

**A. Cacciatore
M. Calatozzolo**

edizione
2018

Manuale di disegno di impianti chimici

per tecnologie chimiche industriali



edisco

ALFONSO CACCIATORE
MARIANO CALATOZZOLO

Manuale di disegno di impianti chimici

PER TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI



edisco

Manuale di disegno di impianti chimici

Realizzazione editoriale:

- Disegni e schemi: Mariano Calatozzolo
- Impaginazione: C.G.M.
- Revisione testi: Lunella Luzi
- Computer to plate: Imago - Marene (Cn)

I temi e i disegni relativi agli anni 1995 e 1996 sono a cura di Luca Cacciatore

In linea con le disposizioni di legge e le indicazioni ministeriali, si attesta che l'opera è realizzata in "forma MISTA", cartacea e digitale. L'Editore mette a disposizione gratuitamente sul proprio sito diverse risorse didattiche online: materiali extra per attività di approfondimento e di esercitazione in parte ad accesso libero e in parte riservati al docente.

L'opera è altresì disponibile in edizione DIGITALE per gli studenti diversamente abili e i loro docenti. L'Editore mette a disposizione degli studenti non vedenti, ipovedenti, disabili motori o con disturbi specifici di apprendimento i file pdf in cui sono memorizzate le pagine di questo libro. Il formato del file permette l'ingrandimento dei caratteri del testo e la lettura mediante software screen reader.

Copyright © Edisco Editrice, Torino
10128 Torino – Via Pastrengo, 28
Tel. 011.547880
e-mail: info@edisco.it
sito web: www.edisco.it

Tutti i diritti riservati. I diritti di elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale su supporti di qualsiasi tipo (inclusi magnetici e ottici), di riproduzione e di adattamento totale o parziale con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche), i diritti di noleggio, di prestito e di traduzione sono riservati per tutti i Paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

L'Editore è a disposizione degli aventi diritto con i quali non gli è stato possibile comunicare, nonché per eventuali omissioni e inesattezze nella citazione delle fonti dei brani, illustrazioni e fotografie riprodotti nel presente volume.

Stampato per conto della Casa editrice presso
La Grafica, Boves (CN), Italia

Printed in Italy

Ristampe

5 4 3 2 1 0 2023 2022 2021 2020 2019 2018

PRESENTAZIONE

L'opera che viene presentata si propone come sussidio didattico all'insegnamento degli Impianti e delle Tecnologie Chimiche Industriali nell'ambito degli Istituti di indirizzo chimico.

Il Manuale si compone principalmente di tre parti.

La prima ha come contenuto specifico la normativa della rappresentazione grafica degli impianti che servono ai processi chimici e cura singolarmente la strumentazione finalizzata a servire tali processi.

La seconda parte comprende esempi d'applicazione della predetta normativa ad operazioni comportanti una determinata scelta d'impiantistica chimica piuttosto semplice; riservandosi l'esposizione di più complessi esempi in proposito agli schemi d'impianti chimici implicati dai temi su parti avanzate del programma d'insegnamento della disciplina inclusi nella terza parte del manuale.

Tracce di risoluzione (non uniche, in generale, si noti!) di temi ministeriali assegnati agli esami di maturità tecnica industriale d'indirizzo chimico compongono tale terza parte.

Questo manuale è in complesso un completo prontuario della didattica concernente il suo oggetto, col peculiare pregio di non essere un ibrido tra ciò che realisticamente si può capire e fare a livello scolastico ed i controproducenti, complicatissimi elaborati di schemi d'impianto cifrati derivanti da Uffici Tecnici di grandi complessi chimici industriali.

L'Autore sarà grato a quei Docenti che vorranno suggerirgli eventuali migliorie.

PARTE PRIMA

**L'UNIFICAZIONE NELLA RAPPRESENTAZIONE
DEI PROCESSI CHIMICI**

1.1 Generalità sull'unificazione industriale

Si indica genericamente unificazione o normalizzazione l'opera di riduzione a pochi tipi o campioni o simboli dei modi in cui gli uomini comunicano tra loro e dei mezzi con i quali si esplicano le attività lavorative, sia nella fase di previsione che in quella di attuazione.

Il problema della unificazione, pur in rigoroso ambito industriale, si presenta di dimensioni enormi; sicché non lo si intende qui affrontare se non per lo specifico campo degli impianti chimici industriali ed, in particolare, in relazione all'esecuzione del disegno relativo.

In Italia l'unificazione industriale è curata da un apposito Ente denominato *UNI* (Ente Nazionale Italiano di Unificazione), che è un membro dell'ISO (International Standardization Organization), che, con sede a Ginevra, opera a livello mondiale. Associazione federata all'UNI è la *UNICHIM* (Associazione per l'Unificazione del Settore dell'industria chimica), che opera nel campo del disegno di impianti chimici.

Per gli schemi, questo testo si attiene alla norme UNICHIM. In particolare le nuove parti introdotte con la presente edizione utilizzano la normativa attuale (*Manuale N. 6, Impianti Chimici, Simboli e sigle per schemi e disegni, Edizione 1994*), mentre quelle risalenti alla precedente edizione utilizzano norme antecedenti.

Delle norme UNICHIM, alla fine della 1ª parte, sono riportati, raggruppati in tavole, i simboli più significativi e nella rappresentazione grafica dei processi chimici faremo riferimento a tali simboli.

È comunque da notare che, nonostante l'impegno degli enti preposti, il problema della unificazione è ancora lontano dall'essere definito e quindi, accanto alle norme ufficiali emanate dall'UNICHIM a livello nazionale, vengono usate norme più specifiche adottate da grandi imprese industriali del settore chimico.

2.1 Scopi dell'unificazione negli impianti chimici

Come si è detto nel paragrafo precedente, in Italia l'unificazione è curata dall'UNI, alle cui pubblicazioni rimandiamo perciò il lettore per tutte le norme particolari concernenti l'unificazione industriale. Qui di seguito passiamo in rassegna, relativamente agli impianti industriali chimici i maggiori settori per i quali si ritiene indispensabile una rigida applicazione delle norme UNI.

L'unificazione è particolarmente importante:

- nello stabilire le caratteristiche dei materiali da costruzione;
- nel dimensionamento dei pezzi di più comune impiego per la costruzione degli apparecchi;
- nei metodi di calcolo per apparecchi soggetti a sollecitazioni dovute a pressione e temperatura;
- nel dimensionamento e nella scelta dei materiali di cui debbono essere fatti i semilavorati metallici, le lamiere, i profilati e i tubi;
- nello stabilire i sistemi di filettatura e bulloneria;
- nel determinare i tipi, le dimensioni e i materiali per organi accessori di tubazioni (flange, raccordi, valvole, ecc.);
- nel fissare le *pressioni nominali* e i *diametri nominali*, da cui risulta definito un sistema di tubazione.

La *pressione nominale* è un dato convenzionale (espresso in kg/cm^2) in base al quale vengono dimensionati gli elementi dei sistemi di tubazioni, cioè i tubi propriamente detti, le flange, le valvole. La pressione nominale viene determinata in base alla pressione di esercizio e tiene conto, oltre che della pressione effettiva esistente nella tubazione, anche delle condizioni specifiche d'esercizio. Essa viene indicata con la notazione *PN*, seguita dal valore numerico; ad esempio *PN 50*.

Il *diametro nominale* è anch'esso una indicazione convenzionale (espressa in mm), che serve quale riferimento univoco per individuare la grandezza dei singoli elementi accoppiabili per formare un sistema di tubazioni (tubi, flange, valvole). Esso viene indicato con la notazione *DN*, seguita dal valore numerico relativo; ad esempio *DN 75*.

Per il disegno di impianti chimici, di cui, come si è detto, ci atterremo alle norme UNICHIM, è necessario che ci sia una unificazione riguardo:

- alla denominazione ed al contenuto dei vari schemi utilizzati nell'industria chimica;
- ai simboli utilizzati per i vari apparecchi;
- alle sigle che specificano le apparecchiature;
- alle modalità di rappresentazione dei dati di processo.

3.1 La rappresentazione grafica dei processi chimici

Come in tutti i settori industriali, anche in quello chimico esiste il problema di registrare e comunicare il maggior numero di informazioni possibili attraverso rappresentazioni grafiche.

