TEMA DI ESAME ANNO 2015

TEMA DI TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI
INDIRIZZO CHIMICA E MATERIALI

il candidato svolga la prima parte della prova e risponda a due tra i quesiti proposti nella seconda parte.

PRIMA PARTE:

in un impianto petrolifero si vuole suddividere mediante distillazione una miscela idrocarburica in una frazione più volatile e in una meno volatile. L'alimentazione opportunamente preriscaldata è inviata ad una colonna a piatti che opera ad una pressione di poco superiore a quella atmosferica. La frazione di testa contiene anche dei componenti che non sono condensabili nel condensatore di testa che utilizza acqua industriale di raffreddamento. Tali componenti lasciano l'impianto come vapori. La frazione di coda prima di lasciare l'impianto viene raffreddata.
Tutte le frazioni in uscita (distillato, sia liquido che vapore, e prodotto di coda) proseguono per altre lavorazioni. Per il riscaldmento è disponibile vapore di rete a bassa pressione.
Il candidato, dopo aver adottato gli eventuali recuperi termici ritenuti opportuni, disegni lo schema dell' impianto idoneo a realizzare l'operazione proposta, completo di apparecchiature accessorie e regolazioni automatiche principali rispettando le norme UNICHIM.

SECONDA PARTE:

1 – si vogliono distillare in una colonna a piatti a funzionamento continuo 9 kmoli/h di una miscela binaria. Le composizioni espresse come frazione molare del componente più volatile sono: xF=0,4 per l'alimentazione, xD=0,95 per il distillato, e xW=0,05 per il prodotto di coda. Si opera con rapporto di riflusso effettivo R=2,7 e la miscela entra in colonna al 60% in moli di vapore.
Si calcolino le portate di distillato e residuo e i carichi termici al condensatore di testa e al ribollitore di coda, sapendo che il calore latente di evaporazione medio valevole per tutte le composizioni della miscela è ΔH=36 kJ/mol, nell'ipotesi che siano valide le approssimazioni di McCabe Thiele, che il calore scambiato serva solo ad attuare i passaggi di stato voluti e siano trascurabili le perdite termiche di tutto l'impianto.

2 – il numero degli stadi di equilibrio nella distillazione si possono calcolare graficamente con il metodo McCabe Thiele. Il candidato, dopo aver discusso brevemente i limiti di applicabilità di tale metodo, scelga liberamente i dati di progetto di un'operazione di distillazione e, applicando qualitativamente tale metodo di calcolo, ne illustri la procedura.

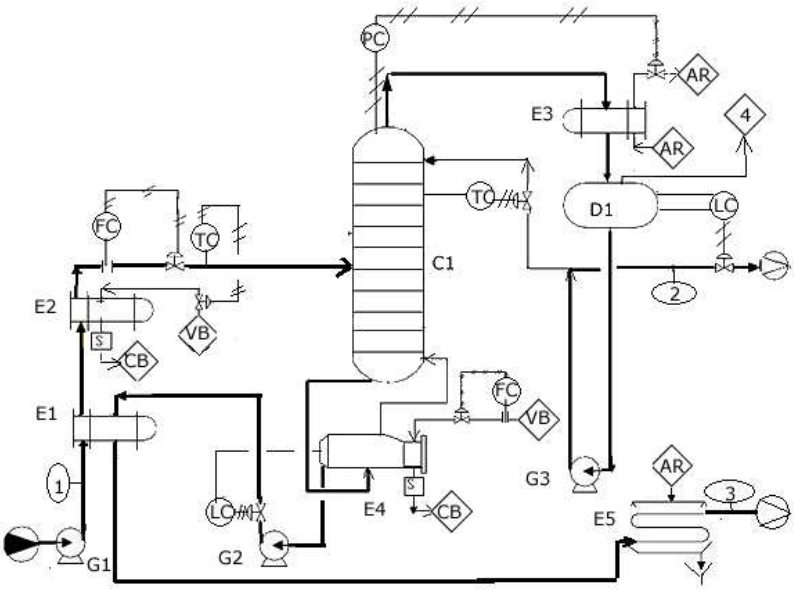
3 – alcuni importanti processi industriali si basano su reazioni chimiche interessate da equilibrio. Il candidato, sulla base di studi fatti, prendendo ad esempio un processo industriale, illustri i principi termodinamici che permettono di individuare le condizioni operative ottimali per la migliore resa delle reazioni chimiche.

