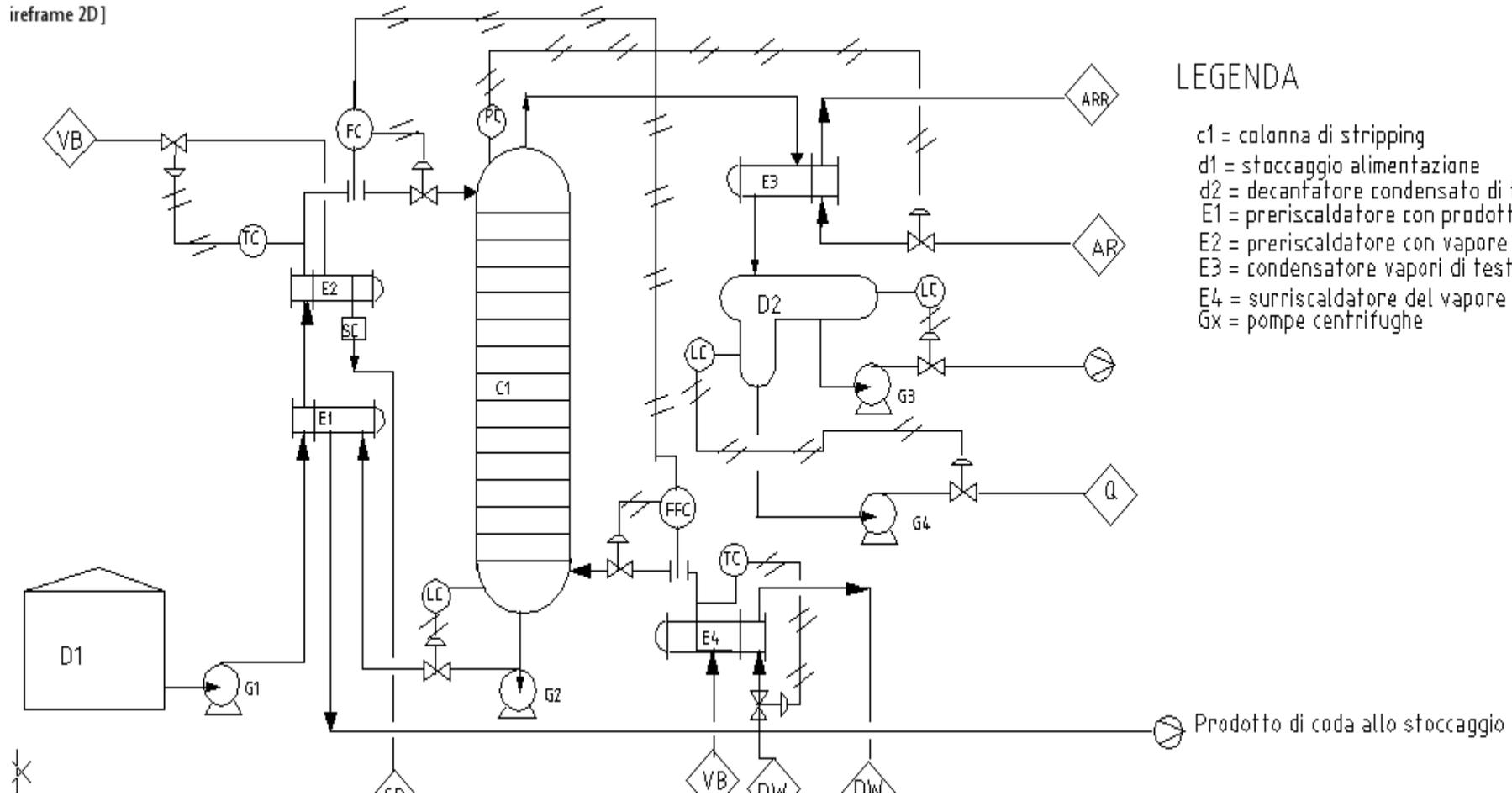


Esercizio 1

iriframe 2D]



