

Silvestro Natoli

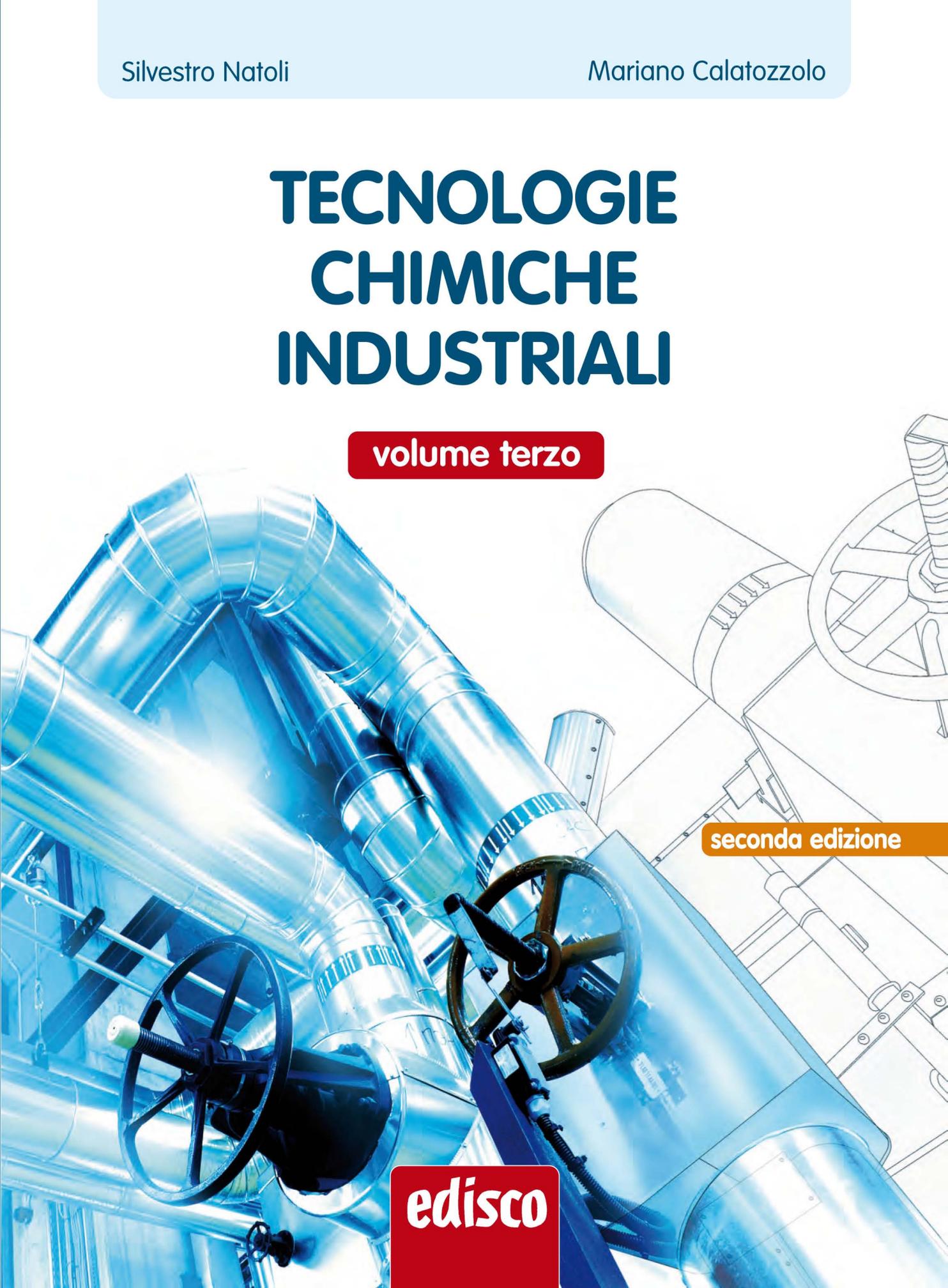
Mariano Calatozzolo

TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

volume terzo

seconda edizione

edisco

The background of the cover features a photograph of a complex industrial chemical plant. Large, polished metal pipes are the central focus, with several large, dark-colored handwheels for valves. The scene is brightly lit, creating strong highlights and shadows. In the upper right corner, there is a faint technical line drawing of a mechanical component, possibly a valve or a pump, overlaid on the photograph.

Silvestro Natoli

Mariano Calatozzolo

TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

Volume terzo

Seconda edizione

edisco

Tecnologie Chimiche Industriali

Volume terzo, seconda edizione

Il progetto e la stesura dei contenuti sono stati condotti in stretta collaborazione dagli autori, tuttavia:

- il Prof. Mariano Calatozzolo ha curato i capitoli 1, 5, 6 e 8;
- il Prof. Silvestro Natoli ha curato i restanti capitoli.

Realizzazione editoriale:

- Progetto grafico: Manuela Piacenti
- Impaginazione: C.G.M. - Napoli
- Computer to Plate: Imago - Marene

Contributi:

- Esercizi online: Prof. Antonio Tagliavia
- Rilettura critica e revisione: Proff. Antonio Tagliavia e Paolo Tenca
- Correzione bozze: Lunella Luzi

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, di esercitazione e di calcolo 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.

Tutti i diritti riservati

Copyright © 2014 Edisco Editrice, Torino
10128 Torino – Via Pastrengo, 28
Tel. 011.547880 – Fax 011.5175396
e-mail: info@edisco.it • sito web: www.edisco.it

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 involontarie 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, Cuneo, Italia

Printed in Italy

Ristampe

5 4 3 2 1 0 2019 2018 2017 2016 2015 2014

La conclusione, con questo terzo volume, della nuova edizione del corso di Tecnologie Chimiche Industriali, può essere il momento adatto per alcune riflessioni.

Innanzitutto, la realizzazione della nuova edizione, a distanza di 15 anni dalla prima, è stata, solo in parte, motivata dalla nuova organizzazione del corso introdotta dal riordino dell'istruzione tecnica. Un adeguamento dell'opera ai tempi era comunque in programma e la riforma dell'istruzione tecnica ha solamente fornito lo spunto e la data di inizio dei lavori.

Appare evidente che la nuova edizione non è il frutto di una semplice operazione di restyling dettata dall'esigenza di contrastare il mercato dell'usato, come spesso noi docenti riscontriamo in molte opere. Prova ne sia che il completamento dell'opera ha richiesto quattro anni di lavoro assiduo e meticoloso da parte degli autori, dei revisori e dello staff tecnico della casa editrice.

L'evoluzione esponenziale delle tecnologie informatiche ha rivoluzionato totalmente il modo di insegnare. Negli anni in cui si cominciava a scrivere il primo volume della vecchia edizione, tra l'altro tra i primi ad essere realizzato in formato digitale, i docenti che si volevano aggiornare e reperire informazioni dovevano recarsi fisicamente in biblioteche universitarie, accumulare grandi quantità di carta, leggere pagine di documenti e impiegare complessivamente parecchio tempo.

Nei pochi anni di distanza tra le due edizioni non è cambiato solo il secolo, ma siamo decisamente entrati in un nuovo millennio in cui la quantità di conoscenze condivise pone solo un problema di discernimento.

La nostra maniera di insegnare questa disciplina è rimasta profondamente coinvolta nel concreto. Le aule di informatica hanno costituito un'alternativa semplice all'impiego di apparecchiature nelle esercitazioni di laboratorio, con i problemi che pongono le nuove normative sulla sicurezza a scuola. Ma soprattutto, l'impiego di tablet e smartphone non deve essere considerato un tabù ma un utile strumento per reperire informazioni rapidamente o per risolvere fogli di calcolo in classe.

Nonostante le indicazioni ministeriali vadano verso una dematerializzazione dei libri di testo, restiamo convinti che la natura tecnica e il livello degli approfondimenti non si adattano al linguaggio del web che richiede un tipo di comunicazione sintetico ai limiti dello slogan. Allo stesso tempo, prevediamo di usare le risorse online per rendere viva e dinamica l'opera, arricchendola con nuovi esempi, simulazioni e fogli di calcolo a supporto delle esercitazioni.

Un altro radicale cambiamento ha riguardato il panorama industriale e quello della chimica, in particolare. Le dismissioni dell'industria chimica di base non sono state adeguatamente bilanciate in Italia dalle produzioni della chimica fine e delle biotecnologie. Lo stesso ruolo del tecnico chimico diplomato deve essere ripensato rispetto al passato mirando ad una formazione meno settoriale ma più trasversale e adattabile. Abbiamo, di conseguenza, scelto di potenziare lo spazio dedicato alla termodinamica, disciplina che fornisce chiavi di lettura e previsione in tutte le applicazioni dell'industria di processo.

In conclusione, non ci rimane che ringraziare il Prof. Antonio Tagliavia e il Prof. Paolo Tenca per il fondamentale contributo fornito nella revisione di un'opera la cui realizzazione è estremamente complessa e le insidie sono numerosissime. Ringraziamo anche tutti i colleghi che ci hanno già aiutato e quelli che ci aiuteranno in futuro, a migliorare l'opera.

Gli autori



Il manuale è in **forma mista** perché propone su carta i «saperi minimi» sui quali è necessario confrontarsi, ma è completato da numerose risorse online disponibili sul sito della casa editrice www.edisco.it: materiali extra per attività di approfondimento, di esercitazione e di calcolo.

1. Il controllo automatico nei processi chimici	1
1.1 PREMESSA	4
1.2 IL COMPORTAMENTO DEI PROCESSI	7
1.2.1 La caratteristica statica	7
1.2.2 Le caratteristiche dinamiche dei processi	9
1.2.2.1 Ricettività, resistenza e tempo morto	9
1.2.2.2 Il comportamento dinamico dei processi	12
1.2.2.2.1 Processi dotati di autoequilibrio	13
1.2.2.2.2 Processi di ordine zero con autoequilibrio	14
1.2.2.2.3 Processi con solo tempo morto	15
1.2.2.2.4 Processi con autoequilibrio del primo ordine	15
1.2.2.2.5 Processi con autoequilibrio del secondo ordine	19
1.2.2.2.6 Processi con autoequilibrio di ordine superiore	21
1.2.2.2.7 Processi privi di autoequilibrio	23
1.3 IL REGOLATORE NEI SISTEMI DI CONTROLLO	25
1.3.1 Il comportamento dinamico dei regolatori continui in retroazione	29
1.3.1.1 I regolatori ad azione proporzionale (P)	30
1.3.1.2 I regolatori ad azione integrale (I)	35
1.3.1.3 I regolatori ad azione derivativa (D)	36
1.3.1.4 I regolatori ad azione PI	37
1.3.1.5 I regolatori ad azione PD	39
1.3.1.6 I regolatori ad azione PID	40
1.3.1.7 I regolatori reali	41
1.4 IL PROCESSO REGOLATO IN RETROAZIONE	42
1.4.1 Il regolatore ad azione proporzionale	42
1.4.1.1 Offset e reset	42
1.4.1.2 Stabilità dell'azione proporzionale	46
1.4.2 Il processo con regolatore ad azione integrale e PI	48
1.4.3 Il processo con regolatore ad azione PD	49
1.4.4 Il processo con regolatore ad azione PID	51
1.4.5 Caratterizzazione della regolazione e taratura (tuning) dei regolatori PID	52
1.4.5.1 Caratterizzazione delle risposte oscillatorie	52
1.4.5.2 La taratura (tuning) dei parametri del regolatore	54
1.5 ALTRI METODI DI REGOLAZIONE	56
1.5.1 La regolazione in cascata	56
1.5.2 I comandi	58
1.5.3 La regolazione in avanti (feedforward)	58
1.5.4 Regolazione di rapporto	62
1.5.5 Regolazione selettiva	63
1.5.6 Regolazione adattativa	64

1.6	IL PROBLEMA DELLA REGOLAZIONE MULTIVARIABILE E LA SCELTA DEL SISTEMA DI REGOLAZIONE	65
1.6.1	I gradi di libertà e il controllo di un sistema	65
1.6.2	Scelta dell'accoppiamento controllante - controllata. Associazione e dissociazione	66
1.7	IL CONTROLLO DEI PROCESSI DISCONTINUI (BATCH)	67
1.7.1	L'organizzazione modulare del controllo nei processi discontinui	67
1.7.2	Sistemi e tipologie di controllo per i processi batch	70
	GLOSSARIO	76
	ESERCIZI	81

2.	Le basi chimico-fisiche delle operazioni unitarie: equilibri liquido-vapore	89
2.1	EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE NEI SISTEMI AD UN COMPONENTE	91
2.2	GRANDEZZE PARZIALI MOLARI	95
2.2.1	Il volume parziale molare	96
2.2.2	Il comportamento delle miscele ideali	98
2.3	EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE PER I SISTEMI A DUE COMPONENTI	100
2.4	LA LEGGE DI RAOULT E I DIAGRAMMI DI EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE	102
2.5	LE DEVIAZIONI DAL COMPORTAMENTO IDEALE	113
2.6	GLI EQUILIBRI GAS-LIQUIDO	116
	GLOSSARIO	120
	ESERCIZI	121

3.	La distillazione	125
3.1	ASPETTI GENERALI DELLA DISTILLAZIONE	127
3.2	LA RETTIFICA CONTINUA	128
3.3	I BILANCI DI MATERIA	130
3.4	DETERMINAZIONE DEGLI STADI CON IL METODO McCABE E THIELE	132
3.4.1	Le rette di lavoro	133
3.4.2	Le condizioni dell'alimentazione	139
3.4.3	Intersezione delle due rette di lavoro	146
3.4.4	La determinazione del numero di stadi	148
3.4.5	Scelta del rapporto di riflusso	152
3.5	TIPI DI PIATTI	157
3.6	EFFICIENZA DELLA COLONNA E CALCOLO DEGLI STADI REALI	161
3.7	DIAMETRO DELLA COLONNA	162

3.8	COLONNE A RIEMPIMENTO	167
3.9	DISTILLAZIONE FLASH	169
3.10	DISTILLAZIONE DISCONTINUA	172
3.11	STRIPPING	175
3.12	DISTILLAZIONE ESTRATTIVA	181
3.13	DISTILLAZIONE AZEOTROPICA	182
3.14	DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE	185
3.15	IL CONTROLLO DI PROCESSO NELLA DISTILLAZIONE	188
	GLOSSARIO	194
	ESERCIZI	195
4.	Assorbimento e strippaggio	203
4.1	ASPETTI GENERALI DELL'ASSORBIMENTO E DELLO STRIPPAGGIO	205
4.2	LE EQUAZIONI DI TRASFERIMENTO DI MATERIA	207
4.2.1	Il modello del doppio film	207
4.2.2	Il coefficiente di trasferimento globale	209
4.3	IL DIMENSIONAMENTO DELLE COLONNE DI ASSORBIMENTO	213
4.3.1	I bilanci di materia e la retta di lavoro	213
4.3.2	Il rapporto minimo solvente/gas	215
4.3.3	Determinazione del numero di stadi	217
4.4	LE COLONNE DI ASSORBIMENTO	220
4.5	ASSORBIMENTO CHIMICO	222
4.6	IL CONTROLLO AUTOMATICO	223
	GLOSSARIO	225
	ESERCIZI	226
5.	L'estrazione liquido-liquido	233
5.1	PRINCIPALI IMPIEGHI DELL'ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO	236
5.2	L'EQUILIBRIO DI RIPARTIZIONE E LO STADIO D'EQUILIBRIO	237
5.3	MODALITÀ DI CONDUZIONE DELL'ESTRAZIONE	237
5.4	IL COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE E LA LEGGE DI NERNST	238
5.5	SISTEMI A COMPLETA IMMISCIBILITÀ TRA SOLVENTE E DILUENTE	239
5.6	ESTRAZIONE A STADIO SINGOLO	240
5.7	ESTRAZIONE A STADI MULTIPLI A CORRENTI INCROCIATE	245
5.8	ESTRAZIONE A STADI MULTIPLI IN CONTROCORRENTE	250