4 – i materiali polimerici rappresentano le produzioni tra le più rilevanti dell'Industria Chimica. Il candidato, sulla base degli studi fatti, illustri a sua scelta la produzione di un polimero e del relativo monomero (o dei monomeri).

RISOLUZIONE ABBREVIATA– 18/6/15 - **Prof.A.Tonini – www.andytonini.com**

QUESITO 1°PARTE:

DISEGNO COLONNA DI DISTILLAZIONE PER RETTIFICA:

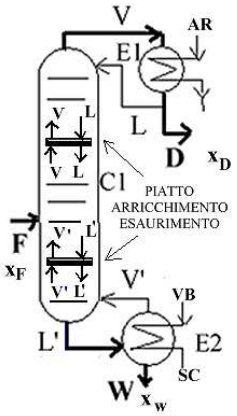


LEGENDA MATERIALI:
1 – ALIMENTAZIONE
2 – DISTILLATO DI TESTA
3 – DISTILLATO DI CODA
4 – VAPORI INCONDENSABILI
AR – ACQUA DI RAFFREDDAMENTO
VB – VAPORE BASSA PRESSIONE
CB – CONDENSA BASSA PRESSIONE

LEGENDA APPARECCHIATURE:
E1 – SCAMBIATORE RECUPERATORE
E2 – SCAMBIATORE RISCALDATORE
C1 – COLONNA DI RETTIFICA
E3 – CONDENSATORE
D1 – SERBATOIO CONDENSA
E4 – RIBOLLITORE
E5 – SCAMBIATRE RAFFREDDATORE
G1-3 – POMPE CENTRIFUGHE
CONTROLLI COME DA PRASSI COL.RETTIFICA

QUESITI 2° PARTE:

1 – DISTILLAZIONE PER RETTIFICA:



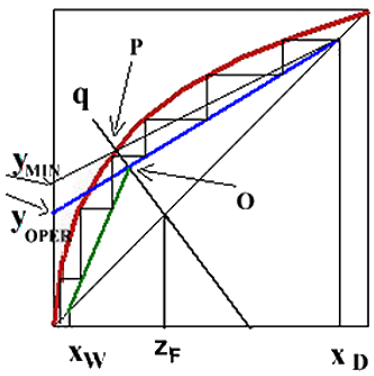
DATI: F=9 Kmol/h; x_F=0,4; x_D=0,95; x_W=0,05; R = L/D = 2,7; →q=0,40; ΔH evap/cond = 36 kJ/mol;
soluzione:
a) bilanci di materia: F = D + W; $Fx_F = Dx_D + Wx_W$; dalla prima eq. ricavo D = F – W e sostituisco nella seconda; si ottiene: **W = 5,50** kmol/h; **D = 3,50** kmol/h;
b) bilanci in colonna:
L = RD = 9,45 kmol/h; **V = L + D = 12,95** kmol/h; (L'-L)/F = q;
L' = qF + L = 13,05kmol/h ; **V' = L' – W = 7,55** kmol/h;
c) carico termico (potenza termica) condensatore: **Qc** = **V ΔH** = 12950x36/3600 = **129,50** kW;
d) carico termico (potenza termica) ribollitore: **Qr** = **V' ΔH** = 7550x36/3600 = **75,50** kW.

2 – STADI DI EQUILIBRIO DELLA DISTILLAZIONE – METODO McCABE-THIELE – PROCEDURA:

ipotesi McCABE-THIELE:
- miscele liquide binarie ideali; nulli i calori di mescolamento; stessa volatilità relativa in tutta la colonna;
- uguali calori latenti molari di evaporazione dei 2 componenti A e B, λ_A e λ_B, = il calore latente della miscela risulta indipendente dalla composizione;
-isolamento interno/esterno della colonna: nessuna perdita/acquisto di calore;
-nessuna entrata/uscita di materiali lungo la colonna;
-nulli i calori sensibili delle miscele in ogni piatto (mcΔT=0 causa salti di temperatura tra piatti trascurabili, con ΔT=0)
→ **<u>conseguenze</u>**: le portate **molari** di liquido e vapore lungo la colonna si mantengono **costanti** (in assenza di prelievi o aggiunte), **L** e **V** zona arricchimento, **L'** e **V'** zona esaurimento; cambia da piatto a piatto solo la composizione; a ogni **mole** di vapore condensante, sul piatto, corrisponde una mole di liquido vaporizzato;
retta arricchimento: $y = L/(L+D)\, x + x_D\, D/(L+D)$ e anche $y = R/(R+1)\, x + x_D/(R+1)$;
retta esaurimento: $y = x\, L'/(L'-W) - x_W\, W/(L'-W)$;

DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI LAVORO (p.to O) **E N°PIATTI:**

DATI: xF xD xW q ; k; dati di equilibrio;
-sul diagr.x/y si traccia la curva di equilibrio;



-si eseguono i bilanci di materia della colonna;
-si determina il valore di q (stato termico F) e si traccia la retta q;
-si traccia la retta arricchimento, da x_D , passante per p.to intersezione tra retta q e curva di equilibrio →**p.to pinch P;**
-sull'ordinata si legge il valore $y_{min}=x_D/(R_{min}+1)$, e si calcola quindi $\mathbf{R_{min}}=(x_D-y_m)/y_m$;
-si calcola $\mathbf{R_{oper}}= K\, R_{min}$, si calcola quindi $y_{oper}= x_D/(R_{oper}+1)$, e da questo valore si traccia fino a xD la nuova retta di arricchimento;
-si unisce il p.to intersezione della retta arricchimento con retta q, (p.to **O**), con x_W (retta esaurimento);

-partendo dall'alto, p.to x_D su retta arrichimento, si esegue la costruzione grafica a gradini dei piatti; quando si supera la retta q, la costruzione a gradini sfrutta la retta di esaurimento; (nella fig.a lato N°piatti=6, 3 nella zona superiore, alimentazione tra 3 e 4).

3 – PROCESSI INDUSTRIALI E REAZIONI CHIMICHE ALL'EQUILIBRIO: PRINCIPI TERMODINAMICI –

APPLICAZIONI:

a) produzione del metanolo;
b) produzione di ammoniaca;
c) processo cracking – reforming; …….[VEDI DOCUMENTI NEL SITO]

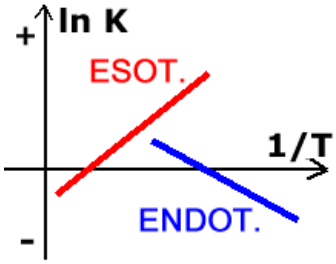
PRINCIPI:

Una reazione chimica è interessata da equilibrio quando i reagenti, pur in rapporto stechiometrico, non si trasformano totalmente in prodotti. Per il **principio di Le Chatelier** – Braun, se una reazione reversibile è all'equilibrio, un'aggiunta di **reagenti** farà progredire ulteriormente la reazione verso destra, mentre un'aggiunta di prodotti la farà regredire.
Un sistema chimico all'equilibrio da un punto di vista macroscopico appare statico, presentando funzioni di stato costanti.
A livello microscopico si considera un equilibrio dinamico in cui la velocità della reazione diretta eguaglia quella della reazione inversa, $\boxed{v_{DIR} = v_{INV}}$, per cui la velocità netta della reazione è nulla.

$$K_{eq} = \frac{k_{AB}}{k_{CD}} = \frac{[C]^c_{eq}[D]^d_{eq}}{[A]^a_{eq}[B]^b_{eq}}$$

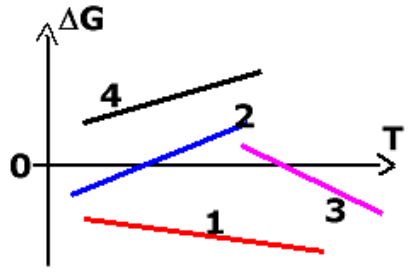
$v_{DIR} = k_{AB}\,[A]^a\,[B]^b$; $v_{INV} = k_{CD}\,[C]^c\,[D]^d$; dall'uguaglianza all'equilibrio si ricava Keq. (→fig. a lato).
La dipendenza della costante d'equilibrio termodinamica dalla temperature è data dall'equazione di Van' t Hoff:

$$\mathbf{d\ln K_{eq}/dT = \Delta H_R°/(RT^2);\ \rightarrow \ln K_{eq} = -\ \Delta H°_R/(RT) + cost.;}\ .$$



- R. **esotermica** = ΔH°<0, la costante d'equilibrio aumenta [→formaz.prodotti] al **diminuire** della temperatura; $\mathbf{K_{EQ}}$ >> se T<<, 1/T >>;
- R. **endotermica** = ΔH°>0, la cost. equilibrio aumenta [→formaz.prodotti] all'**aumentare** di T; è sempre favorita da un aumento di temperatura; $\mathbf{K_{EQ}}$>> se T>>, 1/T<<, [Princ. Le Chatelier];

