Sessione ordinaria 2018
Seconda prova scritta

Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca

I184 – ESAME DI STATO DI ISTRUZIONE SECONDARIA SUPERIORE

Indirizzo: ITCM - CHIMICA, MATERIALI E BIOTECNOLOGIE
ARTICOLAZIONE CHIMICA E MATERIALI

Tema di: TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

Il candidato svolga la prima parte della prova e due tra i quesiti proposti nella seconda parte.

PRIMA PARTE

Si vuole separare per distillazione una miscela costituita da due componenti, A e B, di cui A è il più volatile. Poiché la miscela forma un azeotropo omogeneo di minimo, la si addiziona di un terzo componente C in modo da formare un azeotropo ternario eterogeneo. Nell'azeotropo ternario, allo stato di vapore, la concentrazione di B è alquanto superiore a quella presente nell'azeotropo binario della miscela A – B. Allo stato liquido, l'azeotropo ternario si separa in due fasi, di cui la superiore, quella a minore densità, contiene minime quantità di B e la maggior parte di C, mentre l'inferiore, a maggiore densità, contiene prevalentemente A e B in concentrazioni simili e piccole quantità di C.

L'impianto lavora in continuo e prevede due colonne di distillazione che operano a pressione atmosferica. Nella prima si alimenta la miscela A – B con una composizione di poco inferiore a quella dell'azeotropo binario. L'alimentazione proviene da un'altra sezione dell'impianto e non necessita di preriscaldamento. Durante la fase di avviamento in testa alla prima colonna si introduce la prevista quantità di C. La concentrazione del terzo componente nelle correnti in uscita dall'impianto è praticamente trascurabile, per cui non se ne prevede il reintegro. Dalla testa della prima colonna esce l'azeotropo ternario che condensa passando in un condensatore, dove si formano due fasi liquide che si scaricano in un accumulatore di riflusso che funziona anche da decantatore. La fase superiore costituisce il riflusso della prima colonna. Dal fondo della prima colonna esce un prodotto costituito praticamente da componente A puro che si avvia direttamente ad ulteriori lavorazioni.

La seconda colonna è strutturata come una colonna di esaurimento, alimentata con la fase inferiore presente nel decantatore. Dalla testa esce praticamente l'azeotropo ternario che contiene tutto il terzo componente introdotto nell'alimentazione. L'azeotropo ternario va al condensatore comune con la prima colonna per poi passare, dopo condensazione, nel comune accumulatore di riflusso formando le due fasi liquide già descritte. Dal fondo della colonna esce una miscela A – B, a concentrazione alquanto inferiore a quella dell'azeotropo binario, che va ad ulteriori lavorazioni.

Come fluidi di servizio sono disponibili acqua industriale di raffreddamento e vapore di rete. Il candidato disegni lo schema dell'impianto idoneo a realizzare l'operazione proposta, completo delle apparecchiature accessorie (pompe, valvole, serbatoi, ecc.) e delle regolazioni automatiche principali rispettando, per quanto possibile, la normativa UNICHIM.

COPIA CONFORME AGLI ATTI MIUR

SECONDA PARTE

1. L'azeotropo ternario, di cui alla prima parte del tema, ha la composizione riportata nella sottostante tabella.

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

   a) Per una portata di 100 kg/h dell'azeotropo in fase vapore, si calcolino le portate delle due fasi liquide, la superiore e l'inferiore, risultanti dalla sua condensazione totale.

   b) Dalla fase liquida inferiore dell'azeotropo si separa per distillazione un vapore con la composizione dell'azeotropo ternario e una fase liquida totalmente priva del componente C. In questa ipotesi, partendo da 100 kg/h di fase liquida inferiore dell'azeotropo, si calcolino le portate delle altre due correnti.

2. Discutere il fenomeno dell'azeotropismo e di come altera l'equilibrio liquido - vapore in rapporto alle miscele ideali. Analizzare poi i parametri che influenzano le miscele azeotropiche e i possibili metodi di separazione.

3. Una termodinamica favorevole è condizione necessaria ma non sufficiente perché una trasformazione sia realizzabile; affinché possa avvenire è però necessaria una cinetica percorribile in tempi adeguati.

