

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica “I. Sorgato”

TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI
(Laurea triennale DM 270/04 - indirizzo Processi industriali)

OTTIMIZZAZIONE DI OPERAZIONI DI
DISTILLAZIONE E PERVAPORAZIONE PER
IL RECUPERO DI SOLVENTI IN UNA
INDUSTRIA FARMACEUTICA

Relatore: Prof. Massimiliano Barolo

Correlatore: Ing. Michele Lora

Laureando: MATTEO GUIOTTO

Anno Accademico 2011-2012

Riassunto

In questa Tesi sono trattate alcune problematiche relative al recupero di solventi in una industria farmaceutica. Tra queste, la prima per importanza consiste nel recupero di isopropanolo e metanolo da una miscela anidra contenente isopropanolo, metanolo e tracce di eptano. Inoltre sono studiati la possibile rettifica di una miscela composta da acetone e toluene e un sistema di pervaporazione applicato all'anidrifazione del tetraidrofurano.

Si è sviluppato un programma di calcolo in ambiente Excel per distillazioni binarie continue, molto utile per valutarne i diversi aspetti (tecnici, gestionali ed economici) e si è costruito un modello teorico per l'andamento della percentuale d'acqua nel processo di pervaporazione.

In seguito alle valutazioni sui calcoli effettuati, è stata quindi condotta sperimentalmente con successo la distillazione della miscela isopropanolo-metanolo, sono state ricavate le condizioni ottimali delle correnti della colonna per la rettifica della miscela acetone-toluene e si sono ottenuti i parametri del modello di pervaporazione, rendendo possibile la descrizione dell'andamento della percentuale di acqua nel tetraidrofurano durante la lavorazione.

Indice

Riassunto	I
1 Introduzione	1
2 Separazioni per distillazione continua	3
2.1 Le problematiche affrontate	3
2.2 Costruzione di un foglio di calcolo per la simulazione della distillazione continua	4
2.2.1 Bilanci di materia	4
2.2.2 Leggi termodinamiche ed ipotesi	4
2.2.3 Considerazioni sul funzionamento della colonna	7
2.2.4 Funzionamento del foglio di calcolo	8
2.2.5 Potenzialità e limiti del foglio di calcolo	9
2.3 Risultati e discussione	10
2.3.1 La distillazione della miscela isopropanolo-metanolo	10
2.3.2 La distillazione della miscela acetone-toluene	13
3 Pervaporazione del tetraidrofurano	19
3.1 Impiego del tetraidrofurano in azienda	19
3.2 La pervaporazione	20
3.3 Modelli per la pervaporazione	20
3.3.1 Discussione del modello sul flusso attraverso una mem- brana	20
3.3.2 Estensione macroscopica del modello diffusivo	23
3.3.3 Determinazione dei parametri	24
3.3.4 Risultati e discussione	25
4 Conclusioni	27
Ringraziamenti	29
Nomenclatura	31

INDICE

Appendice	33
Riferimenti bibliografici	35

Capitolo 1

Introduzione

Questa tesi tratta del lavoro svolto all'interno dell'azienda F.I.S. Spa di Montecchio Maggiore durante il periodo di tirocinio (Maggio-Luglio 2011). La fabbrica si occupa della produzione, per conto di alcune multinazionali, di principi attivi ed intermedi nel settore della chimica farmaceutica. L'attività di tirocinio si è svolta all'interno della distilleria dell'azienda, reparto subordinato ad altre unità produttive mirato al recupero dei solventi usati.

Il recupero di solventi, nonostante sia un interesse secondario nel campo della chimica fine, ha, come vedremo più avanti, un importante ruolo per quanto riguarda l'abbattimento dei costi di conduzione di un processo. Il risparmio infatti è duplice: se da un lato si evitano ulteriori acquisti, dall'altro si evitano i costi e gli oneri legati allo smaltimento. Tale risparmio può essere quantificato in base all'ammontare dei flussi che si possono recuperare, alla difficoltà nel recuperarli, al costo unitario dei solventi e alle spese di smaltimento. Sotto particolari condizioni possono anche esserci vantaggi gestionali: se da un lato infatti un'operazione di recupero tiene occupate delle persone, dall'altro si possono limitare i traffici di camion cisterna entranti ed uscenti e si aumenta anche l'autonomia dell'impianto, che quindi soffre meno di problemi di continuità della produzione.

La distilleria tratta i solventi tramite diverse tecniche: distillazioni discontinue e continue, estrazioni con solventi, evaporazioni a film, pervaporazioni e adsorbimenti. In questa tesi sono stati trattati i processi di distillazione continua e di pervaporazione; queste sono, come illustrato successivamente, tra le tecniche più economiche ma meno flessibili utilizzate per le operazioni di recupero di solventi.

Per tutti gli studi fatti si è ricorso a diversi modelli implementati in programmi in Excel o in scripts di Matlab scritti *ad hoc*. Verranno in seguito descritte sia le teorie che stanno alla base dei modelli usati, che le scelte fatte, che l'adattamento degli stessi ai programmi di calcolo; verranno infine

Introduzione

presentati e discussi i casi studiati ed i risultati ottenuti.

I casi studiati sono tre:

- **Distillazione di una miscela isopropanolo - metanolo** al fine di ottenere isopropanolo materia prima e metanolo puro a sufficienza da servire come “taglio” in un'altra lavorazione
- **Distillazione di una miscela acetone - toluene** mirata ad ottenere acetone puro in testa e, se possibile, recuperare anche il toluene al fondo
- **Ottenimento di un modello per la pervaporazione del tetraidrofurano** per ottimizzare i tempi di lavorazione

I primi due casi riguardano due importanti flussi di miscela che si stima dovrebbero arrivare rispettivamente a circa 50000 L/sett e 80000 L/sett. Queste distillazioni sono delle novità per l'azienda, per cui si sono studiate le modalità di messa in opera su impianti fermi da parecchio tempo, facendo i dovuti adattamenti (anche strutturali); sono poi stati calcolati i parametri ottimali di funzionamento (sui flussi) che permettessero di ottenere la separazione voluta spendendo la minor quantità di energia possibile.

Per quanto riguarda la pervaporazione si è voluto creare un modello che desse un'idea più precisa dell'andamento della percentuale di acqua in tetraidrofurano (THF) durante l'operazione di pervaporazione al fine cercare di ottimizzarne i tempi e spese.

Capitolo 2

Separazioni per distillazione continua

2.1 Le problematiche affrontate

Come già accennato, lo studio sulla distillazione concerne specifiche esigenze aziendali. Si voleva recuperare una corrente di circa 50000 L/settimana composta da una miscela di metanolo e isopropanolo a circa il 35% $[\frac{z}{v}]$ di metanolo e un'altra di circa 80000 L/settimana composta da acetone e toluene al 50% $[\frac{z}{v}]$. Per recuperare una corrente si intende nella pratica eseguire delle lavorazioni atte ad ottenere correnti uscenti purificate quel che basta per garantire globalmente il massimo profitto economico per l'azienda.

La separazione dei componenti sarebbe dovuta avvenire rispettivamente nelle colonne T70 e T45+46, colonne a riempimento (rispettivamente Mellapak 750 e 250) aventi una circa 80 e l'altra 48 stadi ideali equivalenti, con la differenza che nella prima l'alimentazione era liquido saturo e nella seconda vapore saturo.

Si ricorda che per un corretto funzionamento una distillazione necessita che i seguenti vincoli siano rispettati:

- bilanci di materia e di energia;
- termodinamica della miscela;
- trasporto di materia sufficiente.

Per calcolare la migliore scelta dei parametri indipendenti, sono stati creati dei fogli di calcolo che utilizzano grandezze in ingresso, equazioni di bilancio e derivanti dalla termodinamica allo scopo di ridurre il più possibile il costo dell'operazione complessiva.

