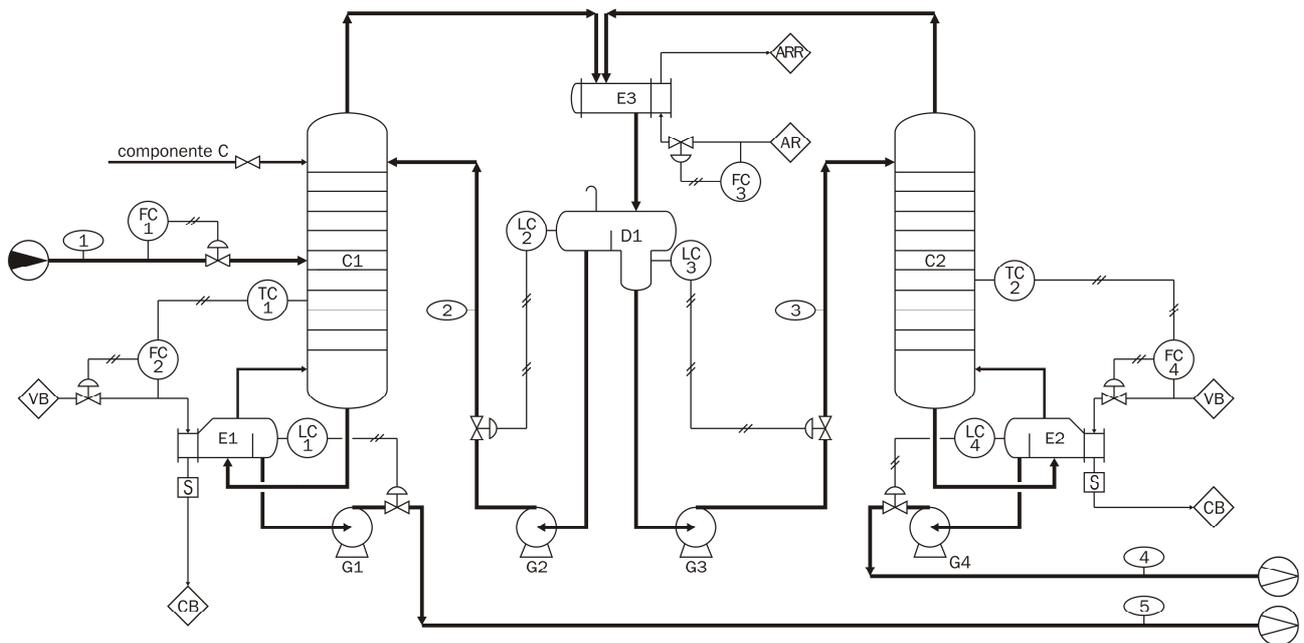


Tema di Tecnologie Chimiche Industriali – 2018

Prima parte



LEGENDA

C1 Colonna distillazione
 C2 Colonna distillazione
 D1 Separatore azeotropo
 E1 Ribollitore C1
 E2 Ribollitore C2
 E3 Condensatore vapori di testa

G1 Pompa coda C1
 G2 Pompa riflusso a C1
 G3 Pompa alimento C2
 G4 Pompa coda C2
 (1) Alimentazione
 (2) Strato superiore azeotropo
 (3) Strato inferiore azeotropo

(4) Prodotto alto titolo A
 (5) Prodotto basso titolo A
 AR Acqua raffreddamento
 ARR Acqua raffreddamento a riciclo
 CB Condensa a bassa pressione
 VB Vapore a bassa pressione

Seconda parte

1

Bilancio separazione azeotropo.

La composizione dell'azeotropo data dal tema è

Componente, % in massa →	A	B	C
Fase vapore	18	8	74
Fase liquida superiore	12	2	86
Fase liquida inferiore	52	42	6

Si indichi con F_v , F_{ls} e F_{li} , rispettivamente, la portata in massa dell'azeotropo in fase vapore, in fase liquida superiore e in fase liquida inferiore e con c_{AV} , c_{ALS} , c_{ALI} le rispettive concentrazioni in massa di A, similmente si possono indicare le concentrazioni di B e C.

a)

Si consideri l'equazione di bilancio globale e quella di uno dei tre componenti (p.e. A).