Il modo in cui vengono fatte le varie rappresentazioni e i disegni utilizzati sono anch'essi oggetto delle norme UNICHIM e si differenziano tra loro a seconda degli obiettivi per i quali sono stati tracciati.

Di tali rappresentazioni daremo nella parte seconda degli esempi illustrativi, riguardanti gli apparecchi e le operazioni chimiche, oggetto di studio del programma di impianti chimici; altri esempi verranno forniti nella parte terza, inerente lo svolgimento di alcuni temi ministeriali, oggetto delle prove di esame di maturità.

Qui di seguito elenchiamo le varie rappresentazioni, specificandone sinteticamente gli obiettivi.

DIAGRAMMA A BLOCCHI

È lo schema più semplice e si può considerare la prima rappresentazione grafica di un processo chimico.

Questa prima rappresentazione si limita a far notare la successione delle fasi o stadi fondamentali del ciclo operativo, senza preoccuparsi di fornire l'esatto numero degli apparecchi e di delinearne il tipo. Tale schema non necessita dunque di simboli unificati; tuttavia ogni fase viene rappresentata da un rettangolo o da un cerchio all'interno del quale viene scritto il nome dell'operazione. La sequenza delle fasi è poi indicata da linee di collegamento con frecce.

Per avere una migliore possibilità di comprensione del processo, il diagramma può essere quantificato; può portare, cioè, i flussi quantitativi di materie e prodotti con un primo bilancio generale.

SCHEMA SEMPLIFICATO O DI PRINCIPIO

Questo schema mette in evidenza la successione degli apparecchi che costituiscono l'impianto, cioè le caselle dello schema precedente vengono disaggregate in operazioni più elementari alle quali corrispondono precise apparecchiature rappresentate con simboli raccomandati dalle UNICHIM (ad esempio simboli per scambiatori, riportati nella *tavola IX*). I collegamenti tra le varie caselle vengono sostituiti da quelli che nell'impianto sono le tubazioni. In questo schema non vano indicati gli organi di intercettazione o regolazione, gli strumenti di misura e di controllo, le linee delle tubazioni dei cicli sussidiari riguardanti i servizi.

Come il diagramma a blocchi, lo schema semplificato può essere, a volte, quantificato.

SCHEMA DI PROCESSO

Questo schema, come specificano le norme UNICHIM, ha lo scopo principale di far comprendere con immediatezza le caratteristiche proprie di un processo industriale. Nella versione più completa e in accordo con le norme UNICHIM, tale schema contiene:

- le apparecchiature principali;
- le linee di processo (non quelle secondarie, di avviamento, svuotamento, ecc.);
- la strumentazione più significativa del processo;
- il bilancio dei materiali, che è preferibile riportare su foglio allegato;
- gli indici di stato fisico (temperatura, pressione) nei punti principali;
- eventuale indicazione sulla elevazione minima delle apparecchiature per il loro funzionamento;
- eventuali annotazioni utili per la fase di montaggio.

Per quanto concerne simbologia e siglatura si rimanda alle norme UNICHIM. Comunque i particolari delle apparecchiature, quali i setti, i diaframmi, ecc., possono essere riportati qualora si ritenga utile porli in evidenza ai fini della comprensione della funzionalità dell'impianto.

SCHEMA DI MARCIA

Questo, che rappresenta lo schema d'impianto completo, è più dettagliato di quello di processo e dovrebbe essere elaborato successivamente a questo. Esso deve essere in grado di fornire tutte le indicazioni per l'esercizio dell'impianto; ciò che comporta il comprendere:

- le apparecchiature con sigla, funzione ed eventuale elevazione minima;
- le linee di processo e di servizio (acqua, vapore, scarichi, ecc.);
- le linee di avviamento, svuotamento, smaltimento prodotti da rilavorare, spurghi;
- la strumentazione completa, le linee di collegamento con gli strumenti e i relativi azionamenti, allarmi, controlli, ecc.;
- le valvole, i dispositivi di sicurezza e i by-pass.

La compilazione dello schema di marcia che riporti tutto quanto sopra elencato, può diventare molto complessa ed è anche di difficile lettura; il suo tracciamento comporta che si tenga presente che lo stesso dovrà servire non solo da guida per il montaggio dei collegamenti tra i vari elementi dell'impianto, ma anche per la conduzione dell'impianto stesso. Si comprende quindi che per tracciare un tale schema è necessario passare per una fase di vera progettazione.

Per quanto riguarda i problemi grafici, essi non si discostano da quelli in uso per lo schema di processo; unica differenza è che anche le linee vanno siglate e la strumentazione richiede una maggiore completezza.

Per semplicità dunque noi in quest'ambito ci atterremo agli *schemi di processo* nel rappresentare graficamente gli schemi d'impianto.

4.1 Il controllo nei processi chimici

In ogni processo chimico per la sicurezza degli operatori e dell'ambiente, per la buona conduzione dell'impianto e per la riuscita del processo stesso è necessario controllare le variabili operative.

Tale controllo consiste sia nella *misura*, cioè nella rilevazione dei valori delle variabili, mediante opportuni strumenti, sia nella *regolazione*, cioè nell'intervento manuale o automatico, in modo da riportare le variabili al valore desiderato.

Le variabili più comuni da tenere sotto controllo sono:

- *portata*;
- *temperatura*;
- *pressione*;
- *livello*.

Esistono molte altre variabili, come ad esempio densità e pH di una soluzione, ma esse sono specifiche per casi particolari di lavorazioni e pertanto verranno prese in considerazione solamente nelle operazioni chimiche che le prevedono.

La *misura* delle variabili può essere automatizzata mediante l'impiego di strumenti capaci di tradurre in segnale elettrico, pneumatico, digitale, ecc., il valore della variabile da controllare. La regolazione richiede apparecchiature capaci sia di confrontare il valore della variabile rilevata con il valore prefissato, sia di intervenire sui parametri da cui tali variabili dipendono per correggerne lo scostamento dal valore prefissato o per impartire variazioni con sequenze e tempi programmati.

Il controllo automatico, grazie ai progressi dell'elettronica e dell'informatica industriale, sebbene richieda maggiori investimenti rispetto a quello manuale, è sempre più presente negli impianti chimici per i molti vantaggi che comporta, tra cui, in particolare, una maggiore uniformità qualitativa dei prodotti ottenuti e la possibilità di centralizzare i comandi e di evitare gli errori connessi alle operazioni manuali. È insostituibile negli impianti continui, mentre è sempre più presente negli impianti discontinui, ed anche negli impianti pilota e di laboratorio.

La moderna strumentazione automatica è prevalentemente di tipo elettronico, spesso dotata di microprocessore e programmabile, ed è quindi in grado di assolvere a numerose funzioni, oltre la semplice regolazione. I regolatori pneumatici hanno ormai limitata applicazione per il maggior costo e per le minori prestazioni. Sono, invece, molto diffuse le valvole con servomotori pneumatici, che richiedono quindi dei segnali in pressione, in genere 20÷100 kPa. L'adozione di servomotori pneumatici evita i pericoli derivanti da eventuali scintille elettriche ed i relativi segnali sono immuni da interferenze, anche se non sono in grado di coprire elevate distanze. In prossimità degli impianti, opportuni *trasduttori* trasformano i segnali elettrici in pneumatici.

5.1 I componenti di un anello di regolazione

In ogni processo o, in particolare, in ogni situazione di controllo bisogna tener conto dei seguenti fattori:

- variabile controllata e/o misurata: è la grandezza di cui si vuole conoscere la misura e che si vuole mantenere ad un valore prescritto, detto di *set-point*;
- variabile controllante o manipolata: è la grandezza da cui dipende la controllata e su cui si agisce per controllarla;
- variabili indipendenti o disturbi: sono quei fattori sui cui non agisce l'anello di regolazione e che influenzano la controllata. L'inevitabile presenza dei disturbi è tra le principali cause della necessità di ricorrere al controllo automatico.

Le variabili indipendenti e controllanti sono considerate, logicamente e non fisicamente, in ingresso al processo, le controllate sono considerate in uscita.

Un esempio potrà chiarire quanto ora si è detto.