LEGENDA

- c1 = colonna di stripping
- d1 = stoccaggio alimentazione
- d2 = decanatore condensato di testa
- E1 = preriscaldatore con prodotto di fondo colonna
- E2 = preriscaldatore con vapore
- E3 = condensatore vapori di testa
- E4 = surriscaldatore del vapore
- Gx = pompe centrifughe

Esercizio 2

Bilancio di materia

$$F = D +$$

W

$$F \cdot x_f = D \cdot x_d + W \cdot x_w$$

Risolvendo

$$D = F(x_f - x_w) / (x_d - x_w) \quad 1,92 \text{ mol/s}$$

$$W = F - D \quad 1,58 \text{ mol/s}$$

$$\text{Portata vapore di testa } V = L + D \quad 4,70 \text{ mol/s}$$

Potenza termica da sottrarre al condensatore di testa Q_c

$$Q_c = V \cdot \Delta H_v \quad 159,88 \text{ kJ/s}$$

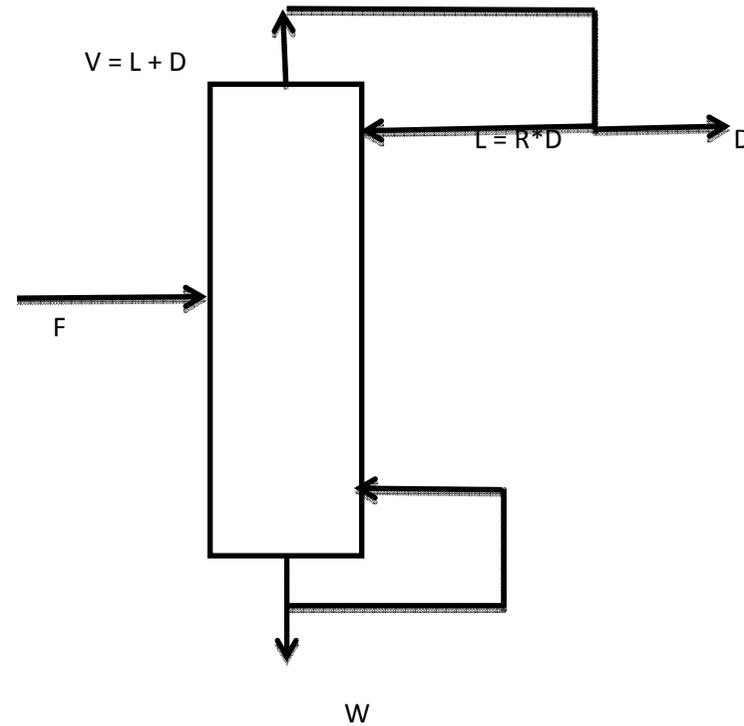
Potenza termica da fornire al ribollitore Q_r

Bilancio termico sulla colonna : calore alimentazione($F C_p T_f$)+calore fornito bollitore(Q_r) = calore in uscita col distillato($D C_p T_d$)
+ potenza termica condensatore(Q_c)+calore in uscita prodotto di coda($W C_p T_w$)

Risolvendo tale bilancio indicando con Q_r la potenza termica del bollitore si ottiene :

$$Q_r = Q_w + Q_d + Q_c - Q_f \text{ e sostituendo}$$

$$Q_r = 1,58 \cdot 0,165 \cdot 144 + 1,92 \cdot 0,165 \cdot 88 + 159,88 - 3,5 \cdot 0,165 \cdot 122 = 154,84 \text{ kJ/s}$$



Esercizio 3

L'uso dei combustibili fossili comporta la produzione di considerevoli quantità di anidride carbonica che è rilasciata nell'ambiente, a meno di particolari processi, di non facile attuazione, per sequestrarla. L'inevitabile aumento della concentrazione della CO₂ nell'atmosfera terrestre provoca il cosiddetto effetto serra che contribuisce all'aumento della temperatura media, con conseguenti effetti sul clima a livello mondiale.

