- ESAME DI STATO DI ISTRUZIONE SECONDARIA SUPERIORE

SESSIONE ORDINARIA 2017

indirizzo: ITCM – CHIMICA, MATERIALI E BIOTECNOLOGIE
ARTICOLAZIONE CHIMICA E MATERIALI

tema di: TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

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

PRIMA PARTE

In un materiale liquido, viscoso e alquanto altobollente, è disciolto un componente meno viscoso che costituisce il soluto che si vuole separare per estrazione con un solvente selettivo. Il solvente è gassoso in condizioni normali ma condensa sotto poca pressione; allo stato liquido discioglie selettivamente solo il componente meno viscoso e possiede una densità notevolmente inferiore a quella dell'alimentazione.
L'estrazione si effettua a caldo, per abbassare la viscosità, e sotto moderata pressione, per mantenere allo stato liquido il solvente. Si formano due fasi liquide: una contenente praticamente tutto il solvente e il soluto e l'altra il resto del materiale.
Si opera in controcorrente in una colonna a piatti forati in cui si alimenta il materiale da estrarre e il solvente, opportunamente preriscaldati. Il solvente allo stato liquido proviene da un serbatoio polmone in cui si raccoglie quello proveniente da riciclo che si reintegra con solvente fresco.
Il raffinato esce dal basso della colonna e prosegue verso altre lavorazioni.
L'estratto esce dall'alto della colonna e viene ulteriormente surriscaldato in uno scambiatore per poi arrivare a un separatore flash in cui, per il repentino calo della pressione, avviene la pressochè completa separazione dei vapori di solvente dal componente che si voleva estrarre e che resta liquido.
Quest'ultimo esce dal basso e prosegue verso ulteriori lavorazioni.
I vapori di solvente sono aspirati da un compressore per essere riportati in pressione, quindi passano in un condensatore per essere accumulati allo stato liquido nel serbatoio di alimentazione, dove si reintegrano con solvente fresco. Come fluidi di servizio sono disponibili acqua industriale di raffreddamento e vapore di rete.
Il candidato, dopo aver adottato gli eventuali recuperi termici ritenuti opportuni, disegni lo schema dell'impianto idoneo a realizzare l'operazione proposta, completo delle apparecchiature accessorie (pompe, valvole, serbatoi, etc.) e delle regolazioni automatiche principali, rispettando, per quanto possibile, la normativa UNICHIM.

SECONDA PARTE

1. Una miscela liquida bicomponente si sottopone a distillazione d'equilibrio (flash). Le concentrazioni di equilibrio, nelle condizioni di flash, sono riportate nella seguente tabella dove sono riportate le frazioni molari del componente più volatile x, quella nel liquido, e y quella nel vapore.

x	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1
y	0	0,51	0,70	0,80	0,86	0,90	0,93	0,95	0,97	0,99	1

   Si opera in continuo con una portata di alimentazione F=1,2 kmol/s. la composizione della miscela alimentata, espressa come frazione molare del componente più volatile, è z_F=0,40. Nell'unico stadio della distillazione si ottiene una vaporizzazione del 20% in moli.
   Tracciare il grafico d'equilibrio e calcolare portata e composizione del liquido e del vapore ottenuti.