Supponiamo che in un serbatoio D (Fig. 1/l) giunga una sostanza liquida con portata F_1 e che la stessa possa essere scaricata per mezzo della valvola V . In tale serbatoio si vuole mantenere il livello costante H . È evidente che bisognerà agire sulla valvola V , scaricando una portata F_2 in modo che il livello del liquido nel serbatoio si possa mantenere al valore prefissato H .

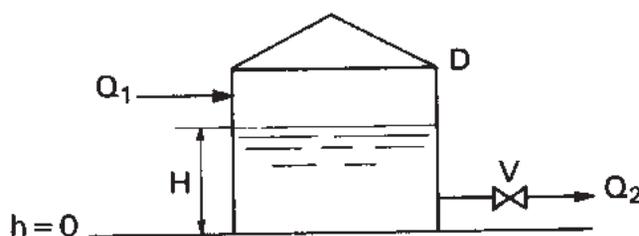


Fig. 1/l

Nel nostro caso si ha quindi:

- grandezza o variabile controllata: livello H del serbatoio;
- grandezza o variabile controllante: portata allo scarico F_2 ;
- grandezza o variabile indipendente: portata di alimentazione F_1 .

Se la regolazione è di tipo manuale, è l'operatore che agisce sulla valvola V in base allo scostamento del livello H dal valore desiderato. Se la regolazione è di tipo automatico, il regolatore acquisisce il segnale dal sensore di livello, lo confronta con il valore di set point e, in base all'errore riscontrato, agisce sulla valvola. Tale sistema di regolazione, che simula l'azione umana, è uno dei più semplici ed è detto in *retroazione* (o *feed back*) in quanto, come si può vedere dallo schema logico riportato in Fig. 2/l, è costituito da un *anello* chiuso in cui, in base all'entità o anche alla durata dell'errore, il regolatore agisce in retroazione sulla variabile in ingresso al processo che influenza la variabile controllata.

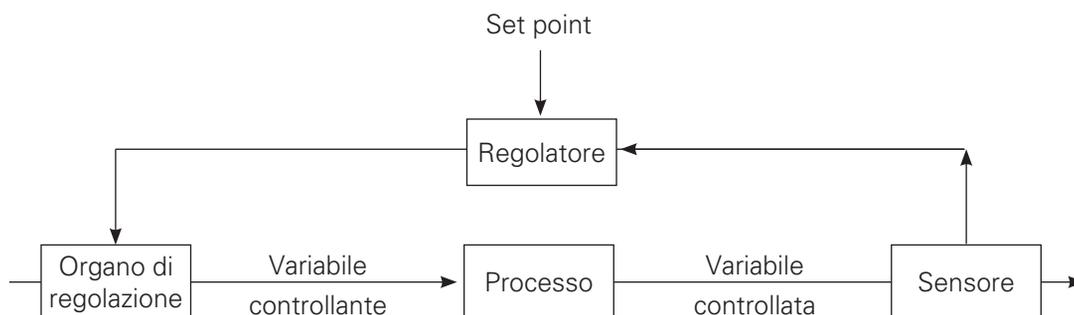


Fig. 2/l

Le funzioni dei componenti essenziali di tale anello sono le seguenti.

Strumenti di misura. Sono apparati che consentono di rilevare il valore della variabile controllata. Possono essere o *indicatori*, cioè «a lettura» (nel qual caso il valore viene rilevato dall'operatore), o *registratori* (in tal caso il valore della variabile viene opportunamente registrato) o contemporaneamente *indicatori-registratori*.

Nello strumento di misura, oltre al *sensore* che rileva la grandezza da misurare, è generalmente presente un dispositivo, detto *trasduttore*, che ha il compito di convertire il segnale prodotto dal sensore in uno di natura più facilmente trasferibile ed utilizzabile (p.e. da pressione a corrente elettrica, da analogico a digitale, ecc.).

Controllori o strumenti di regolazione. Ricevono il segnale della variabile misurata, lo confrontano con il valore di set point, ricavano l'errore ed in base ad appositi parametri, opportunamente impostati, elaborano il segnale di risposta per l'organo di regolazione.

Organi di regolazione. Sono le apparecchiature che ricevono il segnale dal controllore ed intervengono modificando il valore della variabile controllata. Questi organi sono in generale delle valvole pneumatiche.

6.1 Esempi di strumenti di misura e di organi di regolazione

Nel paragrafo precedente si sono elencati e si è detto dello scopo dei componenti degli anelli di regolazione. Pur non entrando nei dettagli (la qual cosa esula dallo scopo prefissoci), vogliamo, qui di seguito, fornire alcuni particolari sull'impiego di tali strumenti e organi.

STRUMENTI DI MISURA

Come si è detto, sono quelle apparecchiature che permettono di misurare le variabili che si vogliono tenere sotto controllo.

Comunque i misuratori delle principali variabili di un processo sono i misuratori di portata, di temperatura, di pressione e di livello.

Fra i principali apparecchi **misuratori di portata** di pratico impiego si hanno: i contatori a turbina (usati per piccole portate $0,035 \div 75 \text{ m}^3/\text{h}$); i *contatori a mulinello* (per portate da 3,5 a $300 \text{ m}^3/\text{h}$ e pressioni massime di 12 bar) e i *contatori volumetrici*. Per i fluidi passanti, sotto pressione, in tubazioni sono usati contatori con organi di strozzamento, quali il venturimetro e i boccagli.

I più comuni **misuratori di temperatura** sono: i *termometri a dilatazione dei fluidi* (aria, azoto, idrogeno per basse temperature; alcool etilico, toluolo, mercurio per temperature da $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ a oltre $500 \text{ }^\circ\text{C}$); *termometri termoelettrici* (termocoppie per temperature da $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+2000 \text{ }^\circ\text{C}$) e a *resistenza elettrica*, il cui campo d'impiego varia in relazione al materiale costituente la resistenza elettrica (per esempio il platino agisce nell'intorno da $-190 \text{ }^\circ\text{C}$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ed il nichel nell'intervallo $-50 \text{ }^\circ\text{C} \div +200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Dei **misuratori di pressione** sono comunemente impiegati *manometri ad U* (per pressioni non elevate e per la misura del grado di vuoto); *manometri a molla tipo Bourdon* (per pressioni anche elevate).

I **misuratori di livello** praticamente impiegati si basano tutti su principi molto semplici. Il livello da misurare è solitamente quello dei liquidi nei serbatoi.

In Fig. 3/l sono rappresentati i principali tipi di misuratori a livello.

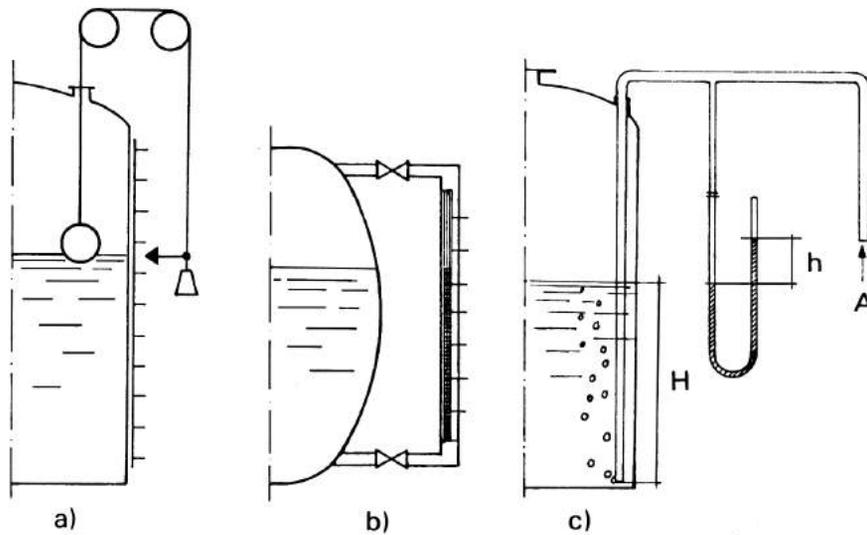


Fig. 3/l.

Precisamente nel caso *a*) si vede un *indicatore a galleggiante*, il cui funzionamento non richiede spiegazioni; nel caso *b*) si ha un *indicatore a tubo di vetro*, costituito da un tubo metallico con finestre di vetro resistente, collegato col serbatoio per mezzo di valvole che permettono di escluderlo, se necessario; nel caso *c*) un *tipo a gorgogliamento*. In esso da *A* viene insufflata aria nel fondo del serbatoio, dalla misura *h* della pressione dell'aria, necessaria perché questa gorgogli, si risale all'altezza *H* del liquido nel serbatoio.

