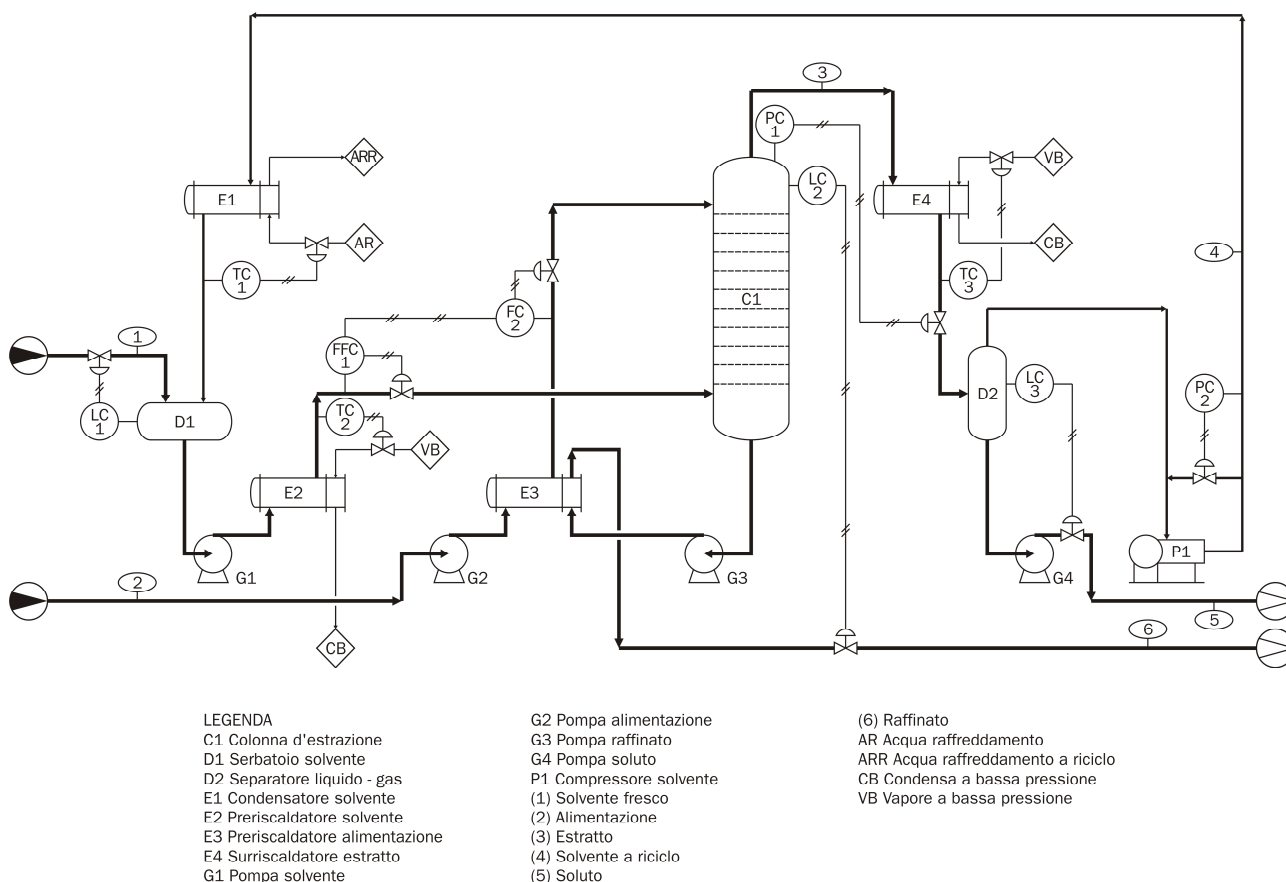


Prima parte



Seconda parte

1

Bilancio e composizione in uscita di una distillazione flash.