5.9	IL TRASFERIMENTO DI MASSA NELL'ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO	255
5.9.1	Il modello del doppio film	256
5.9.2	L'unità di trasferimento	257
5.10	STADI IDEALI E STADI REALI	260
5.11	SCELTA DEL SOLVENTE	263
5.12	LE APPARECCHIATURE D'ESTRAZIONE	264
5.12.1	Apparecchiature a stadi	265
5.12.2	Colonne	267
5.12.3	Estrattori centrifughi	272
5.13	SCHEMI DI PROCESSO E DI CONTROLLO	273
	GLOSSARIO	276
	ESERCIZI	278
6.	L'estrazione solido-liquido (lisciviazione)	283
6.1	PRINCIPALI IMPIEGHI DELL'ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO	285
6.2	MECCANISMO DELL'ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO	286
6.3	FATTORI CHE INFLUENZANO IL PROCESSO	287
6.4	BILANCIO DI MASSA NELL'ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO	288
6.4.1	Resa d'estrazione	290
6.5	DIAGRAMMI TERNARI DELLE CONCENTRAZIONI PER L'ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO	290
6.5.1	Bilancio di massa con i diagrammi ternari	291
6.6	L'EQUILIBRIO NELL'ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO	294
6.6.1	La suddivisione del miscuglio d'estrazione	294
6.6.2	Linee d'equilibrio operative	296
6.7	DETERMINAZIONE DEL NUMERO DI STADI IDEALI	300
6.7.1	Estrazione a stadio singolo	300
6.7.2	Estrazione a stadi multipli a correnti incrociate	303
6.7.3	Estrazione a stadi multipli in controcorrente	305
6.8	LE APPARECCHIATURE PER L'ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO	309
6.8.1	Estrazione a stadi multipli in controcorrente	309
6.8.2	Estrattori discontinui	310
6.8.3	Estrattori continui	313
6.8.4	Estrattori a dispersione	315
6.8.4.1	Miscelatori-decantatori	316
6.8.4.2	Estrattori differenziali	316
6.9	L'ESTRAZIONE CON SOLVENTI IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE	318
6.9.1	Fluidi supercritici per l'estrazione	319
6.9.2	Principali impieghi dell'estrazione con fluidi supercritici	321
6.9.3	Processi d'estrazione con fluidi supercritici	322

6.9.3.1	Estrazione da matrici solide con fluidi supercritici	322
6.9.3.2	Estrazione da matrici liquide con fluidi supercritici	325
6.10	ASPETTI ECONOMICI	327
	GLOSSARIO	328
	ESERCIZI	329

7. Petrolio, energia e materiali	339	
7.1	LO SVILUPPO DELL'INDUSTRIA PETROLIFERA	341
7.2	L'ORIGINE DEL PETROLIO E LA FORMAZIONE DEI GIACIMENTI	345
7.2.1	Formazione ed accumulo di materia organica	346
7.2.2	Subsidenza e formazione del petrolio	348
7.2.3	La formazione dei giacimenti	349
7.3	CARATTERIZZAZIONE DEL GREZZO	350
7.4	CARATTERISTICHE ED IMPIEGHI DEI PRODOTTI PETROLIFERI	355
7.4.1	Le frazioni petrolifere	355
7.4.2	I prodotti gassosi	358
7.4.3	I distillati leggeri	359
7.4.4	I distillati medi	361
7.4.5	I distillati pesanti: oli combustili, lubrificanti e bitumi	362
7.5	ASPETTI GENERALI DELLA LAVORAZIONE DEL PETROLIO	364
7.6	I TRATTAMENTI PRELIMINARI	367
7.7	IL TOPPING	368
7.8	IL VACUUM	374
7.9	LE CARATTERISTICHE DELLE BENZINE	375
7.10	IL CRACKING CATALITICO A LETTO FLUIDO	381
7.10.1	I diagrammi di Francis e gli aspetti termodinamici del cracking	381
7.10.2	Aspetti cinetici del processo di cracking catalitico	385
7.10.3	Il reattore ed il processo di cracking	388
7.11	IL REFORMING CATALITICO	390
7.11.1	Aspetti termodinamici e cinetici	390
7.11.2	Il reattore ed il processo di reforming	392
7.12	ALCHILAZIONE	395
7.13	ISOMERIZZAZIONE	397
7.14	PRODUZIONE DI MTBE	399
7.14.1	Produzione di metanolo da gas di sintesi	399
7.14.2	Processo di produzione di MTBE	400
7.15	PROCESSI DI RAFFINAZIONE	401
7.15.1	La desolforazione di gas e benzine	401
7.15.2	La desolforazione di keroseni, benzine ed altri distillati medi	403

7.16	ALTRE OPERAZIONI DI CONVERSIONE	403
7.16.1	Visbreaking	403
7.16.2	Il coking	405
7.16.3	Hydrocracking	406
7.17	I PROCESSI PETROLCHIMICI	406
7.18	LA PRODUZIONE DI OLEFINE LEGGERE	409
7.18.1	Aspetti termodinamici e cinetici	410
7.18.2	Processo e variabili operative	412
7.19	IL FRAZIONAMENTO DEI C ₄	415
7.20	PRODUZIONE DI BUTADIENE	416
7.21	ESTRAZIONE DEGLI AROMATICI	418
7.22	IL TRATTAMENTO DEI REFLUI LIQUIDI	419
7.22.1	Strippaggio dei gas	421
7.22.2	Trattamento acque oleose	422
	GLOSSARIO	423
8.	I processi di polimerizzazione	425
8.1	LE POLIOLEFINE	427
8.1.1	Il polietilene	429
8.1.1.1	Processi ad alta pressione	433
8.1.1.2	Processi catalitici	435
8.1.1.3	Caratteristiche ed applicazioni dei polietilene	440
8.1.1.4	Tossicologia, sicurezza e impatto ambientale del polietilene	442
8.1.2	Il polipropilene	443
8.1.2.1	La catalisi Ziegler-Natta	444
8.1.2.2	Evoluzione del sistema catalitico	445
8.1.2.3	Sviluppo del processo. Il processo Spheripol	448
8.1.2.4	Altri processi	452
8.1.2.5	Caratteristiche ed applicazioni	453
8.2	I POLIESTERI	455
8.2.1	Il PET	457
	Processi produttivi	458
8.3	IL POLISTIRENE	462
8.4	IL POLIVINILCLORURO	463
8.5	POLIMERI PER LE ALTE TEMPERATURE	465
8.5.1	Polisolfoni (PSU) e polietereolfoni (PES, PESU)	465
8.5.2	Polieterimmidi (PEI)	467
8.5.3	Polifenilene solfuro (PPS)	468
8.5.4	Poliarileterechetoni (PEK, PEEK)	469
8.5.5	Politetrafluoroetilene (PTFE)	470
	GLOSSARIO	472

9. Princìpi di biotecnologia	475
9.1 LO SVILUPPO DELLE BIOTECNOLOGIE	477
9.2 AMBITI APPLICATIVI DELLE BIOTECNOLOGIE	479
9.2.1 Le biotecnologie rosse	480
9.2.2 Le biotecnologie bianche	481
9.3 OPERAZIONI E PROCESSI UNITARI NELLE BIOPRODUZIONI	483
9.4 OPERAZIONI A MONTE	484
9.4.1 Materie prime	485
9.4.2 La sterilizzazione del substrato	486
9.4.3 La sterilizzazione dell'aria	489
9.5 PROPRIETÀ DEI MICRORGANISMI	490
9.5.1 Cinetica di accrescimento batterico	492
9.5.2 I bilanci di materia applicati alle cellule	497
9.5.3 Determinazione delle costanti cinetiche	499
9.5.4 L'inseminazione del reattore	502
9.6 ENZIMI E TECNICHE DI IMMOBILIZZAZIONE	502
9.6.1 Estrazione degli enzimi	503
9.6.2 Enzimi immobilizzati	504
9.7 REATTORI E SISTEMI DI CONTROLLO	506
9.7.1 Reattori batch	507
9.7.2 Reattori per enzimi immobilizzati	509
9.8 RECUPERO DEI PRODOTTI	510
GLOSSARIO	512
ESERCIZI	513
10. Processi biotecnologici	515
10.1 PRODUZIONE DI BIOETANOLO	517
10.1.1 I problemi ambientali e i campi di applicazione	517
10.1.2 Microrganismi e vie metaboliche	519
10.1.3 Materie prime e condizioni operative	522
10.1.4 Processi	522
10.2 PRODUZIONE DI ANTIBIOTICI	525
10.2.1 Penicilline	526
10.2.2 Vie metaboliche della sintesi di penicillina	527
10.2.3 Preparazione dell'inoculo e produzione	530
10.2.4 Altri antibiotici	532

10.3	PRODUZIONI DI MASSA	533
10.3.1	Produzione di acido L-glutammico	534
10.3.2	Produzione di L-lisina	536
10.3.3	Produzione di acido citrico	537
10.4	LA DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE	538
10.4.1	La caratterizzazione dei reflui civili	539
10.4.2	La depurazione biologica con impianto a fanghi attivi	540
10.4.3	Il meccanismo di azione e la struttura della biomassa	542
10.4.4	Parametri operativi	545
10.4.5	La rimozione dei nutrienti	546
10.5	LA PRODUZIONE DI BIOGAS	549
10.5.1	La linea trattamento fanghi	549
10.5.2	La digestione anaerobica	551
10.5.3	Microrganismi e reazioni	551
10.5.4	Condizioni operative nella digestione	554
10.5.5	Caratteristiche del biogas	555
10.5.6	Apparecchiature ed impianti	556
	GLOSSARIO	558
	APPENDICI	563
	DIZIONARIO TECNICO	595
	INDICE ANALITICO	597
	BIBLIOGRAFIA	603
	RIFERIMENTI	605

1

Il controllo automatico nei processi chimici

ABILITÀ COGNITIVE

- Descrivere i principali costituenti di una catena di regolazione.
- Descrivere e classificare il comportamento statico e dinamico di semplici processi.
- Descrivere le caratteristiche generali dei regolatori.
- Descrivere gli algoritmi di funzionamento dei regolatori continui.
- Descrivere la risposta transitoria dei regolatori continui in condizioni di anello aperto.
- Descrivere il comportamento dinamico di semplici processi regolati in retroazione.
- Descrivere il principio di funzionamento della regolazione in cascata, in avanti, di rapporto, selettiva, adattativa.
- Descrivere i principi generali della regolazione multivariabile.
- Descrivere le caratteristiche generali dei sistemi di controllo automatico dei processi chimici.
- Descrivere i principi generali della regolazione dei processi discontinui.

ABILITÀ PRATICHE

- Utilizzare la terminologia specifica.
- Individuare le variabili e le relazioni ingresso-uscita in semplici processi.
- Tarare il regolatore di un anello in retroazione con il metodo di Ziegler e Nichols.
- Scegliere l'algoritmo di regolazione più idoneo per semplici processi regolati in retroazione.

Gli impianti chimici sono progettati per realizzare processi di trasformazione con un grado più o meno ampio di variabilità. Una buona parte sono impianti continui che dovrebbero abitualmente operare in condizioni di regime stazionario dando così prodotti di qualità costante e mantenendo le apparecchiature in condizioni di usura e prestazioni ottimali.

In regime stazionario i termini di accumulo nelle equazioni di bilancio di materia ed energia debbono essere nulli. Ma la composizione e le caratteristiche chimico fisiche delle materie prime, il rendimento delle apparecchiature, le condizioni ambientali, come temperatura, umidità, vento, variano continuamente nel tempo e spesso in modo imprevedibile.

Nella realtà un impianto non resta in condizioni stazionarie senza interventi correttivi. Inoltre, spesso è necessario passare da uno stato stazionario ad un altro.

Infatti la marcia degli impianti non viene sempre condotta a pieno regime ma, a seconda dell'andamento del mercato, sovente è necessario operare al di sotto della piena potenzialità.

Talvolta lo stesso impianto deve far fronte a produzioni diversificate che richiedono diverse condizioni operative.

Il controllo di processo è ormai molto diffuso anche in impianti discontinui: accensioni, spegnimenti, variazioni delle condizioni operative secondo specifici programmi temporali gestiti in automatico, ecc. permettono di raggiungere elevati standard di qualità anche nelle lavorazioni *batch*.

Per ultimo, ma non di certo per importanza, non bisogna dimenticare che le lavorazioni dell'industria chimica spesso trattano sostanze pericolose in condizioni pericolose, per cui per minimizzare il rischio è necessario far fronte alle eventuali anomalie eseguendo rapidamente una serie spesso non piccola né semplice di operazioni, difficilmente attuabili manualmente e a distanza di sicurezza.

Tutte queste esigenze, e cioè *la soppressione dell'effetto dei disturbi, l'ottimizzazione delle prestazioni, la stabilità e la sicurezza del processo*, richiedono la presenza di un sistema di controllo automatico e di monitoraggio degli impianti che, per altro, per sfruttare l'economia di scala, diventano sempre più giganteschi, complessi ed interagenti, richiedendo, a loro volta, sistemi di controllo e di automazione sempre più sofisticati.

1.1 PREMESSA

Nel volume I sono stati descritti i principi di funzionamento della regolazione in retroazione, i principali elementi che costituiscono un anello di regolazione, la regolazione ON-OFF e le norme UNICHIM per la rappresentazione degli schemi di controllo. In questo capitolo svilupperemo gli elementi di base per avvicinarsi ai molteplici aspetti del controllo di processo. Affronteremo prima il comportamento dinamico dei processi in assenza di regolazione, poi le modalità d'azione dei regolatori continui ed, infine, il comportamento dei processi regolati. Sarà anche affrontata la regolazione dei processi discontinui (*batch*).

Prima di proseguire riprendiamo con alcuni esempi i principali aspetti di quanto sviluppato nel volume I.

esempio 1.1

Nella Fig. 1.1 sono riportati due esempi di processi caratterizzati dalla presenza di una regolazione in retroazione. Individuare e classificare le variabili che influenzano il processo.

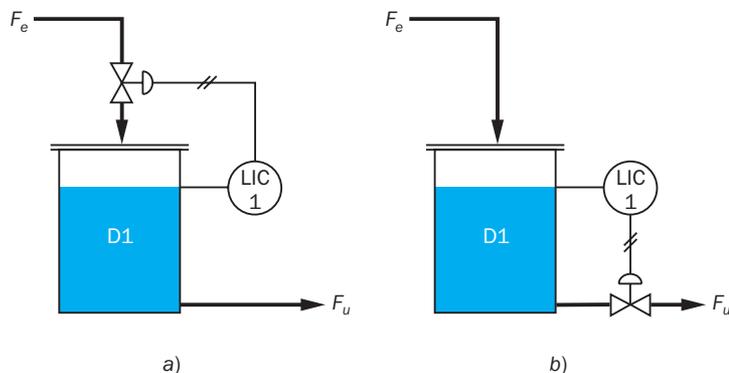


Fig. 1.1 ▶ Esempi di controllo di livello.

Risoluzione

Ricordiamo che le **variabili di processo** sono grandezze che caratterizzano il processo. Nel nostro caso possiamo individuare il livello e le portate, l'entrante (F_e) e l'uscente (F_u): il livello è una *variabile in uscita*, mentre le portate F_e e F_u , che lo influenzano sono *variabili in ingresso* al processo. Quindi la relazione ingresso-uscita non corrisponde a flussi entranti e uscenti, ma ad una relazione logica: *l'uscita (la risposta) è influenzata dall'ingresso (lo stimolo)*. In relazione all'anello di regolazione presente, il livello rappresenta, in ambedue gli esempi, la **variabile misurata e controllata**. Spesso con il termine "**variabile di processo**" ci si riferisce solo alla controllata. Nello schema di Fig. 1.1 a, la portata F_e è la **variabile manipolata o controllante**, mentre F_u è la **variabile indipendente o disturbo**. Nello schema di Fig. 1.1 b, la portata F_e , esterna all'anello di regolazione, agisce da disturbo; mentre F_u è la manipolata, dato che su di essa agisce l'uscita del regolatore facendo variare l'apertura della valvola che, così, manipola la portata.

Esempio 1.2

Come si è visto nel volume I, un componente molto importante della catena di controllo è la valvola di regolazione, spesso a comando pneumatico. Gli attuatori pneumatici possono essere “**aria apre**”, se un aumento della pressione del segnale fa aprire la valvola, o “**aria chiude**”, in caso contrario. Ai fini della sicurezza si deve tener presente che, ad esempio per interruzione dell’energia in assenza di segnale, le valvole “aria apre” restano chiuse, mentre le “aria chiude” restano aperte. Per i due processi di Fig. 1.1 individuare la corretta tipologia della valvola per contrastare il rischio di tracimazione.

