ESAME DI STATO DI ISTRUZIONE SECONDARIA SUPERIORE

Indirizzo: ITCM - CHIMICA, MATERIALI E BIOTECNOLOGIE
ARTICOLAZIONE CHIMICA E MATERIALI
Tema di: TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI e CHIMICA ANALITICA STRUMENTALE

Il candidato è tenuto a svolgere la prima parte e due quesiti a sua scelta della seconda parte.

PRIMA PARTE

In un processo industriale si produce una corrente gassosa contenente gas acidi che si devono separare per poter inviare la residua corrente gassosa ai trattamenti di scarico. Tale corrente, adeguatamente condizionata in temperatura e pressione, viene depurata per assorbimento in colonna con un opportuno solvente selettivo. Il gas depurato va allo scarico in torcia. Il solvente esausto va alla rigenerazione per il riciclo.
Il candidato tracci lo schema di processo limitatamente all'operazione di assorbimento e condizionamento del gas da depurare, completo delle apparecchiature accessorie (pompe, valvole, serbatoi, ecc.) e delle regolazioni automatiche principali rispettando, per quanto possibile, la normativa UNICHIM.

Inoltre, sapendo che il solvente selettivo è costituito da una soluzione acquosa di alcanolammine (per esempio: NH_2-CH_2-CH_2-OH, $NH(CH_2$-CH_2-$OH)_2$, CH_3-$N(CH_2$-CH_2-$OH)_2$), il candidato individui e descriva una tecnica analitica adeguata ad analizzare tale solvente anche ipotizzando un'applicazione specifica e la relativa procedura applicativa.

SECONDA PARTE

1. In una colonna d'assorbimento si tratta una miscela gassosa in cui il rapporto in moli tra la componente assorbibile e quella inerte è Yin = 0,004. Si vuole ridurre tale rapporto nei gas in uscita a Yus = 0,0002. Il solvente utilizzato si può considerare che entri in colonna praticamente privo del gas assorbibile, per cui si può porre Xin = 0. Si vuole avere nel solvente in uscita una concentrazione in rapporto in moli del gas assorbibile pari a Xus = 0,0012. La relazione d'equilibrio è data dall'equazione Y = 2,36X.
Nelle condizioni in cui si opera si possono considerare trascurabili sia la volatilità del solvente sia la solubilità del gas inerte nel solvente. In tale ipotesi, si calcoli il numero degli stadi ideali e il richiesto rapporto in moli tra solvente e gas assorbibile per raggiungere i risultati previsti.

2. L'assorbimento di gas acidi è un'operazione comune a molti processi industriali. Il candidato descriva compiutamente un processo industriale in cui tale tipologia d'assorbimento rivesta particolare importanza.

3. Selettività e risoluzione sono due parametri fondamentali dell'analisi cromatografica. Il candidato, ipotizzando a sua libera scelta le opportune caratteristiche di due picchi cromatografici, ricavi i valori dei due parametri per i picchi ipotizzati e ne discuta brevemente del loro significato.

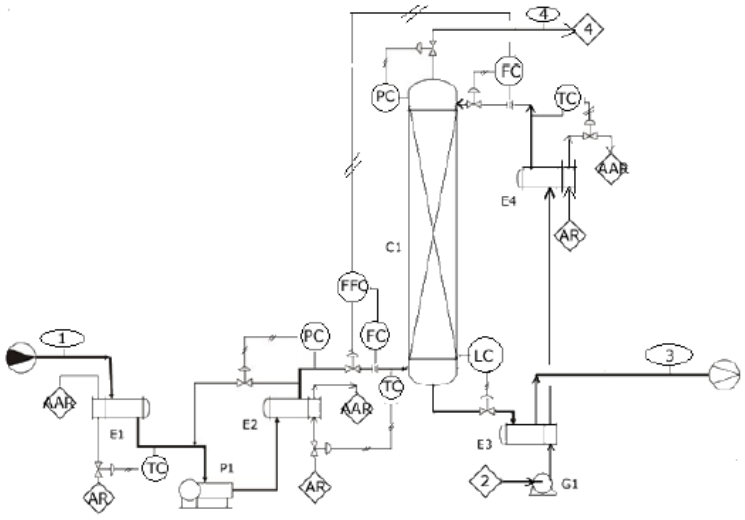
4. La spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma è ampiamente utilizzata per l'analisi dei metalli in matrici diverse. Il D.lgs 152/2006 (TU ambientale) fissa una concentrazione di cadmio per lo scarico in acque superficiali pari a 0,02 mg/L. La concentrazione di cadmio in un campione di acqua viene determinato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma, lunghezza d'onda di lavoro 228,8 nm, intervallo di linearità di risposta 0,02-2 mg/L. Riportare lo schema a blocchi dello strumento descrivendo brevemente i diversi componenti e indicare come si procede per preparare una serie di standard per costruire una retta di taratura a partire da una soluzione standard di 1000 mg/l in cadmio.

