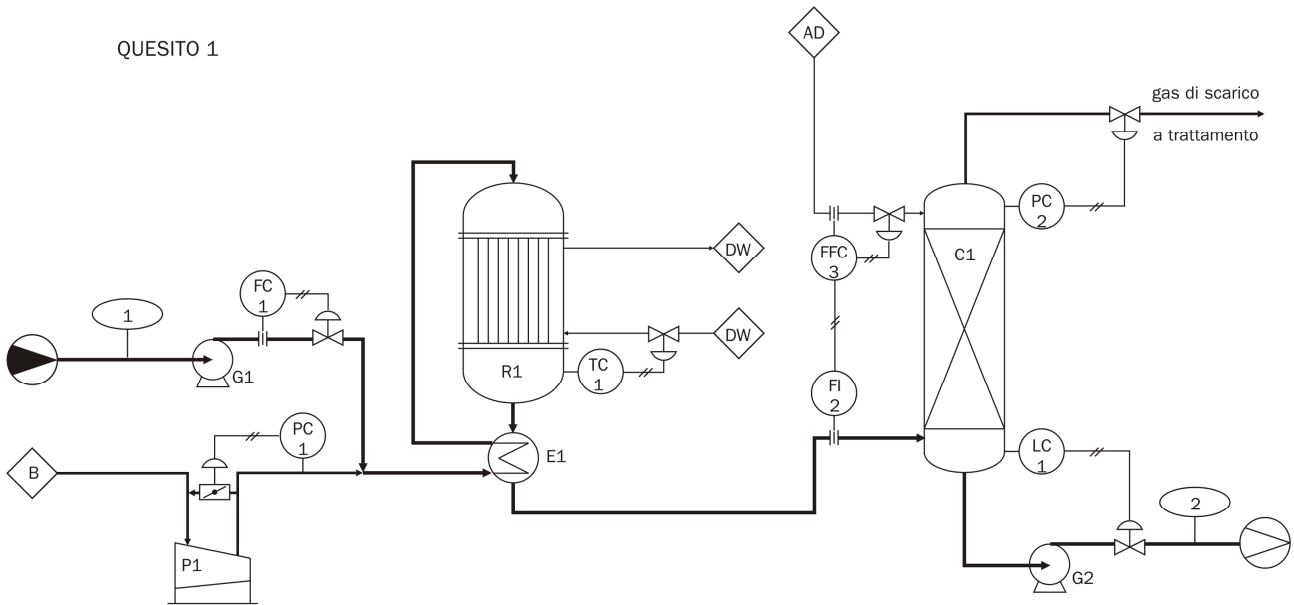


TEMA DI TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

QUESITO 1



IMPIANTO DI REAZIONE E ASSORBIMENTO

C1 Colonna assorbimento
G1 Pompa alimentazione

G2 Pompa prodotto in soluzione
P1 Compressore centrifugo
R1 Reattore a fascio tubiero
AD Acqua demi

B Aria atmosferica
DW Olio diatermico
1 Composto organico volatile
2 Prodotto in soluzione acquosa

Quesito 2

Potenza termica scambiata

$$Q_{scamb} = Q_{in} - Q_{us} + Q_{reaz}$$

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

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

$$Q_{reaz} = 700 \text{ kJ/kg} \cdot 2 \text{ kg/s} \cdot 0,80 = 1120 \text{ kW}$$

$$Q_{scamb} = 132 \text{ kW} - 396 \text{ kW} + 1120 \text{ kW} = 856 \text{ kW}$$

Portata acqua

$$F_a = 856 \text{ kJ/s} / (4,18 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} \cdot (65 - 25)^\circ\text{C}) = 5,12 \text{ kg/s}$$

ΔT medio logaritmico

$$\begin{array}{ccc} 90 & \longleftrightarrow & 90 \\ 25 & \longrightarrow & 65 \\ \Delta T_1 & & 25 \Delta T_2 \\ 65 & & \end{array}$$

$$\Delta T_{ml} \text{ }^\circ\text{C} = (\Delta T_1 - \Delta T_2) / \ln(\Delta T_1 / \Delta T_2) = 41,86 \text{ }^\circ\text{C}$$

Superficie di scambio

$$A_{scamb} = 856 \cdot 10^3 \text{ W} / (850 \text{ W/m}^2\text{ }^\circ\text{C} \cdot 41,86^\circ\text{C}) = 24,1 \text{ m}^2$$

Quesito 3

Al regolatore arriva il segnale della variabile controllata, viene confrontato con il valore prescritto (set point) e dalla loro differenza si ricava l'errore. Dall'errore il regolatore, tramite uno specifico algoritmo, ricava il segnale per l'organo di controllo. L'algoritmo più diffuso è detto PID poiché si

basa su tre azioni: proporzionale, integrale e derivativa. L'intensità delle tre azioni si può regolare agendo su appositi parametri.

