

M417 - ESAME DI STATO DI ISTITUTO TECNICO INDUSTRIALE

CORSO DI ORDINAMENTO

Indirizzo: CHIMICO**Tema di: TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI, PRINCIPI DI AUTOMAZIONE E DI ORGANIZZAZIONE INDUSTRIALE****(Testo valevole per i corsi di ordinamento e per i corsi sperimentali del Progetto “SIRIO – CHIMICO”)**

Il candidato esegua lo schema del disegno proposto e risponda, a sua libera scelta, ad almeno due degli altri tre quesiti proposti.

1. Una miscela di composti organici viene inviata ad una colonna di stripping operante a pressione superiore a quella atmosferica al fine di separare tra loro le frazioni più volatili da quelle meno volatili. Tali composti non sono miscibili con l'acqua allo stato liquido. La colonna è alimentata con vapore d'acqua surriscaldato nella sua parte inferiore mentre la miscela di composti organici, riscaldati ad una temperatura prossima a quella del vapore, entra dalla testa della colonna.

La frazione di composti organici che viene vaporizzata passa ad un condensatore nel quale condensano sia i composti organici che il vapore usato per lo stripping.

Il fluido refrigerante è acqua industriale che viene recuperata e poi riciclata.

Il liquido ottenuto dal condensatore viene raccolto in un serbatoio nel quale l'acqua si separa dai composti organici che proseguono verso altre lavorazioni. L'acqua di condensa procede verso un impianto di trattamento di depurazione.

Il prodotto organico, meno volatile, non vaporizzato, viene estratto dal fondo della colonna e raffreddato a temperatura ambiente prima di essere inviato ad altre lavorazioni.

Il candidato disegni lo schema di un impianto idoneo a realizzare l'operazione proposta, completo delle apparecchiature accessorie, delle regolazioni automatiche principali, prevedendo anche i recuperi di calore che ritiene opportuni. Si raccomanda, per quanto possibile, il rispetto della normativa UNICHIM.

2. Le condizioni di equilibrio nelle reazioni chimiche rivestono una particolare importanza in molti processi della chimica industriale.

Il candidato, prendendo spunto da uno dei processi da lui studiati, nei quali l'equilibrio riveste una particolare importanza, illustri i fattori in grado di influenzarlo, le modalità operative idonee a favorire un'elevata resa della reazione ed i principi che ne sono la base teorica.

M417 - ESAME DI STATO DI ISTITUTO TECNICO INDUSTRIALE

CORSO DI ORDINAMENTO

Indirizzo: CHIMICO

Tema di: TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI, PRINCIPI DI AUTOMAZIONE E DI ORGANIZZAZIONE INDUSTRIALE

(Testo valevole per i corsi di ordinamento e per i corsi sperimentali del Progetto "SIRIO – CHIMICO")

3. Una miscela entrante in un colonna di rettifica continua viene preriscaldata a spese del calore che può essere ceduto dal prodotto di coda.