RISOLUZIONE APPROSSIMATA:

PRIMA PARTE:

A) - N.B.: l'assorbimento è favorito da:
–basse temperature –processo in pressione –controcorrente
–solvente selettivo, economico, inerte chimicamente e poco corrosivo, scarsamente volatile, a bassa viscosità.

SCHEMA DI PROCESSO ASSORBIMENTO –



LEGENDA:
1 ALIMENTAZIONE
2 SOLVENTE RIGENERATO
3 PRODOTTO ASSORBITO
4 GAS ESAUSTO

E1,2,4 RAFFREDDATORI
E3 SCAMBIAATORE
C1 COLONNA ASSORBIMENTO
P1 COMPRESSORE

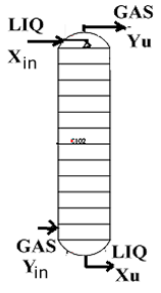
FC CONTROLLO PORTATA
FFC CONTROLLO IN RAPPORTO
TC CONTROLLO TEMPERATURA
PC CONTROLLO PRESSIONE
LC CONTROLLO LIVELLO

AR ACQUA DI RAFFREDDAMENTO
ARR USCITA ACQUA AL RICIRCOLO

B) solvente selettivo è costituito da una soluzione acquosa di **alcanolammine**: il candidato individui e descriva una tecnica analitica adeguata ad analizzare tale solvente
(risoluzione approssimata - vedi testi chimica an.strumentale)–p.es. HPLC -

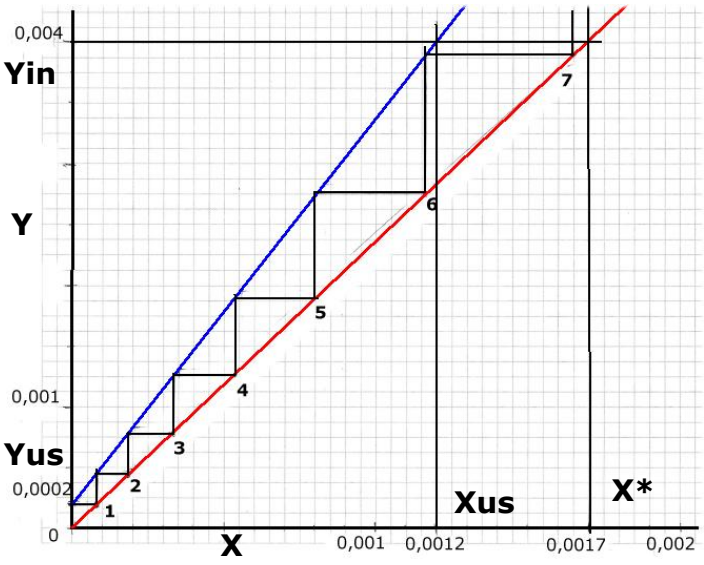
SECONDA PARTE:
QUESITO 1:

Svolgimento:



fraz.in rapporto: [REL. EQ.: Y = 2,36 X]
GAS: **Yin**=0,004; **Yus**=0,0002; SOLV: **Xin**=0;
da Yin= **2,36** Xus* ricavo condizione di pinch
→**Xus***=0,0017; dai p.ti [0] / [Yin;X*]
traccio la retta di ***equilibrio*** - vedi diagr-
dai dati → **Xus**=0,0012 traccio la retta di ***lavoro***
dai p.ti [0;Yus] a [Yin;Xus];
N°stadi ideali = 7 (iniziando dal basso);
(Li/Gi) operativo=(Yin-Yus)/(Xus-Xin) = **3,17**;