$$F_v = F_{ls} + F_{li}$$

$$F_v \cdot c_{AV} = F_{ls} \cdot c_{ALS} + F_{li} \cdot c_{ALI}$$

Dalla prima equazione si ricava:

$$F_{ls} = F_v - F_{li}$$

Sostituendo nella seconda equazione si ha:

$$F_v \cdot c_{AV} = (F_v - F_{li}) \cdot c_{ALS} + F_{li} \cdot c_{ALI}$$

Da cui, data $F_v = 100 \text{ kg/h}$, si ricava F_{li} e F_{ls} :

$$F_{li} = F_v \cdot \frac{c_{Av} - c_{Als}}{c_{Ali} - c_{Als}} = 100 \text{ kg/h} \cdot \frac{18 - 12}{52 - 12} = 15 \text{ kg/h}$$

$$F_{ls} = F_v - F_{li} = 100 - 15 = 85 \text{ kg/h}$$

b)

Indicando con F_r la fase liquida restante priva del componente C, si considera l'equazione di bilancio globale e quella del componente C, presente solo in F_{li} e F_v :

$$F_{li} = F_v - F_r$$

$$F_{li} \cdot c_{Cli} = F_v \cdot c_{Cv}$$

Dato $F_{li} = 100 \text{ kg/h}$, si ottiene:

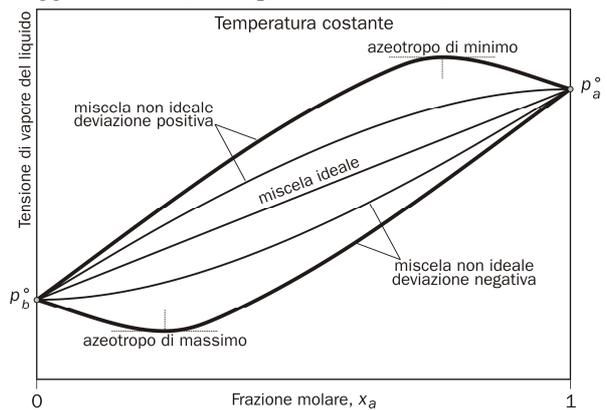
$$F_v = F_{li} \cdot c_{Cli} / c_{Cv} = 100 \text{ kg/h} (6/74) = 8,1 \text{ kg/h}$$

$$F_r = F_{li} - F_v = 100 - 8,1 = 91,9 \text{ kg/h}$$

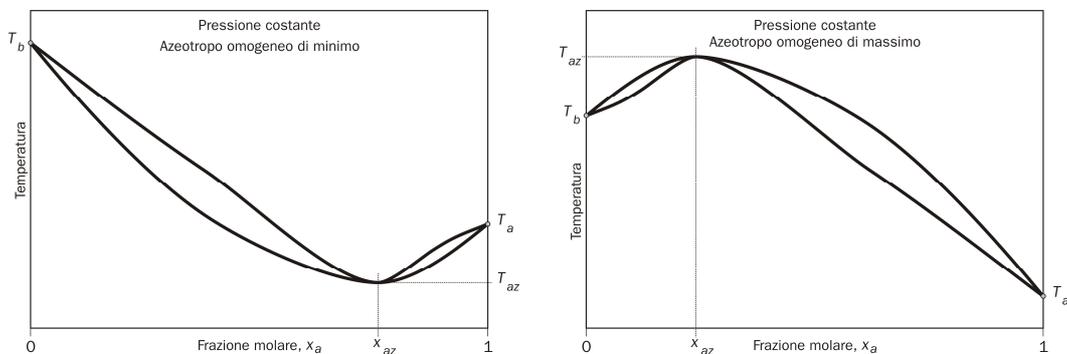
2

L'azeotropismo è un fenomeno che si riscontra in alcune miscele non ideali, di data composizione, le cui fasi liquida e vapore, in condizioni d'equilibrio, presentano la medesima composizione. Le altre miscele, al contrario, presentano il fenomeno dell'arricchimento della fase vapore nel componente più volatile. Le miscele azeotropiche sono dette anche azeotropi.

