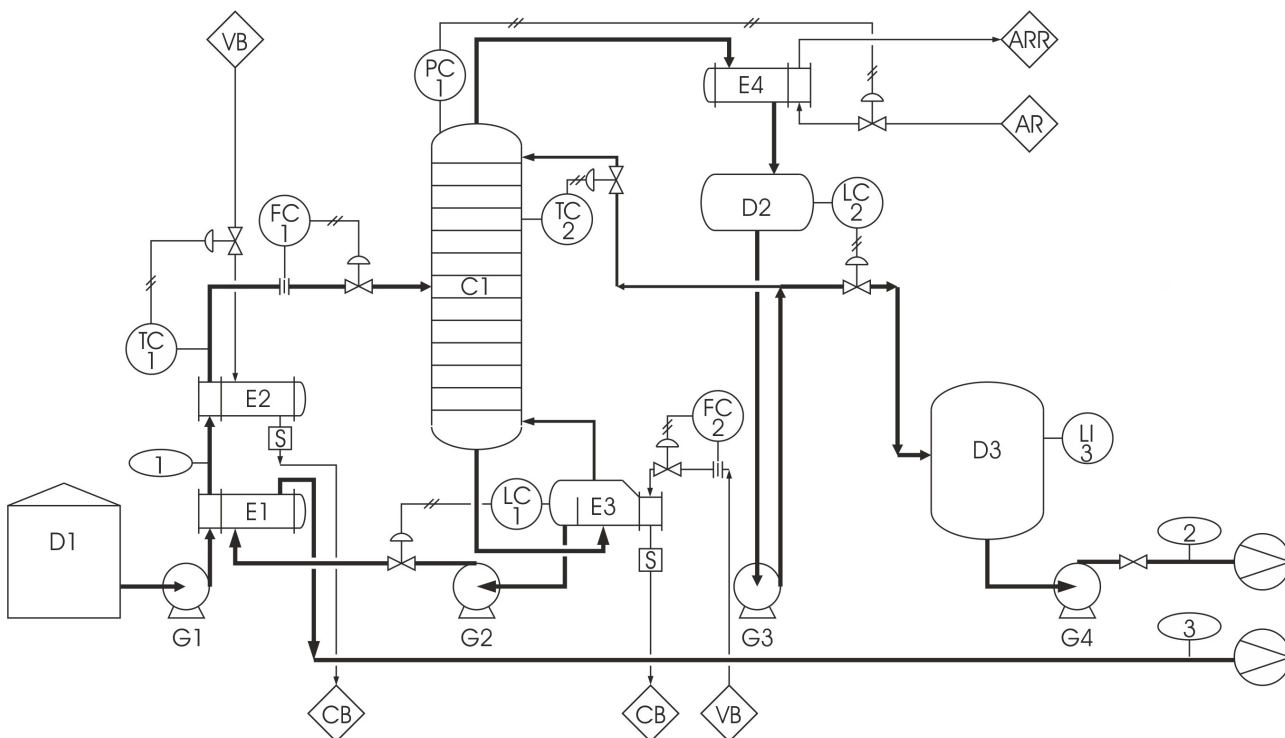


Tema di Tecnologie Chimiche Industriali – 2023

Prima parte



IMPIANTO DI DISTILLAZIONE

- | | | | | | |
|----|--|-------|--------------------------|-------|-----------------------------------|
| C1 | Colonna di distillazione | E3 | Ribollitore di coda | (2) | Distillato |
| D1 | Serbatoio alimentazione | E4 | Condensatore di testa | (3) | Prodotto di coda |
| D2 | Accumulatore di riflusso | G1 | Pompa alimentazione | AR | Acqua di raffreddamento |
| D3 | Serbatoio distillato | G2 | Pompa prodotto di coda | ARR | Acqua di raffreddamento a riciclo |
| E1 | Scambiatore alimentazione - prodotto di coda | G3 | Pompa distillato | CB | Condensa a bassa pressione |
| E2 | Preriscaldatore alimentazione | G4 | Pompa scarico distillato | VB | Vapore a bassa pressione |
| | | (1) | Alimentazione | | |