Risoluzione

La tracimazione è tra i rischi più comuni nello stoccaggio dei prodotti liquidi. Nel processo di Fig. 1.1.a, visto che la valvola è sulla linea di carico, si sceglie il tipo “aria apre”, in modo che resti chiusa in caso di interruzione del segnale. Nel processo di Fig. 1.1 b, la valvola è sulla linea di scarico, quindi sarà “aria chiude”, in modo che resti aperta in assenza di segnale.

Esempio 1.3

Ricordiamo che i vari componenti dei sistemi di controllo (sensori, trasduttori, trasmettitori, convertitori, regolatori, ecc.) dialogano tra loro tramite **segnali**, grandezze fisiche a cui è associata un’informazione. Un manometro ha un *fondo scala* di 5 bar effettivi. Se il manometro misura una pressione di 3,0 bar che valore assume il segnale una volta trasdotto in corrente (4 ÷ 20 mA) o in tensione (0 ÷ 5 V)? In Tab. 1.1 sono riportate le tipologie più comuni per i segnali analogici.

TIPO DI SEGNALE E UNITÀ DI MISURA	LIMITE INFERIORE	LIMITE SUPERIORE
Pneumatico (kPa)	20	100
Pneumatico (psi)	3	15
Corrente continua (mA)	4	20
“	0	20
Tensione continua (V)	1	5
“	0	5
“	0	10
“	-10	+10
Frequenza (kHz)	0	20

Tab. 1.1 ► Segnali normalizzati per strumentazione analogica.

Risoluzione

La scala dello strumento è $5 - 0 = 5$ bar. La misura di 3,0 bar corrisponde a:

$$\frac{3,0 \text{ bar}}{5 \text{ bar}} \cdot 100 = 60\% \text{ della scala}$$

Per il segnale in corrente, tenendo conto che lo zero è a 4 mA, si ha:

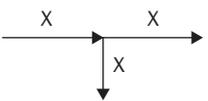
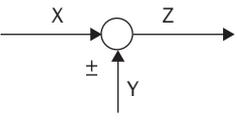
$$4\text{mA} + (20 - 4) \text{ mA} \cdot 60/100 = 13,6 \text{ mA}$$

Per il segnale in tensione si ha:

$$(5 - 0) \text{ V} \cdot 60/100 = 3,0 \text{ V}$$

esempio 1.4

Spesso, per rappresentare sinteticamente le relazioni matematiche esistenti tra i segnali dei sistemi si utilizzano dei semplici schemi a blocchi costituiti dai simboli di Tab. 1.2. Con tali simboli rappresentare uno schema di regolazione in retroazione.

ELEMENTO	SIMBOLO	DESCRIZIONE
Diramazione		Divisione del segnale in due (o più) direzioni senza modificazione
Nodo somma		$Z = X \pm Y$ (indica la somma o la sottrazione, a seconda dei segni)
Sistema		G è una funzione o un operatore matematico che trasforma l'ingresso Y nell'uscita X

Tab. 1.2 ► Simboli per schemi a blocchi.

Risoluzione

In un anello di regolazione in retroazione (*feedback*), la variabile in uscita dal processo, che si vuole controllare, è misurata da un **sensore**. Una particolare tipologia di sensori sono gli **analizzatori**, dispositivi che analizzano la composizione chimica, prelevando periodicamente un campione in un punto del processo; hanno quindi un funzionamento ciclico. Il segnale del sensore è, quindi, confrontato con un valore di riferimento (**set point**). La differenza risultante costituisce l' **errore** che rappresenta il segnale in ingresso al **regolatore**.

Nel regolatore, tramite un apposito algoritmo, l'errore è trasformato nel segnale in uscita che va all' **attuatore** che manipola la variabile in ingresso al processo con cui si controlla la variabile in uscita (v. Fig. 1.2).

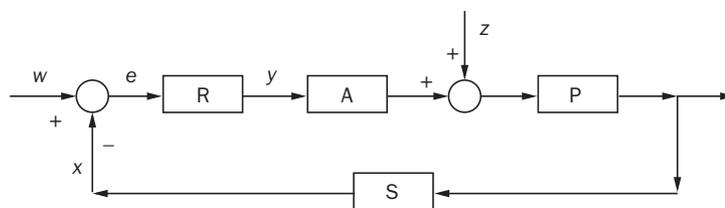


Fig. 1.2 ► Schema a blocchi di un anello di regolazione in retroazione. w: set point; x: variabile controllata; e: errore = $w - x$; y: variabile controllante; z: disturbo (p.e., agente sulla variabile in ingresso al processo); R: regolatore; A: attuatore; P: processo; S: sensore.

Notiamo che la manipolata y è in ingresso al processo mentre è in uscita dal regolatore; mentre la controllata x è in uscita dal processo mentre è in ingresso al complesso costituito dal nodo comparatore con il set point e dal regolatore.

1.2 IL COMPORTAMENTO DEI PROCESSI

Il processo, cioè quell'*insieme di funzioni ed operazioni utilizzate per il trattamento di materiali*, può presentare un varietà di comportamenti, intesi come risposte delle variabili in uscita (x) alle variazioni di quelle in entrata (y, z) (v. Fig. 1.3).

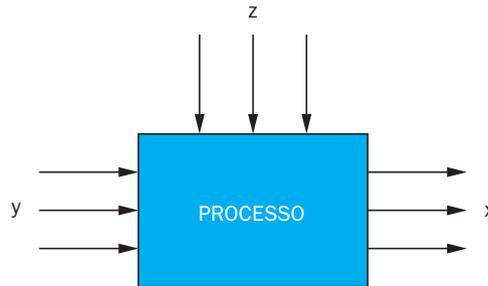


Fig. 1.3 ► Variabili entranti ed uscenti in un processo.

La relazione entrata/uscita in condizioni stazionarie dà la *caratteristica statica* del processo, quella in regime transitorio il *comportamento dinamico*.

1.2.1 La caratteristica statica

Consideriamo dei semplici processi costituiti da un serbatoio per liquidi con un'entrata e un'uscita (v. Fig. 1.4).

Come si è già visto nel volume II, le equazioni di bilancio di materia e di energia che in forma generica si possono scrivere come

$$\text{Portata entrante} - \text{portata uscente} \\ (+ \text{eventuale generazione}) = \text{accumulo di materia} \quad (1.1)$$

$$\text{Energia entrante} - \text{energia uscente} \\ (+ \text{eventuale generazione}) = \text{accumulo d'energia} \quad (1.2)$$

richiedono per il regime stazionario che l'accumulo sia nullo. Nel nostro caso, per il bilancio di materia, affinché sia nullo l'accumulo, la portata entrante dovrà essere pari a quella uscente, cioè $F_e = F_u$.

Carico
del processo

La portata della variabile controllante in condizioni stazionarie, nel nostro esempio la portata di liquido che passa attraverso l'organo di regolazione, rappresenta il *carico del processo*.

Il passaggio da uno stato stazionario ad un altro comporta una variazione nel carico del processo.

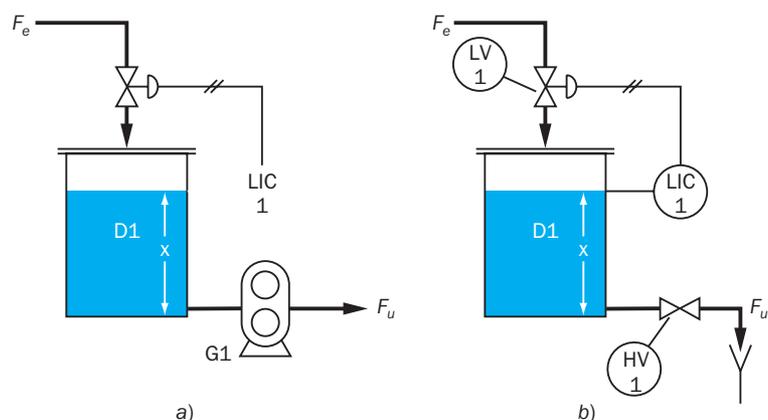


Fig. 1.4 ► Esempi di processi: a) privi di autoequilibrio, b) dotati di autoequilibrio.

Autoequilibrio

I due esempi di Fig. 1.4 rappresentano, però, dei processi che, dal punto di vista del controllo automatico, sono profondamente differenti. Nel processo di Fig. 1.4 a, la pompa volumetrica G1 assicura una portata costante, per cui solo se la portata entrante è esattamente uguale a quella uscente, il livello resta costante. Il minimo scostamento dall'unico punto d'equilibrio provocherà, se non corretto, il completo svuotamento o la tracimazione del serbatoio. L'anello di regolazione LIC1 provvede a manipolare la portata entrante in modo che il livello sia mantenuto al valore di set point. Se si varia il set point, LIC1 fa prima variare F_e per portare il livello al nuovo valore, poi riporta F_e ad eguagliare F_u . Un tale processo è considerato *privo di autoequilibrio*.

Nel secondo (Fig. 1.4 b), invece, lo scarico è libero, limitato solo dalla valvola manuale HV1, per cui la portata in uscita dipende dal battente idrostatico insistente sulla valvola secondo la relazione (v. Vol. I, § 7.2.4.7):

$$F_u = K_V \cdot \sqrt{\Delta P_V / \gamma_{rel}}$$

dove K_V varia essenzialmente con l'apertura della valvola e ΔP_V , se non variano i carichi idraulici a valle di HV1, dipende principalmente dal livello x all'interno del serbatoio, infine il peso specifico relativo, γ_{rel} , resta costante se la temperatura non varia. Per cui, per una data apertura di HV1, la precedente equazione si può ridurre a:

$$F_u = K \cdot \sqrt{x} \quad (1.3)$$

Nella pratica ciò fa sì che, all'aumentare dell'apertura della valvola di regolazione LV1, p.e., se si innalza il set point dell'anello di regolazione LIC1, il livello salga incrementando il battente idrostatico che insiste sullo scarico e quindi facendo aumentare a sua volta la portata in uscita, fino a che quest'ultima non eguaglia quella in entrata, raggiungendo così un nuovo stato stazionario. Per cui è un processo che, entro certi limiti, è in grado di adattare automaticamente la variabile in uscita (x) alle variazioni di quella entrante (y), cioè di compensare le variazioni di carico.

Un tale processo è definito come *dotato di autoequilibrio*, per cui è possibile, pur entro i limiti fisici del sistema, individuare una relazione continua *per lo stato stazionario* tra la grandezza controllante e la controllata. Tale relazione definisce la *caratteristica statica* del processo (v. Fig. 1.5).

Caratteristica statica e stato stazionario

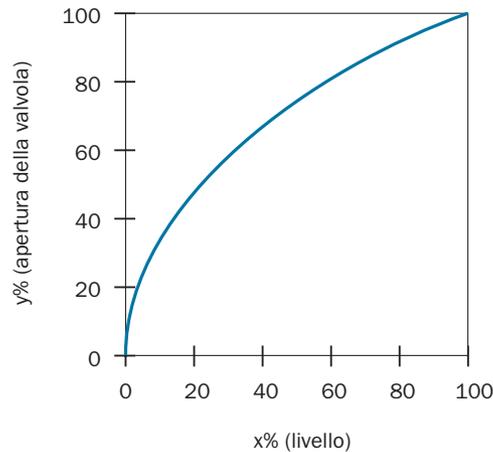


Fig. 1.5 ▶ Caratteristica statica del processo di Fig. 1.4.b, nell'ipotesi che F_e vari linearmente con l'apertura della valvola LV1. Il 100% del livello rappresenta il valore di regime per LV1 tutta aperta e per una data apertura di HV1, secondo la (1.3).

Un processo con una caratteristica statica non rettilinea, come quella di Fig. 1.5, è detto *non lineare*, e risulta di più difficile regolazione rispetto ad uno lineare. Per questo motivo si cerca di *linearizzare* il più possibile la relazione tra grandezze entranti ed uscenti; nel nostro caso si potrebbe ricorrere, p.e., ad un'opportuna scelta della valvola di regolazione LV1. Nella realtà nessun processo è perfettamente lineare, ma nella pratica basta che lo sia con sufficiente approssimazione in un dato intorno del punto rappresentativo del funzionamento a regime; così, p.e., considerando sempre la Fig. 1.5, tutti i tratti in cui la curva può approssimarsi alla tangente possono essere utilizzati per una regolazione con un algoritmo di tipo lineare.

1.2.2 Le caratteristiche dinamiche dei processi

La caratteristica statica permette di definire il comportamento in regime stazionario del processo. Ai fini del controllo è, però, necessario conoscere anche come evolve il processo in condizioni transitorie, cioè quando non è più in condizioni stazionarie per un qualsiasi motivo.

1.2.2.1 Ricettività, resistenza e tempo morto

Sono parametri rilevanti che influenzano il comportamento dinamico della generalità dei processi, oltre alla caratteristica già vista di possedere più o meno autoequilibrio.

**Ricettività
o capacità**

Prendiamo in considerazione alcuni esempi di processi regolati (v. Fig. 1.6). Ricordando le equazioni di bilancio (1.1) e (1.2), possiamo notare che, per far variare la controllata, il termine d'accumulo non deve essere nullo. In particolare, in questi processi, non deve essere nullo l'accumulo di materia (controllo di livello e controllo di pressione a temperatura costante) o quello di energia (controllo di temperatura). Si definisce **ricettività o capacità** del processo la *quantità di materia o di energia che deve entrare o uscire dal sistema per provocare una variazione unitaria della variabile controllata*. La ricettività esprime dunque la capacità di accumulo di un processo e si può esprimere in diverse unità di misura, a seconda del processo considerato (v. Tab. 1.3).

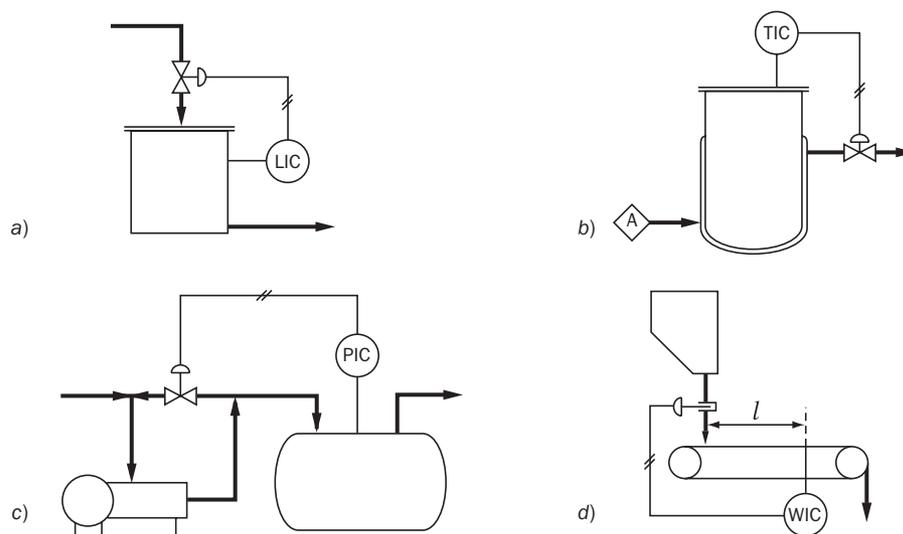


Fig. 1.6 ▶ Esempi di processi con regolazioni: a) di livello, b) di temperatura, c) di pressione, d) di portata ponderale.

SISTEMA	QUANTITÀ ACCUMULATA	VARIABILE CONTROLLATA	ACCUMULO	RICETTIVITÀ (CAPACITÀ)	RESISTENZA
Controllo di livello	Volume (V , m^3)	Livello (h , m)	V/t (F_V , m^3/s)	$\frac{V}{h} \left(\frac{m^3}{m} = m^2 \right)$	$\frac{h}{F_V} \left(\frac{m}{m^3/s} \right)$
Controllo di temperatura	Calore (Q , kJ)	Temperatura (T , $^{\circ}C$)	Q/t (kJ/s, kW)	$\frac{Q}{T} \left(\frac{kJ}{^{\circ}C} \right)$	$\frac{T}{Q/t} \left(\frac{^{\circ}C}{kW} \right)$
Controllo di pressione	Volume a c.n. (NV , Nm^3)	Pressione (P , bar)	NV/t (F_V , Nm^3/s)	$\frac{NV}{P} \left(\frac{Nm^3}{bar} \right)$	$\frac{P}{F_V} \left(\frac{bar}{m^3/s} \right)$
	Moli (n , mol)		n/t (F_n , mol/s)	$\frac{n}{P} \left(\frac{mol}{bar} \right)$	$\frac{P}{F_n} \left(\frac{bar}{mol/s} \right)$
	Massa (m , kg)		m/t (F_m , kg/s)	$\frac{m}{P} \left(\frac{kg}{bar} \right)$	$\frac{P}{F_m} \left(\frac{bar}{kg/s} \right)$

Tab. 1.3 ▶ Dimensioni e unità di misura di ricettività e resistenza in alcuni sistemi. Notare come la quantità di materia si possa esprimere con diverse grandezze tra loro correlate (volume, massa, moli).

