M666 - ESAME DI STATO DI ISTRUZIONE SECONDARIA SUPERIORE

SESSIONE ORDINARIA 2016

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

tema di: TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

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

PRIMA PARTE:

In un processo si ottiene una miscela liquida, del tutto immiscibile con l'acqua e di densità inferiore a quella dell'acqua, in cui il prodotto di interesse ha una volatilità nettamente superiore al resto della miscela.
Per recuperare tale prodotto si sottopone la miscela a stripping con vapore d'acqua.
Si opera con una colonna che lavora ad una pressione di poco superiore a quella atmosferica in cui l'alimentazione entra opportunamente preriscaldata in modo che il vapore d'acqua utilizzato non condensi in colonna.
I vapori di testa sono condensati totalmente con l'usuale acqua di raffreddamento.
Sia il prodotto di testa sia quello di coda sono raffreddati prima di essere avviati ad ulteriori lavorazioni.
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 di processo dell'operazione proposta, completo delle apparecchiature accessorie (pompe, valvole, serbatoi, ecc.) e delle regolazioni automatiche principali, rispettando per quanto possibile la normativa UNICHIM.

SECONDA PARTE:

QUESITO 1
Dimensionare l'operazione di stripping descritta nello schema calcolando la portata del vapore e determinando graficamente il N°stadi teorici richiesti dalla separazione.
Dati:
-la miscela da strippare è del tutto immiscibile con l'acqua;
-il prodotto da separare è nettamente volatile rispetto al resto della miscela la cui volatilità è trascurabile nelle condizioni operative del processo
-la miscela viene opportunamente preriscaldata in modo che il vapore d'acqua utilizzato non condensi in colonna;
-il vapore di rete utilizzato nello stripping è puro e non reagisce con la miscela;
- la relazione di equilibrio liquido-vapore è data dall'equazione $Y = 1,2\ X$, dove X indica la concentrazione del prodotto volatile in fase liquida espressa dal rapporto in moli tra il prodotto volatile e il resto della miscela, mentre Y indica la concentrazione del prodotto volatile in fase vapore espressa dal rapporto in moli tra il prodotto volatile e il vapore d'acqua;
-la concentrazione del prodotto volatile nell'alimentazione è $X_F = 0,1$;
-la portata della miscela alimentata in colonna è F = 2,2 mol/secondo;
- si vuole recuperare il 90% del prodotto volatile;
-si opera con un rapporto liquido non volatile/vapore d'acqua pari al 75% di quello massimo.

QUESITO 2
L'equilibrio tra una fase liquida e una aeriforme è descritto dalla legge di Raoult e dalla legge di Henry.
Descrivere le due leggi evidenziandone le differenze e i campi di applicazione in base alle caratteristiche delle miscele considerate. Completare il quesito con esempiapplicativi delle relazioni esistenti tra le concentrazioni di un generico componente nelle due fasi in base alle due leggi.