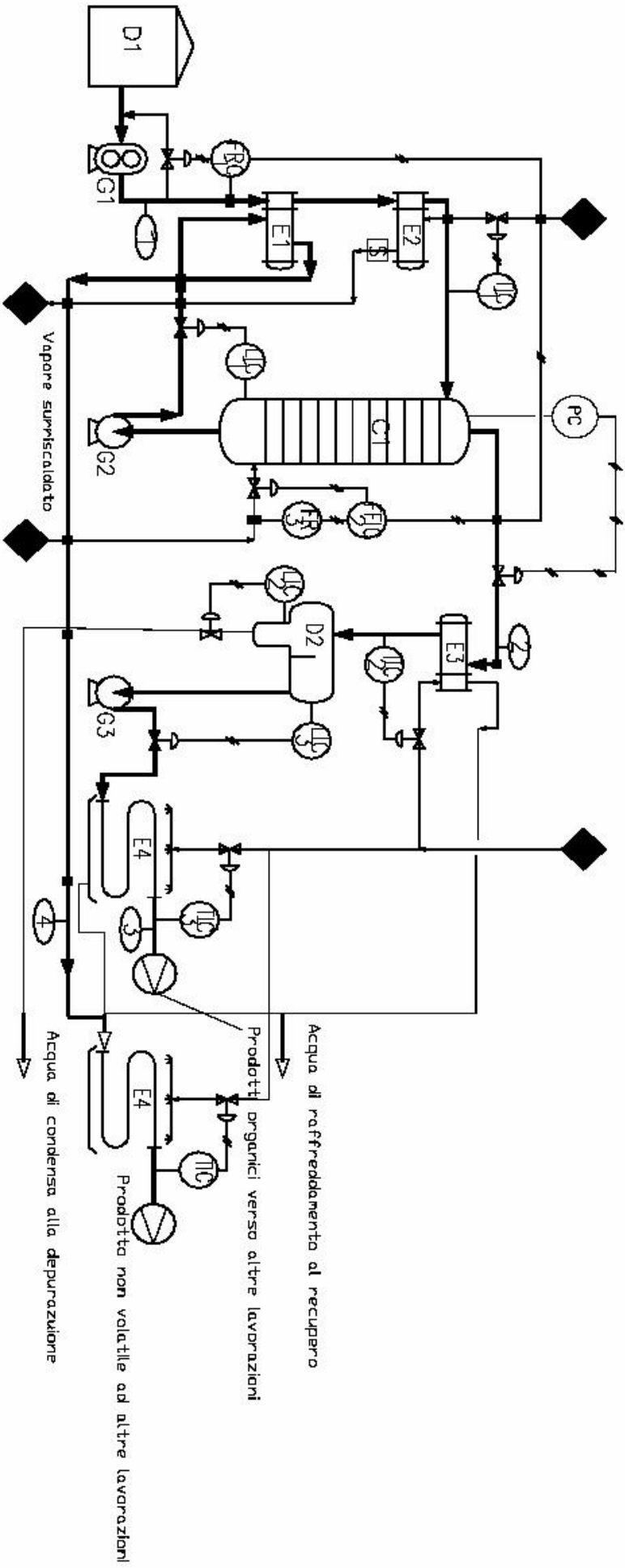
L'operazione viene realizzata in uno scambiatore di calore funzionante in controcorrente.

I dati sono i seguenti:

- Portata di miscela entrante: $F = 0,50 \text{ kg/s}$
- Calore specifico della miscela e del prodotto di coda: $C_p = 3,2 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{°C)}$
- Temperatura della miscela entrante: $T_e = 30 \text{ °C}$
- Temperatura della miscela riscaldata $T_u = 60 \text{ °C}$
- Portata del prodotto di coda: $W = 0,30 \text{ kg/s}$
- Temperatura del prodotto all'uscita dalla colonna: $T_w = 95 \text{ °C}$
- Coefficiente globale di scambio termico nello scambiatore: $U_t = 1,2 \text{ kW/(m}^2 \cdot \text{°C)}$

Con i dati a disposizione il candidato calcoli:

- a) la potenza termica assorbita dalla miscela entrante;
 - b) la temperatura raggiunta dal prodotto di coda dopo che ha ceduto tale potenza termica;
 - c) la temperatura media logaritmica ricavabile dal profilo termico dello scambiatore in controcorrente;
 - d) l'area di scambio termico necessaria per realizzare l'operazione.
4. Etilene e propilene. Due monomeri che hanno segnato la storia della chimica nel ventesimo secolo.
- Il candidato illustri i processi che portano alla produzione di tali composti e quelli che permettono la realizzazione di polimeri di fondamentale importanza nella vita moderna.



Fluido riscaldamento alimentazione

Fluido refrigerante

Quesito 1

IMPIANTO DI STRIPPING		
CT Colonna di stripping	E3 Condensatore vapori di testa stripping	⊗ Prodotto volatile
D1 Serbatoio alimentazione	E4 Raffreddatore prodotto volatile	⊖ Prodotto di calda
D2 Separatore condensato di testa stripping	⊗ Alimentazione	AR Acqua di raffreddamento
E1 Scambiatore alimentazione/prodotto di calda	⊗ Prodotti di testa	CB Condensata a bassa pressione
E2 Preriscaldatore alimentazione		VB Vapore a bassa pressione

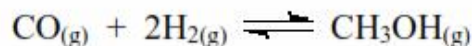
Quesito 2

Equilibrio chimico nei processi della chimica industriale

Molti processi chimici implicano reazioni interessate da equilibrio: la sintesi dell'ammoniaca, la sintesi del metanolo, alcune reazioni di policondensazione, idrogenazioni e deidrogenazioni, ecc.