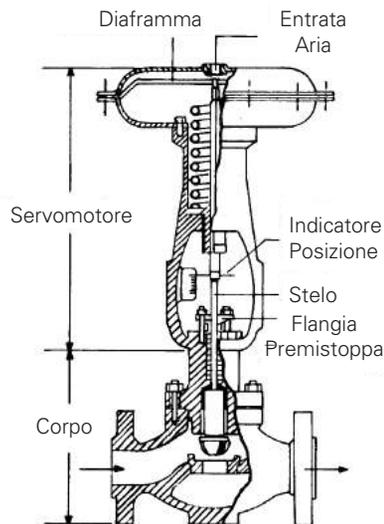


Fig. 4/l.

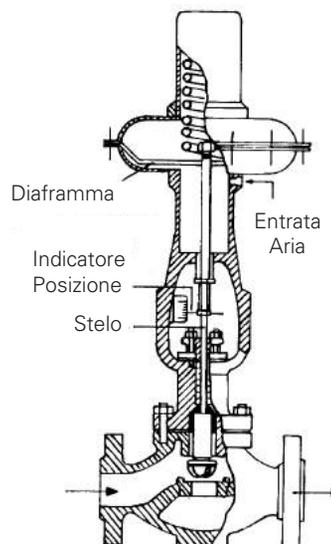


Fig. 5/l.

ORGANI DI REGOLAZIONE

Gli organi di regolazione rappresentano l'elemento finale della regolazione. Tra i più usati di questi «organi» nella regolazione pneumatica si hanno le *valvole a diaframma*, cioè valvole capaci di far assumere al loro otturatore una posizione proporzionale alla pressione dell'aria che ad esse arriva dal regolatore.

Una valvola a diaframma è essenzialmente costituita dal «servomotore» e dal «corpo di valvola». Il servomotore riceve l'aria compressa di comando proveniente dal regolatore.

È tale aria che agendo sulla superficie del diaframma (membrana elastica di gomma) genera una forza contrastata dalla molla. La forza risultante provoca lo spostamento dello stelo della valvola. Nel corpo di valvola, l'otturatore, per lo spostamento dello stelo, varia la sezione di passaggio del fluido e quindi la portata.

La valvola pneumatica, rappresentata in Fig. 4/l, avente il diaframma sopra la molla, è detta «ad aria chiude»: lo stelo si abbassa e l'otturatore interrompe il flusso dell'aumentare della pressione dell'aria.

Quella rappresentata in Fig. 5/l, avente il diaframma sotto la molla è detta «ad aria apre»: la valvola rimane chiusa in mancanza di aria.

La scelta tra un sistema e l'altro è in relazione alle condizioni di sicurezza richieste nel caso in cui nella valvola non giunga più l'aria. Infatti per azione della molla nel primo caso la valvola rimarrà totalmente aperta e nel secondo caso tutta chiusa.

Le valvole pneumatiche non richiedono molta manutenzione; comunque, poiché il loro funzionamento è condizionato dall'aria compressa, per evitare una mancanza di regolazione, s'introduce un by-pass in grado di permettere la regolazione manuale, al posto di quella automatica.

7.1 Esempi di strumentazione applicati a parti di processi chimici

Vediamo ora alcuni esempi tipici di strumentazione in opera in parti d'impianto.

In alcuni esempi è riportato il by-pass delle valvole di regolazione. Tale particolare è da riportare obbligatoriamente negli schemi di marcia, non negli usuali schemi di processo. Può comunque essere utile ricordare in sede di relazione o nella legenda dello schema che tutte le valvole di regolazione sono usualmente dotate di by-pass con valvola manuale.

Controllo della portata di una pompa centrifuga (Fig. 6/l)

Dal serbatoio *D* viene prelevato un liquido per mezzo della pompa centrifuga *G*. La regolazione della portata si ha sulla mandata e il by-pass, come si è detto nel paragrafo 6.1, permette l'eventuale regolazione manuale. Il rubinetto a maschio, posto sull'aspirazione della pompa *G*, verrà azionato, nel caso di interruzione del flusso, susseguentemente alla valvola posta sulla mandata, in modo che la pompa rimanga piena di liquido e risulti poi più facile il successivo innescamento.

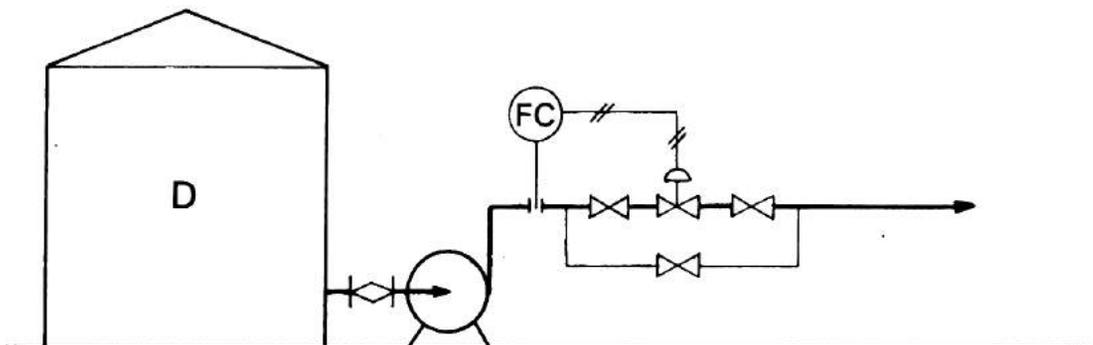


Fig. 6/l.

Controllo della portata di una pompa a stantuffo (Fig. 7/l)

Il liquido dal serbatoio *D* è prelevato dalla pompa *G*. Un aumento di portata, rispetto a quella prefissata, comporta la chiusura della valvola a membrana, per cui una determinata quantità di liquido ritorna sull'aspirazione della pompa. Il sistema è quindi con by-pass sull'aspirazione.

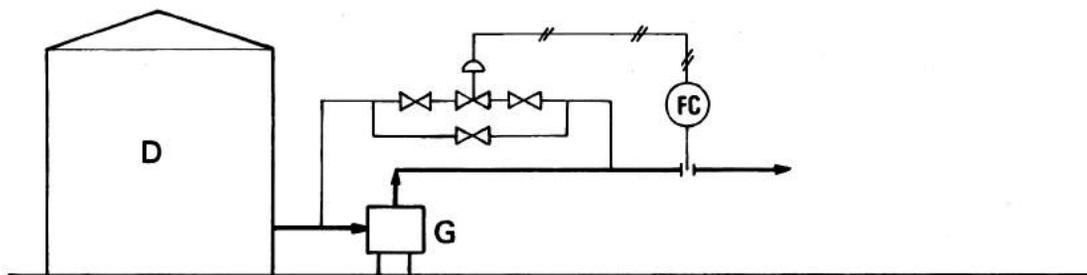


Fig. 7/l.

Nei precedenti esempi di anelli di regolazione (Fig. 6/l e 7/l), la variabile controllata e la controllante coincidono in quanto corrispondono sempre alla stessa portata detta, perciò, autoregolata.

Controllo della temperatura applicata ad uno scambiatore (Fig. 8/l)

Lo scopo di uno scambiatore è quello di permettere il riscaldamento o il raffreddamento di un fluido per mezzo di un altro fluido.

Lo scambiatore in figura è a fascio tubiero verticale: da *A* entra il fluido da riscaldare che esce, riscaldato, da *B*.

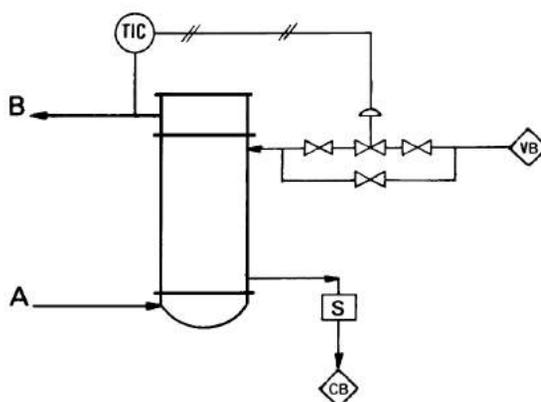


Fig. 8/l.