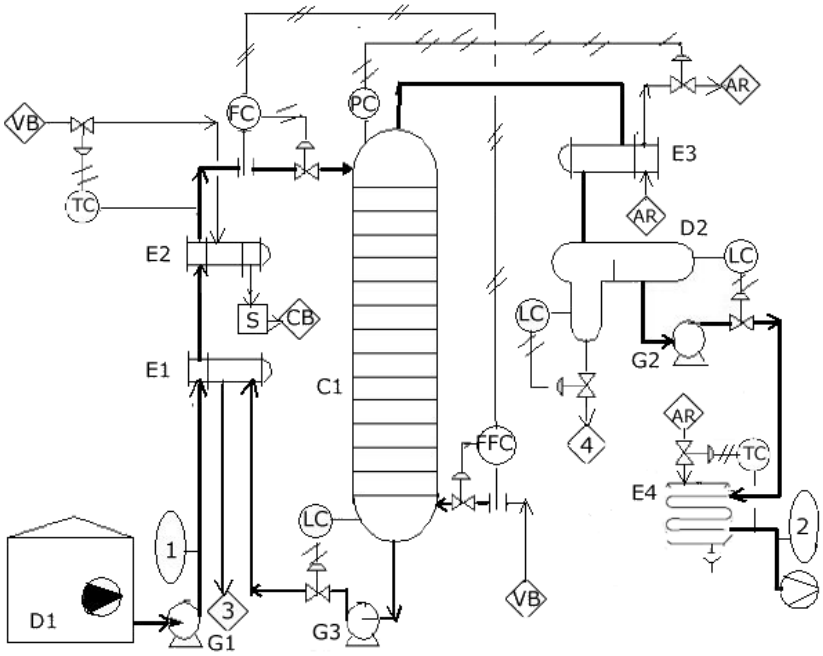
QUESITO 3
Negli anni recenti la produzione di gas naturale si è fortemente accresciuta arrivando a competere con quella del petrolio. Il suo componente prevalente, il metano, è anche una materia prima per la produzione di composti utilizzati nella chimica di base. Il candidato, a sua scelta, illustri almeno uno dei processi produttivi da lui studiati in cui il gas naturale sia la materia prima.

QUESITO 4
L'esigenza sempre più pressante di ridurre le emissioni di gas ad effetto serra ha portato ad una espansione della produzione industriale dei biocombustibili. Il candidato a sua scelta illustri un processo che permette di ottenere combustibili a partire da vegetali o dal riciclaggio di prodotti di scarto industriali.

1 - RISOLUZIONE ABBREVIATA– versione#A1 - Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

■ QUESITO 1°PARTE:

SCHEMA DI PROCESSO DI STRIPPING –

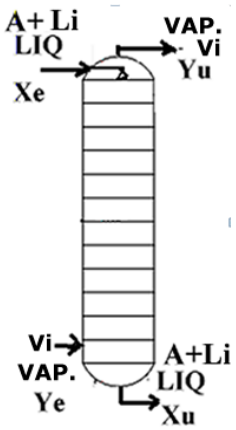


LEGENDA:
MATERIALI
1 LIQUIDO CONTENENTE IL SOLUTO
2 SOLUTO LIQUIDO VOLATILE
3 DILUENTE LIQUIDO DI CODA
4 CONDENSE
VB VAPORE BASSA PRESSIONE
CB CONDENSA BASSA PRESSIONE
AR ACQUA DI RAFFREDDAMENTO

APPARECCHIATURE
D1 SERBATOIO LIQUIDO DA STRIPPARE
C1 COLONNA DI STRIPPAGGIO
E1,2 PRERISCALDATORI
E3 CONDENSATORE
E4 RAFFREDDATORE
D2 SERBATOIO SEPARATORE CONDENSE
G1-3 POMPE CENTRIFUGHE

CONTROLLI
FFC CONTROLLO DI PORTATE IN RAPPORTO
PC CONTROLLO DI PRESSIONE
TC CONTROLLI TEMPERATURA
FC CONTROLLO PORTATA
LC CONTROLLI DI LIVELLO

QUESITI 2° PARTE:



■ QUESITO N°1 – strippaggio

LEGENDA:
ALIMENTAZIONE: A soluto volatile; B non soluto; VAPORE STRIPPANTE V; E=entrata U=uscita;
DATI:
alimentazione: F= 2,2 mol/s; X_{AE}=0,1 fraz.in rapporto [moli A/moliB]; vapore strippante puro;
si vuole recuperare 90% soluto volatile;
condizione operativa: alim.liquido inerte/vapore = 75% rapporto massimo.
ovvero [Li/Vi]oper. = 0,75 [Li/Vi]max
condizione di equilibrio: Y = 1,2 X;
DETERMINARE: portata vapore; N°piatti teorici

