SIMULAZIONE SECONDA PROVA SCRITTA ITI CHIM.-ITCM– ES 9–

Tema di: TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI e CHIMICA ANALITICA STRUMENTALE

Simil MIUR-28/2/19 - a cura del prof.A.Tonini – www.andytonini.com

Il candidato svolga la prima parte e due quesiti a sua scelta della seconda parte.

PRIMA PARTE

In un processo di esterificazione si ottiene un prodotto grezzo contenente l'estere formatosi insieme all'alcol e all'acido carbossilico non reagiti; è presente anche l'acqua formatasi per reazione insieme a tracce di catalizzatore.

Al fine di purificare l'estere, il prodotto grezzo, opportunamente preriscaldato, viene ***strippato*** *con vapore d'acqua in una colonna che opera a una pressione di poco superiore a quella dell'ambiente. Dalla testa esce una miscela di vapori costituita essenzialmente dall'estere e dal vapor d'acqua, che passano in un condensatore che ne provoca la totale condensazione utilizzando acqua di rete. Successivamente, vanno in un separatore dove si separano le due fasi liquide formatesi per condensazione dei vapori di testa. La fase superiore, costituita prevalentemente dall'estere, va a successive lavorazioni; quella inferiore, costituita da condense di processo, va allo smaltimento. Il prodotto di coda, costituito prevalentemente da acido e alcol non reagiti, viene riciclato in reazione.*

Il candidato tracci lo schema di processo limitatamente all'operazione di stripping, completo delle apparecchiature accessorie (pompe, valvole, serbatoi, ecc.) e delle regolazioni automatiche principali rispettando, per quanto possibile, la normativa UNICHIM.

Il candidato, inoltre, individui e descriva una tecnica analitica adeguata ad analizzare l'estere ottenuto nel prodotto grezzo, nel prodotto di testa e in quello di coda.

SECONDA PARTE

1. *Il prodotto grezzo, descritto nella prima parte, arriva all'impianto di stripping con una portata F = 2,4 kg/s. La concentrazione dell'estere nel grezzo è il 60% in massa, nella fase organica di testa nello stripping è del 99%, nel prodotto di coda è il 5%. Si consideri trascurabile l'estere presente nel vapore di stripping condensato.*
2. *La scoperta della catalisi ha permesso di realizzare processi chimici praticamente non fattibili in assenza di un catalizzatore. Il candidato, dopo aver descritto i principi della catalisi, descriva un processo in cui i catalizzatori giochino un ruolo fondamentale per operare con rese accettabili evidenziando, in particolare, le motivazioni chimico fisiche che ostacolerebbero il processo termico.*
3. *Le tecniche cromatografiche trovano largo impiego analitico in diversi campi. Illustrate il principio fondamentale di una qualsiasi tecnica cromatografica e descrivete i principali meccanismi di separazione. Definire infine cosa si intende per efficienza e illustrare il significato dell'equazione di Van Deemter nella sua forma generale.*
4. *Per determinare la concentrazione di fosforo in un campione di detersivo (che ne dovrebbe contenere meno dell'1%) si è scelto il metodo spettrofotometrico nel visibile, al blu di molibdeno. Con il metodo del confronto si sono ottenuti i seguenti risultati sperimentali:*

	Standard	Campione
Assorbanza	0,235	0,268
Concentrazione (ppm di P)	1,50	?