Il controllo di una temperatura si può effettuare agendo sulla portata del fluido riscaldante o refrigerante, oppure agendo sulla superficie dello scambiatore, variando ad esempio il livello del liquido in esso contenuto. Allo scopo occorrerà modificare la portata di scarico del liquido da riscaldare o da raffreddare, se la sua portata d'ingresso è costante.

Il primo sistema è quello più comune ed è quello applicato in Fig. 8/l.

Supponiamo che il riscaldamento si faccia con vapore saturo, che cede il suo calore latente e viene scaricato come condensa.

Se il fluido da riscaldare deve essere portato alla temperatura prefissata ed indicata dal misuratore *Tl*, questo è collegato con la valvola d'ingresso del vapore, la cui variazione della portata determinerà il riscaldamento alla temperatura prefissata; in figura è previsto anche il by-pass per eventuale interruzione del meccanismo.

PARTE TERZA

**TEMI MINISTERIALI PER LA PROVA
SCRITTO-GRAFICA DI
TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI
E DI IMPIANTI CHIMICI
(VECCHIO ORDINAMENTO)**

M417 - ESAME DI STATO DI ISTITUTO TECNICO INDUSTRIALE

Indirizzo: **CHIMICO** **CORSO DI ORDINAMENTO**

TEMA DI TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI, PRINCIPI DI AUTOMAZIONE E DI ORGANIZZAZIONE INDUSTRIALE

Sessione ordinaria 2014

**Testo valevole per i corsi di ordinamento
e per i corsi sperimentali del Progetto "SIRIO - CHIMICO"**

Il candidato esegua il disegno dello schema descritto nel primo esercizio e, a sua libera scelta, risponda a due degli altri tre quesiti proposti.

- 1.** In un impianto continuo si vuole ossidare con aria atmosferica, su un opportuno catalizzatore selettivo, un composto organico volatile, liquido a temperatura ambiente. Il prodotto ossidato si separa dal miscuglio di reazione per assorbimento con acqua. La soluzione acquosa così ottenuta procede verso altre lavorazioni. I gas non assorbiti vanno ad opportuni trattamenti prima dello scarico.

Sapendo che:

- i reagenti, disponibili a temperatura e pressione ambiente, si preriscaldano a temperatura relativamente elevata;
- il composto organico volatile si nebulizza direttamente nella corrente gassosa prima del preriscaldamento;
- la reazione, alquanto esotermica, è condotta ad alta temperatura (circa 350 °C) e in leggera sovrappressione, solo per vincere le perdite di carico;
- si opera in eccesso d'aria sia per restare fuori dai limiti d'esplosività della miscela di reazione sia per mantenere attivo il catalizzatore;
- nelle condizioni date, l'equilibrio di reazione è totalmente spostato verso i prodotti;
- il catalizzatore, solido, è sensibile ai surriscaldamenti, per cui il reattore è munito di un apposito circuito di raffreddamento tale da garantire un efficiente scambio termico;
- il prodotto della reazione è molto solubile in acqua tanto che l'assorbimento si realizza facilmente in leggera sovrappressione, solo per vincere le perdite di carico; anche la temperatura è di poco superiore a quella ambiente, comunque alquanto inferiore a quella di ebollizione dell'acqua; il processo d'assorbimento si può considerare atermico.

Il candidato, in base alle informazioni date, disegni lo schema di processo dell'impianto produttivo sopra descritto, individuando la tipologia di reattore più idonea e prevedendo i recuperi termici che ritiene opportuni, completo di tutte le apparecchiature accessorie ritenute necessarie in base alle condizioni operative ipotizzate (compressori, pompe, scambiatori, serbatoi, ecc.) e delle regolazioni automatiche principali, seguendo, per quanto possibile, le norme UNICHIM.

- 2.** In un reattore continuo a tino ben agitato (CSTR) si alimenta una miscela reagente con una portata complessiva $F = 2$ kg/s.

Sapendo che:

- la reazione è esotermica ($\Delta H = -700$ kJ/kg di miscela reagente) e la conversione raggiunta è $x = 80\%$;
- la miscela reagente entra a $T_{Fi} = 30$ °C ed i prodotti escono a $T_{Fu} = 90$ °C, la temperatura all'interno del reattore è uniforme e corrisponde a quella d'uscita dei prodotti;
- il calore specifico medio di reagenti e prodotti vale $C_p = 2,2$ kJ/(kg °C);

- d) come fluido di raffreddamento si utilizza acqua, $C_p = 4,18 \text{ kJ}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$, che entra a $T_{ai} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ed esce a $T_{au} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$;
- e) il coefficiente globale di scambio termico vale $U_{tot} = 850 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C})$;
- f) si possono trascurare le eventuali perdite termiche.

Per il sistema di raffreddamento del reattore calcolare:

- 1) la potenza termica scambiata;
- 2) la portata dell'acqua di raffreddamento;
- 3) la superficie di scambio richiesta.

- 3.** I regolatori in retroazione impiegati nei processi chimici, come pure in altri settori, utilizzano sovente l'algoritmo PID, così denominato poiché si basa su tre modalità di azione: Proporzionale, Integrale e Derivativa.

Il candidato descriva sinteticamente le tre azioni e le relative modalità d'intervento nella regolazione dei processi.

- 4.** I processi biotecnologici permettono di ottenere prodotti di particolare utilità in vari campi. In base a quanto affrontato nel corso di studi il candidato descriva un processo biotecnologico soffermandosi in particolar modo sulle caratteristiche delle materie prime, sul biochimismo del processo e sulle varie fasi di lavorazione che raccoglierà anche in uno schema a blocchi.

Durata massima della prova: 6 ore.

Durante lo svolgimento della prova è consentito soltanto l'uso:

- di manuali relativi alle simbologie UNICHIM;
- di tabelle con dati numerici e diagrammi relativi a parametri chimico-fisici;
- di mascherine da disegno e di calcolatrici non programmabili;

Non è consentita la consultazione di libri di testo.

Non è consentito lasciare l'Istituto prima che siano trascorse 3 ore dalla dettatura del tema.

RISOLUZIONE

1. Schema

La traccia richiede la scelta della tipologia del reattore. Si tratta di un processo d'ossidazione con aria su un catalizzatore sensibile ai surriscaldamenti. Considerando che l'equilibrio di reazione è completamente spostato verso i prodotti, non si ha la necessità di realizzare un particolare profilo termico lungo il reattore, per cui un reattore a fascio tubiero, con il catalizzatore all'interno dei tubi, raffreddato da un fluido circolante all'esterno, è una soluzione che risponde alla richiesta. Come fluido di raffreddamento, vista l'elevata temperatura di reazione, si può utilizzare olio diatermico, da cui si può recuperare il calore utilizzandolo, p.e., per produrre vapore.

Lo schema di processo è riportato a pag. 229. L'aria atmosferica (B), preventivamente filtrata nel filtro a maniche F1, è compressa dal compressore centrifugo P1 alla pressione d'esercizio. Nell'aria, riscaldatasi per effetto della compressione, si inietta il liquido organico volatile (1) spinto dalla pompa G1 alla portata prescritta. La miscela di reazione si preriscalda per scambio in E1 con i prodotti caldi in uscita ed entra nel reattore R1 a fascio tubiero, la cui temperatura è controllata con una circolazione di olio diatermico (DW). I prodotti in uscita si raffreddano prima in E1, poi si raffreddano ulteriormente in E2 essendo l'assorbimento favorito dalle basse temperature. L'effluente di reazione va ora all'assorbimento entrando dal basso nella colonna C1, mentre dall'alto entra l'acqua demineralizzata (AD) che costituisce il solvente d'assorbimento. Dall'alto di C1 escono i gas residui (3) che vanno agli opportuni trattamenti, mentre dal basso, spinta dalla pompa G2, esce la soluzione acquosa del prodotto ottenuto, avviata ad ulteriori lavorazioni.