Soluzione: [**A**=soluto; **B**=non soluto; V=vapore strippante (inerte) ; E=entrata;U=uscita]

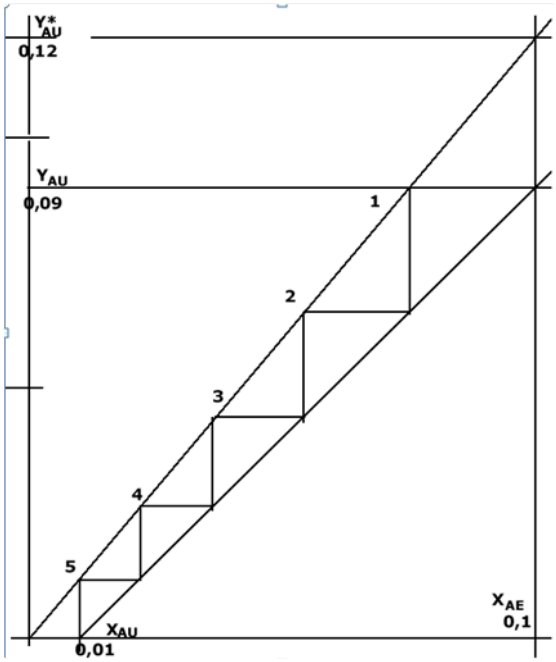
● alimentazione: **F=2,2** mol/s; X_{AE} = 0,1;
→x_A= $X_{AE}/(1+X_{AE})$ = 0,091 frazione molare entrante;
moli entranti: n_{AE} = F · x_A = 0,2 mol/s;
n_{BE} = 2,2 – 0,2 = 2 mol/s = **Li** liquido inerte;
vapore Vi puro, Y_{AE} = 0

●recupero 90% soluto:
soluto uscente col liquido n_{AU} = 0,1· n_{AE} = 0,02 mol/s;
X_{AU} = n_{AU}/Li = 0,02/2 = 0,01, frazione in rapporto;

● condiz. pinch per uscita all'equilibrio: Y_{AU}^* = 1,2 · X_{AE} = 0,12;

● condizione di operatività:
$(Li/Vi)operat.=(Y_{AU}-Y_{AE})/(X_{AE}-X_{AU})= 0,75(Y_{AU}^*-Y_{AE})/(X_{AE}-X_{AU}) = 1$;
→ da cui **Vi** = Li = 2 mol/s;
→ da cui →Y_{AU}= 1· $(X_{AE}-X_{AU})$ = 0,09 ;

● determinazione piatti teorici:
retta equilibrio da p.to [0/0] a p.to [X_{AE}/Y_{AU}^*],
retta lavoro da p.to [X_{AE}/Y_{AU}] al p.to [X_{AU}/Y_{AU}]
costruzione grafica a gradini, dall'alto:
→ DAL DIAGRAMMA RISULTANO **N°stadi teorici = 5**;



[vedi nel sito teoria – esercizi di stripping]

Prof. A.Tonini

■ QUESITO 2

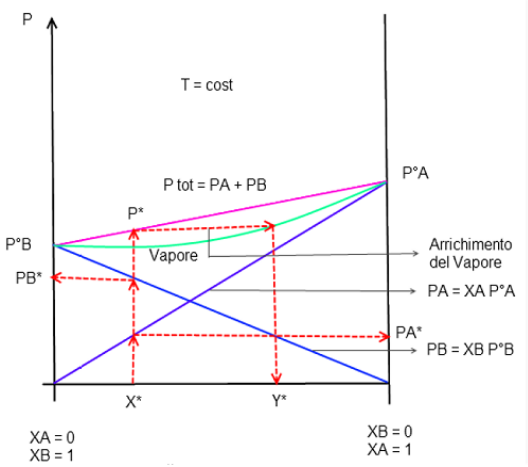
LEGGI RAOULT- HENRY equilibrio fase liquida-aeriforme; differenze e campi di applicazione – spiegazione e esempi –

