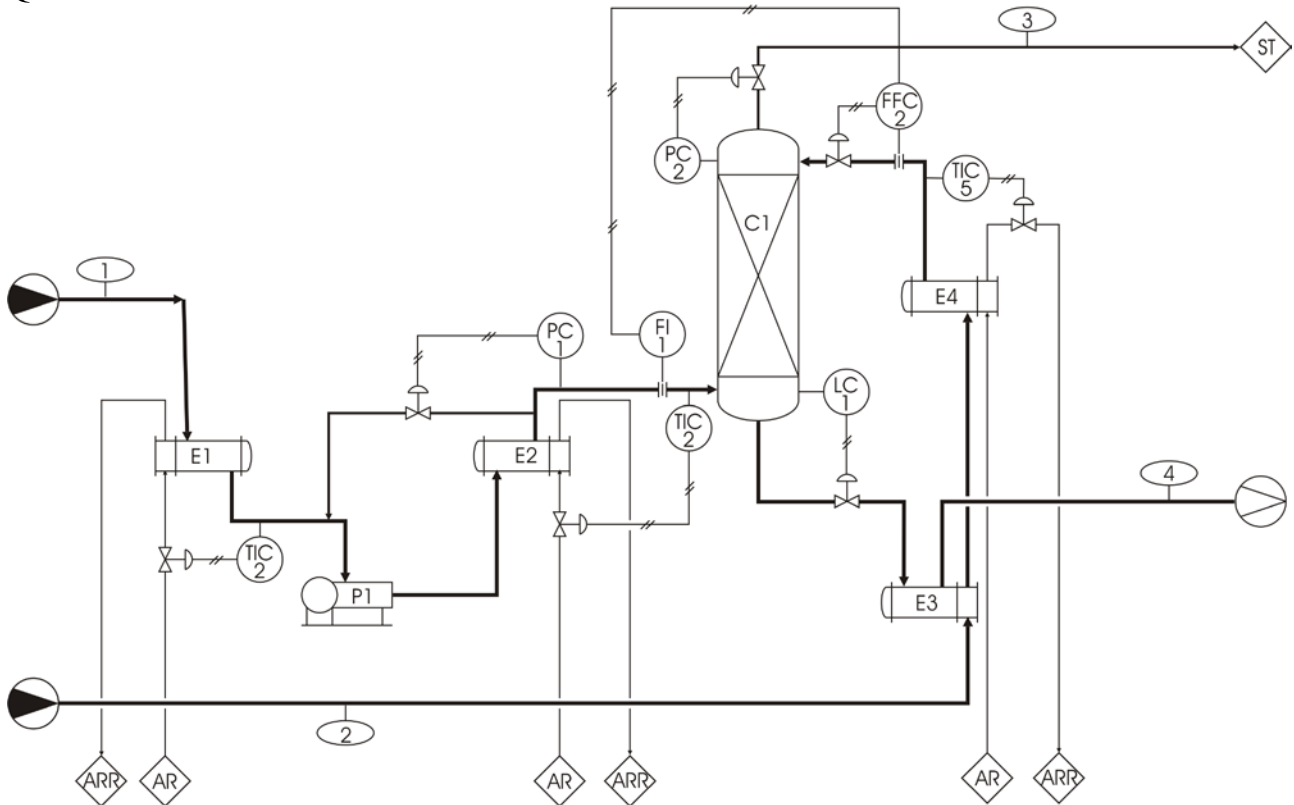


Quesito 1



- 1- Gas da depurare
- 2- Solvente rigenerato
- 3- Gas depurato
- 4- Soluzione a rigenerazione solvente
- AR – Acqua di raffreddamento
- ARR - Acqua di raffreddamento a riciclo
- ST – Scarichi in torcia