Un esempio classico è sicuramente il metanolo, composto di particolare rilevanza industriale, sia per gli usi tal quale, sia soprattutto perché, a sua volta, è la materia prima per la produzione di formaldeide da cui si ottengono materiali polimerici come la bakelite, e per la produzione del metil terbutil etere (MTBE), importante componente delle benzine "verdi".

La sintesi del metanolo decorre secondo la reazione:



È una reazione fortemente esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) che decorre con forte diminuzione delle moli ($\Delta S^\circ < 0$). Tracciando qualitativamente la funzione $\Delta G^\circ(T)$ si può vedere come la sintesi sia favorita in condizioni standard solo a basse temperature ($\approx 140^\circ\text{C}$). Le alte pressioni invece la favoriscono.

Dalla termodinamica (II principio) risulta che in un sistema isolato una trasformazione, ad una data temperatura e pressione, è spontanea se decorre con $\Delta G < 0$. Per una reazione chimica il ΔG di reazione è dato dalla relazione di Van't Hoff:

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

dove Q è detto quoziente di reazione e, per la sintesi del metanolo, vale

$$Q = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2}$$

dove con p si sono indicate le pressioni parziali. Tenendo conto della legge di Dalton e presupponendo un comportamento ideale della miscela gassosa, il quoziente di reazione diventa:

$$Q = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P}{x_{\text{CO}} \cdot P \cdot x_{\text{H}_2}^2 \cdot P^2} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^2} \cdot \frac{1}{P^2}$$

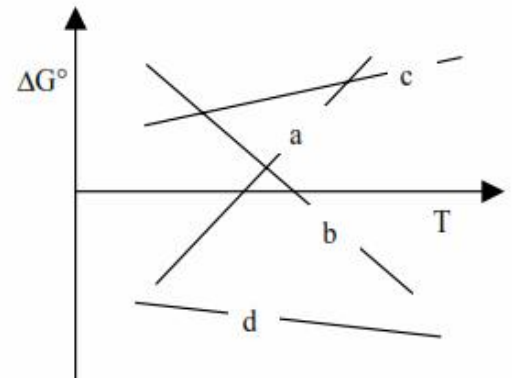
dove con x sono indicate le frazioni molari e con P la pressione totale. Risulta evidente come le alte pressioni facciano diminuire Q , che, se inferiore ad uno, renderà negativo il logaritmo. Quindi deprimerà il ΔG di reazione. È facile vedere come per una reazione che decorra con un aumento del numero delle moli gassose, l'effetto sia opposto.

In condizioni di equilibrio $\Delta G = 0$ e $Q = K_P$ e risulta:

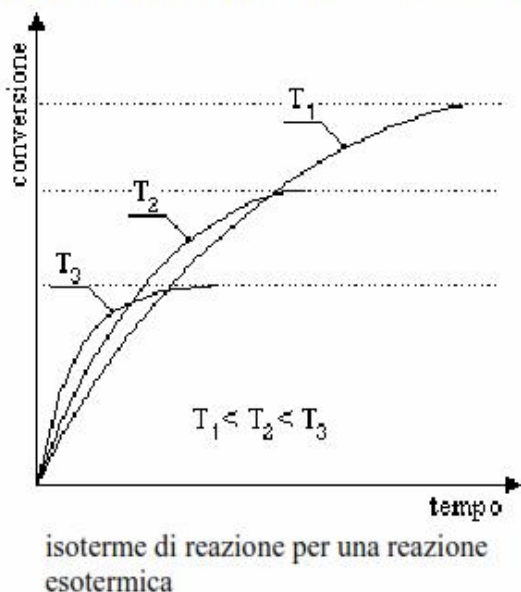
In condizioni di equilibrio $\Delta G = 0$ e $Q = K_P$ e risulta:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

da cui si può vedere che quando $K_P > 1$, cioè quando l'equilibrio è spostato a destra, risulta $\Delta G^\circ < 0$. Ad una data temperatura si ha $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Se si trascura la dipendenza dalla temperatura di ΔH° e ΔS° , si può tracciare il seguente grafico del ΔG di reazione in funzione della temperatura. Si possono avere quattro casi, a seconda dei segni di ΔH° e ΔS° . Per la sintesi del metanolo si ha $\Delta H^\circ < 0$ e $\Delta S^\circ < 0$, per cui è il caso (a), di reazione favorita alle basse temperature.