[vedi teoria nel sito – documento: COMPLEMENTI DI EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE]

Soluzione:

EQUILIBRI GAS-LIQUIDO:

- equilibri **vapore/liquido:** vedi legge **Raoult** : $p_A = p°_A * x_A$; la costante di proporzionalità è la tens.vapore, $p_A / x_A = p°_A$.
  caso 2 componenti [A;B] ideali= componenti simili a livello micro, soluzioni diluite, risulta: $P = p_A + p_B = p°_A * x_A + p°_B * (1 - x_A)$;
  vale anche la legge Dalton: $p_A = P * y_A$;
  per soluzioni ideali all'equilibrio sarà: $p_A = P * y_A = p°_A * x_A$; con $y_A = [p°_A / P]\, x_A$;
  vedi diagramma a lato, a T costante;



- equilibri **gas/liquido – solubilità di un gas**:

il comportamento di **soluti** in soluzioni **ideali liquide diluite,** a basse concentrazioni, è rappresentata dalla legge di **Henry** espressa in funzione della **frazione molare** [per i gas, a T>>Tc, non c'è tens.vap.] :

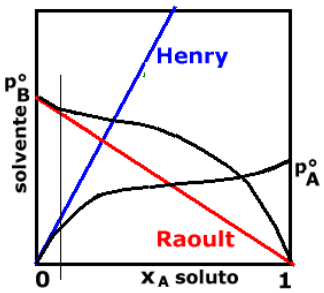
"a temperatura costante la quantità di GAS (poco solubile) disciolta in un dato volume di LIQUIDO è proporzionale alla pressione parziale del gas sovrastante la soluzione".

→ **legge Henry**: $\mathbf{p_A = H\, x_A}$; [$p_A/x_A = H$; p_A press.parz.gas, x_A fraz.mol in fase liq.]

la cost.proporzionalità [sperimentale] è **H** cost.Henry, funzione di: tipo sostanza,T, unità di concentrazione;

similmente si può scrivere : $\mathbf{p_A = H\, c_A}$, con c_A= conc.gas nella fase liquida;

nel diagr. si vede che una soluzione **reale**, a basse conc. soluto [x_A <<], segue **Henry** per il **soluto** e **Raoult** per il **solvente**;



ESEMPI PARTICOLARI:

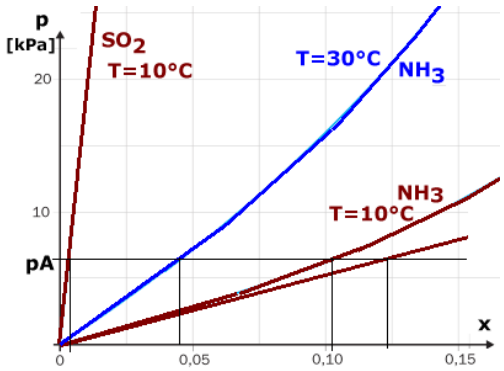
es.: diagrammi delle condizioni di equilibrio [x_{LIQ}; p_A] per varie sostanze: (a frazioni molari molto piccole);

caso **NH_3/H_2O**: aumento **H** (coeff.angolare) all'aumentare di T; a T=10°C la legge Henry ideale è rettilinea, quella reale è più inclinata; sopra x=0,05 devia da idealità (causa interazioni tra soluto e solvente);

caso **SO_2/H_2O**: legge Henry rettilinea;

dal diagr.: si ricava la **solubilità** del gas a una certa **T** e **p_A**; per tutti i gas la solubilità aumenta all'aumentare della press.parziale e al diminuire della T, ma non è influenzata da Ptotale.

N.B.: La legge di Henry è valida rigorosamente **solo per soluzioni diluite** di **gas poco solubili** che **non reagiscono chimicamente** con il solvente, per cui non sarebbe valida per esempio per NH_3 , HCl e SO_2 mentre per CO_2 e H_2S può ritenersi ancora valida. (l'equilibrio liquido-vapore delle soluzioni ideali è governato dalla legge di Raoult).