FATTORI TERMODINAMICI: [reaz.chimica in equilibrio: ΔG=0; spontanea se ΔG<0].
reaz.chimica aA + bB = cC + Dd; ΔG° = ΔH° - TΔS°;
(1) - ΔH° < 0, ΔS° > 0: reazioni esotermiche ΔH°<0, disordinanti: Δn>0;
(2) - ΔH° < 0, ΔS° < 0: reazioni esotermiche ΔH°<0,ordinanti: Δn<0;[R.spontanee a bassa T].
(3) - ΔH° > 0, ΔS° > 0: reazioni endotermiche ΔH°>0, disordinanti: Δn>0;[R. spontanee a alta T].
(4) - ΔH°> 0, ΔS° < 0: endotermiche ΔH°>0,ordinanti: Δn<0;[R.non spontanee]



La funzione che caratterizza l'equilibrio chimico è l'energia di Gibbs G (o libera);
reazione chimica in equilibrio: ΔG=0; spontanea se ΔG<0.
relazione tra il ΔG di reazione la temperatura T e l'attività dei componenti Q:
ΔG = ΔG° + RT lnQ (eq.Van't Hoff) ;
→ ΔG° = variazione di energia libera standard, riferita ai componenti puri ad attività unitaria;
→ Q_R = quoziente di reazione in funzione delle attività effettive dei componenti nello stato considerato.

ΔG_{reaz}	k_A	verso di Reaz.
<0	>1	sin.→des.
= 0	= 1	equilibrio
> 0	<1	des.→sin.

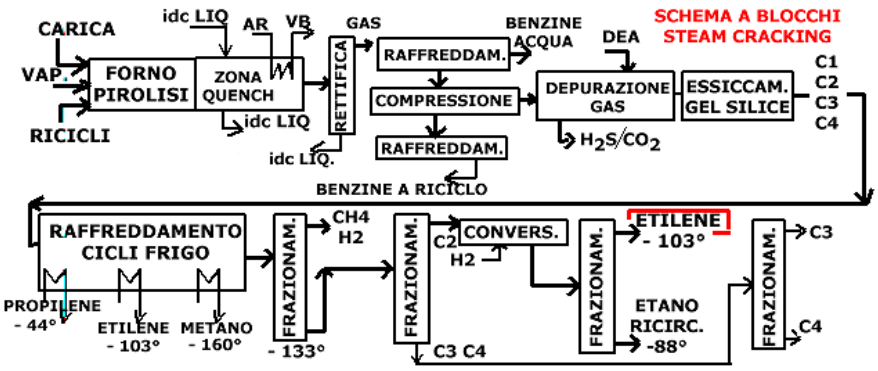
4 – MATERIALI POLIMERICI: PRODUZIONE MONOMERI E POLIMERI;

APPLICAZIONI:

a) etilene e polietilene; b) nylon; c) PP. d)PVC …. …….[**VEDI DOCUMENTI NEL SITO**]