N.B.: (Li/Gi)min =(Yin-Yus)/(Xus*-Xin) = 2,235
coeff.maggiorazione m = 3,17 /2,235 = 1,418



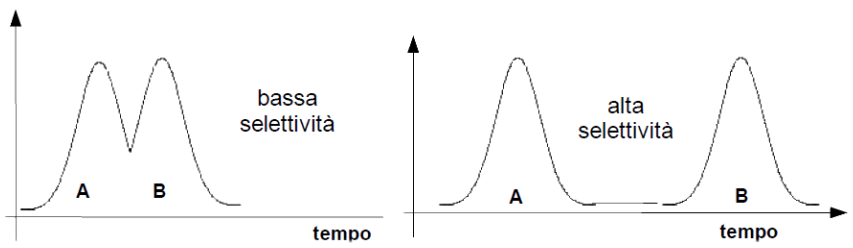
QUESITO 2:

assorbimento di gas acidi: DEPURAZIONE DI ZOLFO DA FRAZIONI PROVENIENTI DA PROCESSI PETROLIFERI
finalità e importanza del processo: eliminare composti dello S da frazioni combustibili; nei processi di combustione lo zolfo presente viene trasformato in anidride solforosa, altamente inquinante e nocivo, e in composti acidi; risulta irritante se inalato, in atmosfera può essere trasformato, per reazione catalizzata dagli ossidi d'azoto, in anidride solforica (piogge acide,...). I **combustibili** per essere meno inquinanti devono avere un contenuto di zolfo molto basso: quindi si deve operare con diversi trattamenti a seconda della natura del combustibile e del tenore residuo di zolfo tollerabile.
- **ingresso ai trattamenti**: frazioni contenenti S, p.es. benzine GPL gasoli oli combustibili gas naturale...
- **trattamenti**: - trattamenti estrattivi; - trattamenti chimici; - trattamenti catalitici;
●**estrattivi:** utilizzati per allontanare i composti solforati acidi (mercaptani), presenti nei combustibili leggeri (benzine...). Tipo S/L: adsorbenti solidi: zeoliti, terre attive,... Tipo L/L: solvente metanolo, alcanolammine (**DEA, MEA,...**),...;soluzioni che poi vengono rigenerate liberando prod. solforati per recupero S.
●**chimici**: [Merox] che utilizza soluzioni di NaOH per l'estrazione e aria per l'ossidazione e rigenerazione. - estrazione : R-SH + NaOH → R-SNa + H2O; - rigenerazione : 2 R-SNa + ½ O2 → R-SS-R + 2 NaOH i disolfuri formatisi possono essere allontanati per strippaggio o per estrazione con solvente.
●**catalitici (idrodesolforazione):** eliminano lo zolfo come H_2S da tutti i composti solforati, adatti a tutte le tipologie di combustibile, (benzina, cherosene, gasolio, olio combustibile); reazioni: R-SH + H_2 → R-H + H_2S; R-S-R + 2 H_2 → 2 R-H + H_2S; S + 4H_2 → RH + H_2S; R-CH_2-CH_2-R' + H_2 → R-CH_3 + R'-CH_3 + H_2S