Poiché l'alimentazione è vaporizzata per il 20%, la portata del vapore sarà:

$$V = 0,2 \cdot F = 0,2 \cdot 1,2 \text{ kmol/s} = 0,24 \text{ kmol/s}$$

Quella del liquido:

$$L = F - V = 1,2 - 0,24 = 0,96 \text{ kmol/s}$$

Tracciata la curva d'equilibrio (v. fig.), si traccia la retta q tenendo conto che, per un'alimentazione parzialmente vaporizzata, la frazione del liquido corrisponde al fattore q . Quindi:

$$q = 1 - 0,2 = 0,8$$

Un punto della retta q giace sulla diagonale e ha coordinate $(z_F; z_F)$, nel nostro caso $(0,4; 0,4)$. Il secondo punto si può trovare costruendo la retta q per un tratto sufficiente ad intersecare la curva d'equilibrio. Sostituendo $y = 1$ si ha:

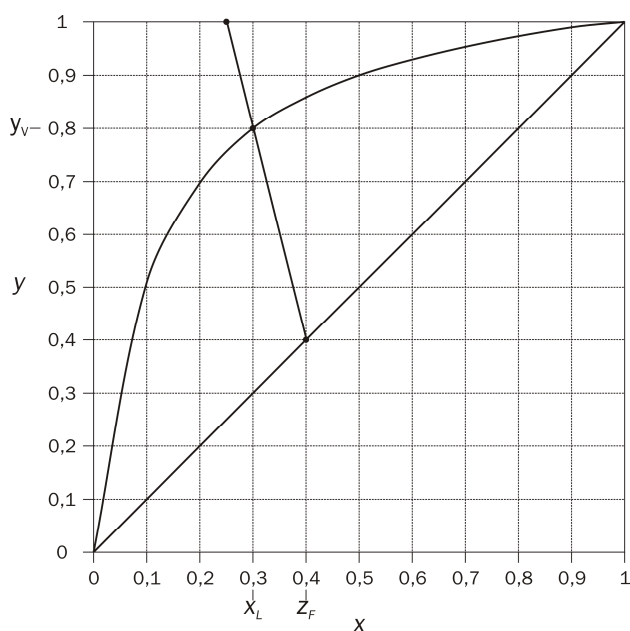
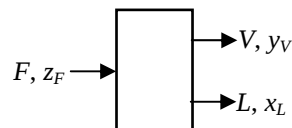
$$y = \frac{q}{q-1} \cdot x - \frac{1}{q-1} \cdot z_F$$

$$1 = \frac{0,8}{0,8-1} \cdot x - \frac{1}{0,8-1} \cdot 0,4$$

$$x = 0,25$$

Il secondo punto della retta q ha coordinate $(0,25; 1)$.

Tracciata la retta q , le coordinate del punto d'intersezione con la curva d'equilibrio risultano $(0,3; 0,8)$, quindi la composizione del liquido è $x_L = 0,3$ e quella del vapore $y_V = 0,8$.



Le apparecchiature per l'estrazione liquido-liquido si possono suddividere in apparecchiature a stadi e in apparecchiature differenziali. Nelle prime si realizzano, anche approssimativamente degli stadi d'equilibrio in cui i flussi entranti, di alimentazione e solvente, si miscelano in modo da favorire il trasferimento del soluto nel solvente avvicinandosi più o meno all'equilibrio e, poi, si separano per decantazione. Nelle seconde, le due fasi sono messe in contatto in modo continuo, normalmente in controcorrente.

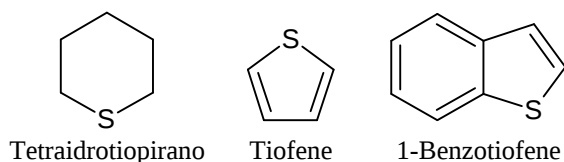
I miscelatori - decantatori sono delle apparecchiature a stadi in cui è prevista un comparto di miscelazione, di solito per agitazione, seguito da uno di decantazione. Sono di solito discontinui ma si possono rendere continui e collegare in serie inserendo delle pompe di circolazione. Possono avere volumi elevati e sono adatti a lunghi tempi di estrazione.