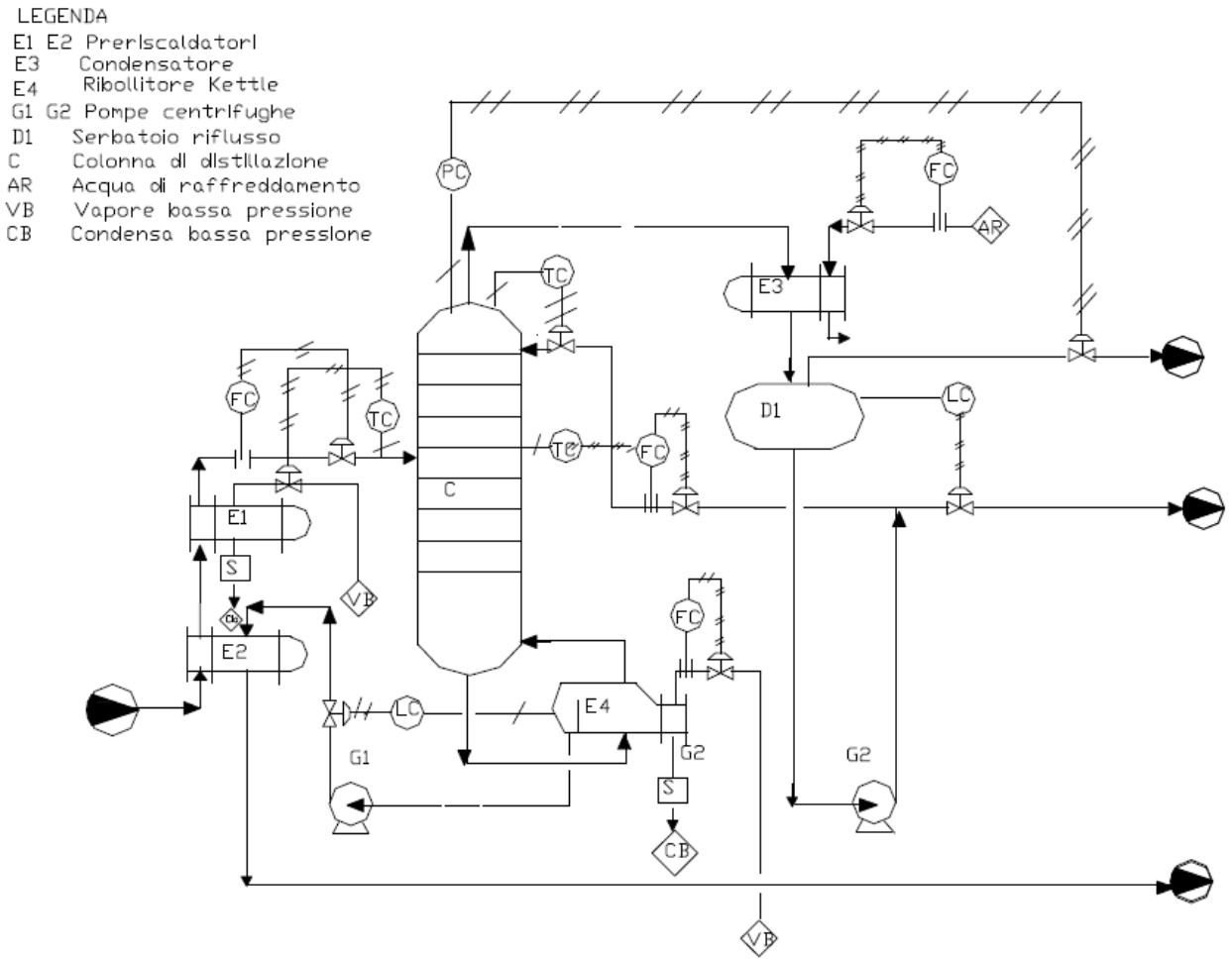
A) ETILENE E P.E.:

– proprietà **etilene**
– produzione etilene per steam cracking:
– caratteristiche del processo;
– diagramma a blocchi;
– proprietà **P.E.** e impieghi:
LDPE HDPE PE alta pressione PE bassa pressione;
– descrizione processi PE Ziegler/Phillips: reazioni e catalisi;
– diagramma a blocchi del processo Ziegler e descrizione:



preparazione reagenti – reattori – separazione/distruzione catalizzatore – recupero solvente esano - essiccamento.

RISOLUZIONE Bartolomeo Piscopo Mariano Calatozzolo ITT Molinari Milano -
Tema di Tecnologie Chimiche Industriali - 2015
Prima parte



Seconda parte
Quesito 1
Si tratta di una distillazione con l'alimentazione parzialmente vaporizzata, quindi è caratterizzata dal parametro "q" dato dalla formula [a lato]:

$$q = \frac{H_V - H_F}{H_V - H_L}$$

In questo caso è possibile calcolare q con la formula:

$$q = \frac{H_V - H_F}{H_V - H_L} = \frac{H_L + \lambda + H_L + 0{,}6 \cdot \lambda}{\lambda} = 0{,}4 \quad H_V - H_L = \lambda$$

Il bilancio è riassunto nella seguente tabella:

F kmol/h	9	
F mol/s	2,5	
x_F	0,4	
x_D	0,95	
x_W	0,05	
Reff	2,7	
q	0,4	
ΔHv kJ/mol	36	
ΔHv kJ/kmol	36000	

F = D + W		
$Fxf=Dx_D+Wx_W$	kmol/h	mol/s
$D=F(x_F-x_W)/(x_D-x_W)$	3,5	0,9722
W=F-D	5,5	1,5278
V=(Reff+1)D	12,95	3,5972
V'=V-(1-q)F	7,55	2,0972
Qcond (kJ/h)= V*ΔHv	466200	
Qcond (kW)=Qcond (kJ/h)/3600	129,5	
Qrib (kJ/h)= V'*ΔHv	271800	
Qrib (kW)=Qrib (kJ/h)/3600	75,5	