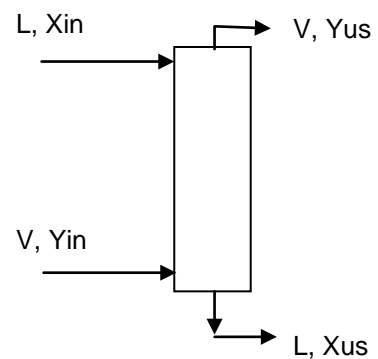
Quesito 2

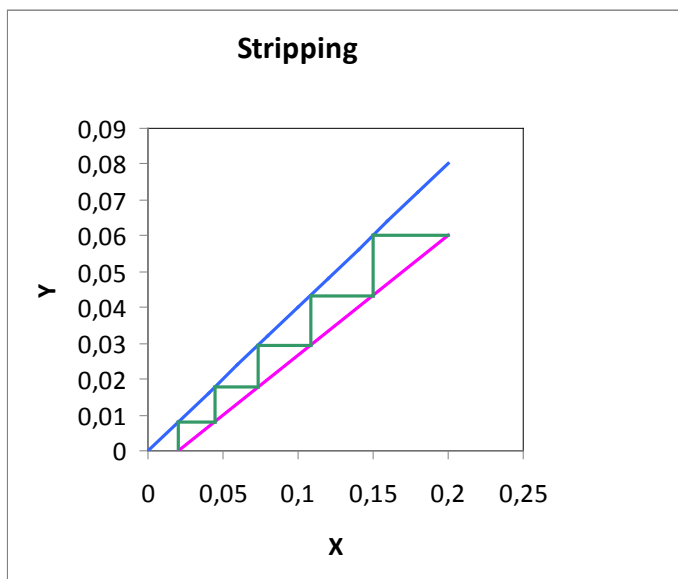
Dati

Xin	0,2
Yin	0
Xus	0,02
K=Y/X	0,4
L/Veff	0,75 di L/Vmax

Calcoli

$Y_o = Kx_{in} = 0,08$
 $Y_o = \text{concentrazione nel gas in equilibrio con } X_{in}$
 $L(X_{in} - X_{us}) = V(Y_{us} - Y_{in})$
 $L/V_{max} = (Y_o - Y_{in}) / (X_{in} - X_{us}) = 0,08 / 0,18 = 4/9$
 $L/V_{eff} = 4/9 * 3/4 = 1/3$
 $Y_{us} = (L/V_{eff}) * (X_{in} - X_{us}) + Y_{in} = 0,06$





Quesito 3

Il più diffuso polimero è senz'altro il polietilene. Largamente impiegato in svariate tipologie di imballaggi, è anche ampiamente utilizzato per applicazioni tecnologiche, quali fabbricazione di tubazioni, valvole, serbatoi.

Il monomero, l'etilene, è considerato il "mattoncino" su cui si basa buona parte delle produzioni petrolchimiche. Il principale processo produttivo è lo steam cracking, processo di cracking termico, in presenza di vapor d'acqua, capace di trattare diverse tipologie di materie prime. In Europa si utilizza la virgin naphtha, mentre negli USA si preferisce il gas naturale.

Le reazioni che caratterizzano il processo sono reazioni di cracking e di deidrogenazione, entrambe endotermiche. Inoltre, decorrendo entrambe con aumento del numero delle moli gassose, presentano un ΔS positivo. Tenendo conto della relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, se ne deduce che saranno favorite a temperatura sufficientemente alte sì che il termine $-T\Delta S^\circ$ renda negativo il ΔG° . Poi, per la relazione $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_x \cdot P^{\Delta n})$ (in cui K_x è la costante d'equilibrio in funzione delle frazioni molari, P la pressione totale e Δn la variazione del numero delle moli gassose) risultano favorite anche da pressioni inferiori a quella standard di 1 bar.

La reazione avviene in forni tubolari a temperature mediamente superiori agli 800 °C e in presenza di vapor d'acqua. Il vapor d'acqua abbassa la pressione parziale degli idrocarburi ma non partecipa alle reazioni di cracking e di deidrogenazione, quindi, per l'equilibrio termodinamico, la pressione a cui si opera è solo quella degli idrocarburi che così può scendere sotto 1 bar senza che il processo operi sotto vuoto. Il vapor d'acqua ha anche la funzione di rallentare la formazione di depositi carboniosi sulla parete interna dei tubi con la reazione del gas d'acqua: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. La formazione di tali depositi rallenta lo scambio termico e richiede, oltre un certo livello, la fermata dell'impianto per la pulizia del forno. Il vapor d'acqua, infine, serve anche da volano termico, data l'endotermicità della reazione e svolge un'azione ossidante nei confronti di eventuali impurezze metalliche che potrebbero svolgere attività catalitiche parassite. Il tempo di reazione è dato dal tempo di soggiorno nel forno; il suo controllo è molto importante perché, nelle condizioni di processo, il ΔG° di formazione di reagenti e prodotti è positivo, quindi l'equilibrio termodinamico è a favore di carbonio e idrogeno. I prodotti potrebbero, perciò, reagire ulteriormente: così il tempo di reazione è stabilito in modo da favorire la massima resa, usualmente, in etilene.