Cfr. legge Henry: la solubilità di un gas in un liquido è proporzionale alla pressione del gas e dipende dalla temperatura.

Altra espressione della legge Henry: **C = m·P**

P = pressione del gas; **C** = concentrazione del gas nella soluzione (Vol/Vol);

m = coefficiente di **assorbimento** del gas (P^{-1}): esprime il volume di gas che si scioglie in 1 volume unitario di liquido a 1 atm;

es.: sistema CO_2/H_2O – valori di **m** come nella tab.a lato:

→ a 10 °C in 1 cm^3 H_2O si scioglie 1,19 cm^3 CO_2 se p_{CO2}=1 atm;

T °C	0°	10°	20°	40°
m (atm^{-1}) [CO_2]	1,71	1,19	0,88	0,53

conclusioni:

per le soluzioni "**non ideali**" si può utilizzare la legge di **Raoult** per il **solvente** in soluzioni diluite e la legge di **Henry** per i **soluti**.

■ QUESITO 3

PRODUZIONE GAS NATURALE –METANO: PROCESSI PRODUTTIVI CHE ADOPRANO METANO COME MATERIA PRIMA.

Soluzione: - per la relazione vedi argomenti citati nel sito -

processi che utilizzano **gas naturale**, debitamente depurato e degasolinato, come materia prima:

- produzione di gas di sintesi per ind.Azoto [NH3]: 1/2 $\mathbf{N_2(g)}$ **+** 3/2 $\mathbf{H_2(g)} \rightleftarrows \mathbf{NH_3(g)}$ **– 46kJ/mol**
- ind.metanolo: da gas sintesi →$\mathbf{CO + 2\ H_2 = CH_3OH}$, $\Delta H°$= -90,7 kJ/mol;
- ind.etilene [steam cracking con gas naturale];
- ind.idrogeno;

processi:

ossidazione parziale catalitica con O_2 $\mathbf{CH_4 + 0{,}5O_2 = CO + 2\ H_2}$ (ΔH<0 esot. $\Delta H°$= –35,7 kJ/mol; ΔS >0);

reforming catalitico con vapor d'acqua $\mathbf{CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2}$ (ΔH>0 endot.[$\Delta H°$=+206 kJ/mol]; ΔS >0);

reforming autotermico ATR: quando le **due** reazioni principali sono combinate;

zona combustione: $CH_4 + ½\ O_2 = CO + 2\ H_2$; zona catalisi: $CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2$; $CO + H_2O = CO_2 + H_2$;

documenti nel sito:

IND. AMMONIACA [ossidaz.parziale- reforming]; IND.ETILENE [steam reforming]; IND.METANOLO; ...

■ QUESITO 4

PRODUZIONE BIOCOMBUSTIBILI – ESEMPI E TRATTAZIONE -

Soluzione: - per la relazione vedi argomenti citati nel sito -

- produzione di **bioalcool** da sostanze zuccherine [melassi] o amidacee [+idrolisi];
- produzione di **biogas** da trattamento depurazione reflui organici;o da scarti [biomasse] vegetali per decomposizione fermentativa;
- produzione di **biodiesel** da biomassa oleaginosa, e oli vegetali, per esterificazione e idrogenazione;