Il bilancio di materia per assicurare lo stato stazionario è attuato regolando i flussi in ingresso e in uscita. Di quelli in ingresso, la portata dell'alimentazione è autoregolata (FC1), la portata dell'aria di reazione è regolata con il controllo di pressione (PC1) che agisce sulla portata di bypass al compressore P1 e la portata dell'acqua demineralizzata è regolata in rapporto (FFC3) con la portata (FI2) del fluido di reazione. Di quelli in uscita, lo scarico dei gas residui è regolato (PC2)

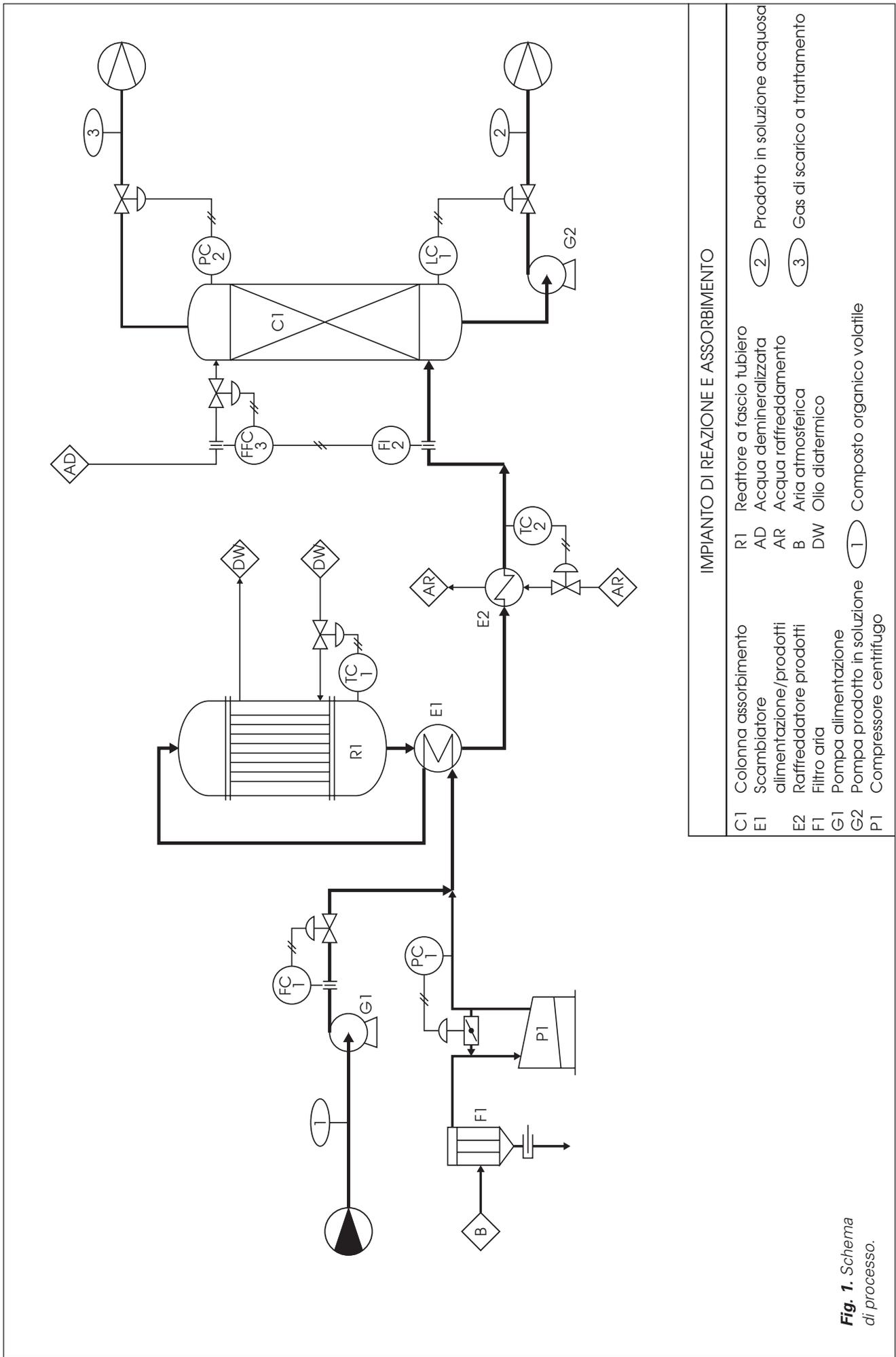


Fig. 1. Schema di processo.

in base alla pressione in C1 e lo scarico della soluzione d'assorbimento, con il livello di fondo colonna (LC1). Il controllo della temperatura di reazione è realizzato manipolando la portata dell'olio diatermico (TC1). La temperatura dell'effluente del reattore è ulteriormente controllata (TC2) manipolando l'acqua di raffreddamento a E2. La pressione dell'impianto è controllata dai due anelli di regolazione, PC1 e PC2, che regolano, il primo, la pressione dell'aria in ingresso e, il secondo, la pressione nella colonna d'assorbimento.

Il funzionamento degli anelli di regolazione è riassunto nella seguente tabella.

ANELLO	VARIABILE CONTROLLATA E/O MISURATA	VARIABILE CONTROLLANTE	AZIONE SE SI SUPERA IL SET POINT
FC1	Portata alimentazione liquida	Portata alimentazione liquida	Chiude la valvola
FFC3	Rapporto di portata gas di alimentazione/ solvente a C1	Portata solvente a C1	Aprire la valvola
FI2	Portata gas di alimentazione a C1	-	-
LC1	Livello fondo C1	Portata prodotto di fondo da C1	Aprire la valvola
PC1	Pressione aria a R1	Portata bypass a P1	Aprire la valvola
PC2	Pressione in C1	Portata gas di testa da C1	Aprire la valvola
TC1	Temperatura di reazione in R1	Portata olio diatermico a R1	Aprire la valvola
TC2	Temperatura prodotti di reazione a C1	Portata acqua di raffreddamento a E2	Aprire la valvola

2. Quesito n. 2

È un problema di scambio termico applicato a un reattore CSTR (*continuous stirred tank reactor*). In base al modello, si presuppone che la temperatura all'interno del reattore sia uniforme e pari a quella dei prodotti in uscita. Può essere utile schematizzare il processo, p.e., come in Fig. 2.

Bilancio termico e di massa

Essendo trascurabili le perdite termiche, il calore ceduto dal fluido reagente è pari a quello acquistato dall'acqua di raffreddamento e coincide con il calore scambiato.

Potenza termica

In questo caso il calore scambiato è dato dalla differenza tra ingresso e uscita del contenuto termico della massa reagente, più il calore sviluppato dalla reazione:

$$Q_{in} = F \cdot C_p \cdot T_{Fi} = 2 \text{ kg/s} \cdot 2,2 \text{ kJ/kg} \cdot 30^\circ\text{C} = 132 \text{ kW}$$

$$Q_{us} = F \cdot C_p \cdot T_{Fu} = 2 \text{ kg/s} \cdot 2,2 \text{ kJ/kg} \cdot 90^\circ\text{C} = 396 \text{ kW}$$

$$Q_r = -\Delta H \cdot x \cdot F = 700 \text{ kJ/kg} \cdot 0,80 \cdot 2 \text{ kg/s} = 1120 \text{ kW}$$

$$Q = Q_{in} - Q_{us} + Q_r = 132 - 396 + 1120 = 856 \text{ kW}$$

Portata dell'acqua

$$A = \frac{Q}{C_p \cdot \Delta T} = \frac{856 \text{ kW}}{4,18 \text{ kJ/(kg} \cdot ^\circ\text{C)} \cdot (65 - 25)^\circ\text{C}} = 5,12 \text{ kg/s}$$

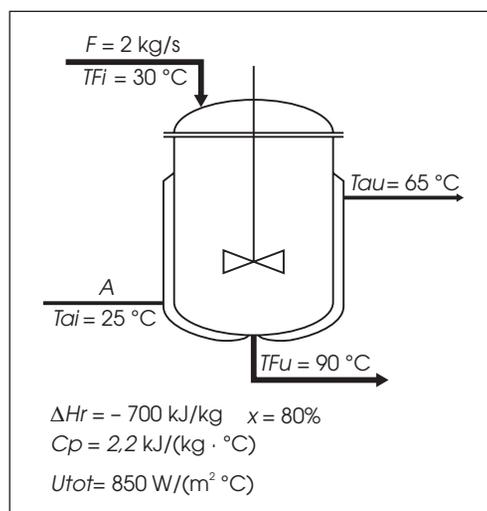


Fig. 2. Schema con i dati di bilancio.