Così, con riferimento alla Fig. 1.6, la ricettività del processo con controllo di livello è data dal volume di liquido necessario a far variare di un metro il livello (m^3/m), e risulta evidente come un'elevata ricettività renda poco sensibile il processo ai disturbi ma anche lento nel recuperare gli scostamenti dal set point o nel rispondere alle variazioni di carico che si volessero impartire al sistema. Similmente, per il sistema di scambio termico, la ricettività è data dalla quantità di calore necessaria per far variare di un grado la temperatura e, per il controllo di pressione, dalla quantità di gas che fa variare di una unità la pressione.



esempio 1.5

Si vuole che in un serbatoio il livello non vari di oltre 50 cm per l'ingresso di 15 m^3 di liquido. Quale dovrà essere la ricettività del serbatoio? Quale il diametro della sezione orizzontale? In un sistema siffatto la ricettività è pari alla sezione orizzontale (v. Tab. 1.3), per cui, a parità di volume, più un serbatoio è stretto minore è la sua ricettività. Nel nostro caso si ha:

$$\text{ricettività: } \frac{V}{h} = \frac{15 \text{ m}^3}{0,5 \text{ m}} = 30 \text{ m}^2$$

$$\text{diametro: } 2 \cdot \sqrt{\frac{A}{\pi}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{30 \text{ m}^2}{\pi}} = 6,2 \text{ m}$$

La capacità, cioè la possibilità di immagazzinare materia o energia, svincola le correnti entranti dalle uscenti e diminuisce la propagazione degli scostamenti dai set point da un'apparecchiatura alla successiva; un'elevata capacità aumenta però l'inerzia del sistema.

Resistenza

Si definisce invece **resistenza** del processo, *l'ostacolo che incontra la variabile controllante per riportare al set point o modificare la variabile controllata*. La resistenza dipende dal tipo di processo: nello scambio termico corrisponde alla resistenza al trasferimento di calore, ed è pari al gradiente di temperatura necessario al mantenimento di una portata unitaria di calore ($^\circ\text{C}/\text{kW}$), nei trasporti di fluidi, alla pressione necessaria al mantenimento di una portata unitaria (v. Tab. 1.3). Maggiore è la resistenza, maggiore è il tempo necessario alla risposta e meno pronta è l'azione di controllo.

Tempo morto

Infine il **tempo morto** (τ_d) del processo rappresenta *l'intervallo di tempo che passa tra il verificarsi di un evento e della relativa risposta*. È detto anche *ritardo puro* o *ritardo di trasporto*. Nell'esempio del nastro trasportatore (v. Fig. 1.6 d), tramite una cella di carico si rileva la portata ponderale e in base a questa si manipola l'apertura della serranda che regola la caduta del materiale dalla tramoggia d'alimentazione. La cella di carico è posta alla distanza l dalla tramoggia, quindi tra il verificarsi di una variazione nella portata e la sua rilevazione da parte dell'elemento di misura passa un tempo pari al prodotto della velocità del nastro per la distanza l . Anche se nell'esempio la presenza del tempo morto è particolarmente evidente, esso è presente in misura più o meno marcata nella stragrande maggioranza dei processi rea-

li. Il tempo morto provoca una sfasatura più o meno marcata tra il verificarsi dell'errore e la sua correzione che può portare ad una risposta oscillatoria del sistema. Per evitare confusione con ritardi ed attenuazioni nella risposta dovuti all'inerzia del sistema, è detto anche *tempo morto puro*.

Esempio 1.6

Nello schema di Fig. 1.7 il pH del fluido di processo è corretto con un apposito additivo. Il sensore è posto a valle del miscelatore, per cui rileva con un certo ritardo le variazioni di pH. Sapendo che dall'imbocco nel miscelatore D1 al sensore il volume è di 20 dm³ e che la portata è di 8 dm³/s, calcolare il tempo morto.

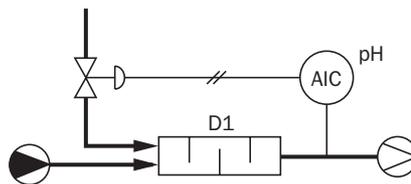


Fig. 1.7 ▶ Esempio di processo con tempo morto, dato dal ritardo con cui il sensore rileva la variazione di pH.

Il tempo impiegato dal fluido di processo a percorrere lo spazio tra l'ingresso del miscelatore e il sensore è pari al tempo di ritenzione idraulica del volume indicato, per cui si ricava:

$$\tau_d = \frac{V}{F_V} = \frac{20 \text{ dm}^3}{8 \text{ dm}^3/\text{s}} = 2,5 \text{ s}$$

1.2.2.2 Il comportamento dinamico dei processi

Il comportamento dinamico dipende dalle caratteristiche dei vari processi, che comunque presentano caratteristiche simili se confrontati in base all'avere più o meno autoequilibrio e alla presenza di capacità, resistenze, tempi morti.

Ordine
del processo

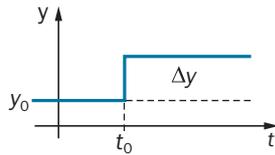
Per descrivere il comportamento dinamico, le equazioni di bilancio (1.1) e (1.2) devono essere espresse in forma differenziale in funzione del tempo. L'**ordine del processo** corrisponde all'ordine dell'equazione differenziale che lo descrive. Se l'equazione è priva di termini differenziali il processo è di ordine zero, se sono presenti al massimo delle derivate prime è del primo ordine, se ci sono le derivate seconde è del secondo, e così via. In questo testo il comportamento dinamico dei processi sarà trattato prevalentemente in forma grafica, evitando il ricorso alle equazioni differenziali.

Risposta
al transitorio e
alla frequenza

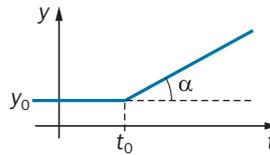
Come si è già accennato, lo studio del comportamento dinamico considera le relazioni ingresso-uscita di un processo *in assenza di regolazioni*. Per caratterizzare tali relazioni si fa variare la grandezza entrante secondo funzioni matematiche standardizzate. Per valutare la **risposta al transitorio** le funzioni più usate sono quella *gradino* e quella a *rampa*. Per valutare la **risposta alla frequenza** si utilizza la funzione

sinusoidale. La variazione a gradino è data da una funzione nella variabile tempo che ad un determinato istante t_0 subisce una variazione immediata e costante, in quella a rampa si ha un incremento (o decremento) costante nel tempo, la variazione sinusoidale è caratterizzata, invece, dall'ampiezza dell'oscillazione e dal periodo, cioè dal tempo in cui avviene un'oscillazione completa (v. Fig. 1.8).

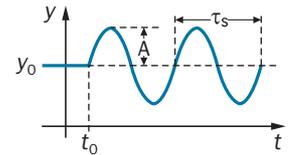
Variazioni standard in ingresso



a) FUNZIONE A GRADINO
 $y = f(t)$
 $y = y_0$ per $t < t_0$
 $y = y_0 + \Delta y$ per $t \geq t_0$



b) FUNZIONE A RAMPA
 $y = y_0$ per $t < t_0$
 $y = r(t - t_0) + y_0$ per $t \geq t_0$
 $\text{tg} \alpha = r$



c) FUNZIONE SINUSOIDALE
 $y = A \text{sen} \left(\frac{2\pi}{\tau_s} \cdot t \right)$
 $A = \text{ampiezza}$
 $\tau_s = \text{periodo}$

Fig. 1.8 ▶ Variazioni standard in ingresso per caratterizzare il processo: a) funzione a gradino, b) a rampa e c) sinusoidale.

La risposta che si ottiene variando una variabile in ingresso è caratteristica del comportamento dinamico del processo. A seconda dei casi, può essere aperiodica, tendente o meno ad un valore finito oppure oscillatoria, con oscillazioni permanenti, fuggitive o smorzate (v. Fig. 1.9). L'andamento della risposta dà importanti informazioni sulla dinamica del processo.

Risposta del processo

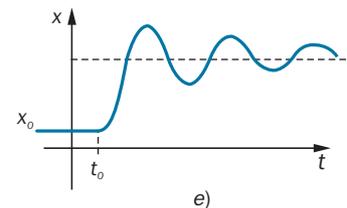
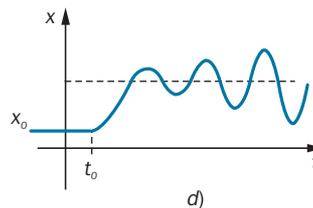
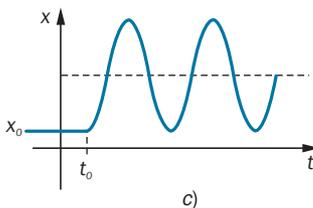
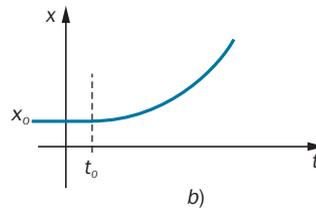
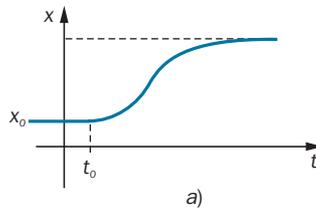


Fig. 1.9 ▶ Esempi di risposta dei processi: a) aperiodica stabile, b) aperiodica instabile, c) oscillazioni permanenti, d) oscillazioni fuggitive, e) oscillazioni smorzate.

1.2.2.2.1 Processi dotati di autoequilibrio

I processi dotati di autoequilibrio, in seguito ad una variazione a gradino della variabile entrante, raggiungono dopo un certo tempo un nuovo stato stazionario. Una tipica risposta è rappresentata in Fig. 1.10. In un processo reale, un *input* a gradino

si può simulare con una brusca variazione del set point o con una brusca apertura (o chiusura) di una valvola che controlla una variabile in ingresso al processo.

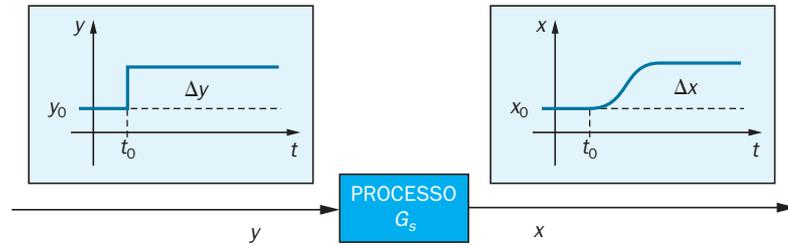


Fig. 1.10 ► Risposta transitoria ad un *input* a gradino di un generico processo dotato di autoequilibrio.

Guadagno statico

Raggiunto il nuovo stato stazionario, il rapporto tra la variazione dell'uscita e quella dell'ingresso definisce il **guadagno statico** G_s :

$$G_s = \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (1.4)$$

1.2.2.2.2 Processi di ordine zero con autoequilibrio

Nella realtà sono processi poco comuni. Il modello matematico prevede che la risposta segua senza alcun ritardo la variazione in entrata (v. Fig. 1.11), perciò la relazione matematica che descrive il modello non dipende dal tempo ed è data dalla proporzionalità tra entrata e uscita espressa dal guadagno statico:

$$\Delta x = G_s \cdot \Delta y \quad (1.5)$$

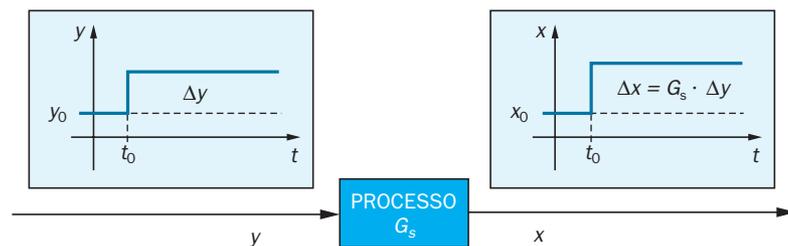


Fig. 1.11 ► Risposta transitoria di un processo di ordine zero dotato di autoequilibrio.

Tra i rari processi reali che si possono approssimare a questo modello c'è la relazione tra la portata di un nastro trasportatore e il numero di giri della sua puleggia motrice, dato che la variazione nel numero di giri si traduce immediatamente in una variazione della velocità di scorrimento del nastro e quindi della portata (v. Fig. 1.12 a). Un altro processo praticamente di ordine zero è la relazione che c'è tra la portata di un liquido e l'apertura della valvola che la regola: in questo caso per l'incompressibilità dei liquidi e per la breve distanza solitamente intercorrente tra il sensore (p.e. una flangia tarata o un venturimetro) e la valvola di regolazione,

la variazione dell'apertura di quest'ultima si ripercuote senza apprezzabile ritardo sulla portata (v. Fig. 1.12 b).



Fig. 1.12 ▶ Esempi di processi di ordine zero con autoequilibrio. a) Ogni variazione nel numero di giri del motore M si ripercuote immediatamente sulla portata del materiale trasportato dal nastro e rilevata e indicata dalla cella di carico WI (SI: indicazione di velocità di rotazione); b) similmente, ogni variazione nell'apertura della valvola HV provoca senza ritardo apprezzabile una corrispondente variazione di portata proporzionale al guadagno statico del processo.

1.2.2.2.3 Processi con solo tempo morto

Anche questi processi sono poco frequenti nella pratica. Un esempio può essere il trasportatore a nastro di Fig. 1.6 d in cui la variazione d'apertura della valvola si ripercuote immediatamente sulla portata ma la cui variazione raggiunge il sensore dopo un certo tempo. Il modello è simile a quello dei processi di ordine zero, cioè il segnale uscente ricalca nella forma quello entrante, con la differenza che ciò non avviene contemporaneamente ma con un ritardo pari al tempo morto (v. Fig. 1.13).

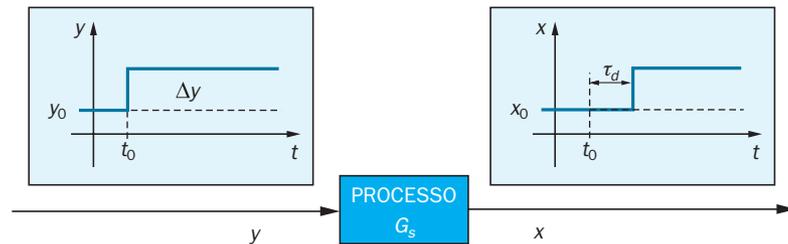


Fig. 1.13 ▶ Processo con tempo morto (τ_d). Il solo tempo morto non altera la forma del segnale entrante ma lo ritarda di τ_d .

1.2.2.2.4 Processi con autoequilibrio del primo ordine

È un modello a cui si possono assimilare molti processi industriali. Per studiare compiutamente la risposta transitoria ad una variazione a gradino, si consideri un processo molto semplice, costituito da un bulbo di un termometro, in cui il segnale entrante sia la temperatura ambiente (T_y) e quello uscente la temperatura segnata dal termometro (T_x) (v. Fig. 1.14).

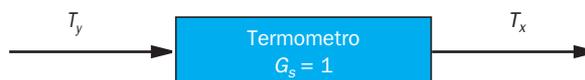


Fig. 1.14 ▶ Processo costituito da un termometro. La temperatura ambiente (T_y) rappresenta il segnale entrante, quella segnata dal termometro il segnale uscente (T_x). Per questo processo, ovviamente, il guadagno statico è unitario in quanto lo stato stazionario coincide con l'equilibrio termico.