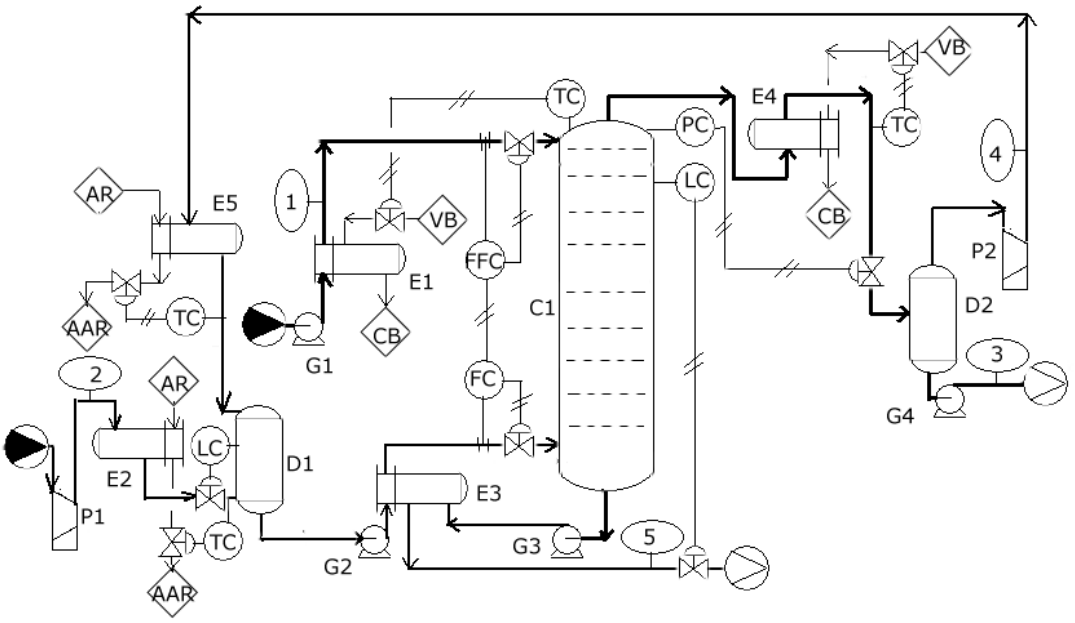
2. L'estrazione liquido-liquido è una operazione unitaria caratterizzata dalla miscelazione di due fasi liquide, in cui avviene il trasferimento del soluto da una fase all'altra, seguita dalla decantazione in cui si ha la separazione delle due fasi liquide risultanti. Il candidato analizzi sinteticamente le diverse tipologie delle relative apparecchiature alla luce del meccanismo di separazione indicato.

3. L'utilizzo di combustibili fossili resta a tutt'oggi la via prevalente per la produzione di energia. Per diminuire l'impatto ambientale è importante attuare un'opportuna raffinazione di tali vettori energetici. Uno tra gli inquinanti a maggiore impatto è sicuramente lo zolfo, presente in diverse tipologie di composti di cui costituisce un componente.
   Il candidato, con particolare riferimento ai combustibili liquidi, descriva sinteticamente le classi dei composti dello zolfo usualmente presenti e i relativi processi di trattamento approfondendo uno di tali processi a sua libera scelta.

4. Molte lavorazioni dell'industria di processo si basano sulle biotecnologie. Il candidato, a sua libera scelta, illustri un processo biotecnologico di rilevanza ambientale o industriale esaminato nel suo corso di studi.

SVOLGIMENTO:

PRIMA PARTE:
QUESITO 1 - disegno -



SCHEMA DI PROCESSO IMPIANTO DI ESTRAZIONE LIQUIDO/LIQUIDO

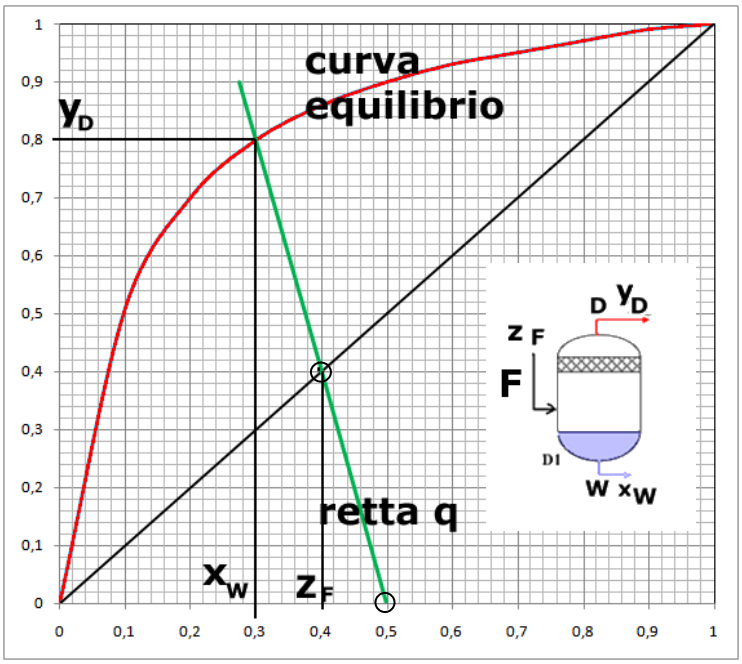
LEGENDA MATERIALI:
1 ALIMENTAZIONE LIQUIDA
2 SOLVENTE
3 SOLUTO RECUPERATO LIQUIDO
4 SOLVENTE VAPORE AL RICICLO
5 RAFFINATO LIQUIDO
AR ACQUA RAFFREDDAMENTO
AAR ACQUA A RICIRCOLO
VB VAPORE BASSA PRESSIONE
CB CONDENSA BASSA PRESSIONE