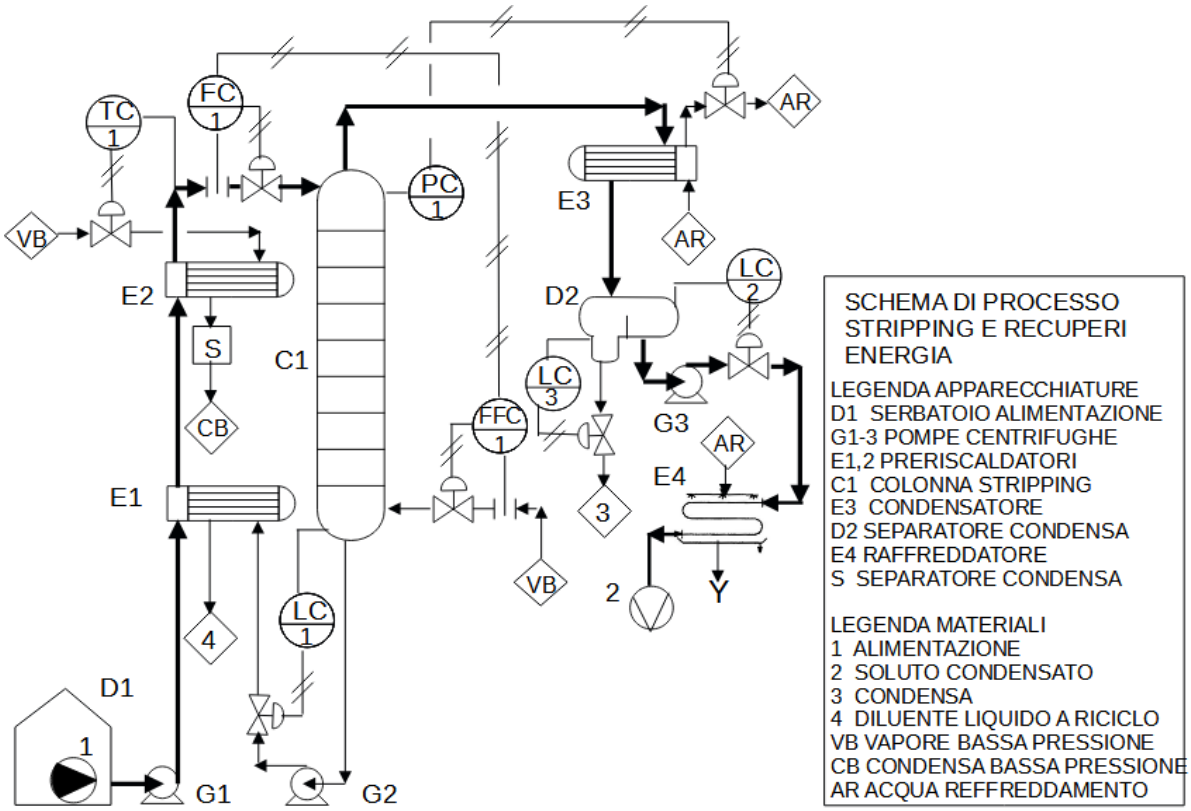
calcolare:

a) la concentrazione di fosforo nella soluzione sottoposta alla misura

b) la concentrazione nel campione originario sapendo che 2,8650 g di esso sono stati attaccati e si è ottenuto 1,00 L di soluzione. 10,0 mL della soluzione ottenuta sono stati prelevati, trattati con i reagenti opportuni e portati al volume di 100 mL, prima di effettuare la misura di assorbanza

c) In base al risultato dell'analisi, il campione rientra nei limiti di legge?

Risoluzione:
PRIMA PARTE – impianto di stripping -



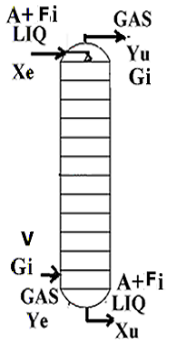
Relazione:

Una **tecnica analitica adeguata per analizzare un estere** potrebbe essere la spettroscopia infrarossa (IR). La spettroscopia IR è una tecnica molto utilizzata per identificare e caratterizzare i composti organici, inclusi gli esteri. Nel contesto degli esteri, la spettroscopia IR può essere impiegata per identificare il gruppo funzionale estere (C=O) e per fornire informazioni sulle diverse parti della molecola, come il tipo di gruppi alchilici presenti.