Considerando una miscela ideale di due liquidi risulta che, per la legge di Raoult, a temperatura costante, la tensione di vapore della miscela varia linearmente con la composizione aumentando man mano che aumenta la concentrazione del componente più volatile. Per una miscela non ideale l'andamento si discosta dalla linearità o in modo positivo, con valori della tensione di vapore sempre superiori a quelli della corrispondente miscela ideale, o in modo negativo, con valori sempre inferiori. Se lo scostamento è particolarmente marcato può arrivare a presentare un massimo o un minimo, a seconda che lo scostamento sia positivo o negativo. Se lo scostamento presenta un massimo ne deriva che la miscela, con la composizione corrispondente al massimo, ha una tensione di vapore più alta sia dei componenti puri sia di tutte le altre possibili composizioni della miscela e, di conseguenza, ha il punto di ebollizione più basso. Tale miscela corrisponde a un azeotropo di minimo. Nel caso opposto, di un minimo nell'andamento della tensione di vapore della miscela, si è in presenza di un azeotropo di massimo, con il punto d'ebollizione più alto di tutte le possibili miscele dei due componenti, composti puri compresi (v. fig. p_a°, p_b° ; tensione di vapore dei componenti puri).

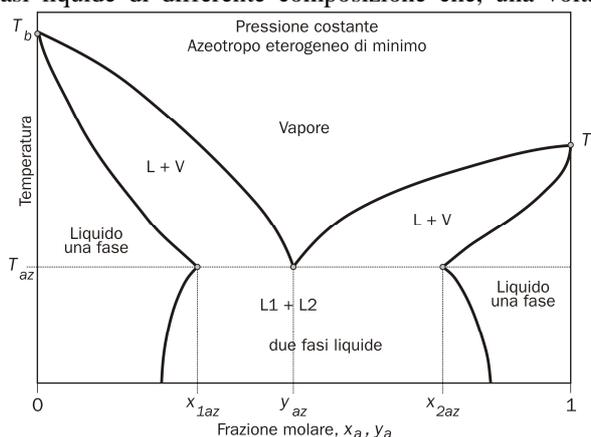


Gli azeotropi possono essere costituiti da due o più componenti, possono essere omogenei o eterogenei se si formano più fasi. Gli azeotropi omogenei costituiscono un ostacolo alla separazione della miscela per semplice distillazione.



Se si considera una miscela binaria, che forma un azeotropo omogeneo di minimo (v. fig.), per semplice distillazione, si ottiene in testa l'azeotropo e in coda il componente che era più abbondante nella miscela originaria rispetto alla concentrazione azeotropica. Tipico il caso delle soluzioni acquose diluite di etanolo da cui si ottiene l'azeotropo come prodotto di testa. Se si forma un azeotropo omogeneo di massimo, invece l'azeotropo residua in coda. Tra gli azeotropi di massimo troviamo le soluzioni acquose degli acidi minerali.

Gli azeotropi eterogenei, invece, condensando formano due fasi liquide di differente composizione che, una volta separate, possono essere separate per successive distillazioni. Spesso, ad un azeotropo binario omogeneo, si aggiunge un terzo componente, opportunamente scelto, in modo da formare un azeotropo eterogeneo che ne renda possibile la separazione come, p.e., nell'impianto descritto nella prima parte del tema. Nella figura si vede come l'azeotropo vapore, di composizione y_{az} , condensando forma due fasi liquide, L1 e L2 di composizione x_{1az} e x_{2az} . La composizione delle due fasi liquide varia più meno sensibilmente con la temperatura, solitamente aumentando la separazione al diminuire della temperatura.



Per una data miscela, la composizione dell'azeotropo varia con la pressione, anche fino ad arrivare alla scomparsa dell'azeotropismo. Spesso, però, la variazione non è sufficientemente marcata o si verifica a pressioni estreme sì da renderne poco conveniente il ricorso per la separazione della miscela. Nei casi favorevoli è possibile, operando a due diverse pressioni, avere azeotropi di composizione adeguatamente differente da renderne possibile la separazione.