Inizialmente il termometro è in equilibrio termico con l'ambiente, per cui le due temperature iniziali coincidono, cioè $T_{y_0} = T_{x_0}$. Per studiarne il comportamento dinamico, impartiamo una variazione a gradino al segnale entrante ponendo il bulbo termometrico in un ambiente a temperatura costante $T_y = T_{y_0} + \Delta T_y$ (p.e. un termostato), superiore a quella iniziale, al tempo $t = t_0$. Da quest'istante il sistema non è più in equilibrio termico e ha inizio la risposta transitoria che può essere descritta impostando per lo stato non stazionario l'equazione di bilancio d'energia (1.2). Nel nostro caso non è presente alcun termine di generazione e con opportuni accorgimenti si può rendere trascurabile il calore disperso dal bulbo termometrico, per cui l'unica forma di energia in transito è il calore entrante e la (1.2) si riduce a:

Calore entrante = accumulo d'energia

Indicando con U il coefficiente globale di scambio termico, con A l'area di scambio del bulbo e con C la capacità termica del bulbo del termometro, possiamo esplicitare il bilancio d'energia come:

$$U \cdot A \cdot (T_y - T_x) = C \cdot \frac{dT_x}{dt} \quad (1.6)$$

dove T_y e T_x sono le temperature istantanee rispettivamente dell'ambiente e del termometro e dT_x/dt è la variazione infinitesima di temperatura del bulbo termometrico in un intervallo infinitesimo di tempo a causa dell'accumulo di calore.

U , A e C si possono ritenere costanti, per cui possiamo porre

Costante
di tempo

$$\frac{C(J/^\circ C)}{U(W/m^2/^\circ C) \cdot A(m^2)} = \tau(s) \quad (1.7)$$

dove τ , che ha le dimensioni di un tempo, definisce la **costante di tempo** del sistema.

Sostituendo la (1.7) nella (1.6) e riarrangiando, si ottiene:

$$\tau \cdot \frac{dT_x}{dt} + T_x = T_y \quad (1.8)$$

Nei limiti in cui τ si può ritenere costante, la (1.8) è un'equazione in cui è presente una derivata prima mentre non sono presenti derivate di ordine superiore, per cui è un'equazione differenziale del primo ordine. Anche il nostro sistema, di cui quest'equazione descrive il comportamento dinamico, è detto, appunto, del primo ordine.

Per arrivare ad una relazione finita tra temperatura e tempo è necessario integrare la (1.8) (se non si desidera seguire la risoluzione dell'equazione differenziale, si salti direttamente all'equazione (1.11)).

Nel nostro caso il segnale entrante subisce all'istante $t = t_0$ una variazione a gradino, per cui $T_y = T_{y_0} + \Delta T_y$, con ΔT_y costante. Quindi la (1.8) diventa:

$$\tau \cdot \frac{dT_x}{dt} + T_x = T_{y_0} + \Delta T_y \quad (1.9)$$

il cui integrale generale è

$$T_x = T_{y_0} + \Delta T_y + c \cdot e^{-t/t} \quad (1.10)$$

dove e è la base dei logaritmi naturali e c è una costante di integrazione che si può ricavare sostituendo nella (1.10) dei valori noti, nel nostro caso quelli alle condizioni iniziali.

Ponendo $t_0 = 0$ e ricordando che, a t_{y_0} , $T_{x_0} = T_{y_0}$, sostituendo nella (1.10) otteniamo:

$$T_{x_0} = T_{y_0} + \Delta T_y + c$$

da cui si ricava $c = -\Delta T_y$, per cui la (1.10) diventa:

$$T_x = T_{y_0} + \Delta T_y \cdot (1 - e^{-t/t}) \quad (1.11)$$

La (1.11) permette di descrivere la risposta transitoria del sistema (v. Fig. 1.15). A partire dall'istante t_0 , la temperatura del termometro sale, prima rapidamente poi lentamente, raggiungendo infine il nuovo stato stazionario, correlabile al gradino del segnale entrante tramite il guadagno statico che è, in questo caso, unitario. Ricordando che $T_{x_0} = T_{y_0}$, alla fine del transitorio il termometro segnerà una temperatura pari a

$$(T_x)_{\text{finale}} = T_{y_0} + \Delta T_y = T_{x_0} + \Delta T_x \quad (1.12)$$

La (1.11) è una funzione monotonica, cioè sempre crescente (o decrescente, a seconda del segno di ΔT_y) che raggiunge il suo massimo valore, pari a $T_{x_0} + \Delta T_x$, per $t \rightarrow \infty$. Per cui la risposta di questi sistemi è sempre aperiodica e tendente a un valore finito.

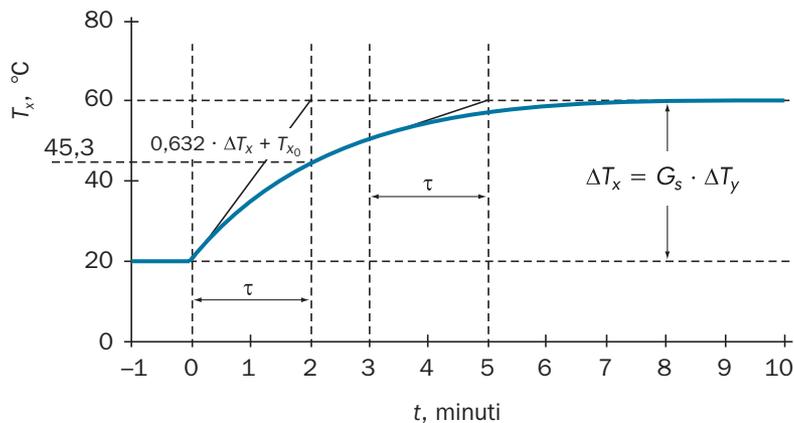


Fig. 1.15 ▶ Risposta di un sistema del primo ordine ad un segnale a gradino. Costante di tempo $\tau = 2$ minuti, gradino 40°C . In un tempo pari alla costante di tempo, la risposta vale sempre il 63,2% del gradino.

Se valutiamo la risposta per $t = \tau$, dalla (1.11), ricordando che $e = 2,718\dots$ e che $\Delta T_y = \Delta T_x$, si ricava:

$$T_x = T_{x_0} + \Delta T_x \cdot (1 - e^{-1}) = T_{x_0} + \Delta T_x \cdot (1 - 1/e) = T_{x_0} + 0,632 \cdot \Delta T_x \quad (1.13)$$

Cioè un sistema del primo ordine, sollecitato con un segnale a gradino, in un tempo pari alla costante di tempo, dà una risposta pari al 63,2% del gradino, in-

dipendentemente dall'entità del gradino stesso. Nel caso del bulbo termometrico abbiamo già visto che $\Delta T_x = \Delta T_y$, essendo $G_s = 1$; in ogni caso, anche se $G_s \neq 1$, in termini percentuali si avrebbe lo stesso risultato.

esempio 1.7

Per un sistema del primo ordine, sollecitato con un *input* a gradino, valutare quale percentuale della risposta finale si raggiunge in un tempo pari a 4 volte la costante di tempo.

Risoluzione

Utilizziamo le equazioni ricavate per il bulbo termometrico ponendo nella (1.11) $t = 4 \tau$; otteniamo:

$$T_x = T_{y0} + \Delta T_y \cdot (1 - e^{-t/\tau}) = T_{x0} + \Delta T_x \cdot (1 - e^{-4\tau/\tau}) = T_{x0} + \Delta T_x \cdot (1 - e^{-4}) = T_{x0} + 0,982 \cdot \Delta T_x$$

Quindi in un tempo pari a 4τ la risposta sarà pari al 98,2% del valore raggiunto al nuovo stato stazionario.

Tempo di assestamento

In pratica, in un tempo pari a $4 \div 5$ volte τ , la risposta transitoria può considerarsi esaurita (v. Tab. 1.4). Abitualmente il tempo pari a 4τ definisce il *tempo d'assestamento*.

TEMPO	τ	2τ	3τ	4τ	5τ
Risposta (% di Δx finale)	63,2	86,5	95,0	98,2	99,3

Tab. 1.4 ► Risposta di un sistema del primo ordine ad un segnale a gradino.

La costante di tempo può essere ricavata anche graficamente. Come si può vedere dalla Fig. 1.15, è sufficiente tracciare la tangente in qualsiasi punto della curva: la distanza sull'asse del tempo tra il punto di tangenza e il punto in cui la tangente eguaglia la variazione finale è sempre pari alla costante di tempo.

La costante di tempo è quindi una misura del ritardo nella risposta del sistema *ma non è assolutamente da confondere con il tempo morto*. Ovviamente, è anche una misura della *velocità di risposta* del sistema.

Un particolare significato della costante di tempo si può ricavare ricordando che in forma generalizzata la legge di Fourier afferma che il trasporto di calore è proporzionale al salto termico e inversamente proporzionale alla resistenza, secondo l'equazione:

$$Q = \frac{\Delta T}{R}$$

Da un confronto con la (1.6) si deduce che per il nostro sistema la resistenza è

$$R = \frac{1}{U \cdot A}$$

Per cui, sostituendo nella (1.7) si ottiene:

$$\tau = C \cdot R \quad (1.14)$$

Cioè la costante di tempo è il prodotto di capacità per resistenza. Perciò un processo che presenta una sola capacità e una sola resistenza è caratterizzato da un comportamento dinamico del primo ordine.

Anche se quanto precedentemente visto è stato ricavato per un sistema alquanto semplice, quanto trovato può essere generalizzato a tutti quei processi costituiti essenzialmente da una capacità e da una resistenza. Tra gli esempi già visti, il serbatoio con scarico libero per liquidi (v. Fig. 1.6.a) e quello per gas compressi (v. Fig. 1.6 c) sono tra quelli il cui comportamento si può assimilare al modello del primo ordine.

1.2.2.2.5 Processi con autoequilibrio del secondo ordine

Consideriamo un semplice processo costituito da un serbatoio a cui sia collegato un indicatore di livello a vasi comunicanti (v. Fig. 1.16), p.e., a galleggiante, a dislocazione, ecc. (v. Vol. I § 12.6.7.2). La variabile in ingresso è costituita dalla portata entrante (F_e), quella in uscita dal livello segnato nell'indicatore a vasi comunicanti.

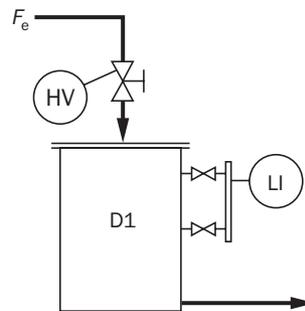


Fig. 1.16 ▶ Esempio di processo con due capacità e due resistenze in serie.

Una variazione nella portata entrante fa variare il livello nel serbatoio e di conseguenza varia anche nell'indicatore di livello che è costituito a sua volta da un piccolo serbatoio, dove il livello non varia immediatamente, ma con un certo ritardo dovuto alla capacità del tubo costituente l'indicatore e dalla resistenza dovuta alle perdite di carico attraverso le valvole che lo collegano al serbatoio principale.

In pratica, la variazione di livello nell'indicatore è ritardata rispetto a quella nel serbatoio D1 a cui è collegato; inoltre la non contemporaneità della variazione di livello nei due serbatoi può rendere la risposta oscillatoria.

Nel nostro sistema possiamo individuare due capacità, una del serbatoio D1 e l'altra del serbatoio dell'indicatore, e due resistenze (perdite di carico) correlabili ai due sistemi del primo ordine, in cui il segnale uscente del primo costituisce l'ingresso del secondo (v. Fig. 1.17).



Fig. 1.17 ▶ Sistema costituito da due processi collegati in serie.

Le equazioni di bilancio per il regime transitorio di simili sistemi portano ad un'equazione differenziale del secondo ordine, per cui i processi che essi rappresentano sono detti del secondo ordine.

Anche il semplice sistema costituito da un bulbo termometrico, considerato nel paragrafo precedente, se la capacità di un'eventuale guaina non fosse trascurabile, diventerebbe del secondo ordine in quanto si aggiungerebbero in serie la capacità e la resistenza termica della guaina stessa. Quindi due processi del primo ordine, collegati in serie, costituiscono un processo del secondo ordine.

Smorzamento

La risposta di un sistema del secondo ordine risulta caratterizzata da due parametri: uno ha le dimensioni di un tempo ed è detto costante di tempo (τ_{II}), l'altro è un fattore adimensionale, detto **smorzamento** (D). Entrambi dipendono dalle capacità e dalle resistenze del processo.

In Fig. 1.18 è mostrata la risposta dei sistemi del secondo ordine a una variazione a gradino del segnale entrante. Mentre l'influenza della costante di tempo è simile a quella dei processi del primo ordine, lo smorzamento influenza notevolmente la forma della risposta.

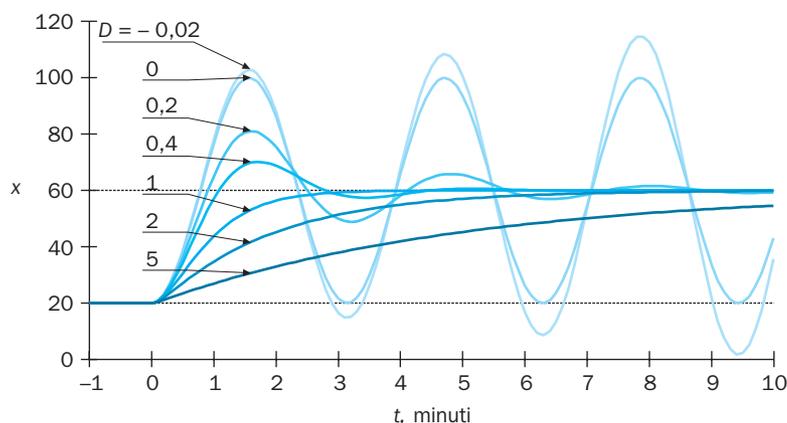


Fig. 1.18 ▶ Risposta di un generico processo del secondo ordine con autoequilibrio ad un segnale a gradino. Gradino d'equilibrio della risposta (Δx): 40 unità; costante di tempo: 0,5 minuti. D indica lo smorzamento delle varie risposte.

A seconda del valore di D , la curva di risposta può assumere andamenti diversi. I vari casi si possono così riassumere:

- 1) $D < 0$, caso poco frequente, il sistema è instabile e la risposta, oscillatoria ($-1 < D < 0$) o aperiodica ($D < -1$), è di tipo fuggitivo;
- 2) $D = 0$, è un caso limite, la risposta presenta un andamento oscillatorio con oscillazioni permanenti;
- 3) $0 < D < 1$, la risposta presenta un andamento oscillatorio smorzato;
- 4) $D = 1$, detto *smorzamento critico*, rappresenta lo smorzamento minimo per avere una risposta aperiodica;
- 5) $D > 1$, la risposta presenta un andamento aperiodico simile al caso precedente, ma via via più ritardato al crescere di D .

Con l'eccezione dei primi due casi, la risposta tende, per $t \rightarrow \infty$, al valore d'equilibrio $x_0 + \Delta x$.

I tipici sistemi del secondo ordine che si incontrano nell'industria di processo presentano solitamente una risposta aperiodica stabile ad un *input* a gradino in assenza di regolazione *feedback*. Come vedremo trattando i processi regolati (v. § 1.4), l'effetto della retroazione sulla variabile manipolata, unitamente agli inevitabili ritardi e tempi morti presenti lungo la catena di regolazione, può produrre una risposta oscillatoria, anche a carattere fuggitivo.

1.2.2.2.6 Processi con autoequilibrio di ordine superiore

Sono processi in cui si possono individuare più di due capacità e resistenze poste in serie tra il segnale entrante e quello uscente. Per esempio possiamo considerare un forno in cui il segnale entrante sia l'apertura della valvola che regola l'afflusso di combustibile e il segnale uscente la temperatura al suo interno. Tra l'entrata e l'uscita possiamo individuare la capacità del forno, del pozzetto termometrico, della guaina dell'elemento sensibile e infine quella dell'elemento sensibile stesso, inoltre tutte le resistenze connesse con il trasporto di calore attraverso tutti questi sistemi (v. Fig. 1.19).

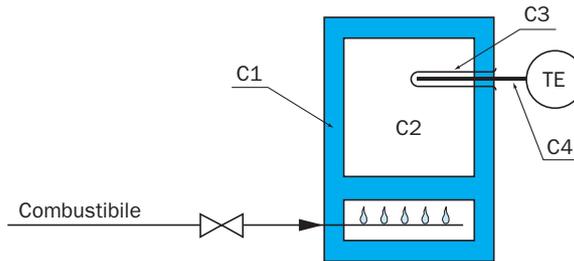


Fig. 1.19 ▶ Schema di un forno. Sono evidenziate le capacità termiche ($C1 \div C4$) frapposte tra la fonte di calore (la fiamma) e l'elemento che rileva la temperatura (TE).

La risposta transitoria di questi processi a un segnale a gradino è di solito aperiodica con la caratteristica forma ad "S", man mano più appiattita all'aumentare dell'ordine del processo (v. Fig. 1.20).