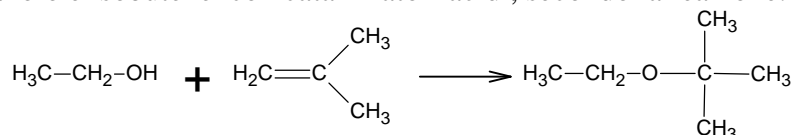
Con l'azione proporzionale il regolatore produce un segnale proporzionale all'errore. Con una costante di proporzionalità, detta guadagno, si regola l'intensità della risposta. Il reciproco del guadagno per cento definisce la banda proporzionale. L'azione proporzionale dà una risposta stabile ma, se il disturbo che ha provocato l'errore non cessa, permane un errore residuo detto offset.

Con l'azione integrale il regolatore produce un segnale proporzionale all'integrale dell'errore nel tempo. L'azione si regola con il tempo di riporto, definito come il tempo necessario all'azione integrale per eguagliare l'effetto dell'azione proporzionale in risposta a un segnale a gradino. Quindi l'azione integrale è tanto più pronta quanto è più piccolo il tempo di riporto. La dipendenza dal tempo rende dinamica tale azione: l'azione non cessa al cessare dell'errore ma perdura fin quando non si è annullato l'errore con uno di segno opposto. Il principale pregio dell'azione integrale è la capacità di poter recuperare l'offset. Per far ciò impartisce delle oscillazioni al sistema, quindi raramente si utilizza da sola ma si preferisce associarla all'azione proporzionale che favorisce un rapido smorzamento delle oscillazioni.

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

Quesito 4

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



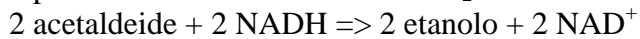
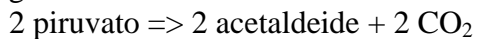
Il biodiesel è costituito da esteri di acidi grassi con alcoli volatili, ottenuto per transesterificazione di trigliceridi, ed insieme all'ETBE rappresenta una possibile via per coprire una parte non trascurabile del fabbisogno energetico con una fonte rinnovabile, dato che le possibili materie prime per la produzione di bioalcol sono di origine vegetale e quindi in definitiva l'input energetico è la radiazione solare.

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

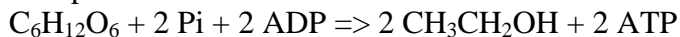
I microrganismi utilizzati sono principalmente dei lieviti del genere *Saccharomyces*. Altri microrganismi sono i lieviti del genere *Candida* e alcuni *Clostridi*.

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

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



Complessivamente si ha:



La resa con i *Saccharomyces* è particolarmente elevata ed è 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 alla 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. La prima (12 –24 ore) di crescita dei lieviti con consumo dell'ossigeno disciolto, la seconda (12 – 48 ore) in cui si ha la massima produzione di etanolo e la terza (48 –72 ore) di formazione rallentata di etanolo e di insignificante crescita cellulare.

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

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

Le miscele acqua etanolo formano un azeotropo di minimo (al 97,2 % in volume a 1atm di pressione) per cui per semplice distillazione non si ottiene l'alcol anidro. Lo si può 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 hanno composti leggeri (metano, aldeidi) e pesanti (alcoli a lunga catena, fuseloli), che devono essere allontanati dall'alcol per uso alimentare. La produzione di bioalcol non è un'industria particolarmente inquinante, anzi può essere utilizzata per smaltire reflui inquinanti (p.e. da cartiere), permettendone di mitigarne il costo economico. I principali residui sono costituiti dalla biomassa esausta che comunque può essere utilizzata nell'alimentazione animale e da reflui contenenti sostanze organiche biodegradabili.

Lo schema a blocchi di un possibile processo produttivo a partire, p.e., da melasso, con ottenimento di etanolo azeotropico, potrebbe comprendere le seguenti fasi: diluizione del melasso fino alla concentrazione zuccherina voluta, fermentazione, separazione della biomassa, distillazione.

Bartolomeo Piscopo

Mariano Calatozzolo

ITIS Molinari Milano