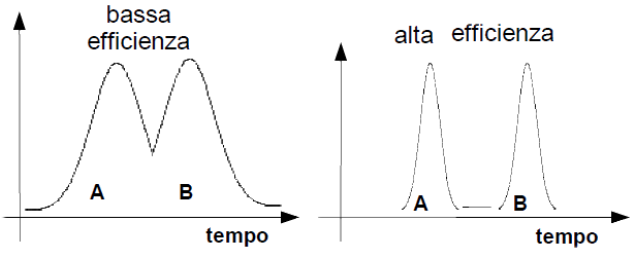
- condizioni operative: pressioni anche elevate (→200 bar) e temperature elevate (200°÷500°C). A pressione elevata aumenta il grado di saturazione e la volatilità dei prodotti ottenuti.
A basse temperature sono favorite solo le reazioni di idrodesolforazione, alle alte anche quelle di hydrocracking; quindi i processi ad alte temperature e pressioni sono adatti al trattamento dei prodotti più pesanti, come l'olio combustibile.
catalizzatori: (condizioni particolarmente severe) a base di ossidi di tungsteno, cobalto e molibdeno.
I processi di idrodesolforazione producono notevoli quantità di H_2S che devono essere smaltite: si trasforma in zolfo elemento secondo il **processo Claus a stadi:**
I° - ossidazione con aria di circa 1/3 dell'idrogeno solforato a biossido di zolfo
$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$ [T=850°C, in caldaia]
II°- ossidazione di H_2S con SO_2, in rapporto molare 2:1, con formazione di zolfo
$2\ H_2S + SO_2 \Leftrightarrow 3\ S + 2\ H_2O$ [proc. catalitico: bauxite Al_2O_3, allumina attivata o ox. Co/Mo;T:270°÷390°C]
Nella pratica gli impianti sono costituiti da un forno in cui avviene la combustione parziale di H2S, a cui seguono più reattori catalitici in serie, a temperatura decrescente, con separazione per condensazione dello zolfo formatosi.
- problematiche:
-depurazione/abbattimento scarichi gassosi esausti; -trattamento reflui;-recupero rigenerazione catalizzatori; -produzione smaltimento grandi quantità energia;

QUESITO 3: (risoluzione approssimata - vedi testi chimica an.strumentale)

Selettività e risoluzione: due parametri fondamentali dell'analisi cromatografica [rivelatori]
Dall'esame del cromatogramma possiamo definire la selettivita, l'efficienza e la risoluzione di una colonna.
Selettività.
E' definita come la capacita di una colonna di fornire picchi distanziati e dipende dalla temperatura e dalla natura della fase stazionaria.
A lato sono riportati due cromatogrammi, di una miscela di due composti, ottenuti con due diverse fasi stazionarie: nel secondo caso si ha una maggior selettività:



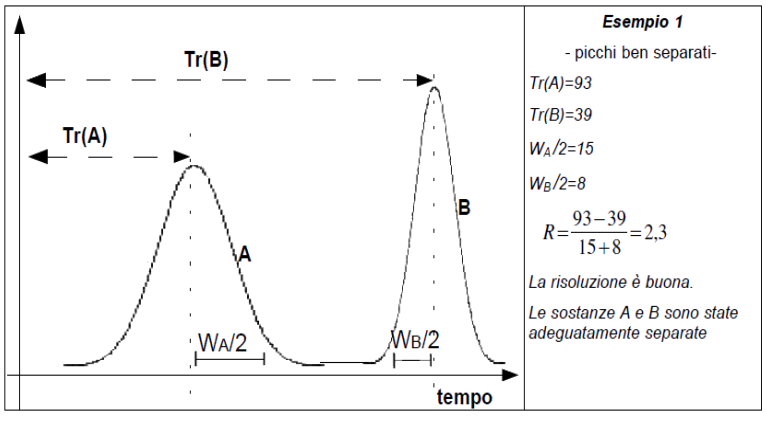
Efficienza .
E' la capacita del sistema cromatografico di mantenere compatta la banda di eluizione di una sostanza lungo tutto il percorso della fase mobile. Cio significa ottenere picchi alti e stretti all'uscita della colonna. La cosa e di grande importanza, perche qualora due sostanze avessero tempi di ritenzione molto vicini se ne potrebbe ottenere ugualmente la separazione.
Quindi, quanto piu stretti sono i picchi tanto piu efficiente risulta la colonna.A fianco sono riportati due cromatogrammi di una miscela di due sostanze effettuati con colonne diverse; in ambedue i casi si ha la stessa selettivita, ma nel secondo caso si ha una maggior efficienza.

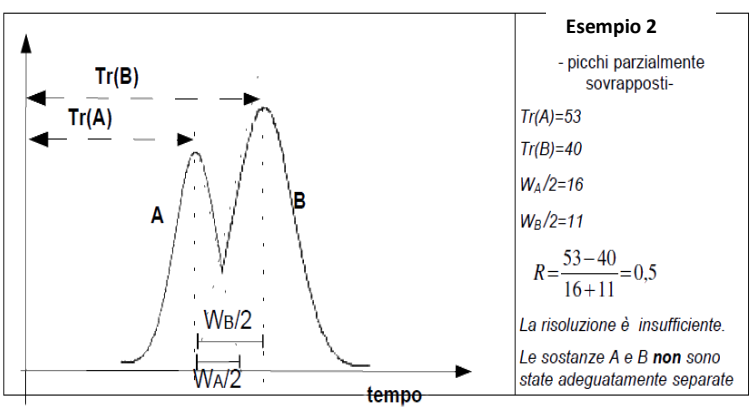


Risoluzione.
Questo fattore tiene conto sia della selettivita che dell'efficienza, e indica il grado di effettiva separazione ottenuto per due sostanze in un processo cromatografico. Dal punto di vista numerico si ottiene dalla relazione:

