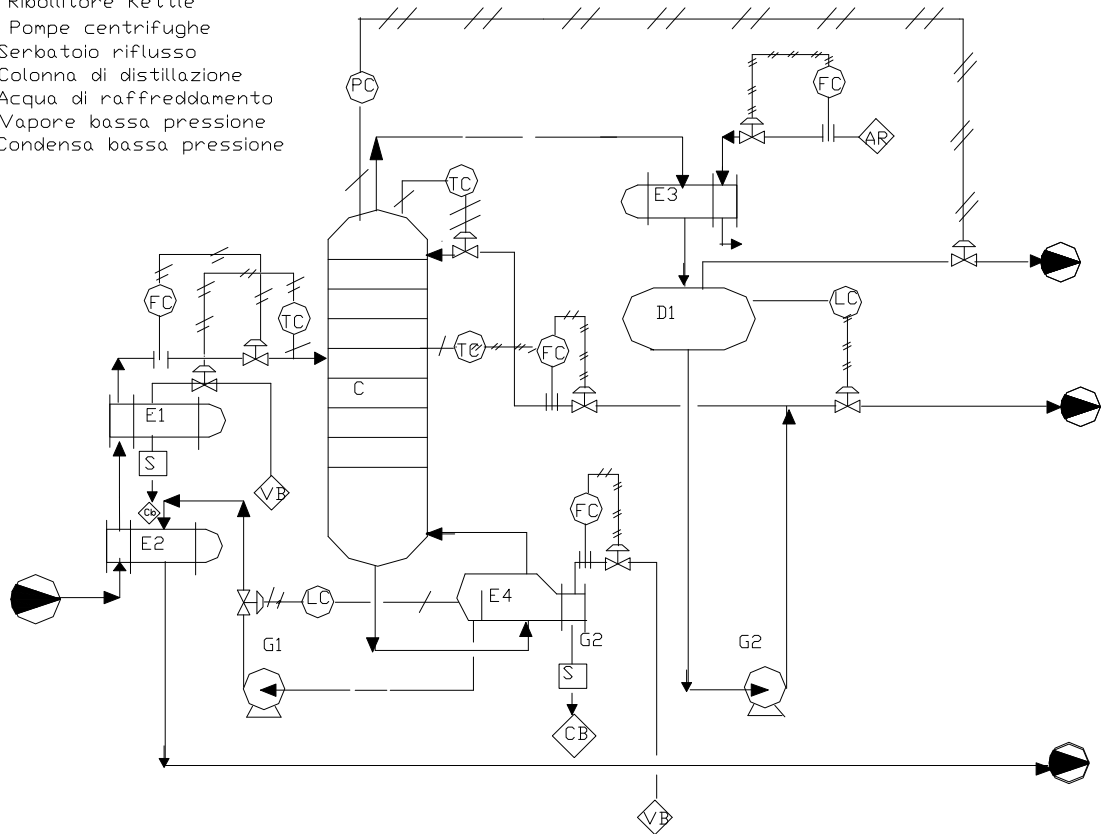


# Tema di Tecnologie Chimiche Industriali - 2015

## Prima parte

### LEGENDA

- E1 E2 Preriscaldatori
- E3 Condensatore
- E4 Ribollitore Kettle
- G1 G2 Pompe centrifughe
- D1 Serbatoio riflusso
- C Colonna di distillazione
- AR Acqua di raffreddamento
- VB Vapore bassa pressione
- CB Condensa bassa pressione



## Seconda parte

### Quesito 1

Si tratta di una distillazione con l'alimentazione parzialmente vaporizzata, quindi è caratterizzata dal parametro "q" data dalla formula:

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

In questo caso è possibile calcolare q con la formula:

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

Dove si è posto  $H_V - H_L = \lambda$ , calore latente.

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	
$\Delta H_v$ kJ/mol	36	
$\Delta H_v$ kJ/kmol	36000	
F = D + W		
$Fx_f = Dx_D + Wx_W$	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
$Q_{cond} \text{ (kJ/h)} = V' \Delta H_v$	466200	
$Q_{cond} \text{ (kW)} = Q_{cond} \text{ (kJ/h)} / 3600$	129,5	
$Q_{rib} \text{ (kJ/h)} = V' \Delta H_v$	271800	
$Q_{rib} \text{ (kW)} = Q_{rib} \text{ (kJ/h)} / 3600$	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 condizione 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.