Altri metodi di risoluzione degli azeotropi prevedono l'uso di componenti poco volatili che interagiscano selettivamente con i componenti dell'azeotropo. Con l'aggiunta di un solvente altobollente che deprime selettivamente la volatilità di uno o più componenti simili si ha la distillazione estrattiva, utilizzata anche in assenza di azeotropismo ma nei casi di basse volatilità relative o di miscele complesse come quelle idrocarburiche. In presenza di acqua o componenti polari si possono utilizzare sali o composti reattivi come l'ossido di calcio che reagisce con l'acqua formando l'idrossido. Però il componente che reagisce spesso risulta di difficile purificazione, per cui il metodo sarebbe applicabile quando non è previsto il recupero di quel componente.

3

Una termodinamica favorevole non basta a rendere un processo fattibile. Non mancano gli esempi di processi resi attuabili solo dopo l'individuazione di quel particolare percorso che, pur nell'ambito della fattibilità termodinamica, portava effettivamente ai prodotti voluti. Classici esempi possono essere la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo. Reazioni ampiamente favorite termodinamicamente a temperatura ambiente ma dalla velocità di reazione del tutto trascurabile. Per la sintesi dell'ammoniaca, specie l'inerzia chimica dell'azoto sembrava un ostacolo insormontabile. Solo alle alte temperature dell'arco elettrico l'azoto reagiva con l'ossigeno a dare poco ossido d'azoto, o in un forno reagiva con il carburo di calcio a dare la calcio cianamide (CaCN_2). A simili temperature la reazione di sintesi è del tutto sfavorita termodinamicamente.

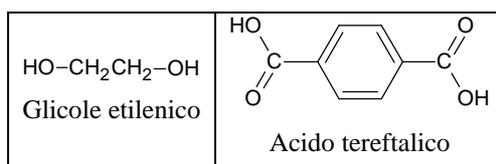
Con la scoperta dei catalizzatori non si arrivò, però, a risolvere il problema in quanto non si era ben compreso l'effetto della pressione sull'equilibrio. Solo mettendo insieme cinetica della reazione catalizzata, influenza di pressione e temperatura sull'equilibrio in funzione della conversione si è definito quel profilo di temperatura che la reazione deve seguire per procedere alla massima velocità possibile. In ogni caso ci si deve accontentare di una parziale conversione per ogni passaggio nel reattore, separare l'ammoniaca formatasi dal gas di sintesi non reagito e riciclarlo in reazione.

Nell'industria petrolifera e petrolchimica spesso si trattano degli idrocarburi per trasformarli in altri idrocarburi. Se si pensa al diagramma di Francis si può notare che solo le paraffine sono stabile a bassa temperatura rispetto agli elementi (C, H₂). Gli insaturi sono sempre instabili, solo il metano è abbastanza stabile fino a temperature moderatamente elevate. Ne deriva che, generalmente non si cerca l'equilibrio termodinamico, ma con un'accorta scelta di opportuni catalizzatori e condizioni operative si costruisce quel percorso che porta ai prodotti voluti. Talvolta si cerca l'equilibrio termodinamico, come nei processi di coking, ma in altri processi termici si tiene ben presente la cinetica per fermarsi al prodotto voluto, come nello steam cracking, dove, con temperature di reazione intorno ai 1000 °C, il tempo di reazione deve essere attentamente monitorato. Si faccia il confronto tra il cracking termico e quello catalitico per produrre benzine ad alto numero d'ottano. Praticamente il termico e il catalitico operano pressoché nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, ma il termico produce una benzina insatura e a basso numero d'ottano mentre il catalitico produce una benzina ad alto numero d'ottano, ricca di paraffine ramificate e alchilaromatici. La differenza la fa il meccanismo, radicalico nel cracking termico, a carbocationi nel catalitico, grazie al catalizzatore acido che favorisce l'attuazione di un differente meccanismo.

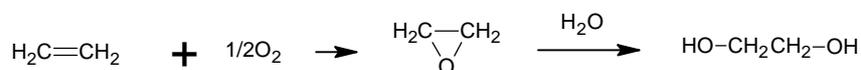
Al contrario dell'etilene, se si tenta la polimerizzazione radicalica del propilene si ottiene solo un olio viscoso. Natta ha scoperto la polimerizzazione stereospecifica del propilene mettendo a punto un catalizzatore (della famiglia dei catalizzatori Ziegler - Natta) in grado di consentire l'addizione del monomero alla catena polimerica in crescita solo se si presentava con un certo orientamento. Ottenendo il polipropilene isotattico, un materiale dalle particolari proprietà il cui uso continua a crescere nonostante la maturità di altre produzioni simili.