   Reattività dei reagenti, concentrazione, temperatura, inibitori, catalizzatori, ecc. sono tutti fattori che influenzano notevolmente la cinetica dei processi chimici o biochimici. Il candidato, in base a quanto affrontato nel suo corso di studi, illustri un processo chimico o biochimico mettendo in evidenza gli aspetti cinetici delle trasformazioni coinvolte.

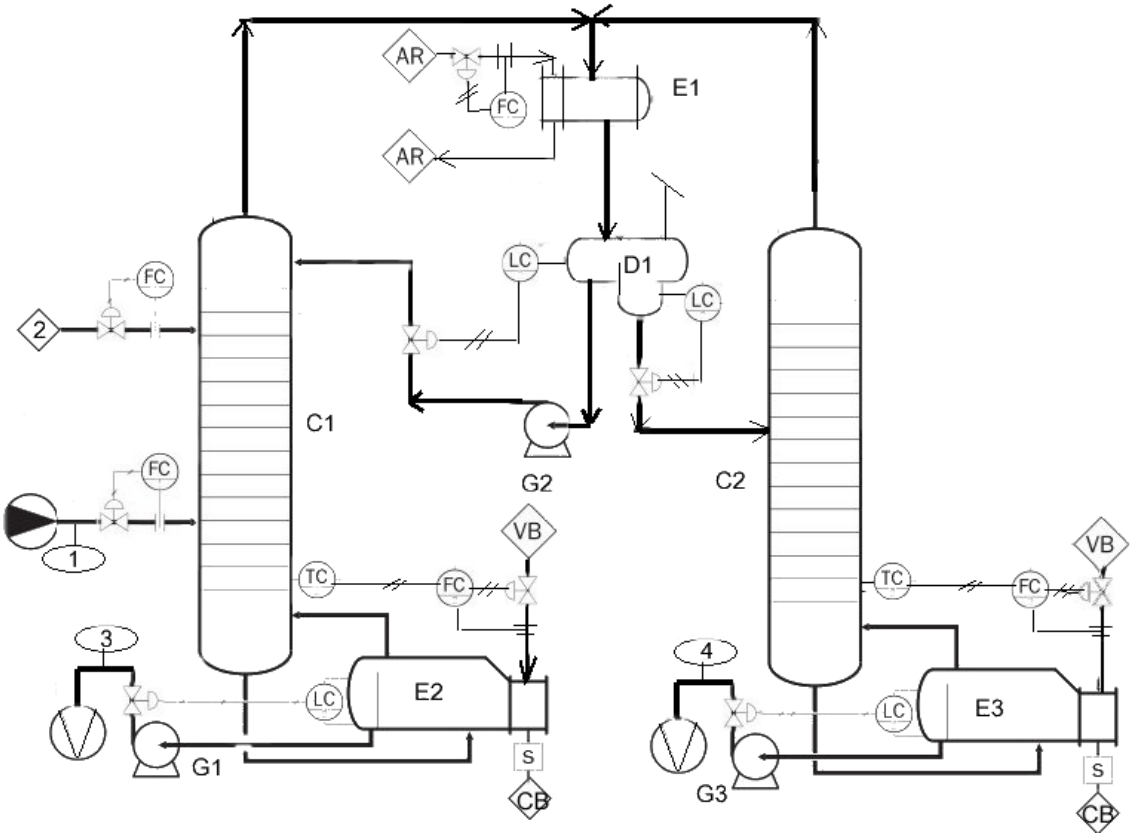
4. Lo sviluppo delle materie plastiche fornisce materiali polimerici sempre più versatili per le più svariate applicazioni. Il candidato, sulla base degli studi fatti, illustri le varie fasi produttive e le principali caratteristiche applicative di un materiale polimerico comprendendo eventualmente anche la produzione del o dei monomeri.