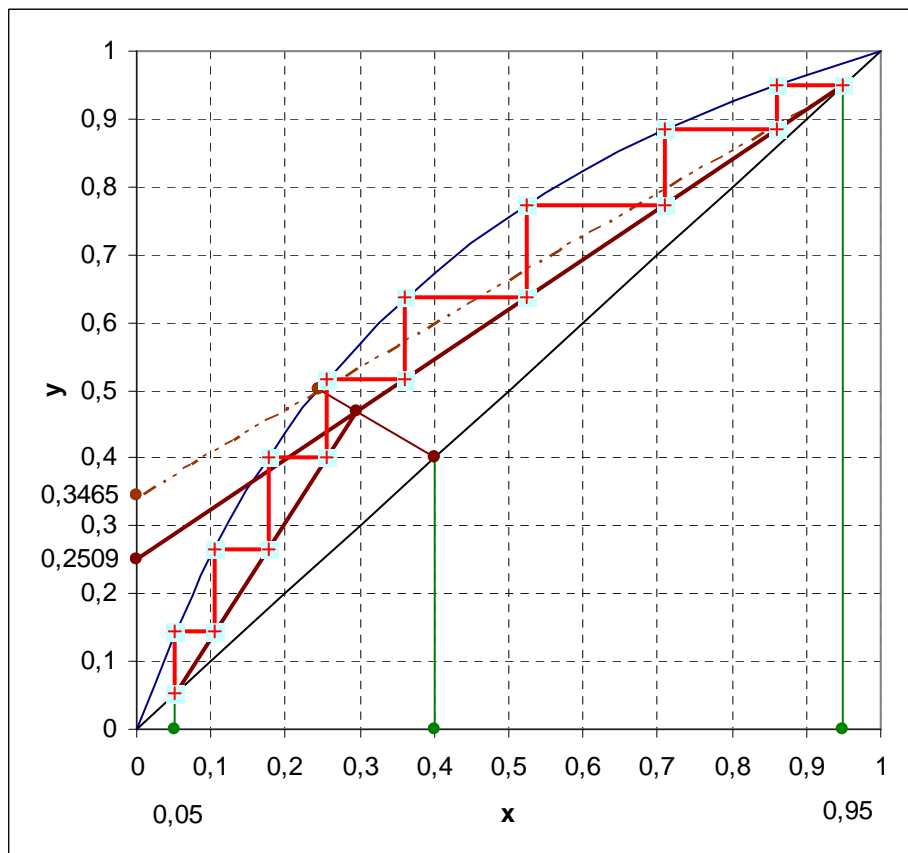
- Tracciare il grafico d'arricchimento (in questa sede si è tracciata una curva d'equilibrio a volatilità relativa costante di 3,1).
- Calcolare il parametro "q" (v. quesito 1).
- Tracciare la retta q dal punto di coordinate (z<sub>F</sub>, z<sub>F</sub>), z<sub>F</sub> è la composizione complessiva dell'alimentazione, fino ad incontrare la curva d'equilibrio.
- Tracciare la retta superiore di lavoro (RSL) dal punto di coordinate (x<sub>D</sub>, x<sub>D</sub>) e passante dall'incrocio tra la retta q e la curva d'equilibrio, fino all'asse y. L'intercetta (y<sub>0m</sub>) permette di ricavare il rapporto di riflusso minimo (R<sub>min</sub>), secondo la formula:

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

- Calcolare il rapporto di riflusso effettivo (R<sub>eff</sub> = 1,6·R<sub>min</sub> = 1,6·1,742 = 2,787) e la corrispondente intercetta y<sub>0eff</sub> della RSL effettiva:

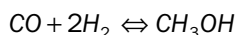
$$y_{0eff} = \frac{x_D}{R_{eff} + 1} = 0,2509$$

- Tracciare la RSL effettiva dal punto di coordinate (x<sub>D</sub>, x<sub>D</sub>) al punto y<sub>0eff</sub>.
- Tracciare la retta inferiore di lavoro (RIL) dal punto di coordinate (x<sub>w</sub>, x<sub>w</sub>) 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

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



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 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) e quest'ultimo in metanolo. Il metanolo è disidratato a dimetil etere ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), a sua volta disidratato su specifici catalizzatori a etilene ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). 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  $\Delta G$  di reazione e la temperatura e l'attività dei componenti del sistema reagente.

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

Dove  $\Delta G^\circ$  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:

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

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:

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

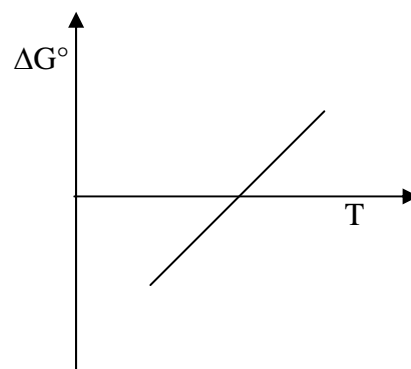
dove con x sono indicate le frazioni molari e con P la pressione totale. Le alte pressioni fanno diminuire Q che, se inferiore ad uno, renderà negativo il logaritmo. Di conseguenza diminuirà il  $\Delta G$  di reazione. È facile vedere come per una reazione che decorra con un aumento del numero delle 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  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , si può tracciare il seguente grafico del  $\Delta G^\circ$  di reazione in funzione della temperatura. Per la sintesi del metanolo,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  sono negativi per cui la reazione è favorita alle basse temperature a cui risulta  $\Delta G^\circ < 0$ .

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  $\Delta G^\circ$  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.

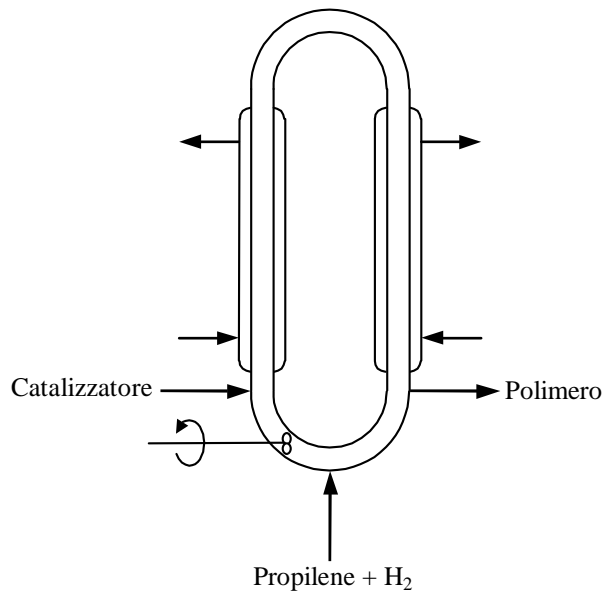
Il monomero, il propilene, è ottenuto principalmente per steam cracking di idrocarburi leggeri, in cui, però, il prodotto principale è l'etilene. L'aumento dei volumi produttivi ha fatto cercare altre strade, la principale alternativa è la deidrogenazione catalitica del propano.

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**