LEGENDA APPARECCHIATURE:
P1,2 COMPRESSORI
E1 RISCALDATORE
E2 RAFFREDDATORE
E3 PRERISCALDATORE RECUPERATORE DI CALORE
E4 SURRISCALDATORE
E5 CONDENSATORE
D1 SERBATOIO SOLVENTE
C1 COLONNA ESTRAZIONE A PIATTI FORATI
D2 SERBATOIO SEPARATORE FLASH
G1-4 POMPE

N.B.: nel disegno si è evidenziata la parte di preparazione del solvente per l'estrazione, come indicato nel testo del quesito [P1;E2;...], che per brevità può essere non considerata. Similmente per brevità non sono state evidenziate le azioni di controllo dei compressori.

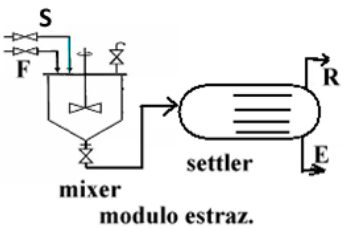
SECONDA PARTE:
QUESITO 1 –

distillazione flash – – **miscela due componenti;**
dati: **F=1,2** Kmol/s; **z_F= 0,40**; la distillazione termina al **20%** vaporizzata alla T di ebollizione →q=0,80.
Nota curva di equilibrio nelle condizioni di flash;
Determinare: x_D x_W W D;



SOLUZIONE:
dalla tab.equilibrio data traccio la curva equilibrio;
traccio la retta q: $y=[q/(q-1)]\cdot x - [1/(q-1)]\cdot z_F$;
sul diagramma, posto che q=0,80 [vaporizzazione 20%], traccio la retta q per [y= 0; x= z_F/q = 0,5] e per punto sulla diagonale di ascissa z_F= 0,40;
dall'incontro della retta q con curva equilibrio ottengo le composizioni:
→ **y_D= 0,80** vapore; **x_W= 0,30** liquido;
dai bilanci di materia:
F= D + W; $Fz_F = Dx_D + Wx_W$;
A causa assenza di ricircoli, [e comunque sostituendo i valori noti nel sistema di 2 equazioni] , si ottiene:
→ portata **liquido di coda W** = F · q = 0,96 kmol/s;
portata **vapore di testa D** = F· (1-q) = 0,24 kmol/s;

QUESITO 2 –



Argomento: APPARECCHIATURE di ESTRAZIONE LIQUIDO/LIQUIDO

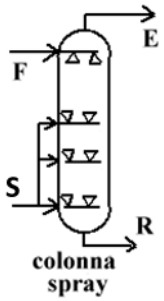
TIPI:

a) MONOSTADI O PIU' MODULI –

apparecchiature indicate per operazioni discontinue; monostadio, o a più moduli per semicontinue.

vantaggi: elevata efficienza; portate molto elevate; alti tempi di contatto; forte miscelazione

svantaggi: volumi elevati; grandi quantità di materiali e possibili contaminazioni ambientali.