COPIA CONFORME AGLI ATTI MIUR

Durata massima della prova: 6 ore.
È consentito l'uso di manuali relativi alle simbologie UNICHIM, di tabelle con dati numerici, di diagrammi relativi a parametri chimico-fisici, di mascherine da disegno e di calcolatrici tascabili non programmabili.
È consentito l'uso del dizionario di italiano.
È consentito l'uso del dizionario bilingue (italiano-lingua del paese di provenienza) per i candidati di madrelingua non italiana.
Non è consentito lasciare l'Istituto prima che siano trascorse 3 ore dalla dettatura del tema.

TEMA DI ESAME – TECNOLOGIE CHIMICHE IND.LI – anno 2018-
RISOLUZIONE ABBREVIATA – versione #3

QUESITO PRIMA PARTE:



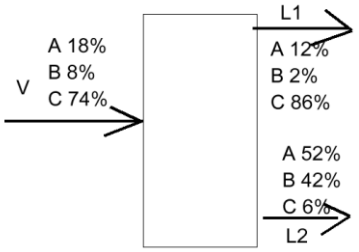
LEGENDA:

MATERIALI:
1 – MISCELA DI ALIMENTAZIONE
2 – COMPONENTE AUSILIARIO
3 – COMPONENTE A AD ALTO TITOLO(PURO)
4 – MISCELA A-B

APPARECCHIATURE:
C1 – 1° COLONNA DISTILLAZIONE
C2 – 2° COLONNA DISTILLAZIONE
E1 – CONDENSATORE
E2,3-RIBOLLITORE
D1 SERBATOIO SEPARATORE DI TESTA
G1,2,3 POMPE

SECONDA PARTE - QUESITO 1

RISOLUZIONE:

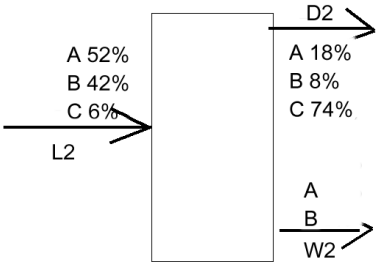


PARTE A) **BILANCI del SEPARATORE AZEOTROPO** : [nella fig. le composizioni %massa]

(totale) V = L1 + L2 ⟶ L2 = V – L1; V = 100 Kg/h

(bil.A) Vx 0,18 = L1 x 0,12 + L2 x 0,52

SOSTITUENDO NELLA SECONDA SI OTTIENE ⟶ L1 = 85 Kg/h; L2 = 15 Kg/h



PARTE B) **BILANCI della 2°COLONNA rettifica**: [nella fig. le composizioni %massa]

(totale) L2 = D2 + W2 L2 = 100 Kg/h

(bil.C) L2 x 0,06 = D2 x 0,74 ⟶ D2 = 8,11 Kg/h; W2 = 91,89 Kg/h

Bil.A: 110 x 0,52 = 8,11 x 0,18 + 91,89 x X_{AW}; X_{AW} = 0,55

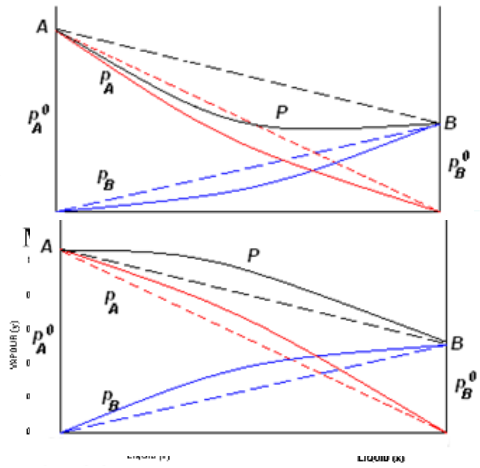
Bil.B: 100 x 0,42 = 8,11 x 0,08 + 91,89 x X_{BW}; X_{BW} = 0,45

QUESITO 2: LINEE GUIDA IN BREVE su FENOMENO DELL'AZEOTROPISMO:

DISTILLAZIONE DI MISCELE NON IDEALI – DEVIAZIONI DAL COMPORTAMENTO IDEALE - AZEOTROPI -

Caso distillazione di miscele **non ideali**:

→curva Raoult deviata, $\mathbf{p_A = \gamma_A p°_A x_A}$; $\mathbf{p_B = p^0_B\, \gamma_B\, x_B}$ con γ_A γ_B coeff.attività; le miscele non seguono Rault e presentano deviazioni negative o positive.