Gli estrattori a colonna sono tra i più diffusi. Operano in controcorrente, con la fase pesante alimentata dall'alto e quella leggera dal basso; le due fasi si muovono per la differenza di densità. Esistono diverse tipologie che coprono un'ampia gamma di prestazioni. Possono essere presenti diaframmi e riempimenti per aumentare la tortuosità del percorso per migliorare il contatto tra le due fasi. Possono essere presenti agitatori per un migliore contatto, sia ad azione rotante sia ad azione pulsante. Generalmente sono apparecchiature differenziali, ma si realizzano anche apparecchiature a stadi utilizzando agitatori e la presenza di opportuni diaframmi.

Una particolare classe di apparecchiature differenziali sono gli estrattori centrifughi, in cui si sfrutta l'azione della forza centrifuga per esaltare l'effetto della differenza di densità rendendo più efficiente il contatto tra le due fasi. Permettono tempi d'estrazione molto brevi e sono adatti a trattare materiali facilmente deteriorabili come quelli delle matrici biologiche. Storicamente, il loro sviluppo è legato alla tecnologia per recuperare rapidamente la penicillina dai brodi di fermentazione minimizzando le perdite per idrolisi.

I combustibili liquidi di origine fossile derivano dal petrolio, materia prima che contiene zolfo con una concentrazione che varia da qualche punto percentuale fino ad arrivare anche alla decina. Il contenuto di zolfo è un parametro che determina la qualità del petrolio. Dovendolo allontanare, maggiore è il contenuto di zolfo peggiore è la qualità della materia prima.

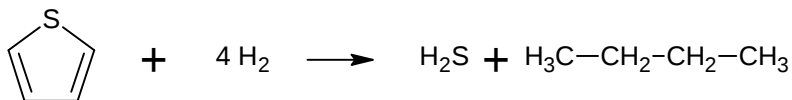
Nel petrolio, lo zolfo è presente in diversi composti, quali idrogeno solforato (H_2S), mercaptani o tioalcoli ($R-SH$), solfuri ($R-S-R$) e disolfuri ($R-S-S-R$), tiofeni e benzotiofeni.



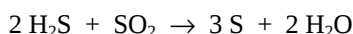
I processi per separare i composti solforati dipendono dalle loro caratteristiche chimico fisiche.

I mercaptani, presenti prevalentemente nelle frazioni leggere, si possono separare per estrazione con solventi alcalini, dato che presentano una debole acidità. Una volta estratti, sono ossidati a disolfuri con aria e separati. L'ossidazione può essere catalizzata da ioni metallici che presentano diversi stati d'ossidazione, come la coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Per rimuovere i composti solforati neutri si utilizza tipicamente l'idrodesolforazione catalitica che li trasforma in idrogeno solforato e idrocarburi, per es.:



Si utilizzano catalizzatori resistenti all'idrogeno solforato, tipicamente a base di cobalto e molibdeno. Lo zolfo è ora trasformato in H_2S e si accumula, insieme ad altri sottoprodotti volatili, quali COS e CS_2 , nei gas di coda da cui si separa con processi di estrazione a base di solventi alcalini, quali le etanolammine. Il gas, ricco di H_2S , va usualmente al processo Claus in cui una parte è ossidata per combustione a SO_2 per poi reagire su appositi catalizzatori con il restante H_2S a dare zolfo elementare, secondo la reazione:



Lo zolfo ottenuto può costituire la materia prima per la produzione di acido solforico, uno dei prodotti chimici di maggiore produzione a livello mondiale.

Sono diversi i processi biotecnologici che possono soddisfare quanto richiesto dal quesito. Di interesse ambientale ricordiamo il trattamento biologico delle acque reflue e la produzione di biogas dai fanghi di depurazione o da altre biomasse di scarto.