Seconda parte

1

Bilancio di una colonna di distillazione

Dati e simboli

Portate	Dati	
Alimentazione, $F = 5000 \text{ kg/h}$	Fraz. in massa, 60% del più volatile, $z_F = 0,60$	
Distillato, D	Fraz. in massa, 98% del più volatile, $x_D = 0,98$	
Prodotto di coda, W	Fraz. in massa, 95% del meno volatile, $x_W = 0,05$ (del più volatile)	
Vapore di testa, V	Calore latente, $\lambda_V = 360 \text{ kJ/kg}$	
Riflusso, L	Rapporto di riflusso effettivo, $R = 2,4$	
Acqua raffreddamento al condensatore di testa, F_A	Calore specifico, $c_{pA} = 4,18 \text{ kJ/kg}$ Temperatura d'ingresso, $T_{inA} = 28^\circ\text{C}$ Temperatura d'uscita, $T_{usA} = 54^\circ\text{C}$	

$$\begin{cases} F = D + W \\ F \cdot z_F = D \cdot x_D + W \cdot x_W \end{cases} \quad D = F \cdot \frac{z_F - x_W}{x_D - x_W} = 2957 \text{ kg/h}$$

$$W = F - D = 2043 \text{ kg/h} \quad V = D + L = D(1 + R) = 10054 \text{ kg/h}$$

$$Q_C = V \cdot \lambda_v = 3619355 \text{ kJ/h} = 1005,4 \text{ kW} \text{ calore di condensazione al condensatore di testa}$$

$$Q_C = F_A \cdot c_p \cdot \Delta T \quad F_A = \frac{Q_C}{c_p \cdot \Delta T} = 33303 \text{ kg/h} \text{ portata dell'acqua al condensatore di testa}$$

2

Calcolo degli stadi equilibrio per l'estrazione liquido/ liquido nell'ipotesi di totale immiscibilità tra solvente e diluente

Dati e simboli

Parametro	Dati
Concentrazione del soluto nel diluente A (fase acquosa)	X, massa soluto/ massa diluente
Concentrazione del soluto nel solvente B	Y, massa soluto/ massa solvente
Alimentazione: fase acquosa (A, diluente)	$X_F = 0,08$ kg di soluto per kg di diluente
Residuo, fase acquosa	$X_n = 0,008$
Solvente d'estrazione, B	$Y_S = 0$
Equazione retta equilibrio di ripartizione	$Y = 15X$
Rapporto effettivo A/B	$0,7(A/B)_{MAX}$

Costante di ripartizione: $K_R = 15$

Concentrazione di equilibrio nel solvente con l'alimentazione: $Y_0 = K_R \cdot X_F = 1,2$

Retta d'equilibrio

Essendo $Y_S = 0$, passa dai punti (0; 0) e (0,08; 1,2)

Retta di lavoro

Dal bilancio del soluto lungo la colonna d'estrazione si ha:

$$A \cdot X_F + B \cdot Y_S = A \cdot X_n + B \cdot Y_1 \quad \frac{A}{B} = \frac{Y_1 - Y_S}{X_F - X_n}$$

Posto $Y_1 = Y_0 = 1,2$ si ottiene $(A/B)_{MAX}$ e poi si ricava Y_1 :

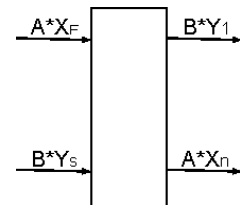
$$\left(\frac{A}{B}\right)_{MAX} = \frac{Y_0 - Y_S}{X_F - X_n} = \frac{1,2}{0,08 - 0,008} = 16,67$$