$$R = \frac{Tr(B) - Tr(A)}{W_A/2 + W_B/2}$$

Per avere una buona separazione, dal punto di vista quantitativo, si deve avere risoluzione almeno 0,8 .
Per capire il significato di tale relazione si considerino questi due esempi:





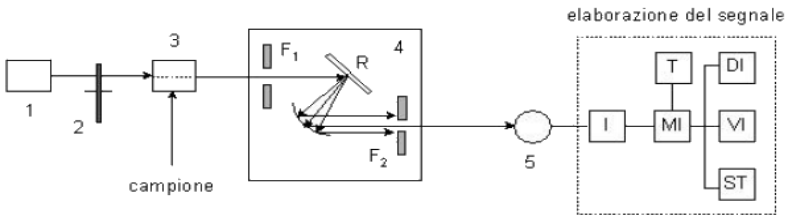
QUESITO 4: (risoluzione approssimata - vedi testi chimica an.strumentale)

spettrofotometria di **assorbimento atomico in fiamma:**

4.1 - **schema a blocchi dello <u>strumento</u>**

Esistono anche qui due tipologie di apparecchi per l'AA: monoraggio e a doppio raggio anche se non vi sono quelle nette differenze di prestazioni e sono diffusi ed utilizzati entrambi.

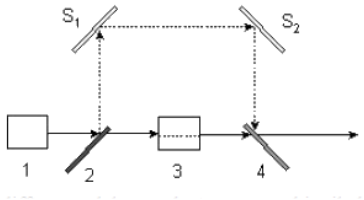
L’apparecchio monoraggio è schematizzato qui sotto; di seguito lo schema nella parte che provoca lo sdoppiamento del raggio:



1 = sorgente
2 = chopper
3 = atomizzatore
4 = monocromatore
5 = rivelatore

F_1, F_2 = fenditure
R = reticolo
S = specchio
I = interfaccia
MI = microprocessore

ST = stampante
TA = tastiera
DI = display
VI = video



il chopper (2) sdoppia nel tempo il raggio prodotto dalla sorgente: si ha quindi il raggio che attraversa il campione ed un “raggio di riferimento”, che non attraversa il “bianco”, ma tramite due specchi piani (S1, S2) viene ricombinato con quello analitico sullo specchio semitrasparente (4) che per il 50% riflette e per il 50% trasmette. Si ottiene così una rapida alternanza dei due raggi.

4.2 – **esempio di risoluzione**:

Preparare una soluzione a concentrazione intermedia, ad esempio a conc. = 10 mg/l prelevando (ad. es.) utilizzando una pipetta tarata 5 ml di soluzione madre (1000 mg/l) e trasferendola in matraccio tarato da 500 ml.
Tale soluzione intermedia (soluzione A, conc. = 10 mg/l) sarà utilizzata per preparare le soluzioni corrispondenti alle seguenti concentrazioni dei punti di taratura, utilizzando sempre vetreria tarata.
2 mg/l (ottenuta per diluizione di 20 ml di soluzione A in matraccio da 100 ml)
1 mg/l (ottenuta per diluizione di 10 ml di soluzione A in matraccio da 100 ml)
0.5 mg/l (ottenuta per diluizione di 5 ml di soluzione A in matraccio da 100 ml)
0.1 mg/l (ottenuta per diluizione di 1 ml di soluzione A in matraccio da 100 ml)
0.02 mg/l (ottenuta per diluizione di 200 µl di soluzione A in matraccio da 100 ml); in questo caso è opportuno utilizzare una micropipetta tarata, o, in alternativa utilizzare un volume maggiore (ad es. prelevando 1 ml e portando a volume in matraccio tarato da 500 ml)