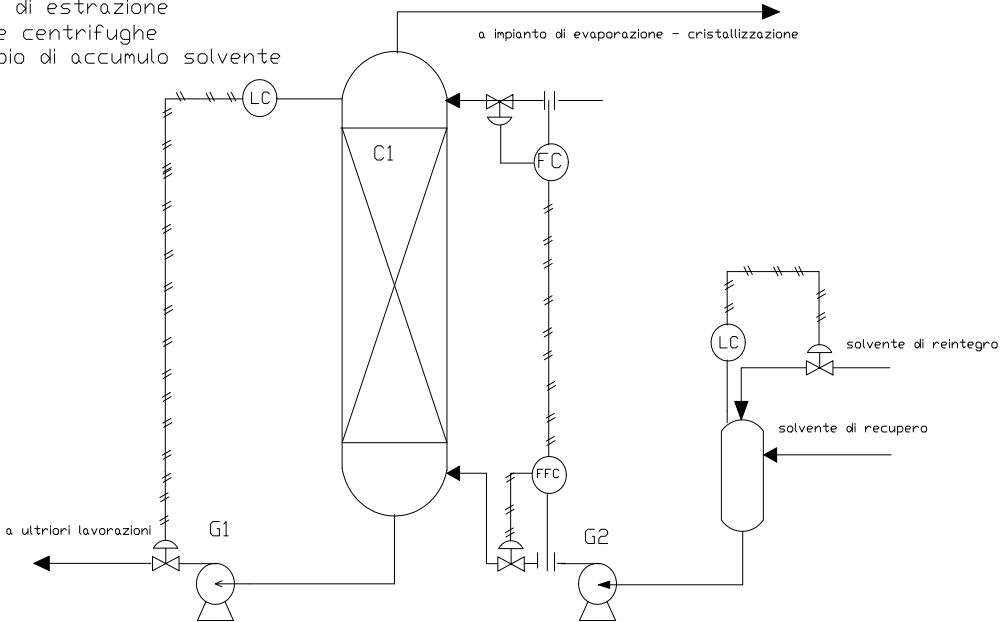


Soluzione Periti Chimici

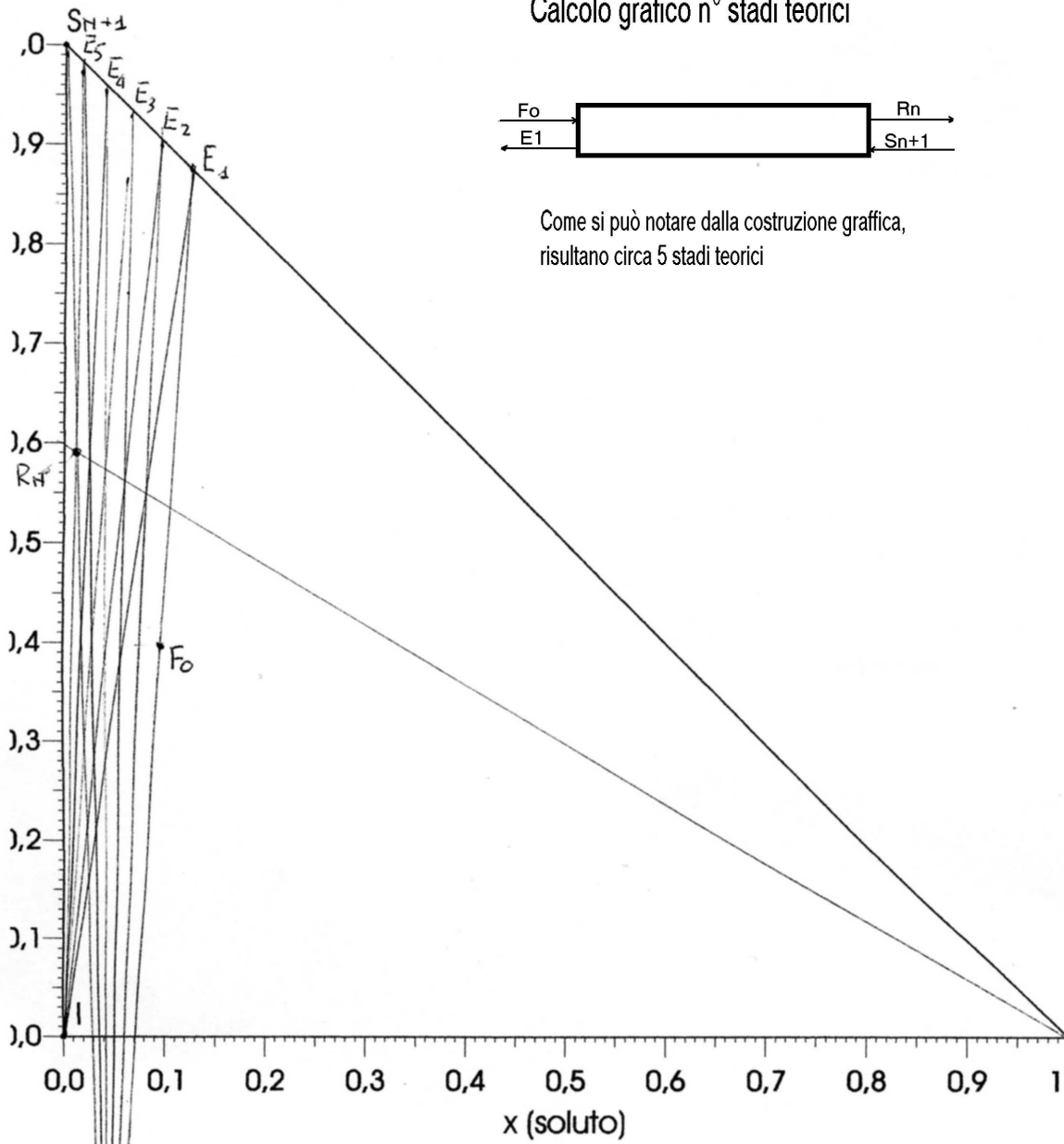
Schema di processo

- C1 Colonna di estrazione
- G1 G2 pompe centrifughe
- D1 Serbatoio di accumulo solvente