2.2 Costruzione di un foglio di calcolo per la simulazione della distillazione continua

2.2.1 Bilanci di materia

Sono i primi vincoli che devono essere rispettati, ammettendo di lavorare a regime stazionario le equazioni di bilancio per il sistema in Figura 2.4 pongono:

$$\dot{A} = \dot{R} + \dot{D}, \quad \dot{A}x_{A(i)} = \dot{R}x_{R(i)} + \dot{D}x_{D(i)} \quad \forall i. \quad (2.1)$$

Normalmente per una distillazione industriale sono note le concentrazioni in entrata e quelle richieste alle uscite, si conosce inoltre la portata in alimentazione da trattare, restano dunque univocamente determinate (una volta raggiunta la stazionarietà) le portate da tenere nelle varie streams secondo le relazioni (2.2) che, nel nostro caso, saranno usate considerando il sistema binario $\Rightarrow x_2 = 1 - x_1$.

$$B = F - D \quad D = F \cdot \frac{x_{F(i)} - x_{B(i)}}{x_{D(i)} - x_{B(i)}} \quad \forall i \quad (2.2)$$

La scelta ed il controllo delle portate è basilare per avere le concentrazioni in uscita volute: pur avendo una colonna molto grande e dalle ampie possibilità, sbagliando il rapporto di estrazione delle portate di prodotto alla lunga si vanno ad inquinare i prodotti.

2.2.2 Leggi termodinamiche ed ipotesi

Per i calcoli sull'equilibrio che poi influenzerà lo scambio interno si sono utilizzate diverse equazioni ed ipotesi che verranno in seguito elencate. Va notato che lo scopo del programma è stato fin da subito di funzionare con dati facilmente accessibili che possono essere trovati, per diverse coppie di solventi in letteratura (Smallwood, 2002; Perry and Green, 2008). Sono state quindi utilizzate le seguenti equazioni:

$$P_i = x_i \gamma_i P_i^{sat}, \quad (2.3)$$

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{C + T}. \quad (2.4)$$

γ_i è stato ricavato con le equazioni di Margules:

$$\gamma_a = e^{(2B-A)(1-x_a)^2 + 2(A-B)(1-x_a)^3}, \quad (2.5)$$

2.2 Costruzione di un foglio di calcolo per la simulazione della distillazione continua

$$A = \lim_{x_a \rightarrow 0} \ln \gamma_a = \ln \gamma_{ab}^{\infty}, \quad B = \lim_{x_b \rightarrow 0} \ln \gamma_b = \ln \gamma_{ba}^{\infty}. \quad (2.6)$$

Con questi dati si può costruire il diagramma di equilibrio $P = P(x)|_T$ per le due coppie studiate dal quale si può valutare la non idealità della miscela (Figura 2.1). Volendo ricavarci, all'interno del foglio elettronico, il diagramma isobaro $T(x)|_{1atm}$ si è costruito per un vettore \underline{x} di frazioni molari del componente più volatile con componenti equispaziati tra 0 e 1.

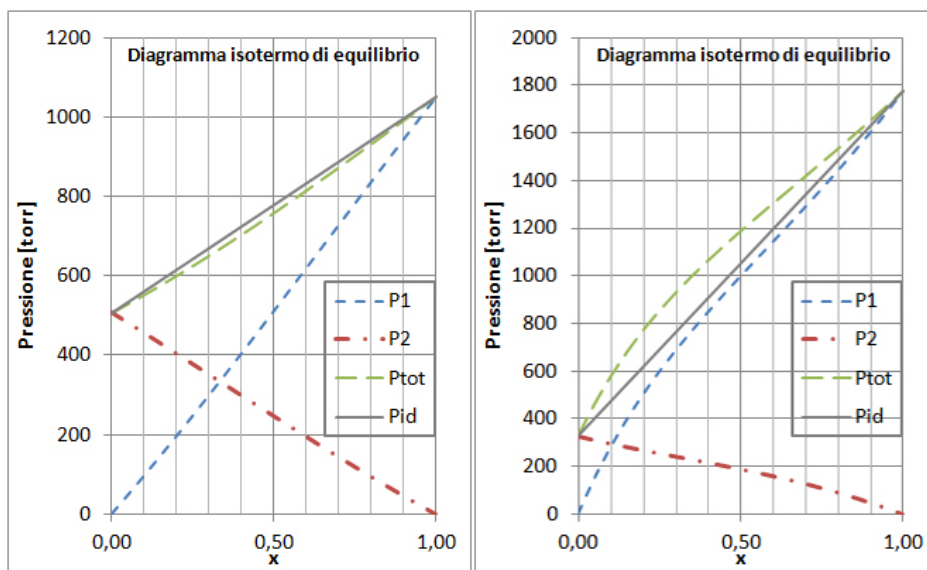


Figura 2.1: Diagrammi P,x isotermi delle due miscele

La pressione totale, data dalla somma delle parziali, deve essere uguale a quella atmosferica, si è quindi definito il vettore pressioni residue \underline{P}_{res} dato da $|P_{atmosferica} - P_{tot}(T_{tentativo})|$.

Ponendo come funzione errore la somma dei termini di \underline{P}_{res} si può creare una macro che, richiamando il solver di Excel, risolve il problema di minimo vincolato trovando così un vettore $\underline{T}_{eb}(x)$; mettendo a grafico i risultati ottenuti, si ha rispettivamente la Figura 2.2

Tali grafici possono essere utili per prevedere la composizione di una miscela binaria che si trovi al punto di bolla tramite una misura macroscopica di temperatura; tale procedura è da evitare se si ricerca la precisione in quanto deriva da un modello e non da dati sperimentali ed T_{eb} è abbastanza influenzata anche da deboli sbalzi di pressione. Dai dati precedentemente ottenuti si può poi ricavare la frazione molare nella fase vapore usando la legge di Dalton, mettendo a grafico $T_{eb}(y)$ si ottiene la lente di equilibrio.

Separazioni per distillazione continua

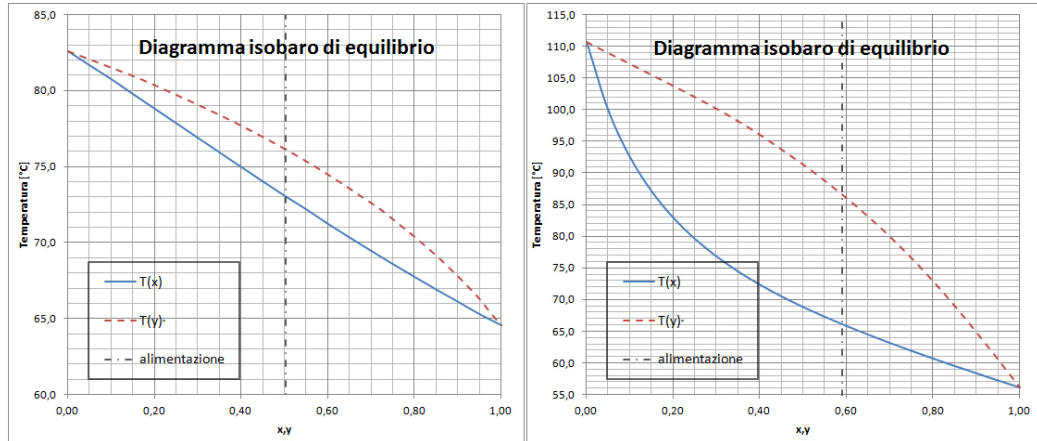


Figura 2.2: Diagrammi T,x isobari delle miscele

Avendo così ottenuto $y = y(x)$ è possibile tracciare il più utile, ai fini della distillazione, diagramma y-x (Figura 2.3).