DEVIAZIONI NEGATIVE:

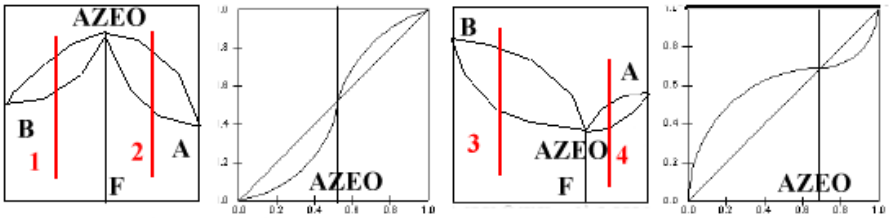
le pressioni parziali risultano inferiori a quelle teoriche $p_A < x_A * p°_A$ e anche p totale risulta inferiore alla teorica, $p_T < x_A * p°_A + x_A * p°_B$: la conseguenza, per queste miscele, è che le T di ebollizione risultano, per una determinata composizione, più alte di quelle del componente meno volatile puro (es: piridina-acqua, ac.acetico-acqua, acetone-cloroformio, ac.alogenidrici-acqua, azeotropo di **massima**,..).

DEVIAZIONI POSITIVE:

risulta $p_A > x_A * p°_A$, con le miscele a T di ebollizione, per una determinata composizione, che risultano più basse di quelle del componente meno volatile puro (es: etanolo-acqua, isopropanolo-acqua, propanolo-acqua, azeotropo di **minima**,..).

→ **ESEMPIO: MISCELE AZEOTROPICHE** (**azeotropi**= miscele che bollono inalterate, danno vapori con stessa composizione dei liquidi); es.: acqua/alcol etilico; acqua/ac.nitrico; acqua/ac.cloridrico;..

Per distillazione ordinaria <u>non</u> è possibile ottenere i 2 componenti puri, con <u>una sola colonna</u>:



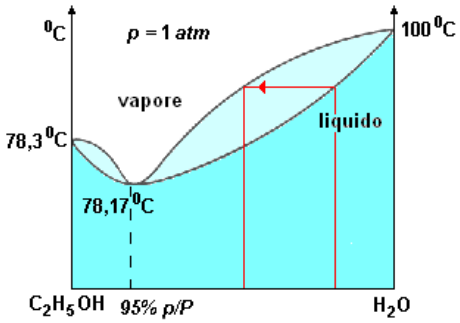
AZEOTR. di MAX FIG. 1 AZEOTR. di MIN. FIG. 2

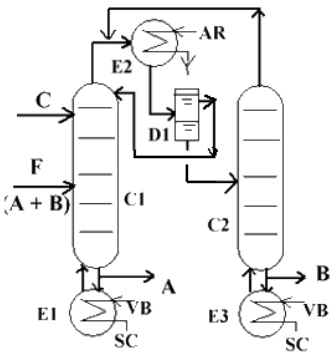
CASO FIG.1: **azeotropo di massimo** – distillando in una colonna una miscela (A/B) di composizione **1**, si ottiene in testa B e in coda l'azeotropo; di composizione **2**, in testa A in coda l'azeotropo.(es.acetone-cloroformio)

CASO FIG.2: **azeotropo di minimo** – distillando in una colonna una miscela di composizione **3**, si ottiene in testa l'azeotropo, in coda B; di composizione **4**, in testa l'azeotropo, in coda A.(es.acqua-etanolo)

RISOLUZIONE PROBLEMI DI DISTILLAZIONE AZEOTROPICA:

1- DISTILLAZIONE AZEOTROPICA CON COMPONENTE AUSILIARIO





l'aggiunta di **COMPONENTE AUSILIARIO C**, volatile, stabile chimicamente, altera la volatilità dei componenti, forma un nuovo azeotropo di minimo, che condensa in testa in 2 azeotropi <u>ternari immiscibili</u>, uno più ricco del componente leggero A, riciclato nella prima colonna, uno del componente pesante B, riciclato nella seconda colonna;

APPLICAZIONI:

-acqua/alcool etilico + benzene: alcool (A), acqua (B), benzene (C)); dalla coda della 1°colonna esce alcool puro, dalla 2° acqua. (il processo è più spesso fatto con 3 colonne – vedi a parte appendice e documento bioetanolo);

-acqua (B)/ac.acetico (A) + butile acetato (C);...