Per l'attuazione industriale delle reazioni bisogna affrontare anche gli aspetti cinetici. 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, come si può vedere dalla pendenza delle isoterme di reazione riportate in figura



massima a conversione nulla, per poi rallentare fino ad annullarsi al raggiungimento dell'equilibrio, come si può vedere dalla pendenza delle isoterme di reazione riportate in figura

Poiché le pendenze delle curve corrispondono alla velocità di reazione, si può vedere come in questi casi convenga iniziare alla temperatura più alta possibile, sfruttando l'elevata velocità di reazione alle basse conversioni, per poi abbassare la temperatura di reazione man mano che la conversione aumenta per sfruttare l'equilibrio più favorevole. Così in alcuni reattori per la sintesi del metanolo si realizza, con opportuni scambi e recuperi termici, un profilo decrescente di temperatura tra l'entrata e l'uscita.

Quesito N. 3

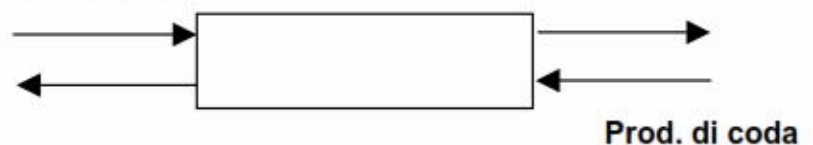
Miscela entrante

Portata F	0,50 kg/s
Calore specifico Cp	3,2 kJ/(kg*°C)
Temp ingresso Te	30 °C
Temp uscita Tu	60 °C

Prodotto di coda

Portata W	
Calore specifico Cp	3,2 kJ/kg*°C
Temp uscita col Tw	95 °C
Coeff Glob sc termico Ut	1,2 kW/(m ² *C)

Miscela entrante



Prodotto di coda

Portata W

Calore specifico Cp 3,2 kJ/kg*°C

Temp uscita col Tw 95 °C

Coeff Glob sc termico Ut 1,2 kW/(m²*°C)**Risoluzione**

a) Potenza term. Ass. mis. entrante $PT = F \cdot Cp \cdot (Tu - Te) = 48 \text{ kW}$

b) Temperatura finale prodotto di coda $Tf = Tf = F \cdot Cp \cdot (Tu - Te) / W \cdot Cp = 45 \text{ °C}$

c) Salto medio logaritmico $DT = DT = (Tw - Tu) - (Tf - Te) / \ln((Tw - Te) / (Tf - Te)) = 23,6 \text{ °C}$

d) Area di scambio termico $A = A = F \cdot Cp \cdot (Tu - Te) / (Ut \cdot DT) = 1,69 \text{ m}^2$

Quesito 4

La produzione di etilene e propilene viene fatta principalmente per "steam-cracking".

Si utilizza come materia prima essenzialmente virgin nafta, che portata ad alta temperatura in presenza di vapor d'acqua da origine a tutta una serie di composti. Giocando con temperature particolari, e tempi di permanenza opportuni si ottimizza la formazione di etilene e propilene.

Segue la separazione per distillazione su più colonne a bassa temperatura che permette di ottenere i due composti all'elevata purezza richiesta dalle polimerizzazioni.

Storicamente l'etilene fu il primo ad essere polimerizzato con meccanismo radicalico ed ad alta pressione. A causa della scarsa selettività tipica dei radicali, il polimero ottenuto risultava ramificato, prevalentemente amorfo e a bassa densità.

Dopo la 2a guerra mondiale Ziegler sviluppo dei catalizzatori a base di cloruro di titanio e alluminio alchili. Il meccanismo non era più radicalico ma anionico. Si otteneva così un polimero altamente lineare, dalle migliori proprietà meccaniche ed ad alta densità. Poco dopo Natta modificò i catalizzatori di Ziegler dando via con il polipropilene isotattico alla polimerizzazione stereospecifica. Ziegler e Natta vennero insigniti del premio Nobel nel 1963.