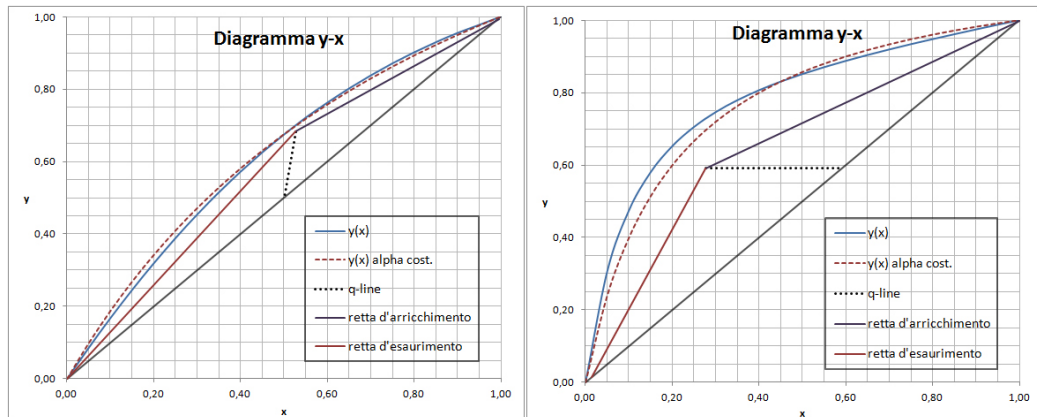


Figura 2.3: Diagrammi y-x delle miscele

E' stata quindi calcolata una volatilità relativa media, dando per buona l'approssimazione che α sia costante, dalla quale si può calcolare analiticamente l'equilibrio tramite l'equazione di Brown:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}. \quad (2.7)$$

In genere l'approssimazione che il coefficiente di volatilità relativa sia costante non è corretto ma per il caso metanolo-isopropanolo la sua variazione al variare di x era molto modesta; per la miscela acetone-toluene si è ottenuta la funzione $\alpha(x)$ dai dati di equilibrio approssimandola ad una polinomiale.

2.2 Costruzione di un foglio di calcolo per la simulazione della distillazione continua

2.2.3 Considerazioni sul funzionamento della colonna

Generalmente una colonna di distillazione continua può essere rappresentata dalla Figura 2.4.

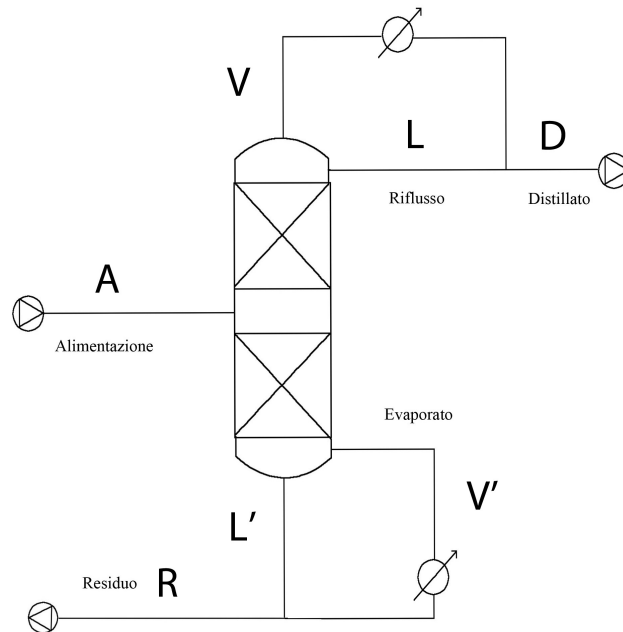


Figura 2.4: Torre di distillazione continua

Sono stati già elencati i vincoli di bilancio e quelli termodinamici a cui sono soggetti i fluidi nel processo; risulta ora necessario calcolare le portate interne alla colonna. Introducendo come ipotesi l'adiabaticità della colonna, il fatto che il riflusso sia al punto di bolla e che le portate molari siano costanti, si ha una semplificazione nella determinazione della reologia della colonna, ipotesi legittime nei nostri casi.

Da bilanci sui singoli stadi di equilibrio nei tronchi della colonna si ottengono le equazioni delle rette di lavoro (2.8) che possono essere aggiunte ai grafici yx (Figura 2.3).

$$y_{arricchimento} = \frac{r}{r+1}x + \frac{1}{r+1}x_D \quad y_{esaurimento} = \frac{L'}{V'}x - \frac{R}{V'}x_R \quad (2.8)$$

Si potrebbe così determinare graficamente con il noto metodo di McCabe e Thiele il numero di stadi di equilibrio necessari. Il nostro problema però si inverte dovendo determinare il riflusso a numero di stadi fissato; si potrebbe in linea di principio procedere per iterazioni grafiche arrivando infine

Separazioni per distillazione continua

a determinare il rapporto di riflusso ottimale. Tale metodo è però improponibile ai nostri fini per la sua lunghezza a convergere, scarsa precisione e la difficoltà nel gestire molti stadi. Si è quindi preferito utilizzare i metodi numerici come il Sorgato (Guarise, 2005) ed un stadio per stadio adatti per la valutazione analitica del numero di stadi; tali metodi sono stati a loro volta invertiti ed utilizzati per calcolare il rapporto di riflusso minimo ottimale.

Per effettuare questa inversione è stata predisposta una macro che richiama il risolutore di Excel imponendo il minimo di una funzione errore che per il Sorgato è stata posta essere $f_{err} = |N_{calc} - N_{reali}|$ per il tronco di arricchimento usando come vincolo che r sia maggiore di r_{min} che può essere ricavato con l'equazione 2.9 dove x_A e y_A si ricavano dall'intersezione della q-line (2.10) con la Brown (2.7) dove ϕ è la frazione vaporizzata dell'alimentazione ed è un dato noto che va inserito. Per il metodo "stadio per stadio" che consiste nell'applicare alternativamente, partendo da x_R condizioni di equilibrio e di bilancio secondo la (2.7) e (2.8) la funzione errore è stata posta $f_{err} = |x_D - x_{D,calcolato}|$.

$$r_{min} = \frac{x_D - y_A}{y_A - x_A} \quad (2.9)$$

$$y = -\frac{1-\varphi}{\varphi}x + \frac{1}{\varphi}z_A \quad \varphi = -\frac{cp^l(T_{b,A} - T_A)}{\lambda} + \phi \quad (2.10)$$

Il riflusso così ottenuto è quello minimo per ottenere la separazione; nella pratica è stato però tenuto leggermente più alto quel tanto che basta da non causare forti costi aggiuntivi ma allontanarsi da inutili rischi dovuti a condizioni effettive leggermente diverse dalle ipotesi dei modelli usati.

2.2.4 Funzionamento del foglio di calcolo

Come già introdotto, il foglio di calcolo prodotto voleva poter fornire un valido aiuto per il controllo dei processi di distillazione continua binari. Il funzionamento è semplice, ma articolato nella fase di inserimento dati come si può notare dallo screenshot del programma (Figura 4.1). Esso richiede tutte le proprietà del solvente utili ai nostri fini :

$A, B, C, PM, \rho, \lambda, cp, \ln \gamma_{ab}^\infty, \ln \gamma_{ba}^\infty$

Quelle derivanti dalle condizioni di esercizio:

$P, \%_v^v$ del componente leggere nelle stream di entrata-uscita, \dot{A}, T_A, ϕ

Quelle derivanti dalla colonna:

$N_{tot}, N_{alimentazione}$

Infine vengono richiesti i *costi unitari* di tutte le materie e fonti di energia coinvolte. Inserite tutte queste variabili una macro che si attiva premendo

2.2 Costruzione di un foglio di calcolo per la simulazione della distillazione continua

Ctrl+A calcola le T_{eb} alle varie composizioni e altri calcoli tra celle consentendo di ricavare il diagramma T-x e quello y-x. Con un'altra macro che si attiva con Ctrl+B viene calcolato il rapporto di riflusso minimo ottimale per l'arricchimento (si hanno però problemi di convergenza per colonne a molti stadi teorici), quindi lo si maggiore leggermente a buonsenso per stare tranquilli.

A questo punto restano fissate anche tutte le portate che vengono riscritte tutte assieme in una tabella; sulla base di queste vi è poi una parte economica che valuta il guadagno settimanale a condurre il processo tenendo conto del valore economico dei solventi recuperati che è dato dalla 2.11 dove q è una quantità, cu è il costo unitario e fc è un fattore correttivo.

$$valore_{solventi} = \sum (q)(cu)(fc) \quad (2.11)$$

Ovviamente il valore fc è minore o al massimo uguale a uno se il solvente recuperato ha la purezza della materia acquistata.