Nella spettroscopia IR, si irradia un campione con raggi infrarossi e si misura l'assorbimento di energia da parte del campione in funzione della lunghezza d'onda. Ogni composto ha una firma spettrale unica che corrisponde alle sue vibrazioni molecolari caratteristiche. Nel caso degli esteri, la regione spettrale interessante si trova solitamente tra 1700 e 1200 cm^{-1}. In questa regione, si osserva un picco di assorbimento intorno a 1735 cm^{-1} che corrisponde alla vibrazione dell'atomo di carbonio del gruppo estere. Inoltre, si possono osservare altre bande di assorbimento che forniscono informazioni sulla struttura chimica dell'estere, come ad esempio le vibrazioni degli atomi di carbonio e idrogeno presenti nei gruppi alchilici. Quindi:

- **spettroscopia IR** per il prodotto finito;
- **gascromatografia** con detector a fotometria di fiamma (GC-FID) per sostanze in miscela;

[per la completa descrizione vedi testi an.chimica strumentale]



SECONDA PARTE

1) STRIPPAGGIO – N.B.: il testo presenta omissioni e/o incongruenze, e manca di richieste di svolgimento;

TESTO ALTERNATIVO:

Il prodotto grezzo, descritto nella prima parte, arriva all'impianto di stripping con una portata (fase liquida-tot.) F = 2,4 kg/s. La concentrazione dell'estere nel grezzo è 6% in massa, nella fase organica di testa nello stripping è del 9,9%, nel prodotto di coda è 0,5%. Si consideri trascurabile l'estere presente nel vapore di stripping condensato.

Determinare: la portata V di vapore.

SOLUZIONE: [e=entrata; u=uscita]

conc xe=0,06; xu=0,005; ye=0; yu=0,099;

Fi = 2,4(1-xe)=2,256 Kg/s alimentazione **inerte**;

CONC. IN RAPPORTO:

Xe = x/(1-x) =0,064; Xu = 0,005; Ye=0; Yu= y/(1-y) =0,11;

bilancio di materia: Fi Xe + Vi Ye = Fi Xu + Vi Yu; da cui ricavo **portata Vi= 1,21kg/s**

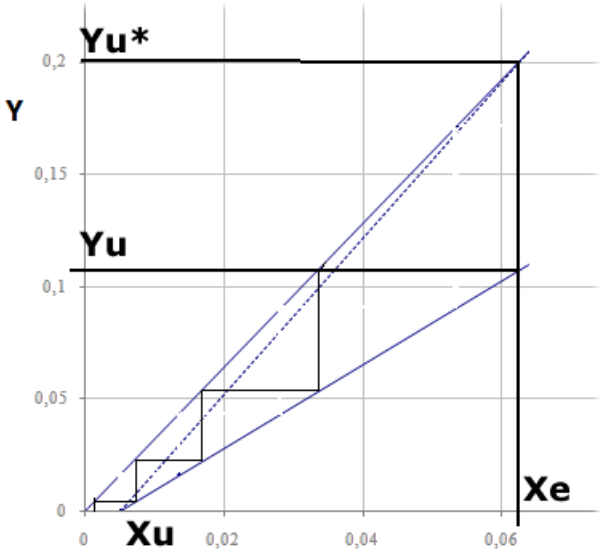
SIMILMENTE se p.es. (Fi/Vi)op=0,538 (Fi/Vi)max =

= 2,256/1,21=1,864 = 0,538(Yu*)/(Xe-Xu)

da cui: Yu*=0,20 [condiz.pinch] => Keq= Yu*/Xe= 3,12

Dal diagr. riportati i p.ti caratteristici => **Yu=0,11**

=>N°stadi 4 (dall'alto)



2) CATALISI -

principi della catalisi - processo in cui i catalizzatori sono fondamentali –

Cinetica della reazione: La velocità di una reazione chimica catalizzata dipende dalla concentrazione dei reagenti, dalla temperatura e dalla presenza del catalizzatore. La cinetica della reazione fornisce informazioni sulla velocità di formazione dei prodotti e può essere studiata sperimentalmente per ottimizzare le condizioni di reazione.