2- DISTILLAZIONE ESTRATTIVA

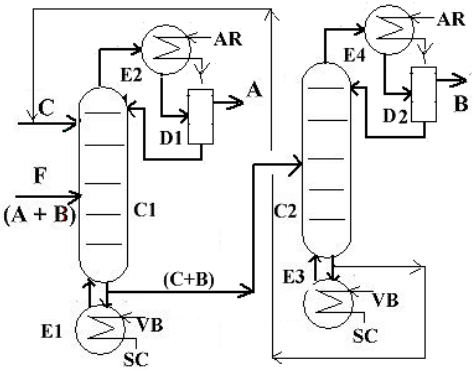
APPLICAZIONE: miscugli con azeotropi omogenei; 2 componenti con tensione di vapore molto vicine, ΔTeboll<< (richiesto un uso di molti piatti o riflussi molto elevati).

CONDUZIONE: →si usa introdurre un **terzo componente, SOSTANZA AUSILIARIA ESTRATTIVA C**, che innalza la volatilità relativa delle 2 sostanze, rendendo attuabile la distillazione; C esce di coda.

caratteristiche sost.C = selettiva, bassa volatilità, facilmente recuperabile, inalterabile, poco costosa, che modifica la tensione di vapore di uno dei componenti; nella col.C1 avviene l'estrazione, con aggiunta del componente ausiliario, nella C2 il recupero della sostanza estrattiva da ricircolare.

ES.: acetone/metanolo + butanolo; acqua/ac.nitrico + ac.solforico oppure Mg nitrato soluzione 70%;

i-ottano/toluene+fenolo; butadiene/buteni + furfurolo;...



QUESITO 3 – linee guida in breve su termodinamica e cinetica dei processi:

termodinamica = condizioni perchè un processo possa avvenire;

fattori termodinamici: Temperatura, pressione, concentrazione delle sostanze o fattore massa; ΔH, ΔS, ΔG;

cinetica = condizioni perchè un processo possa avvenire in tempi industrialmente accettabili (velocità di reazione accettabile);

fattori cinetici: energia di attivazione; velocità di formazione prodotti (concentrazione, temperatura, presenza di catalizzatore selettivo, isoterme di reazione, ...);

ES: sintesi metanolo – ammoniaca – cracking – reforming – produz.bioetanolo – vedi docum.nel sito-

SINTESI DEL METANOLO:

La produzione di gas di sintesi da **reforming** di metano (processo più usato) produce 3 moli di **H_2** per ogni mole di **CO**, mentre la sintesi di metanolo consuma solo 2 moli di idrogeno per ogni mole di monossido di carbonio. Un modo di utilizzare l'eccesso di idrogeno è quello di iniettare **CO_2** anidride carbonica all'interno del reattore di sintesi del metanolo, dove avviene anche la seguente reazione: $CO_2 + 3\ H_2 \rightarrow H_2O + CH_3OH$.

La richiesta di H2/CO stechiometrica è=2; indice importante nella formulazione del gas di sintesi è il modulo M delle concentrazioni: **M** = $([H_2]-[CO_2])/([CO]+[CO_2])$; per una buona conversione M≅ 2,02-2,04 (con CO_2 al 3%vol) e pressioni di H_2elevate, alto rapporto CO/CO_2, vel.reazione elevata e quantità H_2O molto bassa.