2.2.5 Potenzialità e limiti del foglio di calcolo

I programmi ottenuti sono risultati particolarmente comodi per studiare le due problematiche di distillazione. Con un semplice cambio dei parametri (più adattamenti per la maggior complessità della rettifica acetone-toluene) per i due processi sono state ottenute le proprietà delle coppie di solventi, le portate da cercare mantenere nei vari rami e anche delle considerazioni sull'economia generale del processo. Tuttavia come ogni modello di rappresentazione della realtà vi sono delle limitazioni date dai seguenti fattori:

- semplificazioni introdotte sulla termodinamica di miscela
- variabilità delle concentrazioni delle alimentazioni da reparto
- ipotesi fatte sulla colonna di distillazione
- imperfezioni nel sistema di controllo
- non si spiega l'avviamento del processo

Per quanto riguarda la termodinamica della miscela, i casi studiati non presentano particolari problemi, essendo il processo a pressione atmosferica e le miscele non molto devianti. La variabilità della concentrazione in ingresso incide sui rapporti distillato su estratto di fondo da mantenere; se restano costanti le portate al cambiare della concentrazione in ingresso, può essere notata una variazione del profilo interno delle temperature in colonna e,

meglio se con analisi di composizione, si effettuano le dovute correzioni (le variazioni osservate sono state comunque modeste, dell'ordine di $\pm 5\%$). Le ipotesi fatte sulla colonna di distillazione, quali adiabaticità e portate molari costanti, risultano rispettivamente la prima generalmente accettabile e la seconda sensata per i nostri casi (i calori latenti su base molare degli elementi delle coppie sono simili). Problematico è, per il momento, il sistema di misurazione e controllo. Infatti per la misurazione si avevano solo le portate in volume; è risultato quindi più difficile rispettare i bilanci di materia. Per il controllo ci sono stati problemi con le valvole generalmente dovuti alla lunga fermata degli impianti. Infine per quanto riguarda l'avviamento del processo (la colonna, pur se continua, viene fermata ogni fine settimana) è stata stesa una procedura che prevedeva di impostare le portate operative come calcolato per l'impianto a regime, salvo il fatto di riflussare entrambe le uscite della colonna al serbatoio di alimentazione fino a stabilizzazione delle temperature; si partiva quindi con le estrazioni.

2.3 Risultati e discussione

2.3.1 La distillazione della miscela isopropanolo-metanolo

Per questa prova è stata utilizzata la colonna T 70 (Figura 2.5): è una colonna continua alta circa 16 metri con un equivalente di circa 80 stadi ideali, avendo il materiale di riempimento (Mellapack 750) una $HETP \cong 0.2$ m. L'alimentazione settimanale è stata prevista essere di circa 50000 litri di solvente a circa il 35% in peso di metanolo. È stato posto come obiettivo di ottenere un residuo allo 0.1% di metanolo ed un distillato al 99%; è stato inoltre posto di avere un'alimentazione di 630 kg/h lavorando così circa 3 giorni a settimana; sono state calcolate le portate dai bilanci di materia ed energia una volta scelto il rapporto di riflusso ottimale dato dalle caratteristiche della colonna, dei solventi e della purezza richiesta, si riportano in seguito i risultati del calcolo (Tabella 2.1).

Il rapporto di riflusso scelto per operare, leggermente maggiore di quello calcolabile col programma è stato posto essere pari a 2.2 (il rapporto minimo a numero di stadi infinito era 1.7; quello con 80 stadi era circa 1.8); successivamente il valore è stato abbassato fino a 2 senza dare problemi di purezza insufficiente.

Per quanto riguarda le considerazioni economiche si è posto che l'isopropanolo recuperasse il valore del puro e il metanolo ne recuperasse circa il 90% sono stati quindi considerati i ricavi derivanti dal fatto di riutilizzare i solventi re-

2.3 Risultati e discussione

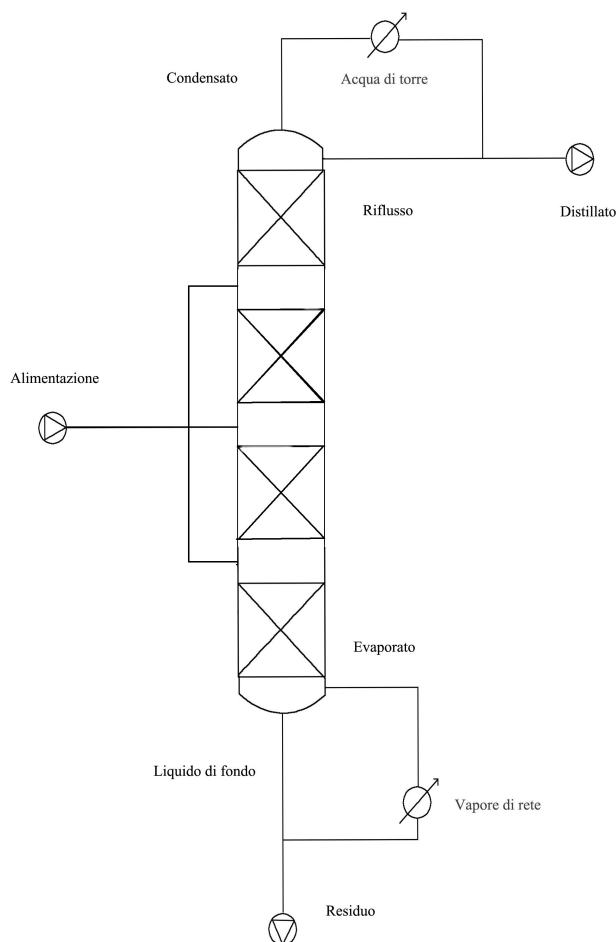


Figura 2.5: Colonna di distillazione continua T 70

cuperati anzichè acquistarne e le spese di gestione comprensive del costo del vapore di riscaldamento e del consumo delle pompe collegate alla colonna. Tenendo conto dei costi (Tabella 2.2) si possono calcolare i guadagni e le spese (Tabella 2.3). Si ha quindi, a meno dei costi di manutenzione e di quello del personale di conduzione dell' impianto, un guadagno netto annuo (calcolato per 10 mesi di lavorazione a pieno regime) pari a circa **1 253 000 €**.

Guardando l'economia energetica del processo in termini di portata massiva di solvente di maggior valore economico rapportata alla portata di vapore

Separazioni per distillazione continua

Tabella 2.1: Portate ottimali in colonna T70

	[kg/h]
Alimentazione	630.5
Distillato	222.4
Residuo	408.1
Riflusso	489.2
Condensato	711.6
Evaporato	1458.9
Liq. di fondo	1867.0
Vapore primario	405

Tabella 2.2: Costi di materie prime e servizi

	[€/kg]
Isopropanolo	1.10
Metanolo	0.31
Vapore di rete	0.02
Elettricità	0.08 [€/KWh]

Tabella 2.3: Costi e guadagni di gestione T 70

	[€/settimana]
Metanolo	+3 878
Isopropanolo	+28 057
Vapore	-506
Elettricità	-86
Netto	+31 342

speso si ha:

$$\frac{Kg_{solventi\ prodotti}}{Kg_{vapore\ speso}} = 1.55. \quad (2.12)$$

Questo rapporto, spesso più alto nell'industria chimica, trova spiegazione nel fatto che gli alcoli, metanolo in particolare, hanno un alto calore latente

(molare) di vaporizzazione rapportato ad altri solventi apolari.

La distillazione è stata eseguita con successo ma si è verificato un inconveniente imprevisto dato dall'assorbanza. L'isopropanolo infatti doveva essere riportato a specifiche di materia prima per poter rientrare nel processo produttivo. Tali specifiche, oltre ad esigere un titolo molto alto, fissavano un limite massimo molto basso per l'assorbanza nell'ultravioletto.

A seguito delle prove effettuate si è ottenuto isopropanolo conforme a tutte le specifiche fuorchè l'assorbanza, che risultava circa 10 volte superiore al limite e con un picco anomalo dovuto a sostanze estranee.

