convert.in EtOx/moli iniziali

Resa $[\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{EtOx}]$: $\eta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 200 / 500 = 0,4 = 40\%$

Selettività $S_D = \text{moli trasformate in EtOx} / \text{moli trasf.tot.}$;

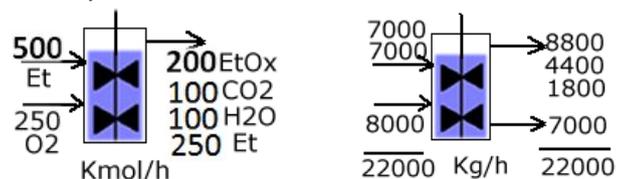
Selettività[OX.ET.] $S_D = 200 / 250 = 0,8 = 80\%$.

reaz.:	REAGENTI		PRODOTTI				
	C_2H_4	O_2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	CO_2	H_2O	C_2H_4	O_2
(a)stech.	1	0,5	1				
(b)stech.	1	3		2	2		



● noti i P.M.[kg/kmol]: etilene[28] O_2 [32] EtOx[44] CO_2 [44] H_2O [18],
 si possono fare i bilanci in **moli**, e **massa** [conservazione massa]:

[INIZIO DOC 5]



Es.6. REATTORE CATALITICO PFR [plug flow react.- flusso a pistone]-

DATI: reagenti gas in reattore catalitico, sez.A; si introduce un vol.V1 a p1, esce V2 a p2<p1;

det. lavoro da ambiente su sistema.

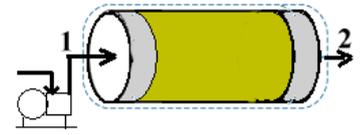
Soluzione:

def. W= Forza x spostamento; pressione p = Forza/Superficie,

Forza = p x Sup; spostamento del vol.V nel reattore: s =V/Sup;

lavoro W = F x s = [p x Sup] x [V/Sup] = p x V;

→ lavoro **Wtot.= W1 + W2** = [- F1 x s1] + [+F2 x s2] = -p1V1 + p2V2.



Es.7. TURBINA A VAPORE -

DATI: vapore portata F=0,1 kg/s; [1]:p1=400kPa, T1=400°C, v1=60 m/s, quota h1=0 m;

[2]: p2=101kPa, v2=360 m/s; quota h2 = -5m; lavoro prodotto W=+70kW;calore emesso Q=-12kW.

Determinare la variazione di entalpia.

Soluzione: [H = U + pV; W fatto = +; Q emesso = -]

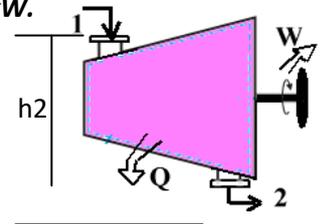
bilancio energia [termodin.]: Q = [ΔH + ΔE_POT + ΔE_CIN] + W;

→ **ΔH + ΔE_POT + ΔE_CIN = Q - W** ← per sist. aperto-regime stazionario.

ΔE_POT = F x g x Δh = 0,1 x 9,8 x (-5) = -4,9 W

ΔE_CIN = F x 1/2(v2²-v1²) = 6300W

→ **ΔH = [Q] - [W] - ΔE_POT - ΔE_CIN = -12 - 70 + 0,0049 - 6,3 = - 88,3 kW.**



[INIZIO DOC 5]

Es. 8. FLUIDO FRIGORIFERO – condensatore -

DATI: fluido frigo R134a;

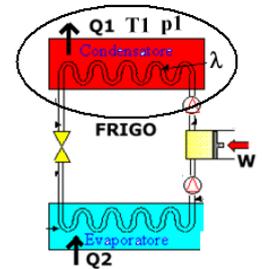
calore smaltito da condensatore: Q1 =500W;

calore di condensaz. λ = 170 kJ/kg. determinare la portata di fluido frigo F.

soluzione: [i=ingresso; u=uscita]

bilancio: [Σ FxH]i - [Σ FxH]u = Q1 = F (Hi - Hu); Hi-Hu = λ;

→ **F = Q1/λ** = 0,500 kW/170 kJ/kg = 0,029 kg/s



[INIZIO DOC 5]

Es. 9. REATTORE CONTINUO RAFFREDDATO AGITATO –

DATI: reazione esotermica **A + B = C**; reattore continuo in

reg.stazionario; portate FA FB FC; energie in gioco: Qreaz,

Q1raffreddam, Q2 disperso da pareti, W agitatore, energie di correnti

entranti-uscenti; determinare il bilancio energetico.

Soluzione: [i=ingresso; u=uscita]

Faq: portata acqua raffreddamento; Q1 = Faq(Haqui) - Faq(Haqui);

Q2 = Qdisperso;

W assorbito<0; Qemesso>0;

bilancio en.: **En.ingresso + Qreaz. + Qscambiata = En.uscita + Wscambiato**

$$F_A H_A + F_B H_B + F_{aq}(H_{aqui}) + [+Q_{reaz}] + [Q_{disperso}] = F_C H_C + F_{aq}(H_{aqui}) + [-W]$$