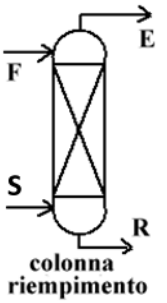


b) A COLONNE – PER PROCESSI CONTINUI –

apparechiature molto usate; zona centrale di mescolamento; separazione delle fasi agli estremi; TIPI:

COLONNA VUOTA: economica; cattivo mescolamento, bassa efficienza; migliore con diaframmi e a piatti forati, come a stadi, per portate elevate, ma uso per densita molto differenti;

A PIATTI FORATI, con troppopieno: la fase dispersa, passando attraverso i fori dei piatti, si suddivide in goccioline che attraversano lo strato di fase continua, per poi riunirsi in una fase continua prima di attraversare il piatto successivo sono perciò degli estrattori a stadi. N.B.: per fase continua (disperdente) pesante l'interfaccia è in alto sopra l'alimentazione, viceversa per fase continua leggera, interfase in basso.



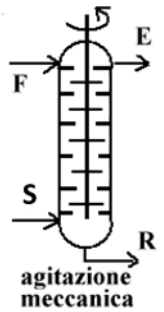
COLONNE A RIEMPIMENTO

simile a quelle di distillazione e assorbimento; migliore mescolamento tra fasi, con materiale bagnabile da una delle due; buona efficienza, possibili intasamenti;

TIPO **COLONNE AGITATE**:

CON AGITATORI ROTANTI

albero rotante con agitatori a turbina o disco; diaframmi orizzontali e verticali; buona miscelazione e efficienza di estrazione; elevato N°stadi; abbastanza costose; uso in ind.petrolchimica, metallurgica, farmaceutica;



CON AGITAZIONE PULSANTE

il liquido viene spinto con portata pulsante; favorita la dispersione e il contatto, frenando il mescolamento assiale; buona efficienza, assenza di parti in movimento; possibile uso di fluido intermedio (gas) che trasmette la pulsazione; uso per fluidi anche pericolosi;

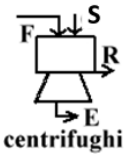
CON AGITAZIONE ALTERNATIVA:

variante che prevede il movimento solo dei piatti forati con moto alternativo verticale; minor consumo di energia; buona efficienza;per elevate portate; uso in ind.farmaceutica, e petrolchimica;

c) ESTRATTORI CENTRIFUGHI: uso in ind.farmaceutica petrolchimica estrattiva,...;

ESTRATTORE PODBIELNIAK:

E'costituito da una serie di **panieri** perforati concentrici che **ruotano** solidali con l'asse alla velocità di diverse migliaia di giri al minuto. La fase **pesante** HLi e quella **leggera** LLi vengono alimentate centralmente, le fasi uscenti pesante HLo e leggera LLo perifericamente: sotto la spinta della forza centrifuga le due fasi sono forzate a muoversi in controcorrente attraverso i **fori** dei panieri;(I=ingresso;O=uscita). Grazie all'intensa miscelazione che ne deriva, è in grado di trattare anche sistemi con notevoli differenze di viscosità.



Essendo una macchina rotante ad alta velocità, oltre all'elevato investimento iniziale, richiede una costosa manutenzione, comunque non occupa molto spazio e la quantità di solvente circolante è alquanto inferiore a quello degli altri estrattori.

Funziona a circa 3 stadi teorici, in tempi di residenza brevi, valido anche per differenze molto piccole di densità.

QUESITO 3 –

Argomento: DESOLFORAZIONE PRODOTTI PETROLIFERI – [vedi anche docum.petrolifera nel sito]

- **finalità e importanza del processo**: eliminare composti dello S da frazioni combustibili; nei processi di combustione lo zolfo presente viene trasformato in anidride solforosa, altamente inquinante e nocivo, e in composti acidi; risulta irritante se inalato, in atmosfera può essere trasformato, per reazione catalizzata dagli ossidi d'azoto, in anidride solforica (piogge acide,...). I combustibili per essere meno inquinanti devono avere un contenuto di zolfo molto basso: quindi si deve operare con diversi trattamenti a seconda della natura del combustibile e del tenore residuo di zolfo tollerabile.
- **ingresso ai trattamenti**: frazioni contenenti S, p.es. benzine GPL gasoli oli combustibili gas naturale...
- **composti**: H_2S; mercaptani R-SH; disolfuri R-S-S-R; solfuri R-S-R; tiofeni;.....
- **trattamenti**: - trattamenti estrattivi; - trattamenti chimici; - trattamenti catalitici;