2.3.2 La distillazione della miscela acetone-toluene

Per questa prova, non avvenuta nella pratica per la scarsa disponibilità di utilizzo dell'evaporatore RS110 a monte, si sarebbe dovuta utilizzare la colonna T 45+46 (Figura 2.6).

E' una colonna continua alta circa 16 metri con un equivalente di circa 48 stadi ideali, avendo il materiale di riempimento (Mellapak 250) una $HETP \cong 0.33$ m.

L'alimentazione settimanale era stata prevista essere di circa 80000 litri di solvente a circa il 50% in volume di acetone.

La particolarità del processo consisteva nel fatto che la miscela, non propriamente binaria, conteneva tracce di sostanze acide pesanti (acido p-toluensolfonico); per ovviare il problema (non si volevano infatti avere problemi di corrosione in colonna) si è pensato di provvedere ad una doppia evaporazione preliminare.

La prima evaporazione sarebbe dovuta avvenire in un apposito evaporatore differenziale chiamato reattore smaltato RS110. Scopo di tale operazione era l'abbassamento dell'acidità da pH 1 a pH 5 e la rimozione del prodotto contenuto nella miscela proveniente direttamente da reparto. In seguito sarebbe quindi stata eseguita una condensazione e quindi lo stoccaggio in un serbatoio polmone in cui sarebbe avvenuta una neutralizzazione con tributilammina (non con acidi inorganici per non produrre acqua che, facendo azeotropo con l'acetone, sarebbe andata ad inquinare il prodotto principale).

A questo punto dallo stoccaggio del depurato sarebbe quindi seguito uno step di vaporizzazione parziale in uno scambiatore a strato sottile, in cui i residui della neutralizzazione tra l'acido paratoluensolfonico e la tributilammina più una frazione di toluene vengono separati dal vapore generato praticamente

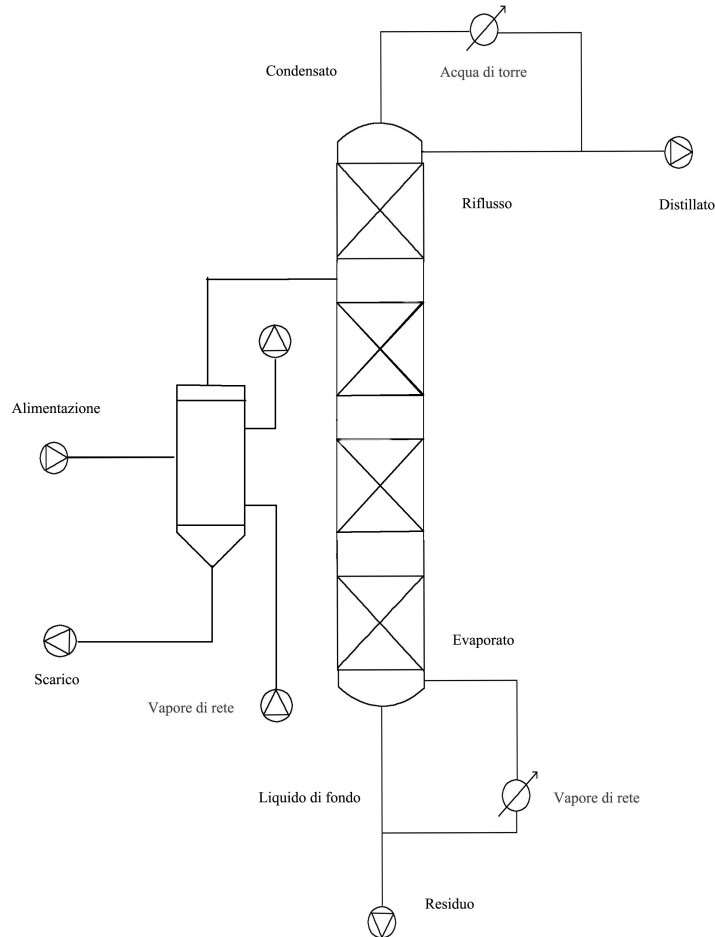


Figura 2.6: Colonna di distillazione T 45+46 con evaporatore a strato sottile

composto dal 50% $\frac{v}{v}$ di acetone e dal restante di toluene; questa sarebbe diventata infine l'alimentazione della colonna di distillazione.

Si è pensato di porre come obiettivo di ottenere un residuo all' 1% di acetone ad un distillato al 99.9%; è stato inoltre posto di avere un'alimentazione di 1250 L/h lavorando così circa 3 giorni a settimana; sono state calcolate le portate dai bilanci di materia ed energia una volta scelto il rapporto di riflusso ottimale dato dalle caratteristiche della colonna, dei solventi e della purezza richiesta. Si riportano in Tabella 2.4 i risultati del calcolo.

Il rapporto di riflusso scelto, sempre leggermente maggiore di quello calcola-

2.3 Risultati e discussione

Tabella 2.4: Portate ottimali in colonna T45+46

	[kg/h]
Alimentazione	1035.6
Distillato	489.3
Residuo	546.3
Riflusso	538.2
Condensato	1027.5
Evaporato	302.6
Liq. di fondo	848.9
Vapore colonna	46.5
Vapore strato sott.	202.7
Vapore RS110	202.7
Vapore totale	451.9

bile col programma, è stato posto essere pari a 1.1.

In questo caso, come può essere notato dalla Figura 2.3, la volatilità è ben lontana dall'essere costante. α subisce infatti una variazione da 8 a 4 al variare di x .

Si è creato quindi un nuovo foglio di calcolo, simile al precedente nell'inserimento dati ma con alcune importanti differenze. Si è parametrizzato α con una polinomiale per calcolare più agevolmente l'equilibrio:

$$\alpha = 10,884x^5 - 33,475x^4 + 38,369x^3 - 17,083x^2 - 3,29x + 8,5991. \quad (2.13)$$

Applicando così alternativamente le condizioni di equilibrio (2.7) e quelle derivanti delle rette di lavoro derivanti dai bilanci di materia (2.8) è stata effettuata in Excel una costruzione del metodo di McCabe e Thiele.

Con un numero di stadi fissati è stato possibile calcolare facilmente con il Risolutore di Excel il rapporto di riflusso necessario, partendo dalla composizione del residuo, per ottenere la composizione richiesta nel distillato (Figura 2.7).

In questo caso, avendo le composizioni ai singoli stadi è anche possibile tracciare i profili di temperatura e composizione in colonna (Figura 2.8).

Separazioni per distillazione continua

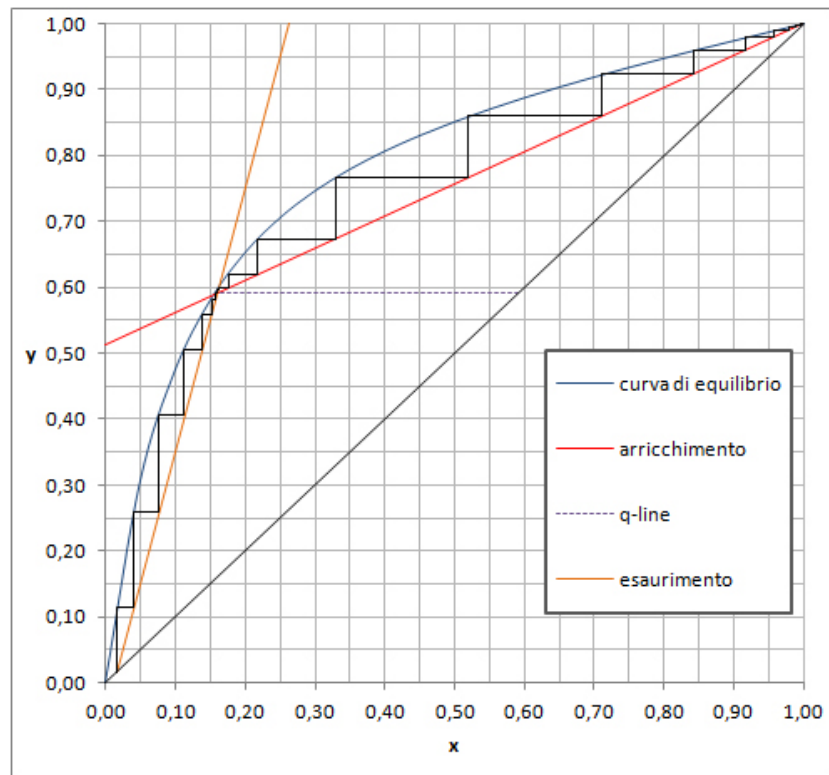


Figura 2.7: Costruzione di McCabe e Thiele del processo in esame

Per quanto riguarda le considerazioni economiche, si è posto che l'acetone recuperasse il valore del puro e il toluene ne recuperasse circa il 90%; sono stati quindi considerati i ricavi derivanti dal fatto di riutilizzare i solventi recuperati anziché acquistarne e le spese di gestione comprensive del costo del vapore di riscaldamento, sia della colonna che dello strato sottile che di quello necessario alla vaporizzazione differenziale e del consumo delle pompe collegate alla colonna.