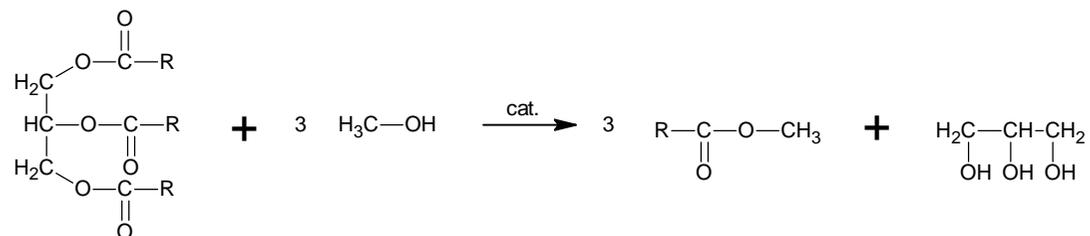
I combustibili fossili possono contenere anche sostanze, come i composti solforati, che comportano la presenza nei fumi di sostanze tossiche e nocive, le cui concentrazioni si possono comunque minimizzare con opportuni trattamenti.

I biocombustibili, invece, sono derivati da biomasse ottenute per fotosintesi, cioè per organicazione della CO₂, in una scala temporale recente. Quindi la CO₂ liberata dalla loro combustione è bilanciata da quella sottratta per la loro fotosintesi. In questo senso le biomasse costituiscono una fonte di energia rinnovabile.

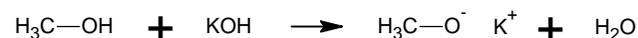
Le biomasse utilizzabili per la produzione di biocombustibili si possono classificare in oleaginose, in amidacee e zuccherine e in ligno-cellulosiche, in base alla prevalenza di specifiche sostanze suscettibili di essere trasformate in biocombustibili. Le oleaginose sono idonee per la produzione del cosiddetto biodiesel. Le amidacee e zuccherine sono idonee a produrre zuccheri fermentabili da cui ottenere il cosiddetto bioalcol. Dalle ligno-cellulosiche si possono anche ottenere zuccheri fermentabili per idrolisi della cellulosa, ma l'idrolisi enzimatica non è così agevole come per l'amido e l'idrolisi chimica produce fanghi acidi come sottoprodotto. Le ligno-cellulosiche possono anche essere trasformate in gas di sintesi (CO + H₂) da cui ottenere un grezzo sintetico con il processo Fischer – Tropsch.

Il biodiesel è oggi tra i biocombustibili più prodotti, anche per l'agevole utilizzo con il carburante diesel tradizionale nei motori attualmente in uso.

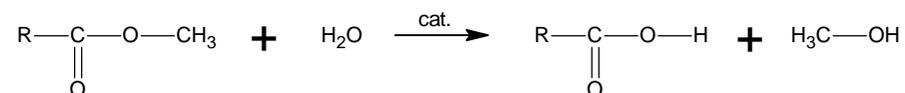
Il biodiesel è costituito dagli esteri metilici degli acidi grassi. Il processo produttivo utilizza i trigliceridi, opportunamente raffinati, che trasforma in esteri metilici per transesterificazione con metanolo, secondo la reazione:



In cui i radicali R possono essere uguali o differenti e il catalizzatore è una base forte, solitamente CH₃ONa, KOH o NaOH. Il metanolo è usato in eccesso di circa il 100% per spostare a destra la reazione. I catalizzatori reagiscono con il metanolo producendo lo ione metossido che attacca l'estere:



È da evitare la presenza di acqua che, trasformata dal catalizzatore in ione idrossido, va in competizione con lo ione metossido e porta alla formazione dei rispettivi acidi carbossilici:



Gli acidi carbossilici consumano il catalizzatore, trasformandosi in sali (saponi) e, inoltre, rendono difficoltosa la separazione della glicerina dall'estere metilico. Per questo motivo il contenuto di acidi liberi nel trigliceride di partenza deve essere attentamente controllato.