$$(A/B)_{eff} = 0,7(A/B)_{MAX} = 11,67$$

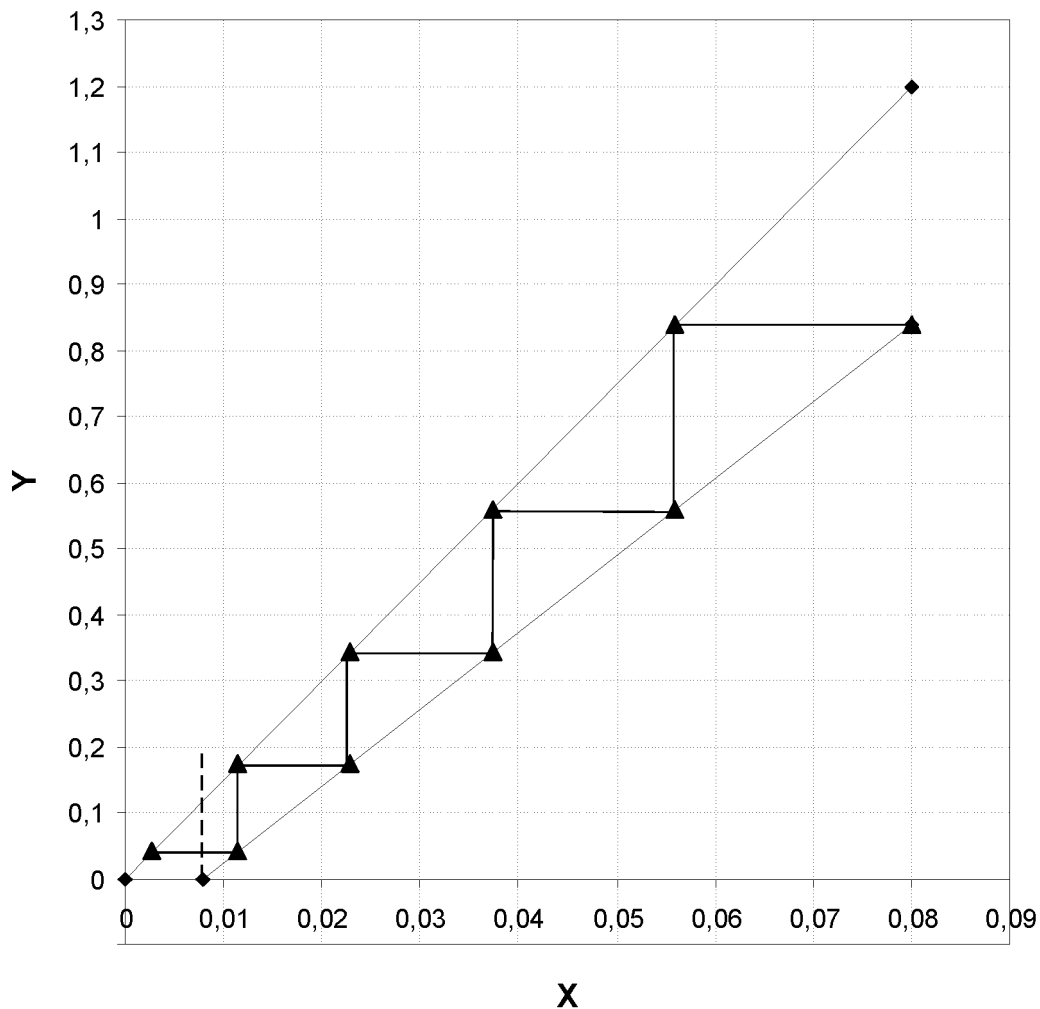
$$Y_1 = (A/B)_{eff} \cdot (X_F - X_n) + Y_S = 0,84$$

La retta di lavoro passa per i punti (0,008; 0) e (0,08; 0,84).

Tracciata la spezzata sul grafico, risultano circa 4,4 stadi d'equilibrio.



Grafico



3

Processo biotecnologico

La produzione di etanolo per fermentazione è un processo che permette di ottenere da fonti rinnovabili una sostanza dai molteplici impieghi, non ultimo quello energetico.