La catalisi è una tecnica utilizzata in chimica industriale per accelerare le reazioni chimiche e migliorarne l'efficienza. I principi fondamentali della catalisi in chimica industriale includono: - catalizzatore e selettività – meccanismi di reazioni catalitiche – azione del catalizzatore – termodinamica e cinetica delle reazioni -

La catalisi è fondamentale nei processi industriali perché permette di aumentare la velocità della reazione e migliorare la selettività nella formazione del prodotto desiderato. Inoltre, il catalizzatore consente di operare a temperature e pressioni meno estreme rispetto ad altre possibili reazioni chimiche, riducendo i costi e migliorando l'efficienza del processo di produzione.

- processo catalitico ind.le e motivazioni chimico-fisiche di ostacolo al processo termico:
  vedi cracking catalitico/termico – reforming catalitico/termico – ind.ammoniaca – ind.metanolo - idrogenazioni.....
  [trattazione completa nei documenti del sito]

3) TECNICHE CROMATOGRAFICHE E EFFICIENZA (*eq. Van Deemter* **) -**

Tutte le tecniche cromatografiche si basano sulla capacità delle singole specie chimiche contenute nella miscela di ripartirsi in modo differente tra una fase detta "stazionaria", ovvero una sostanza chimica che possiamo considerare virtualmente immobile, ed un media di trasporto differente, costituito da un'altra sostanza chimica che si muove rispetto alla prima ed è pertanto detta "fase mobile".

Un criterio di classificazione dei metodi cromatografici si basa sullo stato fisico della fase mobile utilizzata: quando la fase mobile è un liquido si parla di cromatografia liquida (LC), mentre quando essa è gassosa (solitamente costituita da elio, oppure idrogeno, o più raramente azoto) la tecnica prende il nome di gascromatografia (GC).

- Cromatografia su strato sottile (TLC)
- Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)
- Cromatografia a gas (GC)
- Cromatografia a scambio ionico (IEC)
- Cromatografia di affinità (AC)

L'efficienza di un sistema cromatografico e in particolare di una colonna, si quantifica con il cosiddetto *numero di piatti teorici (N)*. Un piatto teorico è la più piccola zona adiacente all'interno della colonna in cui il soluto raggiunge un equilibrio tra fase mobile e stazionaria; sostanzialmente un piatto teorico è la più piccola *fetta* della colonna in cui due molecole dotate di diverso coefficiente di ripartizione hanno la possibilità di dimostrare diverse velocità di migrazione. Migliore una colonna, minore è l'altezza del piatto teorico (lo 'spessore' della fetta).

L'equazione di Van Deemter è espressa come: $H = A + B/u + Cu$

L'equazione di Van Deemter suggerisce che l'efficienza di separazione può essere influenzata da tre fattori principali: la diffusione molecolare all'interno della colonna, la dispersione longitudinale delle componenti e la banda di diffusione ed eluizione. L'obiettivo principale nella cromatografia è ottenere una separazione efficiente dei componenti della miscela, quindi l'equazione di Van Deemter può essere utilizzata per ottimizzare le condizioni operative, come la scelta della fase stazionaria, la velocità di flusso del solvente e le dimensioni delle particelle della colonna, al fine di minimizzare l'ampiezza dei picchi cromatografici e massimizzare la risoluzione tra i picchi
[trattazione completa nei testi della materia]

4) *concentrazione di fosforo - metodo spettrofotometrico nel visibile, al blu di molibdeno*

DATI: ASTD = 0.235 Conc STD = 1,5 ppm; Acamp= 0,268;

Sol1 : 2,8650 g di detersivo in 1L di H2O; Sol2 : 10 ml di Sol1 portati a 100 ml

Svolgimento:

a) 0,235: 0,268 = 1,5ppm: Xppm Xppm = 1,71ppm = $1,71 \cdot 10^{-3}$ g/ml

b) 2,8650 g/ 1000 ml = $2,865 \cdot 10^{-3}$ g/ml (Sol1)

$2,865 \cdot 10^{-3}$ g/ml x 10ml = X g/ml x 100ml X g/ml = $2,865 \cdot 10^{-4}$ g/ml di detersivo

c) $2,865 \cdot 10^{-4}$ g/ml : 100 = $1,71 \cdot 10^{-6}$ g/ml : X% X% = 0,597% detersivo a norma

[trattazione completa nei testi della materia]