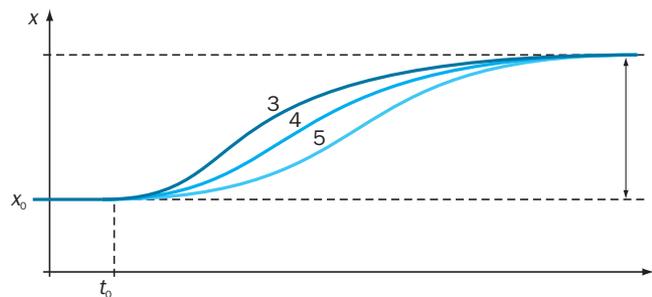


Fig. 1.20 ▶ Risposta transitoria di processi di ordine superiore al secondo con autoequilibrio ad una variazione a gradino del segnale entrante. I numeri indicano l'ordine.

All'aumentare dell'ordine, il ritardo iniziale si appiattisce sempre più e assume la caratteristica di un tempo morto.

Nella pratica questi processi si possono trattare come processi del primo ordine con tempo morto puro (v. Fig. 1.21).

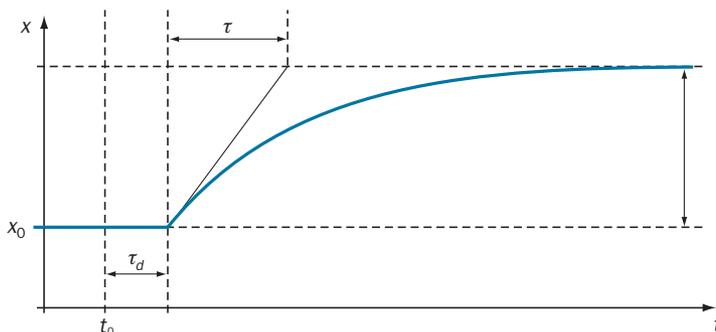


Fig. 1.21 ▶ Risposta transitoria di un processo con autoequilibrio del primo ordine con tempo morto a una variazione a gradino del segnale entrante. τ : costante di tempo; τ_d : tempo morto.

Tempo morto equivalente

Così, tracciando la tangente passante per il punto di flesso della risposta (v. Fig. 1.22), si ricava la costante di tempo τ e il *tempo morto equivalente* τ_e .

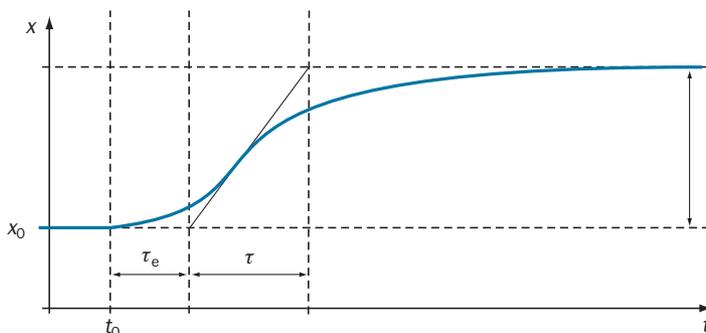


Fig. 1.22 ▶ Determinazione grafica di costante di tempo (τ) del primo ordine e tempo morto equivalente (τ_e) per un processo di ordine superiore al secondo.

Questo modello, detto *FOPDT* (*first order plus dead time*), è largamente utilizzato nello studio della dinamica dei processi, dato che interpreta bene il comportamento dinamico di molti processi reali dotati di autoequilibrio. Infatti, in una catena di regolazione reale, sono presenti diversi dispositivi, ognuno con capacità, resistenze e, in alcuni casi, tempi morti propri, che influenzano inevitabilmente la risposta del sistema.

Così il rapporto tra tempo morto equivalente e la costante di tempo costituisce un criterio pratico per valutare se un anello di regolazione in retroazione del segnale uscente basato sulla manipolazione del segnale entrante sia di facile controllo.

τ_e/τ	< 1/10	1/10 ÷ 1/3	> 1/3
Regolazione	facile	fattibile	difficile

Tab. 1.5 ▶ Criterio di fattibilità della regolazione in retroazione basato sul rapporto tra tempo morto equivalente e costante di tempo.

Come si vede dalla Tab. 1.5 man mano che tempi morti e ritardi aumentano, il processo diventa sempre meno regolabile. Oltre certi valori è consigliabile cambiare circuito di regolazione (v. § 1.5.1).

1.2.2.2.7 Processi privi di autoequilibrio

In Fig. 1.4 a è rappresentato un processo privo di autoequilibrio, in quanto la pompa volumetrica presente sullo scarico del serbatoio assicura una portata costante indipendentemente da quella entrante. In assenza di regolazione, solo se la portata entrante eguaglia quella uscente il livello resterà costante, in caso contrario il livello salirà o calerà fino a quando ciò sarà fisicamente possibile.

Applicando l'equazione di bilancio di materia (1.1) a questo sistema, considerato senza regolazione, risulta che l'accumulo (v. Tab. 1.3) è pari alla differenza tra portata entrante ed uscente:

$$\text{accumulo} = \frac{dV}{dt} = F_e - F_u$$

Nel sistema in esame F_u è costante mentre F_e si può considerare proporzionale all'apertura (y) della valvola di regolazione, per cui ad una variazione dy dell'apertura della valvola corrisponderà una variazione della portata entrante:

$$dF_e = k \cdot dy \quad (1.15)$$

Consideriamo il sistema originariamente in stato stazionario. Indicando con F_{e_0} la portata entrante in queste condizioni, si ha:

$$F_{e_0} = F_u$$

e di conseguenza l'accumulo sarà nullo.

Se, a partire da queste condizioni, impartiamo una variazione a gradino, ΔF_e , alla portata entrante variando bruscamente l'apertura della valvola, per la (1,15) si ha:

$$F_e = F_{e_0} + k \cdot \Delta y$$

Il volume di liquido nel serbatoio si può esprimere come prodotto dell'area della sezione, A , costante, per il livello x .

Quindi possiamo scrivere:

$$\text{accumulo} = \frac{dV}{dt} = A \cdot \frac{dx}{dt} = F_{e_0} + k \cdot \Delta y - F_u$$

Ricordando che $F_{e_0} = F_u$ e riordinando, si ha:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{A} \cdot \Delta y \quad (1.16)$$

La (1.16) è un'equazione differenziale del primo ordine che descrive il comportamento dinamico del sistema considerato, che è quindi del primo ordine. La si può

integrare facilmente separando le variabili. Tenendo presente che il secondo membro della (1.16) è una costante e che, per $t = 0$ è $x = x_0$, si ha:

$$\int_{x_0}^x dx = \frac{k}{A} \cdot \Delta y \cdot \int_0^t dt \quad (1.17)$$

che integrata dà

$$x = x_0 + \frac{k}{A} \cdot \Delta y \cdot t \quad (1.18)$$

La (1.18) è l'equazione di una retta di coefficiente angolare $(k/A) \cdot \Delta y$, per cui, in assenza di regolazione, per una variazione a gradino del segnale entrante, il segnale uscente di un processo del primo ordine privo di autoequilibrio cresce indefinitamente (o decresce, a seconda del segno di Δy) proporzionalmente al tempo (v. Fig. 1.23).

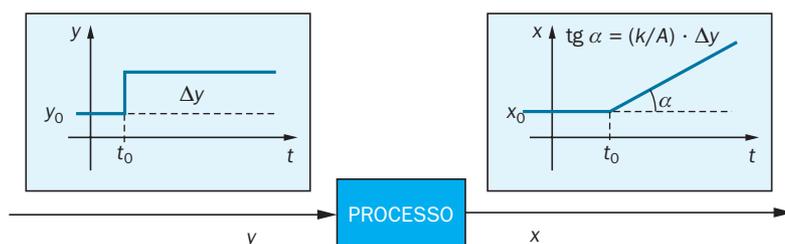


Fig. 1.23 ▶ Risposta transitoria di un processo del primo ordine senza autoequilibrio ad una sollecitazione a gradino.

I processi di ordine superiore privi di autoequilibrio differiscono da quelli del primo ordine in modo simile a quelli che ne sono dotati. La risposta subisce un rallentamento sempre più marcato man mano che l'ordine aumenta (v. Fig. 1.24 a). Anche per questi processi è possibile approssimarne il comportamento dinamico a un processo del primo ordine con tempo morto puro privo di autoequilibrio (v. Fig. 1.24 b).

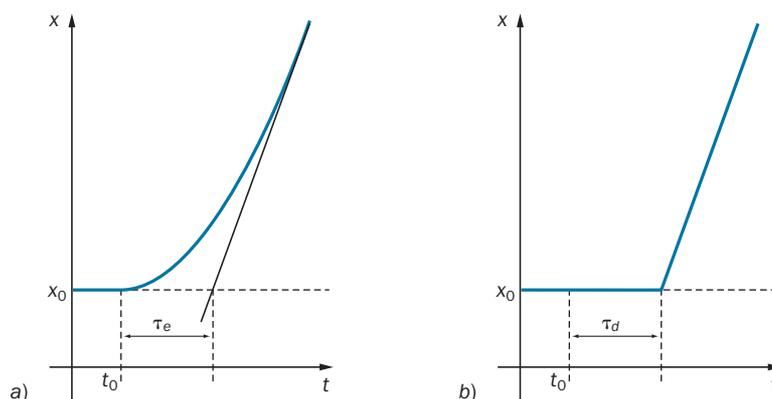


Fig. 1.24 ▶ Risposte transitorie di processi privi di autoequilibrio ad una sollecitazione a gradino: a) processo di ordine superiore, b) processo del primo ordine con tempo morto puro. τ_e : tempo morto equivalente; τ_d : tempo morto puro.

4

Assorbimento e stripping

ABILITÀ COGNITIVE

- Descrivere quali parametri regolano il trasferimento di un gas tra fase liquida e fase gassosa.
- Descrivere le caratteristiche costruttive delle principali apparecchiature usate nell'operazione di assorbimento.
- Descrivere il modello del doppio film.
- Descrivere la legge di Fick.

ABILITÀ PRATICHE

- Determinare le composizioni di equilibrio gas/liquido utilizzando curve di equilibrio.
- Applicare i bilanci di materia alle colonne di assorbimento-stripping.
- Calcolare il numero di stadi ideali per una colonna di assorbimento-stripping a piatti, applicando il metodo grafico di McCabe e Thiele.

4.1 ASPETTI GENERALI DELL'ASSORBIMENTO E DELLO STRIPPAGGIO

Assorbimento L'*assorbimento* è, dopo la distillazione, una delle operazioni unitarie più diffuse nell'industria chimica. Esso consiste nel trasferimento di uno o più componenti di una miscela gassosa dalla fase gas verso una fase liquida. Il componente da trasferire viene chiamato *soluto*, mentre il liquido è chiamato *solvente*. Lo *strippaggio*, o anche **Desorbimento (Strippaggio)** *desorbimento*, consiste invece nell'operazione opposta, ovvero il trasferimento di una gas disciolto in un liquido dalla fase liquida a quella gassosa.

Alcuni tra gli esempi più significativi di applicazione dell'operazione sono riassunti nella Tab. 4.1.

ESEMPI DI APPLICAZIONE DELL'ASSORBIMENTO/STRIPPAGGIO			
SETTORE INDUSTRIALE	APPLICAZIONE	SETTORE INDUSTRIALE	APPLICAZIONE
Industria produzione gas tecnici	Essiccamento prodotti gassosi Rimozione H ₂ S e CO ₂ Assorbimento selettivo di H ₂ S	Industria alimentare	Strippaggio di sostanze che rilasciano odore Produzione di acidi grassi
Industria petrolifera e petrolchimica	Assorbimento di H ₂ S e CO ₂ Strippaggio acque di processo (<i>sour waters</i>) Produzione gas di sintesi Assorbimento ossido di etilene	Industria della carta e cellulosa	Assorbimento di SO ₂ Assorbimento di ClO ₂ Lavaggio flue gas
Industria chimica di processo	Essiccamento cloro gassoso Assorbimento di HCl e NH ₃ Assorbimento di SO ₃ per produzione H ₂ SO ₄ Assorbimento di ossidi NO _x	Trattamento aria e fumi combustione	Rimozione di H ₂ S e CO ₂ Strippaggio e recupero ammoniacca
Produzione metalli	Assorbimento di trietilamina in fonderia Assorbimento di NO _x Assorbimento e recupero vapori di solventi	Trattamento acque reflue	Strippaggio THM Strippaggio e recupero ammoniacca Strippaggio aria in acqua di mare

Tab. 4.1 ► Esempi di applicazione di assorbimento e strippaggio.

Natura dell'assorbimento del soluto

L'assorbimento può essere di natura esclusivamente fisica oppure una combinazione di un processo fisico ed uno chimico. In questi casi il soluto trasferito alla fase

liquida può reagire con il solvente, o con sostanze in esso disciolte, rendendo così la rimozione del soluto molto più efficace. Si parla in questo caso di *assorbimento chimico* come, ad esempio, l'assorbimento di idrogeno solforato da miscele di idrocarburi usando soluzioni alcaline e la rimozione dell'anidride carbonica dai gas di sintesi per la produzione di ammoniaca.

Altre volte la reazione chimica tra il gas soluto ed il solvente può essere sfruttata per la produzione di una determinata sostanza, come nei processi di produzione di acido nitrico (prodotto per assorbimento di N_2O_4 in acqua), di acido solforico (prodotto per assorbimento di SO_3 in acqua) e di carbonato di sodio (prodotto per assorbimento di CO_2 in soluzioni acquose di idrossido di sodio).

Analogamente alla distillazione, l'operazione di assorbimento e di stripping si può effettuare sia in colonne a stadi che in colonne a riempimento. Poiché solo uno dei componenti si trasferisce da una fase all'altra, le portate nette del solvente e del gas, considerati senza il componente da trasferire, si manterranno costanti. Sarà opportuno, pertanto, riferirsi alle composizioni delle varie correnti espresse in termini di rapporti.

In Fig. 4.1 è riportato uno schema generale di colonna, valido sia per assorbimento che per stripping, in cui con L e G si indicano rispettivamente le portate delle correnti liquida e gassosa che non si trasferiscono tra una fase e l'altra.

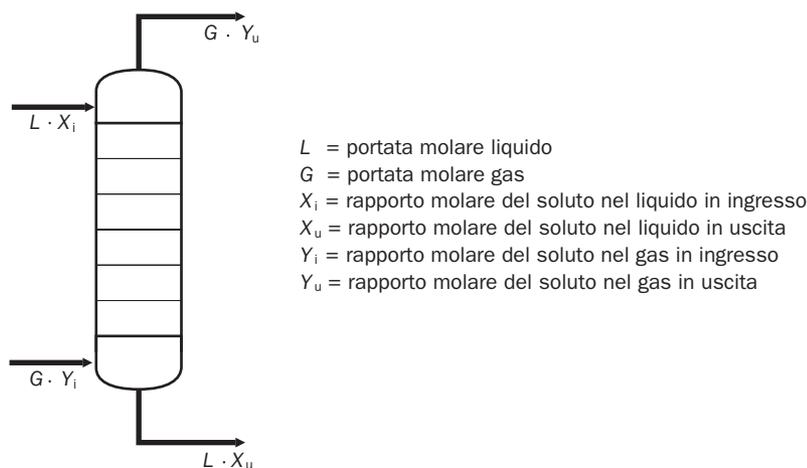


Fig. 4.1 ▶ Schema di flusso della colonna di assorbimento.

Modalità con
solventi diversi
dall'acqua

Quando nell'assorbimento si impiega un solvente diverso dall'acqua, molto spesso risulta economico recuperare il solvente separandolo dal soluto. In questo caso la concentrazione iniziale X_i risulterà diversa da zero. Pur essendo possibili altre operazioni unitarie, come distillazione o estrazione, spesso il recupero si effettua per stripping, semplicemente operando in condizioni di temperatura relativamente alta e pressione relativamente bassa, opposte a quelle che favoriscono l'assorbimento del gas.

All'interno della colonna si dovrà assicurare un efficace contatto tra le due fasi ed una particolare importanza assume l'estensione della superficie di interfase.

I solventi impiegati nell'assorbimento dovranno possedere determinate caratteristiche. Innanzitutto, la solubilità del gas nel solvente deve essere elevata, in ma-

niera da non avere limiti sulle composizioni del solvente in uscita. In genere ciò si verifica quando solvente e soluto sono della stessa natura, per cui idrocarburi come le benzine leggere sono ottimi solventi per il metano e altri idrocarburi gassosi.