REAZIONI DELLA SINTESI:

reazione principale	**(1) $CO + 2\ H_2 = CH_3OH$**	esotermica, ΔH°= -90,7 kJ/mol a 298K 50bar[favorita da cat. Cu]
reazione secondaria	**(2) $CO_2 + 3\ H_2 = CH_3OH + H_2O$**	esotermica, ΔH°= -49,6 kJ/mol a 298K 50bar; diminuisce il surplus di H_2 se il gas di sintesi è prodotto con reforming, e in presenza di CO_2;
reazione di equilibrio	**(3) $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$**	endotermica, ΔH°= +41kJ/mol a 298K 50bar [water gas shift]

Reazione (2) somma di (1)+(3), r.indipendenti;

Termodinamica:

reazioni [1] [2]: ΔH° < 0 **esotermiche**; ΔS° < 0 ordinanti;

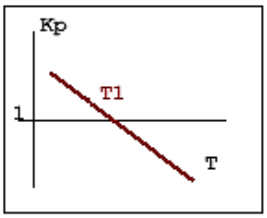
Δn <0 reazioni con diminuzione n°moli;

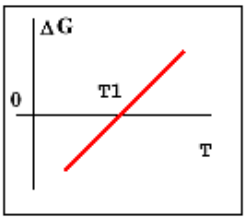
ΔG° = ΔH° – T ΔS° =0 per T_1= 135°C (408 K)

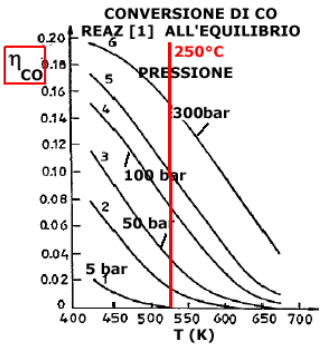
reazioni [1] [2] favorite da **basse** temperature e **alte** pressioni;

(a 225°C 75bar la conversione da CO a metanolo ≤60%);

k_p[1]= $p_{CH3OH}/(p_{CO} * p_{H2}^2)$ **;** la **k_p** di equilibrio, funz.(T,p) ha un andamento favorevole (reazioni [1;2] spostate verso destra) per valori <**T1**=135°C, ma con cinetiche sfavorevoli;







Cinetica:

Uso di catalizzatore selettivo: **$Cu/ZnO/Al_2O_3$**[su inerte], più recente, oppure $CuO/ZnO/Al_2O_3$[TOPSØE];

Condizioni di reazione: T= 240°- 300°C; p= 50 - 100 bar

Reazioni **secondarie:** portano alla formazione di CH_4, H_2O, CO_2, C, etanolo, alcoli superiori, etere metilico:

$CO + 3H_2 = CH4 + H_2O$; $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$; $2CH_3OH = CH_3OCH_3 + H_2O$;

$2CO + 4H_2 = CH_3CH_2OH + H_2O$;....queste reazioni sono in parte inibite con l'uso di un catalizzatore selettivo.

Impiantistica:
Il processo attuale lavora a **250°-270°C e 80-100 bar**, con reattori in acciaio altamente legato.
La sintesi è un processo esotermico di equilibrio; la reazione ha 2 fattori contrastanti: la **velocità** aumenta all'aumento di temperatura, ma la **resa** di equilibrio diminuisce (R.eso);
tipi di reattori:
-adiabatici: a **stadi** di catalisi con opportuni **raffreddamenti** intermedi esterni;
-reattori isotermi, più usati : p.es. il reattore a tubi diritti ad acqua bollente (Boiling Water Reactor,BWR); con recupero di energia come vapore. Di seguito sono presentati i tipi più comuni di reattori.

1 - CRACKING PETROLIFERO

■ **FINALITA'**: conversione di frazioni altobollenti (oli pesanti, medi, a Tdistill>360°C, con n° atomi C25÷C30) in **benzina** alto N.O., **gas C3 C4,** e **frazioni** pregiate, ad opera di reazioni di cracking, pirolisi scissioni demolizioni molecolari (rottura legami C-H e C-C) con formazione di idc. a basso peso molecolare.
■ **CARICA**: gasoli pesanti, oli combustibili (da topping, vacuum,..) frazioni pesanti abbondanti ma di minor pregio;

■ **TERMODINAMICA**:
– $\Delta H>0$:reaz.endotermiche [rottura C-C]→favorite a T>, tanto maggiori quanto più leggeri idc. carica;
– $\Delta S>0$:reazioni disordinanti con aumento n° moli;
– $\Delta G= \Delta H - T\Delta S$ – variazioni di ΔG con T -