Tabella 2.5: Costi di materie prime e servizi

	[€/kg]
Acetone	1.26
Toluene	0.30
Vapore di rete	0.02
Elettricità	0.08 [€/KWh]

2.3 Risultati e discussione

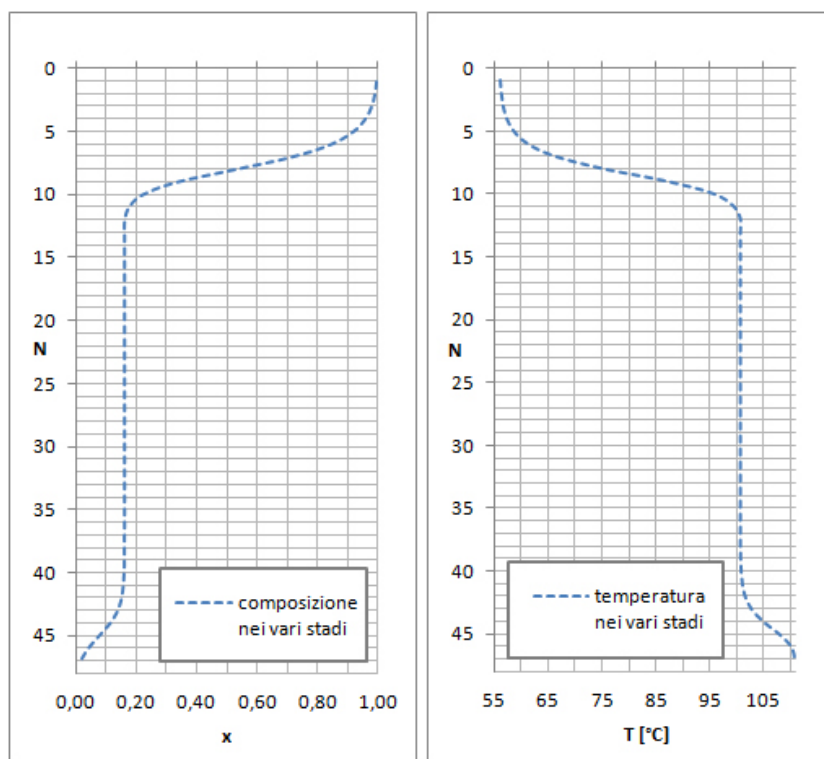


Figura 2.8: Profili in colonna

In accordo con i costi (Tabella 2.5) e le correnti di vapore in (Tabella 2.4) si sono quindi calcolati i costi e ricavi dell'intero processo (Tabella 2.6).

Tabella 2.6: Costi e guadagni di gestione T45+46

	[€/settimana]
Acetone	+39 458
Toluene	+9 440
Vapore	-579
Elettricità	-88
Netto	+48 231

Si avrebbe quindi, a meno dei costi di manutenzione e di quello del personale di conduzione dell'impianto, un guadagno netto annuo (calcolato per 10 mesi di lavorazione a pieno regime) pari a circa **1 929 252 €**.

Guardando l'economia energetica del processo in termini di portata massiva

Separazioni per distillazione continua

di solvente rapportata ai Kg di vapore speso si ha:

$$\frac{Kg_{solventi\prodotti}}{Kg_{vapore\speso}} = 2.29. \quad (2.14)$$

Come si può vedere tale rapporto è, data la natura dei solventi trattati e nonostante i vari passaggi di vaporizzazione effettuati, migliore di quello del processo per il recupero della miscela isopropanolo-metanolo.

Va notato che tutte le considerazioni economiche per entrambi i processi sono state fatte sulla base dei prezzi dei solventi e servizi relativi al periodo di tirocinio e che, nonostante i primi siano praticamente fissi, i secondi sono soggetti anche a forti variazioni dovute alle variazioni di domanda/offerta nel territorio.

Capitolo 3

Pervaporazione del tetraidrofurano

3.1 Impiego del tetraidrofurano in azienda

Il tetraidrofurano, comunemente noto come THF, è un etere ciclico alifatico altamente volatile utilizzato come solvente in molti processi industriali e talvolta anche come reagente. Il suo recupero interno per un'azienda nei tratti di grosse quantità è importante sia per l'aspetto economico che ambientale; il suo costo è infatti tra i più alti tra i solventi industriali (circa 3€/L) e lo smaltimento con processo biologico non è possibile lasciando, come alternativa, la più costosa combustione.

All'interno dello stabilimento, il THF proviene da lavorazioni batch in cui è usato come solvente. Al termine delle stesse, quando per esempio è necessario un cambio di solvente, si procede a separare il solvente dall'intermedio solido tramite un'evaporazione sotto vuoto; il solvente viene successivamente ricondensato per essere recuperato. A causa però degli innumerevoli passaggi per arrivare dalle materie prime al principio attivo e della progettazione degli impianti, non è possibile recuperare separatamente i solventi; si arriva così ad avere una miscela da cui si vogliono recuperare sostanzialmente le frazioni che consentono di abbattere di più i costi.

Nel caso in esame la corrente originata dalla produzione è una miscela di THF, toluene, ed acqua da cui, una volta passata attraverso un processo di distillazione discontinua, se ne ottiene una di THF e acqua in concentrazione quasi azeotropica (circa 5%w/w). Il problema è che il THF per essere riutilizzato ha bisogno di essere anidro con un contenuto di acqua inferiore a 300 ppm in peso. L'azienda ha quindi optato per un successivo trattamento di pervaporazione seguito da un'anidificazione su setacci molecolari.

3.2 La pervaporazione

La pervaporazione è un processo atto a dividere due solventi tramite l'utilizzo di apposite membrane semipermeabili. Viene sfruttata la differente permeabilità dei due solventi data da fenomeni quali l'ingombro sterico e la polarità; per favorire il flusso netto attraverso la membrana (il permeato) viene applicata una differenza di pressione tra un lato e l'altro e, anche grazie alla temperatura, il permeato passa dalla fase liquida a vapore durante il passaggio attraverso la membrana. Si ottiene così, a seguito di una modesta spesa energetica comparata ad altri processi di separazione, l'impoverimento del componente che permea di più nella fase liquida.

Nell'anidrifazione del THF il permeato è costituito perlopiù da acqua e si ottiene così un'anidrifazione della corrente iniziale. Le esigenze aziendali prevedevano circa un trattamento alla settimana di 30000 litri a circa il 4% di concentrazione in peso di acqua. La procedura prevedeva un flusso di $20 \text{ m}^3/h$ con un riscaldamento a $95^\circ C$ un salto di pressione da 5 a 0.02 bar; la fase liquida non permeata (eluato) veniva invece riciclata all'alimentazione fino al raggiungimento della percentuale di acqua desiderata che, a seconda dell'utilizzo, variava tra 1% e 0.2%. Per tenere sotto controllo questa percentuale di acqua venivano periodicamente effettuate analisi con titolatori Karl-Fischer manualmente. Per avere un'idea più precisa dei tempi di lavorazione si è quindi elaborato un modello i cui parametri si sono poi ricavati da prove effettive.