I solventi devono presentare una volatilità bassa, per evitare perdite eccessive nella fase gassosa, che comunque uscirà saturata di solvente. Talvolta, nel caso di scelta obbligata del solvente, è possibile recuperarlo dalla corrente gassosa tramite un assorbimento con un solvente meno volatile.

Un'altra caratteristica fisica rilevante è la viscosità del solvente, che deve essere bassa per ottenere elevati coefficienti di trasferimento, minori perdite di carico e minori rischi di ingolfamento della colonna.

Per molte applicazioni il solvente migliore è l'acqua, mentre per gas che contengono idrocarburi devono essere impiegati solventi della stessa natura.

Infine, il solvente deve essere poco corrosivo, non deve essere tossico e deve essere sufficientemente economico.

4.2 LE EQUAZIONI DI TRASFERIMENTO DI MATERIA

Condizioni per
il trasferimento
di materia

Come per la distillazione, il trasferimento di materia è realizzato mettendo a contatto due fasi che non sono in equilibrio termodinamico tra loro. In particolare, il soluto avrà nelle due fasi un potenziale chimico differente. Il soluto si trasferirà dalla fase a potenziale maggiore verso quella a potenziale minore:

$$\text{Assorbimento} \quad \mu_s^G > \mu_s^L \quad (4.1)$$

$$\text{Strippaggio} \quad \mu_s^L > \mu_s^G \quad (4.2)$$

dove si è indicato con μ_s^L e μ_s^G rispettivamente il potenziale del soluto nella fase liquida e nella fase gassosa. La differenza tra i due potenziali rappresenta la forza spingente che determina il trasferimento. Il sistema tenderà alle condizioni di equilibrio tramite un trasferimento di soluto da o verso il solvente che tenderà ad eguagliare i potenziali.

4.2.1 Il modello del doppio film

Trasferimento
di materia senza
reazione chimica

I trasferimenti di materia tra due fasi senza reazione chimica tra il soluto ed il solvente fanno riferimento ad un modello detto *modello del doppio film*. In base a questo modello in ognuna delle due fasi si viene a formare, a ridosso dell'interfase, un film stagnante o, al massimo, in moto laminare. Superato il film, nel cuore delle due fasi, si suppone che i moti turbolenti o convettivi rendano uniformi le concentrazioni.

Alla superficie di interfase si vengono a determinare le condizioni affinché le composizioni in fase gassosa ed in fase liquida corrispondano alle composizioni di equilibrio, descritte dalla legge di Henry. Allontanandosi dall'interfase, le concen-

trazioni cambieranno repentinamente attraversando il film stagnante e, superato questo, si manterranno costanti in tutta la massa della fase. In Fig. 4.2 sono riportati i profili di concentrazione espressi in diverse unità, nonché la variazione del potenziale chimico, nel caso di assorbimento.

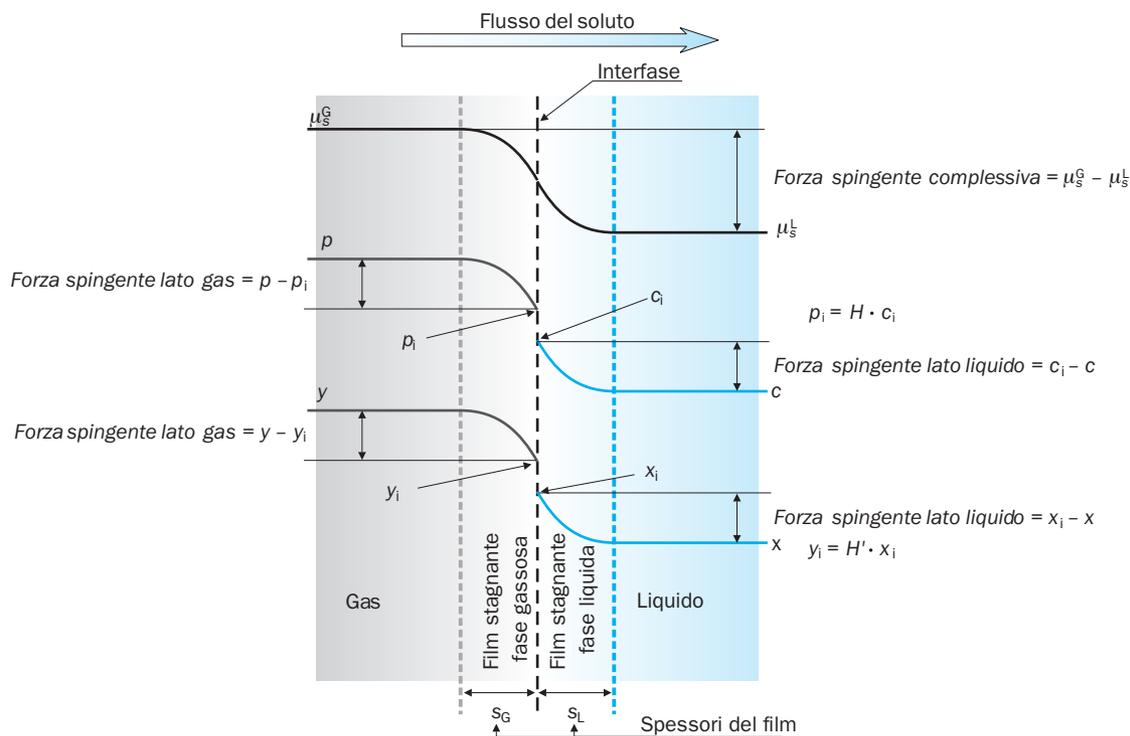


Fig. 4.2 ► Profili di concentrazione e di potenziale attraverso il doppio film.

Mentre le composizioni presentano una discontinuità nel passaggio tra le due fasi per le differenti unità e scale delle composizioni, il potenziale chimico varia in maniera continua per l'ipotesi di equilibrio tra le due composizioni. Infatti, per l'ipotesi di equilibrio i due potenziali in fase gassosa e liquida sono uguali a ridosso dell'interfase.

Le due composizioni sono legate dalla legge di Henry, che in termini di concentrazione molare e pressione parziale, si esprime:

$$p_i = H \cdot c_i \quad (4.3)$$

In ciascuna fase si viene a determinare una differenza tra la composizione all'interfase e quella nella massa, differenza che costituisce la forza spingente per un trasferimento di massa per diffusione all'interno di ogni fase.

Legge di Fick

Una espressione analoga alla legge di Fourier per la conduzione piana è stata proposta da **Adolf Fick** nel 1855, che verificò che il flusso di materia è direttamente proporzionale, tramite un *coefficiente di diffusività*, al gradiente di concentrazione nella direzione del flusso:

$$N_s = -D_L \cdot \frac{dc_s}{dx} \quad (4.4)$$

dove N_s rappresenta il flusso del soluto ovvero la quantità di materia che attraversa l'unità di superficie nell'unità di tempo (unità di misura $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), dc_s (unità di misura mol/m^3) è la variazione infinitesima di concentrazione tra due punti a distanza dx e D_L è la diffusività, o coefficiente di diffusione, del soluto nella fase liquida (unità di misura m^2/s).

Esprimendo la (4.4) in termini finiti, per le variabili indicate in Fig. 4.2, si ottiene:

$$N_s = D_G \cdot \frac{c_i - c}{s_L} \quad (4.5)$$

Poiché le composizioni possono essere espresse in altre unità, come frazioni molari o rapporti molari, le unità di misura possono variare coerentemente.

A causa della difficile determinazione dello spessore del film, la (4.5) può essere espressa in una forma simile all'equazione di trasferimento di calore per convezione:

$$N_s = k_L \cdot (c_i - c) \quad (4.6)$$

in cui si introduce un coefficiente di pellicola per il trasferimento di massa k_L

$$k_L = \frac{D_L}{s_L} \quad (4.7)$$

Per la diffusione lato gas, si perviene ad una espressione analoga:

$$N_s = k_G \cdot (p - p_i) \quad (4.8)$$

con k_G coefficiente di convezione lato gas.

4.2.2 Il coefficiente di trasferimento globale

Nel volume II abbiamo visto che, per il trasferimento di calore, l'equazione di trasferimento si ottiene dal rapporto tra la forza spingente complessiva e la somma di tutte le resistenze, di qualunque natura, che si trovano tra i punti aventi le temperature estreme.

Possiamo affrontare il trasferimento di materia in maniera analoga e ottenere una *coefficiente globale di trasferimento*. A questo proposito, considerando una superficie piana, in condizioni di regime il flusso N_s sarà costante in ogni sezione attraversata. Ricavando la forza spingente dalla (4.4) e dalla (4.6) si ha:

$$\frac{N_s}{k_L} = c_i - c \quad (4.9)$$

$$\frac{N_s}{k_G} = p - p_i \quad (4.10)$$

Moltiplicando ogni termine della (4.9) per la costante di Henry, si ottiene

$$\frac{N_s}{k_L} \cdot H = H \cdot c_i - H \cdot c \quad (4.11)$$

Sommando membro a membro la (4.10) e la (4.11), considerando la legge di Henry (4.3), si ottiene

$$N_s \cdot \left(\frac{H}{k_L} + \frac{1}{k_G} \right) = p - H \cdot c \quad (4.12)$$

Possiamo definire il *coefficiente di trasferimento totale* lato gas, U_G :

$$\frac{1}{U_G} = \left(\frac{H}{k_L} + \frac{1}{k_G} \right) \quad (4.13)$$

Equazione di trasferimento in funzione del coefficiente di trasferimento globale e della forza spingente

Inoltre, il prodotto $H \cdot c$ rappresenta la pressione che sarebbe in equilibrio con la concentrazione c . È questa una grandezza fittizia ma assai più comoda da calcolare rispetto alle concentrazioni di equilibrio all'interfase. Indicando con p^* questa pressione, l'equazione di trasferimento si esprimerà in funzione del coefficiente di trasferimento totale U_G e della forza spingente complessiva, data dalla differenza tra la pressione nella massa del gas e la pressione fittizia corrispondente all'equilibrio con la composizione c della massa del liquido:

$$N_s = U_G \cdot (p - p^*) \quad (4.14)$$

Segue

10 Processi biotecnologici

ABILITÀ COGNITIVE

- Descrivere gli aspetti termodinamici, cinetici, metabolici e tecnologici dei processi trattati.

ABILITÀ PRATICHE

- Interpretare gli schemi di processo trattati.
- Disegnare gli schemi secondo le norme UNICHIM dei processi trattati.

10.1 PRODUZIONE DI BIOETANOLO

Sintesi del bioetanolo

La sintesi chimica di *bioetanolo* (alcol etilico) viene realizzata secondo la reazione:



La reazione avviene alla temperatura di 300 °C ed alla pressione di 68 bar, catalizzata da acido fosforico con una resa complessiva del 92 % circa.

Nonostante le materie prime siano economiche ed il processo relativamente semplice la percentuale di alcol etilico prodotta per sintesi chimica nel mondo era, nel 2005, di circa il 7% (fonte: Earth Policy Institute), mentre il resto veniva prodotto per via biotecnologica a partire da materie prime rinnovabili.

10.1.1 I problemi ambientali e i campi di applicazione

Bioalcol e biodiesel

Negli ultimi decenni l'attenzione verso la produzione di *bioalcol* e *biodiesel* è andata crescendo per la necessità di trovare risposte al problema del riscaldamento globale. Gli scienziati sono quasi unanimemente concordi sulle cause antropiche del fenomeno, legate, in particolare, al consumo di combustibili fossili e sempre più isolati sono i pareri discordanti.

Tuttavia, gli accordi internazionali sui piani di riduzione delle emissioni oltre che difficili da concordare sono risultati ancora più difficili da realizzare. Nonostante gli sforzi fatti, a partire dal protocollo di Kyoto del 1997 la concentrazione di CO₂ all'osservatorio di Mauna Loa (a 3400 m di altezza nelle isole Hawaii), è passata dai 310 ppm nel 1960 ai 400 ppm, più volte superati nel corso del 2014.

L'utilizzazione di biocombustibili derivati da materie prime vegetali in sostituzione di quelli derivati da combustibili fossili, può contribuire, anche se in misura limitata, ad affrontare il problema. Infatti, la CO₂ emessa dalla combustione di biocombustibili è destinata a chiudere il ciclo del carbonio nei tempi del ciclo colturale delle materie prime vegetali impiegate. Al contrario, la CO₂ emessa dalla combustione di derivati petroliferi, o da carbone, non chiude assolutamente il ciclo ma costituisce un flusso netto di carbonio dai giacimenti all'atmosfera.

Bioetanolo alternativo alla benzina

Il bioetanolo, ovvero l'alcol etilico prodotto per fermentazione, può essere impiegato in sostituzione della benzina grazie alla sua temperatura di ebollizione di

Conversione
di canna da
zucchero e mais
in bioetanolo

78,4 °C ed al numero di ottano di 129, valori perfettamente coerenti con la frazione delle benzine.

I paesi che si sono maggiormente impegnati nella ricerca e nell'utilizzazione di questo combustibile sono quelli in cui si aveva la maggiore disponibilità di materia prima a buon mercato: la canna da zucchero in Brasile e il mais negli Stati Uniti.

Il risparmio in anidride carbonica emessa non è, in effetti, equivalente alla quantità di benzina risparmiata nella formulazione della miscela. Infatti, il bilancio va corretto considerando l'anidride carbonica emessa in atmosfera a causa dell'impiego di macchine agricole, del trasporto di acqua, della produzione di fertilizzanti e pesticidi somministrati, ecc.

Inoltre, la destinazione a coltivazioni energetiche dei terreni agricoli presenta anche notevoli problemi ambientali. La destinazione a canna da zucchero di sempre più vasti territori in Brasile riduce progressivamente la foresta amazzonica e la quantità di CO₂ che assorbe dall'atmosfera.

Per quanto riguarda il mais o altri cereali, la sua conversione in bioetanolo presenta una efficienza significativamente minore rispetto a quella della canna da zucchero tale da rendere il processo antieconomico. La notevole produzione di bioetanolo negli Stati Uniti si spiega solamente con le massicce sovvenzioni statali che hanno procurato notevoli distorsioni al mercato dei cereali e sono state criticate aspramente da molti economisti.

In ogni caso, la produzione di bioetanolo è in costante aumento, come illustrato in Fig. 10.1.

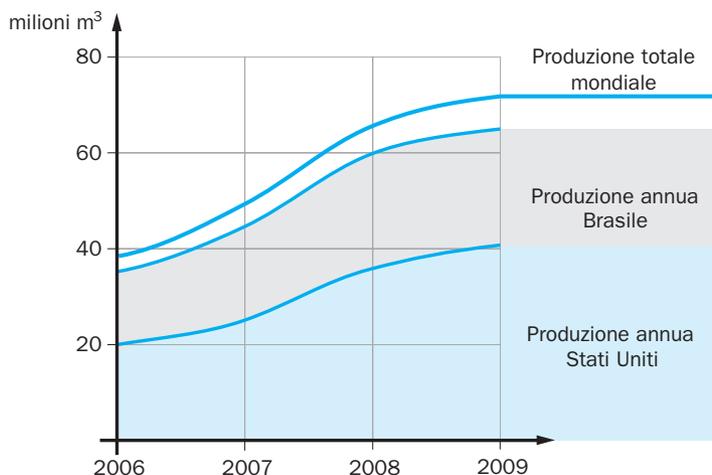


Fig. 10.1 ► Evoluzione della produzione mondiale di bioetanolo.

Miscela
etanolo-benzina

In pratica, vengono commercializzate miscele etanolo-benzina denominate dalla lettera "E" seguita da un numero che rappresenta la percentuale in volume di etanolo. Pertanto un combustibile E85 contiene l'85% di etanolo ed il 15% di benzina da petrolio. Questo tipo di combustibile è già relativamente disponibile negli Stati Uniti, insieme a altre miscele come E20, E15 ed altre meno ricche in etanolo, mentre in Europa, al momento, sono in atto solo alcune sperimentazioni.

Per miscele a basso tenore di etanolo i motori non richiedono adattamenti particolari, grazie alle caratteristiche prima accennate.

In Brasile, dove si ha una tradizione più consolidata, il bioetanolo viene commercializzato anidro con la sigla E100 o E95, dove ambedue le sigle fanno riferimento, in realtà, all'azeotropo etanolo/acqua la cui composizione è prossima al 95%.