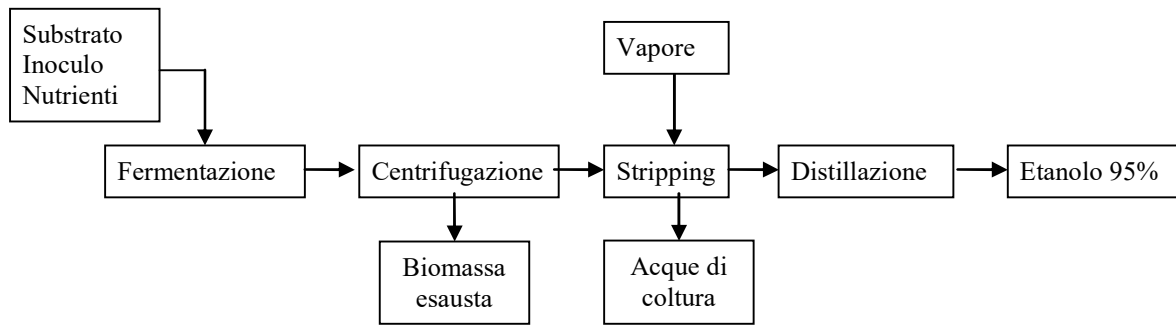
Il processo classico prevede l'utilizzo di materie prime zuccherine, come i melassi, o amidacee. I melassi sono il principale sottoprodotto dell'industria dello zucchero. L'amido si ricava principalmente dalle granaglie (grano, mais, orzo) ma si può ricavare anche dalle patate.

Nuovi processi, in recente sviluppo, permettono l'utilizzo di materie prime lignocellulosiche che non competono con la catena alimentare come gli amidi.

Con il processo classico, come microrganismi si impiegano principalmente i lieviti. Con gli amidi, però, è necessario un preventivo trattamento idrolitico, tipicamente per via enzimatica, che idrolizza il polisaccaride a maltosio.

Poiché l'etanolo ha un effetto inibente sulla crescita dei lieviti, si opera a un pH debolmente acido (pH 4÷5) con un'opportuna concentrazione zuccherina in modo che il contenuto di etanolo prodotto non superi il 10% o poco più. Però con lieviti opportunamente selezionati si può arrivare a superare il 15%. Con particolari batteri (*Zymomonas*) si può arrivare al 20%.

I melassi contengono i nutrienti necessari alla crescita dei lieviti tranne i fosfati che devono essere aggiunti. Gli amidi ne sono privi, in ogni caso il riciclo delle acque di coltura che residuano dopo lo stripping dell'alcol permette di recuperare lo zucchero non trasformato e i nutrienti ancora presenti.



Nel tipico processo discontinuo si parte dalla preparazione dell'inoculo facendo crescere opportunamente i lieviti selezionati in condizioni aerobiche. Nella fermentazione si opera in condizioni sostanzialmente anaerobiche, si mantiene una minima concentrazione di ossigeno, comunque necessaria al metabolismo dei lieviti. Negli impianti a grande scala e in quelli continui si opera un parziale riciclo della biomassa per accorciare i tempi di lavorazione.

La biomassa esausta a fine lavorazione costituisce un sottoprodotto pregiato ricco di nutrienti che trova applicazione principalmente nell'industria dei mangimi.

I processi, un tempo solo discontinui, possono operare anche in continuo, specie per le grandi produzioni ormai richieste dal mercato

Una volta raggiunta la concentrazione alcolica prevista, segue la separazione della biomassa, lo stripping dell'alcol e la distillazione ottenendo l'etanolo azeotropico al 95%.

Anche se l'etanolo azeotropico è adatto a molti usi, per altri è necessario che l'etanolo sia anidro. L'etanolo anidro serve per produrre l'ETBE (Etil terziariobutil etere), utilizzato come antidetonante per le benzine, inoltre può costituire un componente delle benzine.

Il vecchio processo per anidrificare l'etanolo si basava sulla formazione di un azeotropo ternario acqua - benzene - etanolo, ormai abbandonato per la tossicità del benzene. Attualmente si può ricorrere all'azeotropo ternario con un idrocarburo già presente nelle benzine da autotrazione a cui comunque l'alcol è destinato, oppure, a setacci molecolari, che assorbono selettivamente l'acqua, per gli altri usi.