●**estrattivi:** utilizzati per allontanare i composti solforati acidi (mercaptani,...), presenti nei combustibili leggeri (benzine...).
Tipo S/L: adsorbenti solidi: zeoliti, terre attive,...
Tipo L/L: solvente metanolo, alcanolammine (**DEA, MEA,...**),...;soluzioni che poi vengono rigenerate liberando prod. solforati per recupero S.

●**chimici**: [Merox] che utilizza soluzioni di NaOH per l'estrazione, soluzioni NaOH 20% + catalizzatori organici Fe (chelati), e aria per l'ossidazione e rigenerazione.
0) su **gas**: idc.[carica] + H_2S + NaOH → Na_2S (solubile) + H_2O + idc.gas RH;
I) colonna di estrazione: idc.**liq.**[carica] +RSH + **NaOH** → RSNa(mercapturo, solubile) + H_2O + idc.RH
II) colonna di rigenerazione(a caldo): RSNa + $\mathbf{O_2}$(aria) + H_2O → RSSR↓(insolubili) + NaOH riciclata

●**catalitici (idrodesolforazione):** eliminano lo zolfo come H_2S da tutti i composti solforati, adatti a tutte le tipologie di combustibile, (benzina, cherosene, gasolio, olio combustibile); TIPI:
Hydrotreating – idrodesolforazione – idrogenazione; reazioni **catalitiche** (ossidi Co/Mo + allumina) in presenza di $\mathbf{H_2}$; reattore a letto fisso, condizioni blande (p=30bar;T=350°C); severe (p=200bar;T=200°-500°)→cracking;
CARICA: gpl, benzine, kero, gasoil, oli medi - pesanti;
RISULTATI: depurazione, rimozione di composti di S (<0,1% kero; <0,3% gasoli...); recupero di S da gas acidi (→vedi proc.Claus).
Alcune reazioni:
solfuri R–S–R' + 2 H_2 = R–H + R'–H + H_2S
disolfuri R–S–S–R' + H_2 = R–H + H_2S
mercaptani R–SH + H_2 = R–H + H_2S
tiofene C_4H_4S + H_2 = C_4H_8 + H_2S
I processi di idrodesolforazione producono notevoli quantità di H_2S che devono essere smaltite: si trasforma in zolfo elemento secondo il **processo Claus a stadi:**
I° - ossidazione con aria di circa 1/3 dell'idrogeno solforato a biossido di zolfo
$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$ [T=850°C, in caldaia]
II°- ossidazione di H_2S con SO_2, in rapporto molare 2:1, con formazione di zolfo
$2\ H_2S + SO_2 \Leftrightarrow 3\ S + 2\ H_2O$ [proc. catalitico: bauxite Al_2O_3, allumina attivata o ox. Co/Mo;T:270°÷390°C]
Nella pratica gli impianti sono costituiti da un forno in cui avviene la combustione parziale di H2S, a cui seguono più reattori catalitici in serie, a temperatura decrescente, con separazione per condensazione dello zolfo formatosi.
- **problematiche**:
-depurazione/abbattimento scarichi gassosi esausti; -trattamento reflui;-recupero rigenerazione catalizzatori; - produzione smaltimento grandi quantità energia;

QUESITO 4/seconda parte –

Argomento: PROCESSI BIOTECNOLOGICI -
vedi documenti nel sito:
- di interesse industriale: - INDUSTRIA BIOETANOLO; - INDUSTRIA BIOPENICILLINA; .....
- di interesse ambientale: - PROCESSI DEPURAZIONE REFLUI E PRODUZIONE BIOGAS