Dopo la reazione, segue la purificazione e il frazionamento dei prodotti: oltre a etilene, si ottengono propilene, butadiene, buteni.

La polimerizzazione dell'etilene può avvenire sia con meccanismo radicalico, sia per catalisi anionica coordinata. Con la polimerizzazione radicalica, a causa delle inevitabili ramificazioni per la bassa selettività delle reazioni radicaliche, si ottiene un polimero amorfo, il cosiddetto polietilene

a bassa densità (LDPE). Con il meccanismo catalitico si ottiene, invece, un polimero altamente lineare che cristallizza facilmente: il polietilene ad alta densità (HDPE), dalle migliori proprietà meccaniche rispetto al LDPE, che comunque presenta una più elevata resilienza e una più bassa temperatura di transizione vetrosa (temperatura al di sotto della quale il polimero diventa fragile). Per controllare meglio le proprietà meccaniche, il polietilene a bassa densità si produce anche con il processo catalitico aggiungendo piccole quantità di olefine superiori che introducono ramificazioni in modo controllato.

Quesito 4

La dipendenza della costante d'equilibrio termodinamica dalla temperatura è data dall'equazione di van' t Hoff: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2}$. Ad una reazione esotermica corrisponde un ΔH^0 negativo, per cui la relativa costante d'equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura. Se la reazione è endotermica, al contrario, è sempre favorita da un aumento di temperatura.

Sulla velocità di reazione, un incremento di temperatura agisce sempre facendola aumentare. Se la reazione è interessata da equilibrio, la temperatura influenza sia la velocità della reazione diretta sia quella dell'inversa.

Se una reazione è endotermica, l'azione della temperatura sulla termodinamica e sulla cinetica è univoca: aumenta la costante d'equilibrio e aumenta la velocità di reazione. Quindi conviene operare alla temperatura più alta possibile in relazione agli altri parametri quali sicurezza, resistenza dei materiali, costi, ecc.

Se una reazione è esotermica, un aumento di temperatura favorisce la cinetica ma sfavorisce la termodinamica. In questo caso la temperatura a cui velocità di reazione è massima diminuisce all'aumentare della conversione. Quindi conviene operare a più alta temperatura all'inizio della reazione, quando la concentrazione dei prodotti è bassa, per cui è bassa la velocità della reazione inversa. Poi abbassare la temperatura man mano che la conversione aumenta, per avere un equilibrio più favorevole.

In un reattore continuo, in cui la conversione aumenta tra l'ingresso e l'uscita, come in un reattore tubolare, idealmente a flusso a pistone, è opportuno realizzare un profilo termico decrescente tra l'ingresso e l'uscita il più possibile prossimo al profilo di massima velocità in funzione della conversione.

Tipici processi basati su reazioni esotermiche interessate da equilibrio sono la sintesi dell'ammoniaca, la sintesi del metanolo, l'ossidazione di SO_2 a SO_3 .

Nella sintesi dell'ammoniaca il problema è particolarmente sentito dato che gli impianti produttivi superano le 3000 t/d di NH_3 . Quindi ogni piccolo aumento di produttività porta comunque a valori assoluti importanti. La tecnica dei moderni reattori prevede sistemi di scambio sia attraverso parete che per miscelazione. Generalmente il flusso principale dei reagenti entra nel reattore opportunamente preriscaldato per scambio termico con i prodotti uscenti, mentre un flusso secondario, freddo, entra in vari punti del reattore per abbassare la temperatura man mano che la conversione aumenta.

Bartolomeo Piscopo
Mariano Calatozzolo