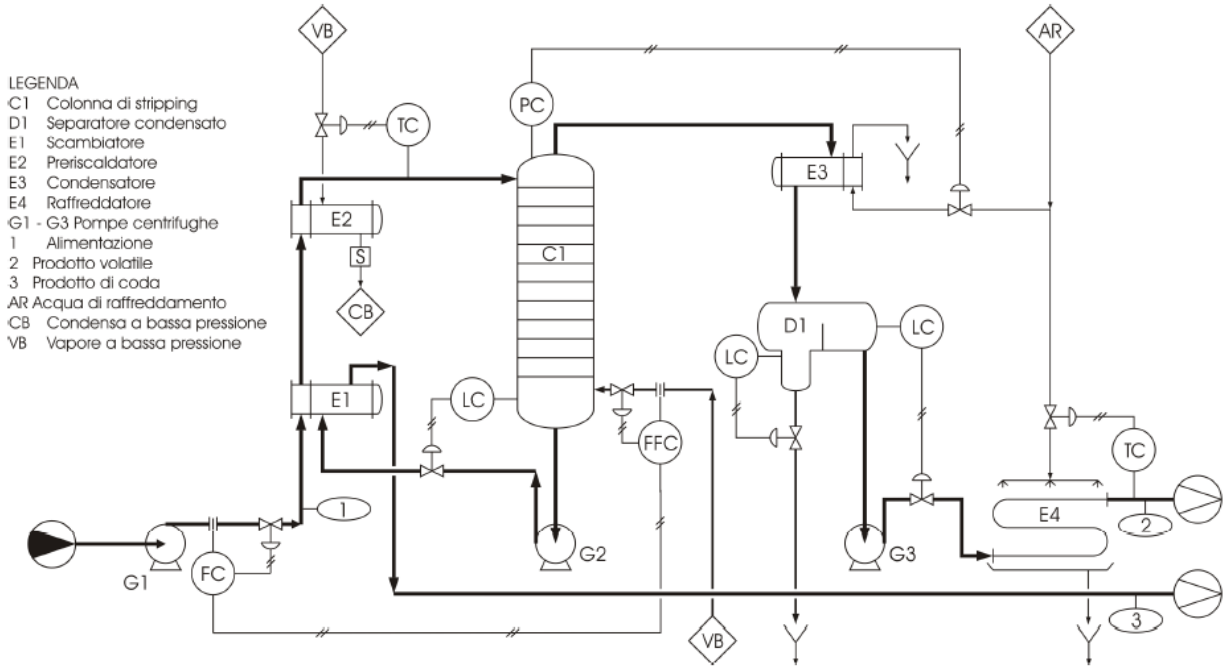
documenti nel sito:

BIOMASSE E BIOTECNOLOGIE parte1/2; BIOETANOLO; depurazione reflui e BIOGAS; biodiesel;....

2 – RISOLUZIONE Prof.M.Calatozzolo – vedi sito Edisco –

Tema di Tecnologie Chimiche Industriali – 2016

Prima parte



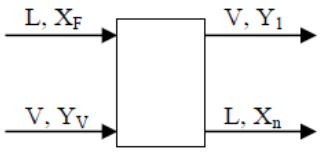
Seconda parte

1

Calcolo stadi teorici colonna di stripping

Oltre ai simboli riportati nella traccia, indichiamo con S il prodotto volatile, con L il liquido non volatile, con V il vapore di stripping, con K la costante di ripartizione. Il vapore non contiene prodotto, per cui $Y_V = 0$.

Portata di L



$X_F = S/L$ $S = L \cdot X_F = 0{,}1 \cdot L$

$F = S + L$ $0{,}1L + L = 2{,}2$ mol/s $L = 2{,}2/1{,}1 = 2{,}0$ mol/s

Bilancio

$L(X_F - X_n) = V(Y_1 - Y_V)$ $(Y_1 - Y_V)/(X_F - X_n) = L/V$

Calcolo di X_n dalla resa (ε)

$\varepsilon = (X_F - X_n)/X_F$ $X_n = X_F \cdot (1 - \varepsilon) = 0{,}1 \cdot (1 - 0{,}9) = 0{,}01$

Calcolo L/V massimo

Si pone, nell'equazione di bilancio, Y_1 pari alla concentrazione d'equilibrio con l'alimentazione (Y_0)