Scambio termico

ΔT medio logaritmico

Può essere utile tracciare il profilo di scambio con il calcolo dei ΔT alle estremità, come in Fig. 3. Ricordando che per la perfetta agitazione la temperatura all'interno del reattore è uniforme, si ha:

$$\Delta T_1 = 90 - 25 = 65 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_2 = 90 - 65 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

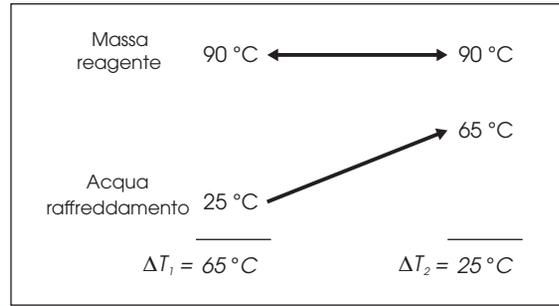


Fig. 3. Profilo di scambio termico.

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} = \frac{65 - 25}{\ln \frac{65}{25}} = 41,86^\circ\text{C}$$

Area di scambio

$$A_s = \frac{Q}{U_t \cdot \Delta T_{ml}} = \frac{856 \text{ kW}}{0,850 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 41,86^\circ\text{C}} = 24,1 \text{ m}^2$$

3. Quesito n. 3

Un regolatore in retroazione è tipicamente inserito in un anello di regolazione come quello schematizzato in Fig. 4. Al regolatore arriva il segnale della variabile controllata (x) che viene confrontato con il valore prescritto (il *set point*, w) ricavandone la loro differenza che corrisponde all'errore (e). Dall'errore, il regolatore, tramite uno specifico algoritmo, ricava il segnale (y) per l'elemento finale di controllo. L'algoritmo più diffuso è detto *PID* poiché si basa su tre azioni: *Proporzionale*, *Integrale* e *Derivativa*. L'intensità delle tre azioni si può regolare agendo su appositi parametri.

Con l'azione proporzionale il regolatore produce un segnale proporzionale all'errore. Con

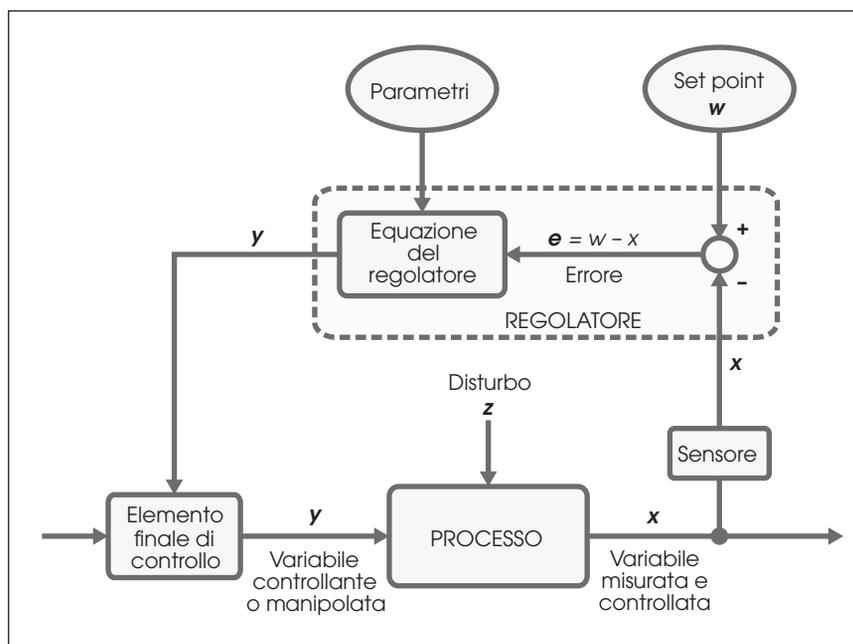


Fig. 4. Relazione in retroazione.

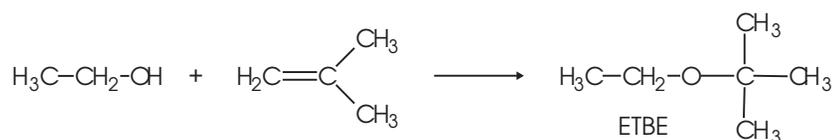
una costante di proporzionalità, detta *guadagno*, si regola l'intensità della risposta. Il reciproco del guadagno definisce la *banda proporzionale*. L'azione proporzionale dà una risposta tipicamente stabile, specie con guadagni non elevati, ma, se il disturbo che ha provocato l'errore non cessa, permane un errore residuo, detto *offset*. Nelle situazioni in cui l'offset resta tollerabile operare con la sola azione proporzionale può essere una scelta adeguata. In ogni caso, l'operatore può regolare l'apertura della valvola (o del generico attuatore) alle nuove condizioni di processo; questa operazione è detta di *reset*.

Con l'azione integrale il regolatore produce un segnale proporzionale all'integrale dell'errore nel tempo. L'azione si regola con il *tempo di riporto*, definito come il tempo necessario all'azione integrale per eguagliare l'effetto dell'azione proporzionale in risposta a un segnale a gradino. Quindi l'azione integrale è tanto più pronta quanto è più piccolo il tempo di riporto. La dipendenza dal tempo rende dinamica tale azione: l'azione non cessa al cessare dell'errore ma perdura fin quando l'integrale (in pratica la somma degli errori nel tempo) non si annulla per la compensazione tra errori di segno opposto. Il principale pregio dell'azione integrale è la capacità di poter recuperare l'offset in quanto la risposta non è proporzionale all'errore istantaneo ma alla somma algebrica degli errori precedenti. Sono inevitabili sovracorrezioni, in più o in meno, che impartiscono delle oscillazioni al sistema, quindi raramente si utilizza da sola ma si preferisce associarla all'azione proporzionale che favorisce un rapido smorzamento delle oscillazioni. La presenza dell'azione integrale resta essenziale se non sono tollerabili offset.

Con l'azione derivativa il regolatore produce un segnale proporzionale alla derivata dell'errore rispetto al tempo. L'azione si regola con il *tempo d'anticipo*, definito come il tempo necessario all'azione proporzionale per eguagliare l'effetto dell'azione derivativa in risposta a un segnale a rampa. Più è elevato il tempo d'anticipo, maggiore è l'effetto dell'azione derivativa. L'azione derivativa non può essere utilizzata da sola in quanto per un errore costante darebbe un segnale nullo, essendo nulla la derivata di una costante. Si associa all'azione proporzionale, da sola o insieme all'integrale. Essendo un'azione proporzionale alla velocità con cui varia l'errore, esplica un'azione anticipatrice, richiesta soprattutto in quei sistemi dotati di notevole inerzia, come, p.e., quelli di scambio termico, mentre può essere causa d'instabilità in quelli che rispondono prontamente ai disturbi, come le regolazioni di portata dei liquidi per la loro incomprimibilità.

4. Quesito n. 4

Una fermentazione di rilevante interesse industriale è la produzione di alcol etilico o etanolo, detto, in questo caso, anche *bioalcol* per differenziarlo da quello sintetico ottenibile per idratazione dell'etilene. Oltre che per uso alimentare, l'etanolo viene utilizzato come solvente e come materia prima in diverse lavorazioni. Per esempio può essere facilmente ossidato ad acetaldeide. Dall'acetaldeide, a sua volta, si possono ottenere prodotti di notevole rilevanza industriale quali l'acrilonitrile e l'acido acetico. L'etanolo trova anche impiego in campo energetico. Infatti entro certi limiti può essere utilizzato in miscela con la benzina come carburante da autotrazione (*gasohol*), richiedendo però che il motore sia adattato allo specifico carburante. Un utilizzo più generalizzato lo si ha come materia prima dei cosiddetti "ossigenati", composti utilizzati nella formulazione delle benzine senza piombo con la funzione di innalzare il numero d'ottano. Il tipico "ossigenato" derivato dall'etanolo è l'etil terziariobutil etere (ETBE), prodotto per reazione tra etanolo e isobutene con catalizzatori acidi, secondo la reazione:



Il bioalcol, insieme all'ETBE, rappresenta una possibile via per coprire una parte non trascurabile del fabbisogno energetico con una fonte rinnovabile, dato che le possibili materie prime per la produzione sono di origine vegetale e quindi in definitiva il principale input energetico è la radiazione solare.