Alcune problematiche nella produzione dei biocombustibili sono da tenere presente. Notevole l'effetto che può avere l'apertura di un nuovo mercato, quello dei biocombustibili, sul prezzo di materie prime destinate all'uso alimentare. È auspicabile che con opportune regolamentazioni non si sottraggano prodotti all'uso alimentare andando ad aggravare la già pressante problematica della fame mondo.

Un altro problema da non sottovalutare è l'energia spesa per la produzione dei biocombustibili che va ad incidere sulla quota di energia da fonti rinnovabili effettivamente ottenuta. È un problema legato in particolar modo alla produzione di bioetanolo, ottenuto in concentrazioni intorno al 10% e che si deve portare praticamente al 100% per poterlo utilizzare come biocombustibile. I recuperi energetici in questa fase sono essenziali per l'efficienza di tutto il processo.

Esercizio 4

I catalizzatori sono quelle sostanze che, pur non partecipando al bilancio materiale di una reazione chimica, influenzano notevolmente la velocità con cui la reazione decorre.

I catalizzatori, non partecipando al bilancio materiale della reazione, non influiscono sui parametri termodinamici, quindi non alterano la posizione dell'equilibrio chimico. Operano rendendo possibile un meccanismo di reazione diverso da quello che avviene in loro assenza. tipicamente i catalizzatori accelerano le reazioni: all'unico stadio della reazione "termica" (in assenza di catalizzatore) si sostituiscono più stadi con energia d'attivazione minore.

Oltre all'effetto sulla velocità di reazione, i catalizzatori possono agire anche selettivamente, favorendo la reazione di solo alcuni reagenti o l'ottenimento di solo alcuni prodotti. Tale effetto è massimo specie con gli enzimi, i catalizzatori delle reazioni biochimiche, che riescono a discriminare fino a livello di isomeri ottici.

Molti sono i processi in cui l'azione dei catalizzatori è rilevante. Qui si descrive il processo di cracking catalitico con cui si trasformano frazioni idrocarburiche pesanti, tipicamente gasoli da vacuum, in benzine ad alto numero d'ottano.

I processi di cracking nacquero dall'osservazione che aumentando la temperatura nei processi di distillazione del grezzo si ottenevano maggiori quantità di prodotti volatili. Quindi all'origine il cracking era termico, cioè senza catalizzatori. Al cracking catalitico si arrivò successivamente e i risultati furono altamente positivi, per la qualità della benzina ottenuta, al punto da convincere il Governo U.S.A., si era durante la II guerra mondiale, a lanciare un imponente piano di costruzione di tali impianti. La disponibilità di benzina di alta qualità contribuì alla supremazia delle forze aeree alleate in quel conflitto.

I catalizzatori di cracking sono degli alluminio-silicati detti zeoliti che hanno una struttura cristallina naturalmente porosa, con pori dell'ordine delle dimensioni delle molecole che devono reagire. Hanno quindi un'elevata superficie specifica, centinaia di m^2/g , caratteristica questa essenziale per i catalizzatori eterogenei in cui la reazione avviene sulla superficie del catalizzatore. I centri, o siti, attivi sono di natura acida e favoriscono un meccanismo in cui gli intermedi di reazione sono dei carbocationi. I carbocationi sono molto più reattivi dei radicali, gli intermedi del cracking termico, e portano a prodotti più ramificati e più ricchi di aromatici. Gli idrocarburi ramificati ed aromatici hanno un più elevato numero d'ottano e quindi si ottiene una benzina migliore. Anche la conversione è più efficiente: rispetto al cracking termico si ottengono meno prodotti gassosi.

Bartolomeo Piscopo
Mariano Calatozzolo
ITIS Molinari – Milano