Quesito 2
Il metodo di McCabe e Thiele per determinare graficamente il numero di stadi di equilibrio prevede che le portate molari delle correnti di liquido e vapore che si muovono lungo la colonna restino costanti in assenza di aggiunte o prelievi dall'esterno. Affinché si realizzi tale condizioni è necessario che i calori latenti molari dei componenti siano il più possibile simili in modo che il calore latente della miscela sia indipendente dalla composizione. Così che la condensazione di parte dei vapori che dal basso gorgogliano in un determinato piatto provochi l'evaporazione di un egual numero di moli di liquido. Le moli che condensano saranno prevalentemente quelle del componente meno volatile e quelle che evaporano del più volatile, si realizza così il fenomeno dell'arricchimento.

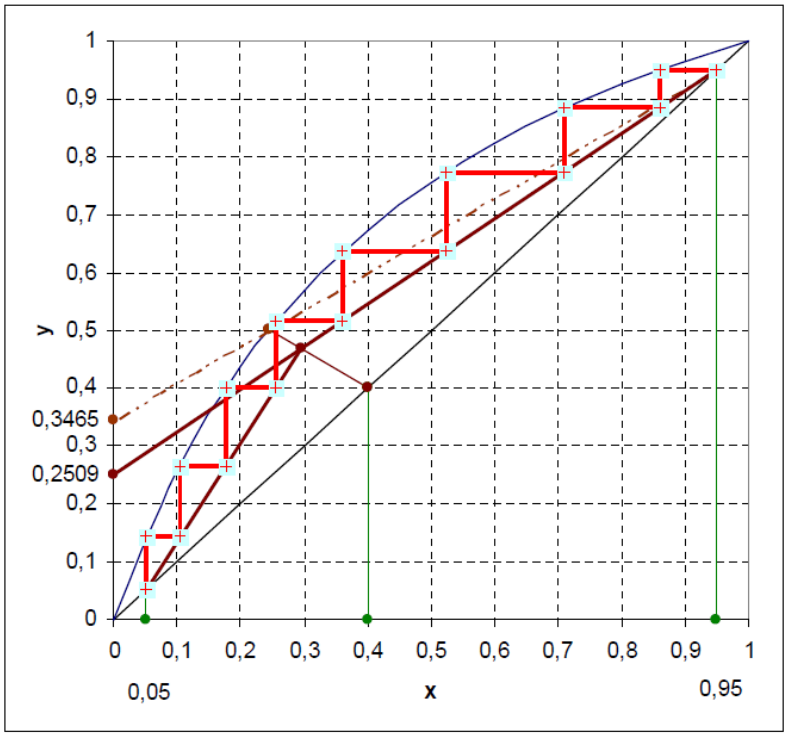
Anche se avere calori latenti molto prossimi è la condizione più stringente, è necessario avere anche calori specifici molari molto simili e un calore di soluzione trascurabile, in modo che non ci siano effetti termici al variare della composizione. Inoltre sono da minimizzare le perdite termiche con un buon coibentamento della colonna. In una colonna di distillazione, generalmente, entra l'alimentazione ed escono distillato e residuo. L'ingresso dell'alimentazione altera le portate delle correnti di liquido e vapore, quindi avremo un tronco superiore, d'arricchimento, e uno inferiore, d'esaurimento, con diverse portate del liquido e del vapore in base alle condizioni termiche dell'alimentazione, caratterizzate dal parametro "q" (v.quesito 1).
Come applicazione a un sistema bicomponente utilizziamo i dati del quesito 1 ipotizzando un rapporto di riflusso effettivo 1,6 volte quello minimo. I passi per il calcolo grafico sono i seguenti. Il grafico risultante è in figura.
- Tracciare il grafico d'arricchimento (in questa sede si è tracciata una curva d'equilibrio a volatilità relativa costante di 3,1).
- Calcolare il parametro "q" (v. quesito 1).
- Tracciare la retta q dal punto di coordinate (z_F, z_F), z_F è la composizione complessiva dell'alimentazione, fino ad incontrare la curva d'equilibrio.
- Tracciare la retta superiore di lavoro (RSL) dal punto di coordinate (x_D, x_D) e passante dall'incrocio tra la retta q e la curva d'equilibrio, fino all'asse y. L'intercetta (y_{0m}) permette di ricavare il rapporto di riflusso minimo (R_{min}), secondo la formula:

$$y_{0\min} = \frac{x_D}{R_{\min}+1} = 0{,}3465$$

- Calcolare il rapporto di riflusso effettivo ($R_{eff} = 1{,}6 \cdot R_{min} = 1{,}6 \cdot 1{,}742 = 2{,}787$) e la corrispondente intercetta y_{0eff} della RSL effettiva:

$$y_{0eff} = \frac{x_D}{R_{eff}+1} = 0{,}2509$$

- Tracciare la RSL effettiva dal punto di coordinate (x_D, x_D) al punto y_{0eff}.
- Tracciare la retta inferiore di lavoro (RIL) dal punto di coordinate (x_W, x_W) fino all'incrocio della RSL con la retta q.
- Tracciare la spezzata che dà il numero degli stadi d'equilibrio. Risultano circa 8 stadi (v. fig.)



Costruzione grafica di McCabe e Thiele

Quesito 3
Un rilevante processo è la sintesi del metanolo, secondo la reazione:

$$CO + 2H_2 \Leftrightarrow CH_3OH$$

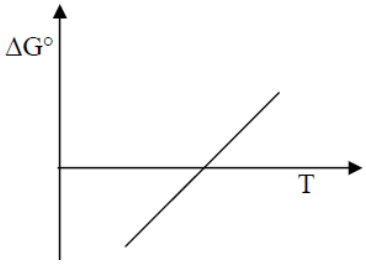
Il processo ha guadagnato recentemente importanza per la produzione di idrocarburi liquidi a partire da gas naturale, la cui disponibilità è, attualmente, alquanto aumentata.
Il metano del gas naturale è trasformato in gas di sintesi ($CO + H_2$) e quest'ultimo in etanolo.
Il metanolo è disidratato a dimetil etere (CH_3OCH_3), a sua volta disidratato su specifici catalizzatori a etilene ($CH_2=CH_2$). In pratica la reazione, che avviene in presenza di idrogeno, procede con formazione di idrocarburi alifatici, naftenici e aromatici, formando una miscela adatta per produrre benzine di sintesi.
La sintesi del metanolo è un tipico esempio di reazione interessata da equilibrio. La funzione termodinamica che caratterizza l'equilibrio chimico è l'energia libera di Gibbs (G). Una reazione chimica è in equilibrio quando risulta $\Delta G = 0$, mentre è spontanea se $\Delta G < 0$. L'equazione di van't Hoff esprime la relazione tra il ΔG di reazione e la temperatura e l'attività dei componenti del sistema reagente.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$$

Dove ΔG° è la variazione di energia libera standard, riferita ai componenti puri ad attività unitaria e Q è il quoziente di reazione in funzione delle attività effettive dei componenti nello stato considerato. Per la sintesi del metanolo, ipotizzando per i componenti un comportamento ideale, il quoziente di reazione diventa:

$$Q = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^2} \qquad Q = \frac{x_{CH_3OH} \cdot P}{x_{CO} \cdot P \cdot x_{H_2}^2 \cdot P^2} = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{CO} \cdot x_{H_2}^2} \cdot \frac{1}{P^2}$$

dove con p si sono indicate le pressioni parziali. L'influenza della pressione si può evidenziare tenendo conto della legge di Dalton e presupponendo un comportamento ideale della miscela gassosa, così il quoziente di reazione diventa:[vedi fig. precedente], dove con x sono indicate le frazioni molari e con P la pressione totale. Le alte pressioni fanno diminuire Q che, se inferiore ad uno, renderà negativo il logaritmo. Di conseguenza diminuirà il ΔG di reazione. È facile vedere come per una reazione che decorra con un aumento del numero delle moli gassose, l'effetto sia opposto. All'equilibrio è $\Delta G = 0$ e $Q = K_P$ e risulta: $\Delta G° = -RT \ln Kp$