► ***diagramma Francis*** **$\Delta G_{formazione}$ e T –[vedi documento nel sito]**
→ un composto **X**, rappresentato da una retta, ha tendenza a trasformarsi in quello **Y**, corrispondente a una retta sottostante,
→a T elevata: per l'incrocio tra rette si ha → $[\Delta Gf]_Y < [\Delta Gf]_X$

→ ΔG_{formaz} **cresce** con la T = diminuisce la stabilità idc., favorita la decomposizione; a T>> ΔG_{formaz}[idc.pesanti]> ΔG_{formaz}[idc.leggeri]: → favorita decomposizione a idc.leggeri;
→ ΔG_{formaz}(idc) **>0** a T**>523K**; ΔG_{reaz} [decomposizione] <0 → trasformazione in **C** e **H**
→ al crescere di T: ΔG_f (idc.**basso** P.M.) < ΔG_f (idc.**alto** P.M.): →formaz. idc.**leggeri** a basso p.m. (→più stabili)
→ al crescere di T: ΔG_f (idc.**alcheni**) < ΔG_f (idc.**alcani**): →formazione idc.insaturi (→più stabili);
es.: [p.to B] propano→**propilene** a T>950K; [p.to A] etano→**etilene** a T>1080K;
→ a p bassa: si formano grandi quantità di gas e di C (nerofumo)

■ **CINETICA**: reazioni veloci a **T>350°C**

1B) CRACKING CATALITICO

■ **FINALITA'**- si ottengono: benzine di buona qualità alto N.O.(idc.ramificati, alcheni, areni...); pochi prodotti pesanti;gas (H2, C3, propano e propilene, vari C4, isobutano e isobutilene,...);
- è necessario un **pretrattamento** della carica per eliminare i veleni per il catalizzatore:(composti S, Me,..).
■ **CATALISI**:
-catalizzatori [in fase **eterogenea**] - cat. Acidi Lewis- Bronsted (accettori e-; donatori H+):
a) **alluminosilicati** altamente porosi: $\mathbf{Na_x(AlO_2)_x(SiO_2)_{192-x}\cdot(H_2O)}$ (**montmorilloniti** nat.- artificiali - **zeoliti** sintetiche);
b) ossidi di Cr/A; c) Pt/allumina – viene rigenerato (eliminaz. **C** nerofumo) con aria calda, e reintegrato in continuazione causa veleni nel greggio (Ni Cu V …).

■ **CONDUZIONE**:
-presenza **vapor H_2O**:
inerte con gli idc., abbassa la tens.vapore degli idc.e facilita la formazione a olefine basso p.m.; elimina/inibisce la formazione di **nerofumo** C ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$); permette lo strippaggio degli idc. dal catalizzatore esausto; da' calore (processo endo).
-Temperatura: T> aumenta la velocità reazioni, aumenta la conversione, favorisce cracking, abbassa la quantità dei gas.
-pressione: p relativamente alta (proc.in fase mista) diminuisce la quantità di gas, insaturi e aromatici, aumenta le reazioni di ramificazione, la resa in benzine.
-tempo di reazione opportuno.
■ **MECCANISMI di REAZIONE**:
processo catalitico selettivo, con meccanismo di rottura ionica (polarizzazione del legame C-H →carbocationi secondari/terziari ramificati); reazioni veloci per paraffine alto p.m. e nafteni, lente per aromatici (ilcracking è un processo essenzialmente controllato dalla cinetica);

2 - REFORMING PETROLIFERO – vedi documento nel sito -

3 – BIOETANOLO

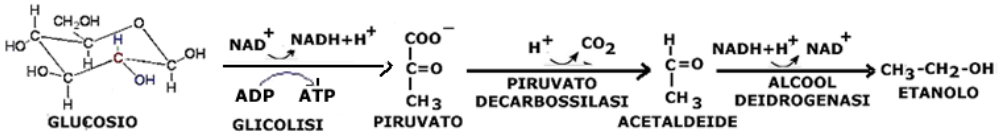
Processo biotecnologico = produzione di **etanolo** a partire dagli zuccheri contenuti sotto forma più o meno complessa nei vegetali (biomasse), per fermentazione del glucosio ($C_6H_{12}O_6$) operata da batteri e lieviti; competitivo, nel caso di forti **disponibilità** di **BIOMASSA** (scarti da barbabietole- canna-cereali – mais- melassi);

