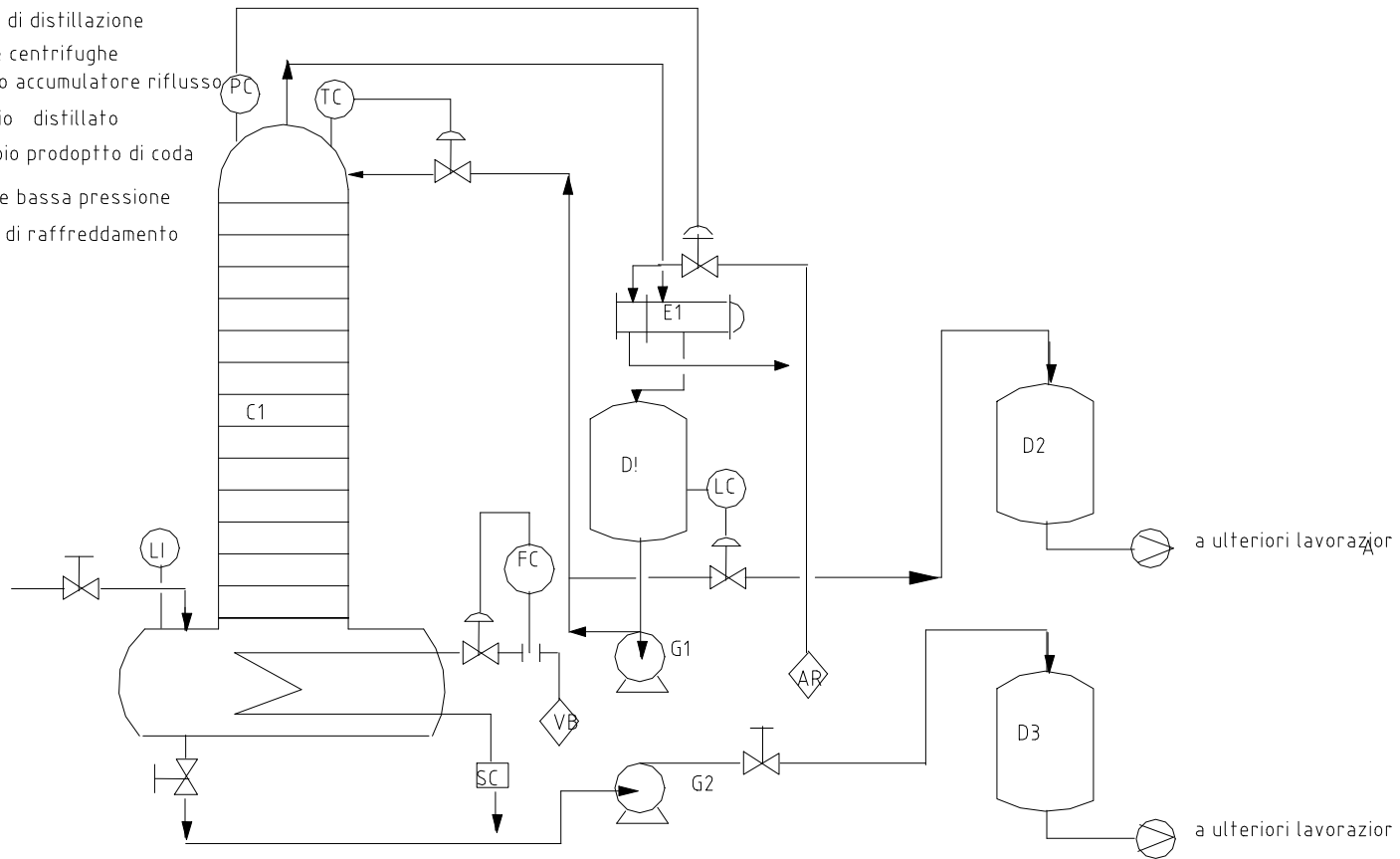


Maturità Periti Chimici 2011 – II prova

Quesito 1

LEGENDA

- C1 Colonna di distillazione
- G1 G2 Pompe centrifughe
- D1 Serbatoio accumulatore reflusso
- D2 Serbatoio distillato
- D3 Serbatoio prodotto di coda
- VB Vapore bassa pressione
- AR Acqua di raffreddamento