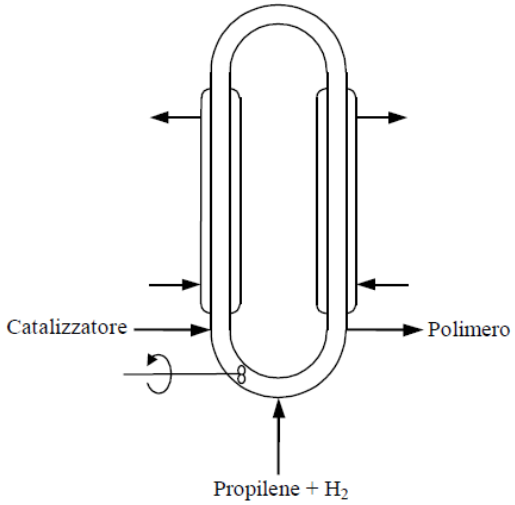
Ad una data temperatura si ha $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Se si trascura la dipendenza dalla temperatura di $\Delta H°$ e $\Delta S°$, si può tracciare il seguente grafico del $\Delta G°$ di reazione in funzione della temperatura. Per la sintesi del metanolo, $\Delta H°$ e $\Delta S°$ sono negativi per cui la reazione è favorita alle basse temperature a cui risulta $\Delta G° < 0$.

Per l'attuazione industriale delle reazioni bisogna tener conto anche degli aspetti cinetici. La sintesi del metanolo richiede la presenza di un catalizzatore che risulta attivo a temperature a cui il $\Delta G°$ di reazione è negativo. Per questo è necessario operare sotto pressione per rendere più favorevole l'equilibrio. Per una reazione esotermica interessata da equilibrio, ad una data temperatura, la velocità di reazione è massima a conversione nulla, per poi rallentare fino ad annullarsi al raggiungimento dell'equilibrio. Per la reazione industriale conviene perciò operare con un profilo di temperatura decrescente tra l'ingresso e l'uscita del reattore. Per la sintesi del metanolo il controllo della temperatura di reazione si realizza utilizzando i reagenti freddi addizionati direttamente in reazione o per scambio attraverso parete, facendoli circolare in opportuni compartimenti del reattore.

Quesito 4

Tra i polimeri più importanti sicuramente possiamo annoverare il polipropilene. È il secondo polimero dopo il polietilene per volume di produzione ma presenta buoni tassi di crescita per il continuo sviluppo di nuove applicazioni per le buone proprietà meccaniche e di resistenza chimica. Il monomero, il propilene, è ottenuto principalmente per steam cracking di idrocarburi leggeri, in cui, però, il prodotto principale è l'etilene. L'aumento dei volumi produttivi ha fatto cercare altre strade, la principale alternativa è la deidrogenazione catalitica del propano. Il polipropilene è stato ottenuto negli anni '50 del secolo scorso da Giulio Natta per conto dell'allora Montecatini utilizzando dei catalizzatori di Ziegler modificati. Per questo Ziegler e Natta sono stati insigniti del premio Nobel per la Chimica nel 1963. Solo con catalizzatori in grado di favorire la crescita ordinata delle catene polimeriche si ottiene un polimero ad elevato grado di polimerizzazione e altamente cristallino. Il polipropilene, così ottenuto, è costituito da catene polimeriche i cui atomi di carbonio chirali presentano prevalentemente la stessa configurazione. È detto per questo isotattico. La polimerizzazione del propilene avviene prevalentemente in fase liquida o gassosa, in presenza di catalizzatori in continua evoluzione che permettono di ottenere una vasta gamma di prodotti per le svariate applicazioni. Nei processi in fase liquida si opera sotto pressione utilizzando il monomero stesso come solvente. Il polimero cresce su microscopici granellini di catalizzatore che restano inglobati nel polimero.

La polimerizzazione avviene con un meccanismo di poliaddizione anionica e presenta il fenomeno del "polimero" vivente. Esaurito il monomero, il polimero può ritornare a crescere se se ne aggiunge dell'altro finché non viene "ucciso" disattivando il catalizzatore. Si ottengono così copolimeri propilene ed etilene che uniscono all'elevata resistenza una buona resilienza. Spesso i reattori sono del tipo ad anello in cui si fa circolare la sospensione reagente. Gli anelli sono muniti di camice di raffreddamento per smaltire il calore di polimerizzazione (v. fig.).



Reattore ad anello per la polimerizzazione del propilene.

Ulteriori approfondimenti potrebbero riguardare:
- termodinamica delle poliaddizioni;
- meccanismo reazione;
- evoluzione del sistema catalitico;
- tecniche di polimerizzazione e reattori.

Bartolomeo Piscopo Mariano Calatozzolo ITT Molinari Milano - 19/6/15 - Corriere della Sera