SCHEMA GENERALE DEL PROCESSO BIOLOGICO:

PRIMA FASE	SECONDA FASE	TERZA FASE
MATERIA PRIMA →GLUCOSIO	**→glicolisi→ PIRUVATO CH_3-CO-COO^-**	**PIRUVATO→fermentaz.alcolica→ ETANOLO**
- 1)da melassi direttamente - 2)da sost.amidacee cellulosiche per cottura/idrolisi	fermentazione anaerobica - aerobica enzimatica data da miscuglio di enzimi (zimasi) secreti da lieviti	1-decarbossilazione a acetaldeide e CO_2 2-ossidazione-deidrogenazione a etanolo

fermentazione alcolica: $\mathbf{C_6H_{12}O_6}$ + 2P + 2ADP → 2 C_2H_5OH + 2 CO_2 + **2 ATP** + 2 H_2O + **98** kJ/mol

confronto con respirazione (proc.aerobico): $\mathbf{C_6H_{12}O_6}$ + O2 + ...→ CO2 + H2O + ...+ **38 ATP** + **2870 kJ**/mol



Prof.A.Tonini

Inoculo di ceppi selezionati; i microrganismi più utilizzati nella produzione di bioetanolo sono alcuni lieviti *saccaromiceti*, Saccharomices cerevisiae, (anche batteri, p.es.Zymomonas mobilis, ma con produzione di molti sottoprodotti).
I saccaromiceti secernono un insieme di enzimi, la zimasi alcolica, necessari ciascuno nei vari passaggi del processo di fermentazione alcolica. Valori limite per la sopravvivenza dei lieviti sono da pH 2,4 a pH 8,6 (l'intervallo di pH ottimale per il processo).

- PROCESSO DA MELASSI [barbabietola-canna z.]:

Il **melasso** viene diluito dal 50% fino al 10% - 14% in contenuto zuccherino,(glucosio iniziale ≤150g/dm3), per evitare perdite di brodo, non riutilizzabile; viene acidificato a pH 4 – 5 con acido solforico. I melassi contengono tutte le sostanze nutritive; altre aggiunte sono sali di potassio magnesio fosforo composti azotati (ammidi amminoacidi sali ammonici) vitamine, che vengono utilizzati dai fermenti nella loro crescita. Le condizioni di pH e la presenza di alcol etilico nel reattore sono tali da evitare il rischio di inquinamento ad opera di microrganismi estranei al processo, per cui la carica da inviare al reattore può anche non essere sterilizzata, mentre deve esserlo per la preparazione dell'inoculo.
-pH: 4 per la vita dei lieviti, mantenuto attorno ai valori ottimali (pH 4/5) grazie anche alla capacità tampone dei brodi di fermentazione;
-T≅35°C (in base al tipo di microrganismo impiegato);
-inizio in prefermentatori, passando da piccoli a grandi, in scala; quindi fermentatore finale con un tempo di fermentazione di circa due giorni (su un totale di produzione di circa 7 giorni);
-resa teorica 88,5%, reale 60%volume, 50%peso; la fermentazione produce alcool al 10%, massima concentrazione <11%, oltre la quale avviene l'azione tossica inibitoria del prodotto sui lieviti;
-ossigeno: il processo, essenzialmente anaerobico, avviene con piccola fornitura O_2 per la sintesi di costituenti la membrana cellulare dei lieviti (sintesi degli acidi grassi insaturi e di ergosterolo,...): il tasso di ossigeno è dell'ordine di 0,4 – 0,8 millimoli ossigeno al minuto per litro di brodo di fermentazione.

QUESITO 4 –
PROCESSO PRODUZIONE POLIMERI

Vedi documenti nel sito - p.es Etilene/Polietilene – Nylon – PET - .....