$Y_0 = K \cdot X_F = 0{,}1 \cdot 1{,}2 = 0{,}12$

$(L/V)_{max} = (Y_0 - Y_V)/(X_F - X_n) = 1{,}3333$

Calcolo L/V effettivo

$(L/V)_{eff} = 0{,}75\ (L/V)_{max} = 1{,}0$

Calcolo di Y_1 dall'equazione di bilancio

$Y_1 = (L/V)_{eff} \cdot (X_F - X_n) + Y_V = 0{,}09$

(ricordare che $Y_V = 0$)

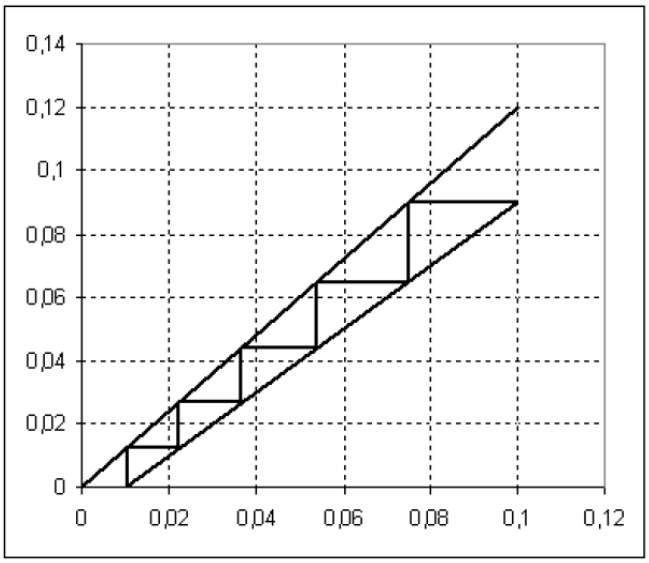
Calcolo di V

$V = L/(L/V)_{eff} = 2{,}0$ mol/s

Calcolo del numero di stadi teorici

Sul piano cartesiano si tracciano

- la retta d'equilibrio, tra i punti (0,0) e (X_F, Y_0)
- la retta di lavoro, tra i punti (X_n, Y_V) e (X_F, Y_1)
- la spezzata che dà il numero degli stadi, a partire dal punto (X_F, Y_1) fino ad oltrepassare X_n.



Risultano circa 5 stadi teorici

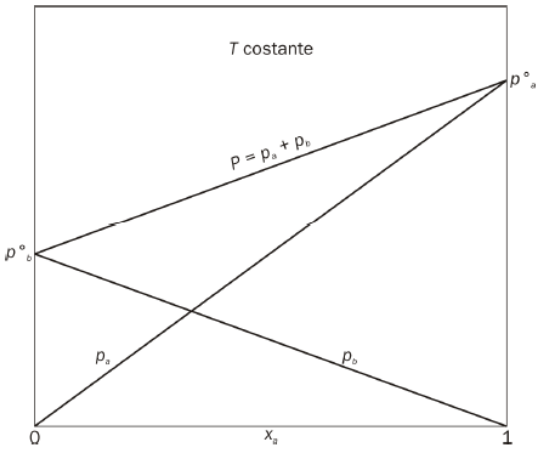
2

La legge di Raoult dice che, in una soluzione ideale all'equilibrio, la tensione di vapore (p) di un componente è proporzionale alla sua frazione molare (x). La costante di proporzionalità è la tensione di vapore del componente puro ($p°$) alla temperatura della miscela.

In un sistema costituito solo da due componenti, a e b, la tensione di vapore della soluzione (P) è:

$P = p_a + p_b = p°_a \cdot x_a + p°_b \cdot x_b = p°_a \cdot x_a + p°_b \cdot (1 - x_a)$

A temperatura costante, l'andamento P, p_a, p_b è lineare, come in figura.