Le tipiche materie prime utilizzabili per la produzione di bioalcol sono di origine vegetale contenenti carboidrati e solitamente sono prodotti di scarto di altre lavorazioni. Il più importante è il melasso, ricco di monosaccaridi e disaccaridi facilmente fermentabili. Altre materie prime

sono il siero del latte che contiene il lattosio, e i materiali contenenti polisaccaridi come l'amido e la cellulosa, richiedenti però la preventiva idrolisi che può essere enzimatica o chimica. A seconda della materia prima, si può rendere necessario l'integrazione con sostanze azotate e sali minerali. La produzione di bioalcol può anche essere utilizzata per alleggerire i costi di smaltimento di alcuni reflui, come le acque solfitiche delle cartiere che contengono circa il 2% di sostanze fermentabili e che richiedono comunque di essere trattate.

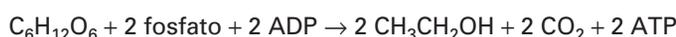
I microrganismi utilizzati sono principalmente dei lieviti del genere *Saccharomyces*. Altri microrganismi sono i lieviti del genere *Candida* e alcuni *Clostridi*.

I lieviti fermentano i monosaccaridi e disaccaridi come il saccarosio ed il maltosio, alcuni fermentano anche il lattosio. I polisaccaridi, come l'amido e la cellulosa devono essere idrolizzati.

Il biochimismo della fermentazione alcolica è centrato sulla glicolisi, con cui ha inizio il catabolismo del glucosio che si conclude con l'ossidazione a piruvato. I lieviti, in condizioni anaerobiche, per riossidare i nucleotidi ridotti, utilizzano il piruvato che, previa decarbossilazione ad acetaldeide, passa ad etanolo, secondo il seguente schema:



Complessivamente si ha:



La resa con i *Saccharomyces* è particolarmente elevata e può arrivare al 90% del teorico.

La fermentazione può essere condotta in continuo o in discontinuo. In continuo si ha una maggiore produttività ma è maggiore il rischio di infezioni e bisogna tener conto dell'invecchiamento del microrganismo. Le operazioni in discontinuo sono più semplici. Poiché i lieviti operano a un pH sufficientemente acido (circa 4,5) da inibire la crescita dei batteri, la sterilizzazione del brodo di coltura non è un fattore critico. In ogni caso bisogna tener presente che l'etanolo prodotto è un metabolita tossico per gli stessi lieviti, per cui non conviene superare una concentrazione dell' 8 ÷ 12%, in quanto, per raggiungere concentrazioni più elevate sono necessari lunghi tempi di fermentazione. Così, tenendo conto della resa del processo, si aggiusta la concentrazione degli zuccheri fermentabili in modo da non avere zuccheri residui alla fine della fermentazione, che di solito non supera le 72 ore.

Inoltre la fermentazione è un processo esotermico, anche tenendo conto dei processi endergonici legati alla formazione di ATP e alla crescita cellulare, per cui è necessario provvedere il fermentatore di un sistema di scambio termico particolarmente efficiente essendo la temperatura da mantenere relativamente bassa, mediamente non superiore ai 40° C.

L'etanolo è un metabolita primario, cioè che si forma contemporaneamente alla crescita della biomassa. Tipicamente nella fermentazione si possono individuare tre fasi. La prima (circa 12 – 24 ore) di crescita dei lieviti con consumo dell'ossigeno disciolto, la seconda (circa 12 – 48 ore) in cui si ha la massima produzione di etanolo e la terza (circa 48 – 72 ore) caratterizzata da formazione rallentata di etanolo e da insignificante crescita cellulare.

Al termine della fermentazione, si separa la biomassa, p.e. per centrifugazione, e si invia il brodo alla distillazione.

La distillazione riveste particolare importanza, soprattutto per il dispendio energetico richiesto. La chiave del successo della produzione di bioalcol passa attraverso un esteso recupero energetico in questa fase tale da renderne competitiva la produzione nei confronti dell'etanolo di sintesi.

Le miscele acqua etanolo formano un azeotropo di minimo (al 97,2 % in volume a 1atm di pressione) per cui per semplice distillazione non si ottiene l'alcol anidro o assoluto, necessario per l'uso come combustibile, specie se in miscela con la benzina, e per diversi impieghi industriali. L'alcol anidro si può ottenere con diversi processi. I più utilizzati sono la distillazione azeotropica e la disidratazione con setacci molecolari. La distillazione azeotropica utilizza un componente aggiuntivo, di solido un idrocarburo (il benzene, un tempo usato, dovrebbe essere sostituito per la sua carcinogenicità con il meno tossico cicloesano) con cui si forma un azeotropo ternario acqua – alcol – idrocarburo che lascia in colonna l'alcol assoluto. La disidratazione

utilizza setacci molecolari di natura zeolitica. Si opera su coppie di colonne, una, sotto pressione, in cui avviene la disidratazione dell'alcol nello stato di vapore surriscaldato, e l'altra, sotto vuoto, in cui evapora l'acqua trattenuta dai setacci molecolari che così si rigenera.

Nella fermentazione, oltre all'etanolo, si formano, come sottoprodotti, composti leggeri (metanolo, aldeidi) e pesanti (alcoli a lunga catena, fuseloli), che devono essere allontanati specie dall'alcol per uso alimentare.

I possibili reflui sono prevalentemente quelli collegati alla preparazione del substrato da fermentare e al brodo di fermentazione. Dal brodo si possono separare dei solidi, prevalentemente costituiti dalla biomassa, che può essere valorizzata per l'elevato contenuto proteico, e delle acque ad elevato BOD. La produzione di bioalcol può utilizzare come materie prime dei sottoprodotti di altre lavorazioni, come i melassi, o, anche, dei reflui inquinanti (p.e. da cartiere), permettendone di mitigarne il costo economico. In base all'origine della materia prima, possono residuare anche materiali solidi di origine vegetali che possono essere utilizzati come combustibili per un recupero energetico.

In Fig. 5 è riportato lo schema a blocchi di un possibile processo produttivo a partire da melasso.

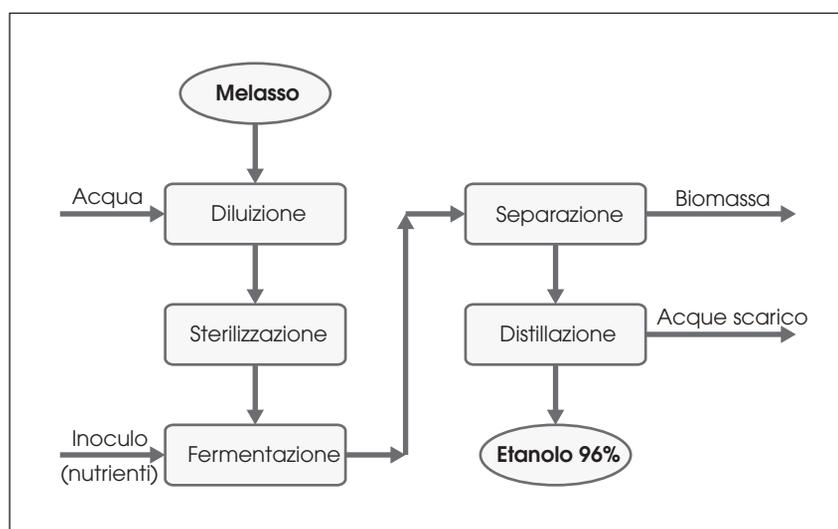


Fig. 5. Schema a blocchi per la produzione di etanolo da melasso.

Altri titoli pubblicati:

S. Natoli - M. Calatozzolo
TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI • 3 voll.

E. Stocchi
CHIMICA INDUSTRIALE • 2 voll.

RISORSE ONLINE

Le soluzioni dei prossimi temi dell'esame di Stato saranno scaricabili gratuitamente dal sito www.edisco.it.