Anche in Europa vanno diffondendosi le stazioni di servizio che forniscono combustibili contenenti bioetanolo.

Innanzitutto l'etanolo è corrosivo nei confronti di alcuni materiali elastomerici impiegati in alcuni componenti del circuito di alimentazione del carburante. Soprattutto, l'etanolo richiede un rapporto aria/combustibile inferiore rispetto alla benzina, circa 9:1 contro il 15:1.

Inoltre, il potere calorifico è inferiore e la volatilità relativa più alta rispetto alla benzina.

Le case automobilistiche, in risposta alle esigenze di mercato, hanno introdotto modelli Flex-fuel, ovvero in grado di funzionare con diversi combustibili ma contenuti in un solo serbatoio. Una sonda è in grado di valutare la quantità di etanolo ed adattare la quantità di aria necessaria per l'utilizzo della miscela di composizione desiderata. Questi modelli già circolano da diversi decenni in Brasile e Nord-America

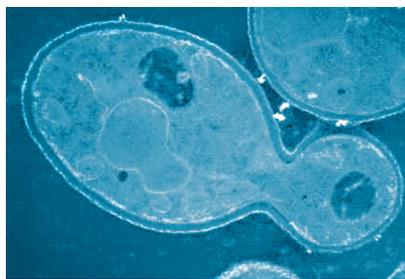
10.1.2 Microrganismi e vie metaboliche

Lieviti
e batteri

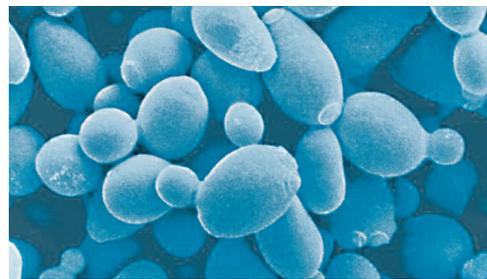
I microrganismi più utilizzati nella produzione di bioetanolo sono alcuni lieviti come il *Saccharomyces cerevisiae*, il più diffuso, il *Saccharomyces uvarum*, il *Saccharomyces ananensis*, la *Candida utilis* e lo *Schizosaccharomyces pombe*.

Anche alcuni batteri, come lo *Zymomonas mobilis* ed il *Clostridium thermosaccharolyticum*, possono produrre etanolo, ma insieme a quantità significative di sottoprodotti.

I microrganismi più comunemente impiegati sono i lieviti *Saccharomyces cerevisiae*, contenuti nel comunissimo lievito di birra. Sono microrganismi eucarioti facoltativi, in grado cioè di operare sia in ambiente aerobico che in ambiente anaerobico. Si opera in presenza di ossigeno quando si vuole aumentare la quantità di cellule. La fermentazione alcolica avviene, invece, in ambiente anaerobico.



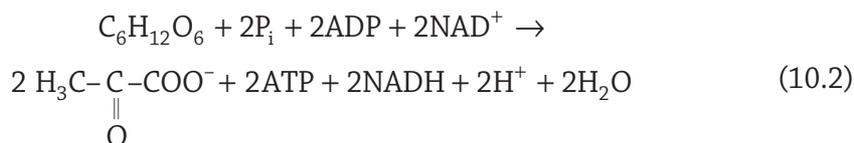
a)



b)

Fig. 10.2 ▶ *Saccharomyces cerevisiae*: a) singola cellula; b) colonia.

La spessa parete cellulare impedisce l'accesso non solo alle molecole grandi, come i carboidrati complessi presenti nell'amido, ma anche al più semplice saccarosio. I carboidrati, infatti, devono essere idrolizzati a glucosio per potere attraversare la parete ed entrare nel citoplasma. Qui si verifica la **glicolisi**, detta anche "*via di Embden-Meyerhof*", il primo percorso metabolico, comune sia alla fase aerobica che a quella anaerobica. La reazione complessiva è la seguente:



dove si è indicato con P_i (fosforo inorganico) l'anione HPO_4^{2-} . Il bilanciamento delle cariche non tiene conto del fatto che anche ADP ed ATP presentano, nella cellula, cariche negative sui gruppi fosforici.

Glicolisi

La glicolisi è una serie di 10 reazioni, riassunte in Tab. 10.1, ognuna catalizzata da un enzima specifico, alla fine della quale una mole di glucosio è stata ossidata per ottenere due moli di piruvato, l'anione dell'acido alfa-cheto propionico. L'ossidazione è possibile per l'azione del coenzima NAD^+ che, in tutti i processi metabolici, consente, insieme ad enzimi specifici, la realizzazione di reazioni redox. Nella glicolisi il NAD^+ interviene nella reazione 6 della Tab. 10.1.

Il complesso delle reazioni della glicolisi vede anche la trasformazione di 2 moli di ADP (adenosina difosfato) in 2 di ATP (adenosina trifosfato).

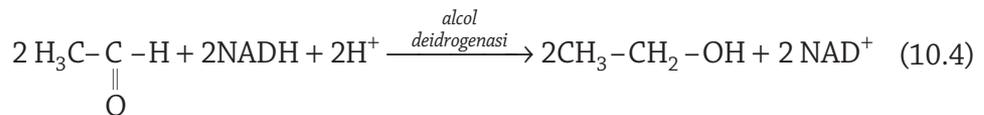
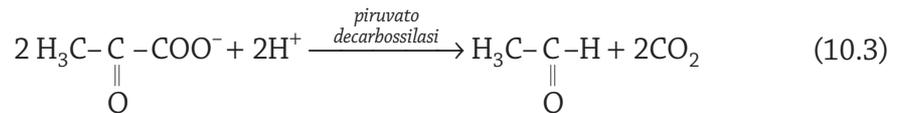
N°	REAZIONE	ENZIMA	ΔG° (kJ/mol)
1	glucosio + ATP \rightarrow glucosio 6-fosfato + ADP + H ⁺	Esochinasi	-33,5
2	glucosio 6-fosfato \rightleftharpoons fruttosio 6-fosfato	Fosfoglucosio isomerasi	-2,5
3	fruttosio 6-fosfato + ATP \rightarrow fruttosio 1,6-bisfosfato + ADP + H ⁺	Fosfofruttochinasi	-22,2
4	fruttosio 1,6-bisfosfato \rightleftharpoons diidrossiacetone fosfato + gliceraldeide 3-fosfato	Aldolasi	-1,3
5	diidrossiacetone fosfato \rightleftharpoons gliceraldeide 3-fosfato	Trioso fosfato isomerasi	+2,5
6	2(gliceraldeide 3-fosfato + P _i + NAD ⁺ \rightleftharpoons 1,3 bisfosfoglicerato + NADH + H ⁺)	Gliceraldeide 3-fosfato deidrogenasi	-1,7 2
7	2(1,3 bisfosfoglicerato + ADP \rightleftharpoons 3-fosfoglicerato + ATP)	Fosfoglicerato chinasi	+1,3 2
8	2(3-fosfoglicerato \rightleftharpoons 2-fosfoglicerato)	Fosfoglicerato mutasi	+0,8 2
9	2(2-fosfoglicerato \rightleftharpoons fosfoenolpiruvato + H ₂ O)	Enolasi	-3,3 2
10	2(fosfoenolpiruvato + ADP + H ⁺ \rightleftharpoons piruvato + ATP)	Piruvato chinasi	-16,7 2

Tab. 10.1 ► Reazioni della glicolisi.

L'intero processo può essere suddiviso in una fase di preparazione ed una di recupero. La prima, sino alla reazione 5 di formazione della gliceraldeide 3-fosfato, comporta l'uso di 2 moli di ATP, mentre la seconda fase, dalla reazione 6 alla 10, comporta il recupero di energia sotto forma di 4 moli di ATP.

Complessivamente tutta la glicolisi è un processo favorito, con una energia di Gibbs totale, alle condizioni della cellula, $\Delta G^{\circ} = -96 \text{ kJ/mol}$.

Il NADH prodotto durante la glicolisi deve essere ossidato per ritornare disponibile come NAD^+ . Nelle condizioni anaerobiche a cui avviene la fermentazione alcolica l'ossidazione del NADH è legata al destino del piruvato che viene inizialmente trasformato in acetaldeide e successivamente in alcol etilico, secondo le reazioni:



La (10.4) produce l'alcol etilico e, allo stesso tempo, rigenera il NAD^+ che può essere riutilizzato nella reazione 6. La reazione complessiva è:



con un $\Delta G^{\circ} = -174 \text{ kJ/mol}$. È utile considerare la (10.5) composta dalle:



In questo modo è possibile valutare che dei -235 kJ/mol messi a disposizione dalla decarbossilazione del glucosio ad alcol etilico solo 61 kJ/mol sono stati recuperati come ATP. La parte rimanente (-174 kJ/mol) viene dissipata come calore rendendo il processo irreversibile.

La conversione del glucosio è normalmente intorno al 97% con una resa in etanolo di circa 88,5%.

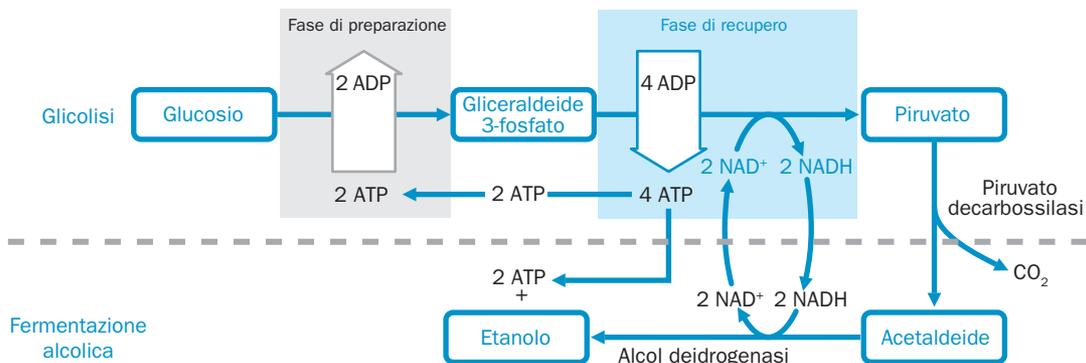


Fig. 10.3 ► Fermentazione alcolica.

10.1.3 Materie prime e condizioni operative

Saccarosio,
amidi, cellulosa

Per la produzione del bioetanolo vengono impiegate principalmente materie prime contenenti saccarosio, ma anche materiali contenenti sostanze amidacee o cellulosa. Al primo gruppo appartengono i sottoprodotti della lavorazione della canna da zucchero, della barbabietola da zucchero, il sorgo dolce, una varietà di graminacea, e le radici di manioca (detta anche cassava).

Tra le materie prime contenenti sostanze amidacee si possono utilizzare il mais, la patata dolce, l'avena e il riso. Tra le fonti di cellulosa si possono avere i gambi del mais, sottoprodotti della canna da zucchero, ma anche legno e carta da macero.

Elementi
necessari
e fattori
condizionanti

Qualunque sia la materia prima impiegata, è necessario che il brodo di fermentazione contenga significative quantità di azoto, che rappresenta circa il 10% in peso dei lieviti. Questo può essere fornito come sali di ammonio o come miscele di amminoacidi, che incrementano notevolmente la crescita dei microrganismi.

Altri elementi necessari sono fosforo, zolfo, ossigeno e, in minori quantità, potassio, magnesio e calcio. Inoltre sono necessari anche importanti fattori della crescita, come vitamine, amminoacidi e acidi nucleici. Le materie prime normalmente impiegate contengono generalmente quantità sufficienti di tali elementi e solo occasionalmente questi devono essere aggiunti.

Sebbene il processo sia anaerobico, una minima quantità di ossigeno, variabile in funzione del tipo di microrganismo, deve essere fornito per la sintesi di acidi grassi insaturi e di ergosterolo, costituente importante della membrana cellulare. Per concentrazioni di ossigeno superiori a quella limite la produzione di etanolo viene inibita dal cosiddetto «Effetto Pasteur», che comporta la completa ossidazione del glucosio ad anidride carbonica e acqua attraverso il ciclo di Krebs e la successiva ossidazione del coenzima NADH realizzata dal complesso della catena respiratoria. La notevole quantità di ATP recuperato per la via aerobica comporta un notevole incremento della massa cellulare.

Una importante limitazione di questi processi è determinata dall'effetto inibitorio esercitato dallo stesso etanolo prodotto, sui cui meccanismi non tutto è stato ancora chiarito. Questo effetto caratterizza fortemente il processo in quanto la concentrazione massima di etanolo nel mezzo non può superare il 10% e la stessa concentrazione di glucosio nel materiale di partenza non può essere superiore a 150 g/litro. Di conseguenza sarà necessaria una sezione di concentrazione del prodotto, a valle della fermentazione, o la progettazione di specifici reattori in grado di allontanare l'etanolo via via che si forma. I batteri *Zymomonas mobilis* geneticamente modificati non presentano, invece, limitazioni per quanto riguarda la concentrazione di etanolo.

10.1.4 Processi

Trattamento
delle canne da
zucchero e delle
barbabietole da
zucchero

Il processo produttivo si differenzia a seconda della materia prima utilizzata. In Fig. 10.4 è illustrato un impianto che tratta soluzioni zuccherine provenienti dal trattamento delle canne da zucchero o delle barbabietole da zucchero.

Il melasso viene inizialmente diluito da un contenuto zuccherino del 50% sino ad un contenuto del 10 ÷ 14% e viene acidificato con acido solforico sino a

**Preparazione
dell'inoculo**

pH 4 ÷ 5. I melassi contengono, in genere, tutte le sostanze nutritive richieste ad eccezione del fosforo che deve essere aggiunto. Le condizioni di pH e la presenza dell'alcol etilico nel reattore sono tali da evitare il rischio di inquinamenti ad opera di microrganismi estranei, per cui la carica da inviare al reattore può anche non essere sterilizzata, mentre deve esserlo per la preparazione dell'inoculo.

La preparazione dell'inoculo di lieviti si realizza a partire da colture pure selezionate che vengono messe in coltura per ottenere, attraverso una successione di stadi, volumi crescenti di coltivazione.

Si parte dalla coltura originaria ottenendo un volume di circa 20 litri di mosto che viene successivamente posto in una serie di tre tini di coltivazione a volume crescente sino a qualche decina di ettolitri. Ciascun tino viene alimentato progressivamente con mosto ed aria sterile sino al raggiungimento del volume finale dopodiché il mosto passa al tino successivo.

Con le stesse modalità si proseguono le operazioni su scala industriale, sino ad ottenere una opportuna quantità di lievito madre da cui vengono prelevate le aliquote per alimentare la fermentazione per la produzione di etanolo. Il volume di inoculo corrisponde a circa il 20% del volume totale del reattore.

L'aliquota di inoculo prelevata dalla soluzione madre viene reintegrata con mosto di coltura per ripristinare i lieviti estratti.

Diverse sono le soluzioni adottate per quanto riguarda il tipo di processo. I più comuni sono i processi discontinui che utilizzano reattori batch con un tempo di fermentazione di circa due giorni. Durante questo periodo si mantiene costante la temperatura, mediamente intorno ai 35°C, in base al tipo di microrganismo impiegato. Temperature più elevate possono rallentare l'espulsione dell'etanolo dalla parete cellulare ed esaltarne l'effetto inibitorio.

Il pH si mantiene attorno ai valori ottimali, pH 4÷5, grazie anche alle capacità tampone dei brodi di fermentazione.

Utilizzando più reattori in parallelo, operanti alternativamente in fase di scarico dei prodotti, in fase di preparazione ed in fase di fermentazione, si possono rendere continue le operazioni di separazione a valle del fermentatore.

Il brodo fermentato viene accumulato in un polmone da cui viene alimentata in continuo una centrifuga per la separazione dei lieviti che vengono inviati alla linea di smaltimento previa pressatura.

Una diversa soluzione impiantistica prevede il riciclo dei lieviti al fermentatore, allo scopo di ottenere una elevata concentrazione di biomassa già all'inizio e ridurre il tempo di fermentazione.

Dal separatore centrifugo la soluzione alcolica procede verso la colonna di distillazione che produce un distillato al 40% in etanolo ed una soluzione zuccherina concentrata.

Il processo può essere realizzato anche utilizzando reattori continui sia con che senza riciclo dei lieviti, ottenendo così produttività più elevate e volumi di reazione molto più bassi.

Segue