Dato che p_a rappresenta sia la tensione di vapore di a, sia la sua pressione parziale nella fase gassosa, si può introdurre la frazione molare (y) in fase gassosa con la legge di Dalton:

$P \cdot y_a = p_a = p°_a \cdot x_a$

In questo caso la relazione d'equilibrio liquido –vapore diventa:

$y_a = (p°_a/P) \cdot x_a$

Le soluzioni si possono considerare ideali quando i componenti sono molto simili, in modo che, a livello microscopico, l'intorno di un componente in soluzione non differisca troppo da quello allo stato puro. Questa condizione resta tanto più verificata quanto più è diluita la soluzione.

La legge di Henry dice che, a temperatura costante, la solubilità di un gas in un liquido è proporzionale alla sua pressione parziale (p) in fase gassosa, quindi: $p = K_H \cdot c$

Dove c è la concentrazione del gas nella fase liquida, mentre K_H è la costante di Henry, specifica per quella coppia gas - solvente e per quella temperatura; dipende anche dalle unità di concentrazione e di pressione adottate.

La legge di Henry mantiene la sua validità per pressioni non elevate e in assenza di reazioni chimiche tra il gas e il solvente. Confrontandola con la legge di Raoult, si vede che alla costante di Henry corrisponde la tensione di vapore del componente puro.

3

Sono diversi i processi che utilizzano il gas naturale come materia prima. Accenniamo a più rilevanti.

Produzione di gas di sintesi, miscela di idrogeno e ossido di carbonio. Il gas di sintesi può essere utilizzato per la produzione di idrogeno, di metanolo, di ammoniaca o di grezzo sintetico (*syncrude*). Le reazioni implicate sono due:

– *steam reforming* $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

– ossidazione parziale $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$

A seconda dei casi si utilizza l'una o l'atra o, anche, ambedue.

Per *syncrude* si utilizzano varianti moderne del processo Fischer – Tropsch con cui si ricavano benzine e oli diesel sintetici. Per l'ammoniaca, si usa aria invece di ossigeno per introdurre l'azoto, mentre si converte il CO in CO_2 con la reazione del gas d'acqua:

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Si ottiene così ulteriore idrogeno, poi si separa la CO_2 per lasciare la miscela di idrogeno e azoto per la sintesi dell'ammoniaca. Quando si vuole ottenere solo idrogeno, si utilizza lo *steam reforming*. Poi si separa la miscela per adsorbimento su setacci molecolari.

Nel gas naturale sono sempre presenti idrocarburi superiori che devono essere separati. La frazione umida che si ricava, tipicamente $C_2 – C_5$, può essere più o meno abbondante. Può essere trasformata in olefine (etilene, propilene) per le polimerizzazioni. Recenti sviluppi vedono la trasformazione di metano in etilene e propilene grazie ad opportuni catalizzatori.

4

I principali processi per la produzione di biocombustibili si possono così riassumere.

Il bioalcol (etanolo da fermentazione) si può ottenere da materie prime zuccherine. I materiali amidacei possono essere facilmente fermentati, previa idrolisi enzimatica dell'amido a maltosio. I materiali cellulosici non sono facilmente idrolizzabili, sono comunque in sviluppo tecnologie per permettere anche l'utilizzo di queste biomasse, sicuramente tra le più abbondanti. Le biomasse possono essere anche sottoprodotti, come i melassi residui dell'industria dello zucchero.

Il biodiesel si ricava da materiali oleaginosi, contenenti trigliceridi. Il processo prevede la transesterificazione con metanolo o etanolo. Il biodiesel risulta così costituito da esteri metilici o etilici degli acidi grassi.

Il biogas si ottiene per fermentazione anaerobica, specie di biomasse di scarto. È costituito prevalentemente da metano, contenete circa un terzo – un quarto di CO_2. È un processo già largamente utilizzato, p.e., per il trattamento dei fanghi risultanti dalla depurazione a fanghi attivi delle acque reflue.