Quesito 1

Calcolo grafico n° stadi teorici



Come si può notare dalla costruzione grafica, risultano circa 5 stadi teorici

Quesito 2

I gas di petrolio liquefatti (GPL) sono costituiti sostanzialmente da idrocarburi $C_3 - C_4$, propano, n-butano, isobutano. Sono idrocarburi gassosi a condizioni ambiente ma con temperatura critica sufficientemente elevata da poterli avere allo stato liquido sotto moderata pressione e temperature prossime a quelle dell'ambiente.

I GPL sono presenti nel petrolio grezzo e in alcuni gas naturali. Possono essere anche dei sottoprodotti dei vari processi di raffinaria. In raffinaria, buona parte dei GPL contenuti nel grezzo sono recuperati dalla frazione di testa del topping (distillazione atmosferica). I GPL possono accompagnare, in percentuali solitamente basse, il gas naturale e si debbono separare prima dell'utilizzo del gas naturale.

Un tipico trattamento produttivo si può articolare secondo le seguenti lavorazioni.

- Depurazione del gas da eventuali inquinanti, come H_2S , per assorbimento con solventi selettivi.
- Disidratazione del gas, per esempio con setacci molecolari che assorbono l'umidità.
- Liquefazione per compressione e raffreddamento
- Separazione dei gas secchi (etano, metano) con processi che possono essere di distillazione, assorbimento/ stripping, estrazione con solventi. Per esempio il gas, preventivamente essiccato e raffreddato, è assorbito con gas già liquefatto in cui si solubilizzano i componenti pesanti, escluso il metano e parte dell'etano. Segue una distillazione con cui si separa l'etano.

Un parametro caratteristico del GPL, anche ai fini della sicurezza, è la tensione di vapore che non deve eccedere il valori prescritti, a seconda dell'impiego. È necessario quindi limitare la presenza dei gas secchi. Ci possono essere anche diverse formulazioni più o meno ricche di propano che, essendo molto più volatile dei butani, innalza la tensione di vapore del GPL. Le formulazioni a più alta tensione di vapore richiedono apparecchiature che operano a più alta pressione.

Il GPL può essere stoccato come liquido in pressione a temperatura ambiente o in stoccaggi criogenici, come liquido bollente a pressione prossima a quella ambiente. In quest'ultimo caso è previsto un circuito di ricompressione e liquefazione dei vapori.

Il GPL è molto infiammabile e i vapori, più pesanti dell'aria, si disperdono con difficoltà, ciò lo rende molto pericoloso. A seconda dell'entità dello stoccaggio è necessario prevedere adeguati sistemi antincendio, sistemi di raffreddamento, sensori per individuare possibili fughe, sistemi di captazione e smaltimento dei vapori.

Quesito 3

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, mentre un'aggiunta di prodotti la farà regredire. Un sistema chimico all'equilibrio da un punto di vista macroscopico appare statico, presentando funzioni stato costanti. A livello microscopico si considera un equilibrio dinamico in cui la velocità della reazione diretta eguaglia quella della reazione inversa, per cui la velocità netta della reazione è nulla.

La funzione termodinamica che caratterizza l'equilibrio chimico è l'energia libera di Gibbs (G). Una reazione chimica è in equilibrio quando la relativa variazione di energia libera (ΔG) è pari a zero, 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.

Prendendo ad esempio un rilevante processo industriale basato su una reazione chimica all'equilibrio, come la sintesi dell'ammoniaca, ed ipotizzando per i componenti un comportamento ideale, il quoziente di reazione diventa:

$$Q = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

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:

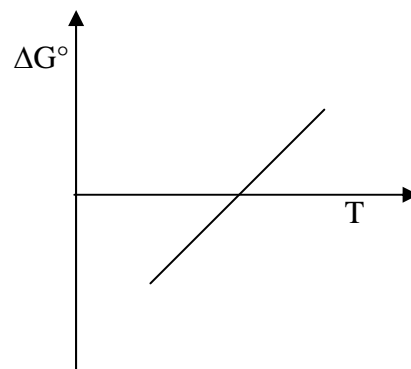
$$Q = \frac{x_{NH_3}^2 \cdot P^2}{x_{N_2} \cdot P \cdot x_{H_2}^3 \cdot P^3} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} \cdot \frac{1}{P^2}$$

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. 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.

All'equilibrio è $\Delta G = 0$ e $Q = K_p$ e risulta:

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

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. Per la sintesi dell'ammoniaca si ha $\Delta H^\circ < 0$ e $\Delta S^\circ < 0$, per cui la reazione è favorita alle basse temperature.



Per l'attuazione industriale delle reazioni bisogna tener conto anche degli aspetti cinetici. La sintesi dell'ammoniaca richiede la presenza di un catalizzatore che risulta attivo a temperature a cui il ΔG° 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.

Bartolomeo Piscopo

Mariano Calatozzolo

Docenti di Tecnologie Chimiche Industriali

ITIS Molinari - Milano