3.3 Modelli per la pervaporazione

3.3.1 Discussione del modello sul flusso attraverso una membrana

La pervaporazione è un processo a membrana in cui si ha passaggio di materia da un lato all'altro per diffusione/convezione attraverso la stessa. Da un punto di vista teorico il flusso netto può essere descritto con la (3.1); per il significato dei vari termini in seguito utilizzati si rimanda alla nomenclatura.

$$\dot{N}_{H_2O} = C_{H_2O}V^* + \dot{J}_{H_2O} = C_{H_2O}V_{H_2O} \quad (3.1)$$

La diffusione può essere descritta dalla legge di Fick:

$$\dot{J}_{H_2O} = -D_{H_2O}^{membrana} \frac{dC_{H_2O}}{dz}. \quad (3.2)$$

Volendo dare ora una forma a V^* , ossia alla velocità del centro molare, si hanno due possibilità; la prima, classica ⁽⁴⁾, porta alla (3.4), che però non ci

3.3 Modelli per la pervaporazione

aiuta molto in quanto è difficoltoso caratterizzare N_{THF} .

$$V^* = x_{H_2O}V_{H_2O} + x_{THF}V_{THF} \quad x_{H_2O} = \frac{C_{H_2O}}{C_{tot}} \Rightarrow V^* = \frac{1}{C_{tot}}(\dot{N}_{H_2O} + \dot{N}_{THF}) \quad (3.3)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{1}{1 - y_{H_2O}} \left(y_{H_2O} \dot{N}_{THF} - D'_{H_2O}{}^{membrana} \frac{dy_{H_2O}}{dz} \right) \quad (3.4)$$

Un altro modo di procedere per ottenere risultati più utili ai fini del nostro modello è pensare alla membrana come ad uno strato microporoso (a livello molecolare) caratterizzato da proprietà quali lunghezza, ampiezza e scabrezza dei cunicoli e spessore; tutte queste proprietà possono essere mediate considerando tutta la membrana.

Avendo caratterizzato la membrana come uno strato composto da cunicoli si può cercare di ottenere relazioni per la velocità del centro molare; è intuitivo pensare che ci sia una sorta di proporzionalità tra V^* e il ΔP tra le facce della membrana, Più precisamente si ha una relazione tipo l'equazione:

$$\frac{\Delta P}{\rho} = 4f_f < \frac{L}{d} > \frac{V^2}{2g} \quad f_f = f \left(Re, \frac{\epsilon}{d} \right). \quad (3.5)$$

Per semplificare l'equazione possiamo fare alcune considerazioni Reynolds può essere espresso dalla:

$$Re = \frac{\rho V d}{\mu} = \left(\frac{4\rho \dot{V}}{\mu\pi} \right) \frac{1}{d}. \quad (3.6)$$

Poichè i fori porosi devono essere abbastanza stretti da selezionare le molecole passanti il diametro medio è estremamente piccolo, si ha $Re \rightarrow \infty$ e possiamo supporre di essere nella zona completamente turbolenta dove si ha $f_f = cost|_{(\frac{\epsilon}{d})}$ (Figura 3.1).

Raccogliendo quindi le costanti in una unica (k^*) si ottiene la:

$$V^* = \sqrt{k^*|\Delta P|}. \quad (3.7)$$

Sostituendo nell'equazione del flusso si ha la:

$$|\dot{N}_{H_2O}| = \sqrt{k^*|\Delta P|} C_{H_2O} + D_{H_2O}^m \left| \frac{dC_{H_2O}}{dz} \right| \cong \sqrt{k^*|\Delta P|} C_{H_2O} + \frac{D_{H_2O}^m}{\delta} (C_{H_2O} - C_{H_2O}^{OUT}). \quad (3.8)$$

Dal lato esterno della membrana si è a bassa pressione e l'acqua è allo stato vapore allora si può semplificare ponendo $C_{H_2O}^{OUT} = 0$, si ottiene dunque la

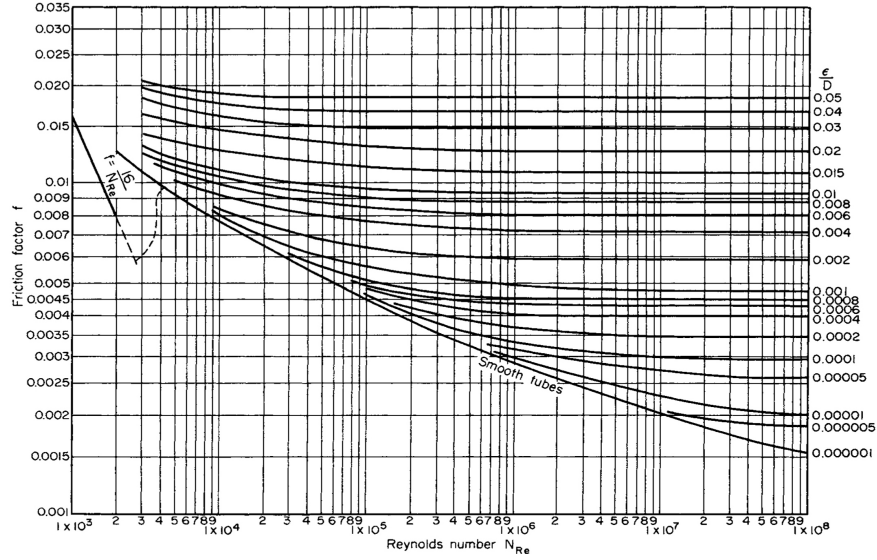


Figura 3.1: f_f in un condotto a geometria cilindrica (Perry and Green, 2008)

(3.9) che si trasforma nella (3.10) poichè il ΔP è mantenuto costante nel processo.

$$\dot{N}_{H_2O} \cong C_{H_2O} \left(\sqrt{k^* |\Delta P|} + \frac{D_{H_2O}^{membrana}}{\delta} \right) \quad (3.9)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = K C_{H_2O} = K' \omega_{H_2O} \quad (3.10)$$

Si può dunque concludere che la diffusione acquosa attraverso la membrana è funzione di differenti parametri operativi quali il tipo di membrana, le condizioni di esercizio, le concentrazioni dell'acqua e la differenza di pressione ai due lati; queste dipendenze stanno tutte all'interno del coefficiente K' che è un coefficiente globale di scambio di materia nel nostro caso. Si ricorda che il modello così com'è stato costruito presuppone che:

- il processo si svolga a condizioni termiche fissate \Rightarrow restano fissate le proprietà come μ e ρ
- la membrana funzioni sempre allo stesso modo \Rightarrow no deterioramenti ed intasamenti
- le condizioni fluidodinamiche all'interfaccia e le pressioni non cambiano poichè portata e ΔP all'interfaccia sono costanti

Fissando tutti questi termini e l'area di scambio si eliminano alcune dipendenze irrilevanti ai fini del nostro studio condensando tutte queste dipendenze

3.3 Modelli per la pervaporazione

nella costante K' che è possibile determinare come illustrato successivamente. Per ridurre gli errori dovuti alle approssimazioni introdotte qui ed in seguito nei bilanci di materia è conveniente aggiungere un termine α empirico; si hanno dunque le:

$$\dot{M}_{H_2O} = K_1 \omega_{H_2O}, \quad (3.11)$$

$$\dot{M}_{H_2O} = K_2 \omega_{H_2O}^\alpha. \quad (3.12)$$

La percentuale di acqua è influenzata dalla portata d'acqua che varia nel tempo al variare della stessa percentuale interna; la chiave per risolvere il problema ed ottenere l'andamento della percentuale nel tempo è effettuare un bilancio di materia per l'acqua sul sistema pervaporatore più serbatoio di stoccaggio-riciclo.