4)

Processo di polimerizzazione

Il polietilene è il polimero maggiormente diffuso, nelle sue diverse tipologie copre circa un terzo della produzione mondiale di materie plastiche.

Per produrre il monomero, l'etilene, c'è un processo specifico, lo steam cracking, sviluppato per produrlo, insieme al propilene, a partire da frazioni leggere del petrolio.

Il primo polietilene è stato prodotto sul finire degli anni '30 del secolo scorso. La polimerizzazione avveniva con meccanismo radicalico a catena e il polimero ottenuto presentava delle ramificazioni lungo la catena che portavano a un materiale amorfo a bassa densità indicato come LDPE (*Low-density polyethylene*). Con il susseguente sviluppo del processo, all'aumentare della pressione e della purezza dei reagenti, si era riuscito ad avere un polimero più lineare e meno amorfo. Attualmente, per polimerizzazione radicalica, si produce essenzialmente solo il LDPE.

Negli anni '50 del secolo scorso si sono sviluppati i primi processi catalitici: il processo Phillips con catalizzatori a base di ossidi di cromo e il processo Ziegler a base di cloruro di titanio e alchili di alluminio, permettendo di ottenere un polimero praticamente privo di ramificazioni e ad alta massa molare, indicato come HDPE (*High-density polyethylene*). Negli anni '70 sono arrivati i catalizzatori metallocenici (costituiti da un complesso tra un metallo e derivati del ciclopentadiene), solubili nel mezzo di reazione che permettono di ottenere un polimero la cui massa molare ricade in un ristretto intervallo di variabilità.

Il polietilene ad alta densità ha una maggiore resistenza meccanica ma anche una maggiore rigidità. Per ampliare il campo applicativo si sono aggiunti degli alcheni a corta catena (p. e.: 1-butene, 1-ottene) per inserire delle ramificazioni in modo controllato così da avere un ampio campo di

prestazioni. Tali polimeri sono indicati come LLDPE (*Linear low-density polyethylene*), sono molto flessibili e hanno un'elevata resistenza all'urto.

Nei processi catalitici il polimero cresce sul grano del catalizzatore che vi resta incorporato. La polimerizzazione è anionica coordinata per cui non presenta lo stadio di arresto. Quindi, se non si inattiva il catalizzatore, la reazione prosegue fin quando c'è monomero e, volendo, si può aggiungere un monomero diverso come modificatore di struttura.

I reattori impiegati si possono raggruppare in tre tipologie: a tino, a letto fluido, a circolazione. Essendo la poliaddizione una reazione esotermica, tutti prevedono un sistema di scambio termico per il controllo della temperatura. Nei reattori a tino agitato è presente un solvente in grado di solubilizzare il monomero ma non il polimero; tipicamente si utilizzano tini in serie incamiciati anche muniti di scambiatori esterni per un puntuale controllo della temperatura. Nei reattori a letto fluido il gas di trasporto è in genere l'etilene stesso, presente in largo eccesso, che viene fatto ricircolare previo raffreddamento. I reattori a circolazione hanno struttura tubolare ad anello, provvista di camicia di raffreddamento ed è presente un diluente inerte per facilitare lo scambio termico. La massa di reazione è tenuta in movimento da una girante a elica che assicura un'elevata turbolenza e l'efficacia dello scambio termico.

I polietileni sono una classe di materiali molto versatili che coprono una gamma estremamente vasta di applicazioni. Per esempio, possono essere idonei a venire a contatto con alimenti: dal vasetto dello yogurt alla pellicola interna dei brick per bevande che assicura così il confezionamento asettico. Possono essere reticolati (XPE, PEX), resistenti al calore e alla pressione, adatti per le guaine dei fili elettrici come pure tubazioni di vario tipo, per acque chiare e nere, calde o fredde, o anche per il metano che raggiunge le nostre case.

Infine, il polietilene è un materiale che può essere riciclato agevolmente anche grazie alla molteplicità degli impieghi a cui può essere destinato.

Mariano Calatozzolo