**Quesito N.2**

**Composto organico**

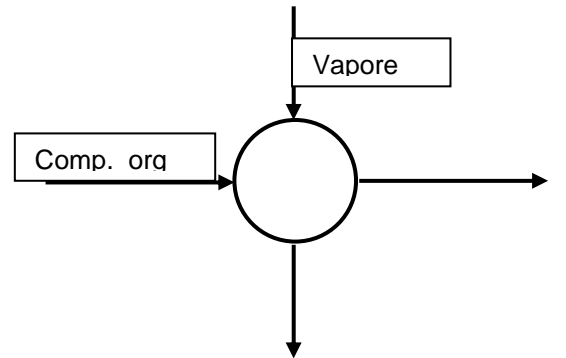
Portata F	0,5 kg/s
Calore specifico Cp	1,85 kJ/(kg*°C)
Temp ingresso Te	35 °C
Temp uscita Tu	125 °C

**Vapore di rete**

Calore condensazione	2200 kJ/kg
Temperatura	135 °C

**Scambiatore**

Coeff Glob sc termico	1,75 kW/(m <sup>2</sup> *°C)
Ut	



	lato caldo		lato freddo
vapore	135	→	135
comp. org.	125	←	35
ΔT, °C	10		100

**Risoluzione**

- |                                   |                                     |                   |                |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------|
| 1) Potenza term. risc. comp. org. | $PT=F \cdot Cp \cdot (T_f - T_i) =$ | 83,25             | kW             |
| 2) Portata vapore                 | $F_v = Q / \Delta H_v$              | 0,0378            | kg/s           |
|                                   | Salto medio logaritmico             | $\Delta T_{ml} =$ | 39,1 °C        |
| 3) Area di scambio termico        | $A = Q / U \cdot DT =$              | 1,22              | m <sup>2</sup> |

### Quesito 3

Gli aspetti economici sono determinati in molti processi chimici, specie se relativi a produzioni di massa, tipicamente a basso valore aggiunto. In particolare, per i processi chimici, fattori chiave sono i consumi energetici, la produzione di reflui da smaltire, l'uso di sostanze pericolose che impongono particolari apparecchiature, dispositivi e procedure per operare in sicurezza.

Tanti sono gli esempi che il candidato può individuare. Indicheremo sinteticamente alcune linee per sviluppare il quesito.

Molti processi utilizzano intensivamente la distillazione, operazione che richiede molta energia per realizzare una corrente di vapori all'interno della colonna, vapori che poi sono condensati come distillato. Recuperare il calore di condensazione dei vapori di testa, il calore sensibile del prodotto di coda è un fattore decisivo per la sostenibilità economica di molti processi.

Un particolare processo basato sulla distillazione è il Topping, cioè la distillazione a pressione circa atmosferica del petrolio grezzo. La gran parte degli sforzi nella ricerca e sviluppo in raffineria sono indirizzati a migliorare l'efficienza dei recuperi energetici attraverso l'ottimizzazione della rete degli scambi termici. Nel Topping, il grezzo è preriscaldato progressivamente recuperando calore da tutte le frazioni in uscita e, anche, dai ricicli laterali, i "pump around", della colonna di distillazione, in cui il liquido presente su un dato piatto è prelevato, raffreddato e reimpresso alcuni piatti più in alto, per migliorare il rapporto liquido – vapore in colonna.

Anche il successo della produzione del bioetanolo è determinato dai recuperi energetici. Tipicamente dalla fermentazione delle biomasse zuccherine si ottiene un brodo a circa il 10% di etanolo. La distillazione di una miscela così diluita richiede enormi quantità di energia, che possono rendere l'energia complessivamente spesa per produrre il bioetanolo superiore a quella ricavabile dal suo uso come biocombustibile.

Il calore liberato dalla condensazione dei vapori di testa non può essere utilizzato nel ribollitore di coda perché ha una temperatura di condensazione inferiore a quella del fondo colonna. Si può utilizzare la tecnica di compressione dei vapori, la "termocompressione", in modo da innalzare la temperatura di condensazione dei vapori quanto basta per poterli utilizzare come fluido di riscaldamento nel ribollitore di coda. L'efficienza di tale tecnica dipende dal salto termico che si deve fornire al vapore: minore è il lavoro speso per la compressione, maggiore sarà l'efficienza. In alternativa si può operare con colonne operanti pressioni differenti: i vapori di testa della colonna ad alta pressione sono utilizzati nel ribollitore di coda di quella a bassa pressione, ma non sempre è agevole bilanciare energeticamente il processo.

Lo sviluppo tecnologico di membrane semipermeabili ha reso possibile la messa a punto di processi alternativi alla distillazione, come la "pervaporazione", in cui la miscela acqua – alcol è spinta sotto pressione in una cella a membrana, in cui dal lato del permeato è applicato il vuoto. L'etanolo diffonde più velocemente dell'acqua attraverso la membrana ed evapora a causa della differenza di pressione esistente tra i due lati della membrana, per cui si ha permeazione ed evaporazione.