Un polimero che è alla base di oggetti ben presenti nella nostra quotidianità è sicuramente il PET, il polietilentereftalato. Un campo d'applicazione è come fibra dalle elevate proprietà meccaniche e molto versatile che trova largo uso nell'abbigliamento, nell'arredamento e in articoli tecnici. Un altro campo è quello dei contenitori, anche per alimenti, e, principalmente, per le bottiglie per bibite e acque minerali. Inizialmente scelto per la capacità di barriera nei confronti dell'anidride carbonica che lo rendeva adatto per le bibite gassate, è ormai largamente utilizzato anche per le non gassate. Inoltre, un settore applicativo, non ampio ma altamente tecnologico, è quello dei compositi in cui il PET è utilizzato come resina per legare altri materiali, quali fibre di vetro, fibre di carbonio, ecc., per ottenere materiali ad elevate prestazioni.

I monomeri che lo costituiscono sono il glicole etilenico e l'acido tereftalico.



Il glicole etilenico si ottiene per idratazione dell'ossido di etilene, a sua volta ottenuto per ossidazione selettiva dell'etilene:

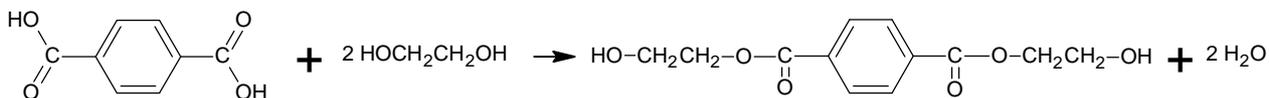


L'acido tereftalico (ATF) si ottiene per ossidazione con aria del *p*-xilene:



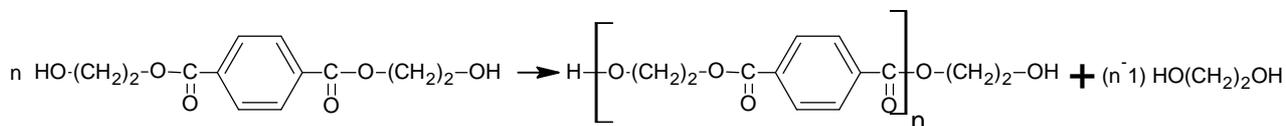
Poiché non sempre è facile ottenere l'acido all'elevata purezza richiesta dalla polimerizzazione, è stato sviluppato un processo che utilizza l'estere dimetilico (DMT), facilmente purificabile per distillazione. Anche se è stato sviluppato da tempo un processo produttivo per l'acido ad elevata purezza, i due processi, da DMT e ATF, convivono.

In ogni caso, il primo stadio è l'esterificazione dell'acido o dell'estere con glicole, con ottenimento di diglicoltereftalato (DGT):



Si parte da DGT per evitare che nel polimero ci siano dei gruppi carbossilici liberi all'estremità della macromolecola che la renderebbero reattiva e quindi instabile.

Si passa quindi alla policondensazione ad alta temperatura e sotto vuoto per allontanare il glicole che si libera e per spostare a destra l'equilibrio:



Si opera in presenza di catalizzatori a base di antimonio fino a raggiungere il grado di polimerizzazione voluto. Segue il raffreddamento del polimero fuso in base al successivo utilizzo. Se il polimero è destinato alla produzione di bottiglie, il grado di polimerizzazione raggiunto allo stato fuso non è sufficiente, allora si continua, per un tempo adeguato, allo stato solido in reattori a letto fluido, in corrente di un gas inerte, a temperatura di poco inferiore a quella di fusione.

Il PET è il polimero di cui è relativamente agevole il riciclo, specie quello delle bottiglie per l'elevata qualità e per l'elevato grado di polimerizzazione richiesti. Il processo di riciclo prevede la separazione sia per tipo di polimero sia per colore. Seguono fasi lavaggio e macinazione fino ad arrivare a un prodotto in scaglie pronto per il riuso. I processi di selezione e purificazione permettono di ottenere una qualità tale da renderne possibile anche un riciclo parziale nella produzione di bottiglie. In ogni caso il riciclo avviene prevalentemente nell'industria tessile.