Tra i processi industriali ricordiamo la produzione di bioalcol, che ha comunque un interesse anche ambientale perché riduce il ricorso a risorse energetiche di origine fossile, e la produzione di farmaci, per esempio, la produzione di penicillina per fermentazione.

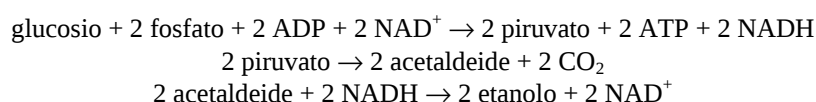
Come esempio si propone la produzione di etanolo per fermentazione, il cosiddetto bioalcol.

Le tipiche materie prime utilizzabili per la produzione di bioalcol sono di origine vegetale contenenti carboidrati e solitamente sono prodotti di scarto di altre lavorazioni. Il più importante è il melasso, ricco di monosaccaridi e disaccaridi facilmente fermentabili. Altre materie prime sono il siero del latte che contiene il lattosio, e i materiali contenenti polisaccaridi come l'amido e la cellulosa, richiedenti però la preventiva idrolisi che può essere enzimatica o chimica. A seconda della materia prima, si può rendere necessario l'integrazione con sostanze azotate e sali minerali. La produzione di bioalcol può anche essere utilizzata per alleggerire i costi di smaltimento di alcuni reflui, come le acque solfitiche delle cartiere che contengono circa il 2% di sostanze fermentabili e che richiedono comunque di essere trattate.

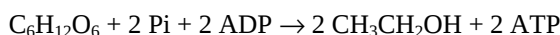
I microrganismi utilizzati sono principalmente dei lieviti del genere *Saccharomyces*. Altri microrganismi sono i lieviti del genere *Candida* e alcuni *Clostridi*.

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

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



Complessivamente si ha:



La resa con i *Saccharomyces* è particolarmente elevata ed circa il 90% del teorico.

La fermentazione può essere condotta in continuo o in discontinuo. In continuo si ha una maggiore produttività ma è maggiore il rischio di infezioni e bisogna tener conto dell'invecchiamento del microrganismo. Le operazioni in discontinuo sono più semplici. Poiché i lieviti operano a un pH sufficientemente acido (circa 4,5) da inibire la crescita dei batteri, la sterilizzazione del brodo di coltura non è un fattore critico. In ogni caso bisogna tener presente che l'etanolo prodotto è un metabolita tossico per gli stessi lieviti, per cui non conviene superare una concentrazione dell' 8 – 10%, in quanto, per raggiungere concentrazioni più elevate sono necessari lunghi tempi di fermentazione. Così, tenendo conto della resa del processo, si aggiusta la concentrazione degli zuccheri fermentabili in modo da non avere zuccheri residui all fine della fermentazione che di solito non supera le 72 ore.

Inoltre la fermentazione è un processo esotermico, anche tenendo conto dei processi endoergonici legati alla formazione di ATP e alla crescita cellulare, per cui è necessario provvedere il fermentatore di un sistema di scambio termico.

La fermentazione comprende circa tre fasi. Nella prima (12 – 24 ore) si ha la crescita dei lieviti con consumo dell'ossigeno disciolto, nella seconda (12 – 48 ore) si ha la massima velocità nella produzione di etanolo e nella terza (48 – 72 ore) prosegue lentamente la formazione di etanolo e con insignificante crescita cellulare.

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

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

Le miscele acqua etanolo formano un azeotropo di minimo (al 95,6 % in massa a 760 torr di pressione) per cui per semplice distillazione non si ottiene l'alcol anidro. Lo si può invece ottenere per distillazione con un componente aggiuntivo, di solido un idrocarburo (benzene, ma anche il meno tossico cicloesano) con cui si forma un azeotropo ternario, acqua – alcol – idrocarburo, che lascia in colonna l'alcol assoluto.

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