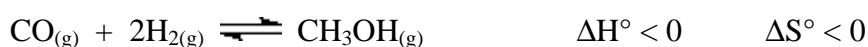
Un processo le cui condizioni operative dipendono dagli aspetti economici è il reforming catalitico, in cui le benzine pesanti di prima distillazione, a basso numero d'ottano, di natura paraffinica, sono trasformate in benzine ricche di composti aromatici, ad alto N.O. Le reazioni chiave del processo sono deidrociclizzazioni endotermiche che decorrono con forte aumento del numero delle moli, sarebbero quindi favorite termodinamicamente dalle basse pressioni. Invece si opera solitamente a pressioni superiori a 20 bar. Tali condizioni sono determinate dalla natura del catalizzatore impiegato, platino su allumina, di cui non sono sopportabili economicamente le perdite. Pertanto non è possibile operare come nel cracking catalitico a letto fluido con la rigenerazione in continuo del catalizzatore e si scelgono condizioni operative che rallentino il più possibile la disattivazione del catalizzatore per formazione di depositi carboniosi. Ciclicamente il catalizzatore esausto è sostituito ed avviato al recupero del platino in appositi impianti. La pressione di reazione è scelta in

modo da sfavorire termodinamicamente solo la formazione di composti insaturi, alcheni, dieni, ecc., diversi dagli aromatici mononucleari, la cui formazione resta leggermente favorita, così da poter lavorare con reattori a letto fisso, con lunghi cicli operativi, o con particolari reattori a letto mobile a gravità, in cui il catalizzatore viene lentamente sostituito.

#### Quesito 4

Il metano, o meglio, il gas naturale, oltre ad essere un vettore energetico di primaria importanza, è la materia prima per diverse produzioni chimiche. Nel Nord America si utilizza come materia prima per lo steam cracking, per produrre etilene e propilene. È largamente utilizzato per produrre idrogeno e gas di sintesi, sia per la sintesi dell'ammoniaca (miscele di idrogeno e azoto), sia per la sintesi del metanolo (miscele di idrogeno e monossido di carbonio).

La sintesi del metanolo si basa sulla reazione:

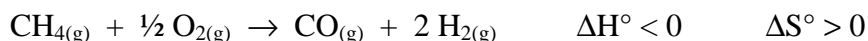


Per cui nel gas di sintesi si dovrebbe avere un rapporto molare CO:H<sub>2</sub> di circa 1:2. Delle reazioni coinvolte nella produzione del gas di sintesi una è quella di steam reforming:



Reazione endotermica, che richiede energia e in cui si ottiene un rapporto molare CO:H<sub>2</sub> di circa 1:3, quindi con un surplus di idrogeno, comunque utilizzabile come combustibile per sopperire all'endotermicità del processo. Anche se non si ha la conversione completa del metano, piccole quantità non disturbano perché si comportano come inerti durante la sintesi del metanolo.

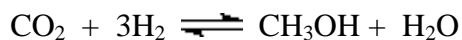
L'altra è l'ossidazione parziale, secondo la reazione:



In cui si ottiene il giusto rapporto molare ma che richiede l'impiego di ossigeno puro, per evitare di diluire il gas di sintesi con azoto. Inoltre l'esotermicità della reazione permette di mantenere agevolmente la temperatura voluta, per cui il processo è detto anche reforming autotermico.

La scelta tra i due processi è dettata prevalentemente da considerazioni economiche in base al rapporto tra il costo del gas naturale e quello dell'ossigeno puro.

L'eccesso di idrogeno nello steam reforming permette utilizzare CO<sub>2</sub>, se disponibile, rendendo possibile l'acquisizione di crediti ambientali. La CO<sub>2</sub> partecipa alla sintesi, secondo la reazione:



Riducendo così il surplus di idrogeno.

Il processo prevede la desolforazione del gas naturale per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori utilizzati successivamente. Segue la reazione di steam reforming o di ossidazione parziale, a temperature particolarmente elevate, segue il raffreddamento con recupero del calore con produzione di vapore ad alta pressione da cui si può recuperare energia meccanica espandendolo in turbina ed energia termica, una volta arrivati a bassa pressione. Segue un ulteriore raffreddamento per separare le condense e la compressione del gas alla pressione di sintesi.

La sintesi del metanolo è una reazione esotermica favorita dalle alte pressioni. All'uscita del reattore si recupera il calore, poi si raffredda sotto pressione fino a condensare il metanolo per separarlo dai non reagiti che sono riciclati, previo spurgo degli inerti.

**Bartolomeo Piscopo**

**Mariano Calatozzolo**

**ITIS Molinari – Milano**