3.3.2 Estensione macroscopica del modello diffusivo

Effettuando un semplice bilancio per l'acqua sul sistema in Figura 3.2 si può ottenere la:

$$\frac{dM_{H_2O}}{dt} = -\dot{M}_{H_2O}. \quad (3.13)$$

La (3.13) essere riscritta utilizzando la (3.11) o la (3.12), ottenendo così

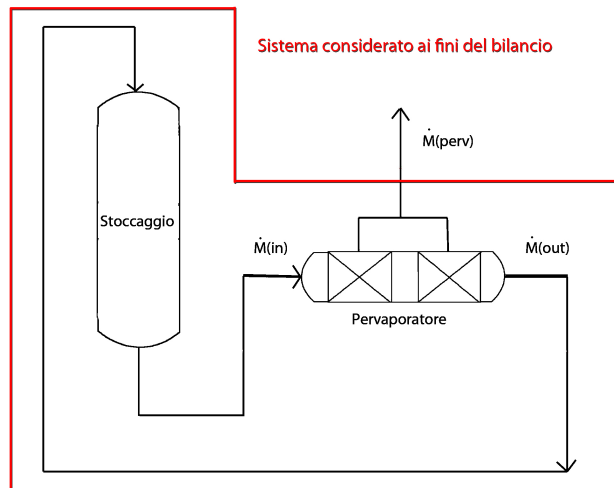


Figura 3.2: Impianto di pervaporazione semplificato

le equazioni che una volta integrate daranno il modello cercato. Per l'integrazione è stato considerato $K_i \forall i$ ossia i coefficienti di scambio precedentemente calcolati, è stata posta la portata massiva in ingresso e il volume di

Pervaporazione del tetraidrofurano

lavorazione costante e si è ipotizzato perfetto mescolamento (da cui deriva $\omega_{in} = \omega_{serbatoio} = \omega_{tot}$), dove ω è la frazione in peso acquosa; si sono così ottenute rispettivamente le due relazioni che legano la frazione massiva di acqua al tempo di lavorazione:

$$\omega_{H_2O}(t) = \omega_{H_2O,IN} e^{-\beta t}, \quad (3.14)$$

$$\omega_{H_2O}(t) = \sqrt[1-\alpha]{\omega_{H_2O,IN}^{1-\alpha} - (1-\alpha)\gamma t}. \quad (3.15)$$

Sono stati quindi ottenuti due modelli per spiegare l'andamento della composizione nel tempo ma per utilizzarli è stato necessario un ulteriore passo ossia la determinazione dei parametri.

3.3.3 Determinazione dei parametri

Scelto un modello è importante determinare i valori numerici ottimali dei suoi parametri; la determinazione va fatta su prove sperimentali in modo da minimizzare la differenza tra il comportamento reale e del modello. Nel nostro caso sono stati utilizzati i dati relativi a 4 processi distinti di pervaporazione di un volume di circa $30 m^3$ di miscela THF-acqua a diversa frazione in peso di acqua iniziale.

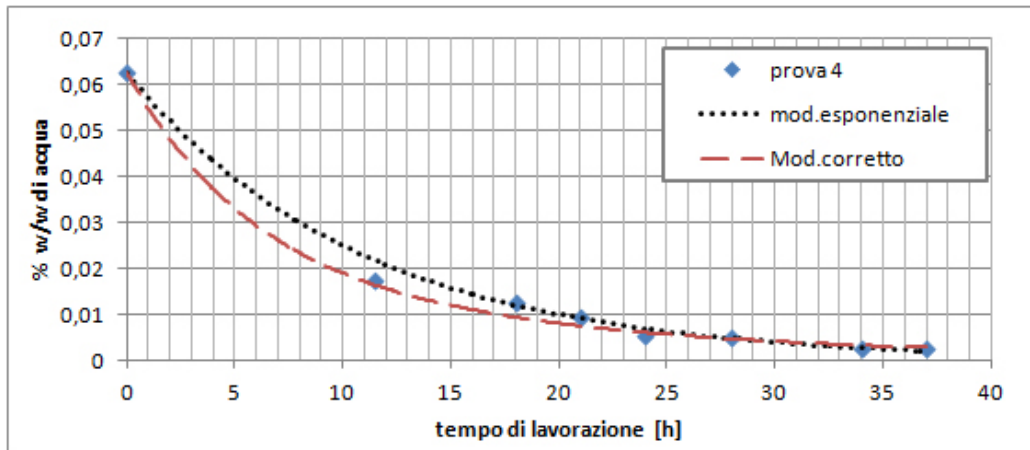


Figura 3.3: Diagramma della percentuale di acqua al variare del tempo in ore per una specifica lavorazione

Sull'insieme delle 4 prove, usando il risolutore di Microsoft Excel si è operato secondo il metodo dei minimi quadrati ottenendo parametri per i 2 modelli nelle quattro prove in contemporanea che, sostituiti nelle equazioni, danno

3.3 Modelli per la pervaporazione

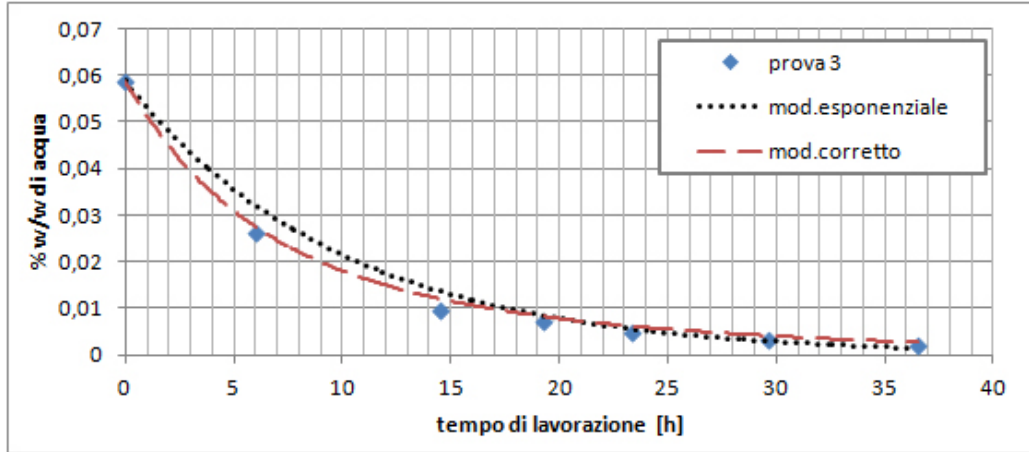


Figura 3.4: Diagramma della percentuale di acqua al variare del tempo in ore per un'altra lavorazione

l'andamento effettivo della frazione massiva acquosa. A livello di deviazione standard dalle prove sperimentali si nota che il modello corretto col coefficiente α è più preciso, cosa che si può notare anche visivamente dalle Figure 3.3 e 3.4. In particolare le precedenti relazioni (3.14,3.15) diventano:

$$\omega_{H_2O}(t) = \omega_{H_2O,IN} e^{-0,10386t}, \quad (3.16)$$

$$\omega_{H_2O}(t) = \sqrt[1-1,3347]{\omega_{H_2O,IN}^{1-1,3347} - (1-1,3347)0,37022t}. \quad (3.17)$$

3.3.4 Risultati e discussione

È stato scelto di utilizzare la (3.17) per costruire la Tabella (3.1) utile a stimare i tempi di lavorazione sapendo la percentuale di acqua iniziale e sapendo che l'obiettivo è portare la miscela ad avere massimo 0,2 punti percentuali di acqua. Da questa tabella, così come dai grafici precedenti, ci si può convincere che non è conveniente cercare di ottenere THF molto anidro con questo metodo che risulta molto più efficiente ad alte concentrazioni di acqua in miscela; quando è possibile conviene quindi fermare il processo raggiunta la percentuale di acqua desiderata.

La cosa viene già applicata ad alcune lavorazioni che prevedono che l'acqua sia sotto l'unità percentuale mentre per le altre dove si hanno poi i setacci

Pervaporazione del tetraidrofurano

Tabella 3.1: Tempi di lavorazione per la miscela THF-acqua

$\% \omega_{H_2O}$	tempo necessario [ore]	$\% \omega_{H_2O}$	tempo necessario [ore]
6,00	43,6	0,90	25,4
5,50	43,0	0,80	23,8
5,00	42,3	0,70	22,0
4,50	41,6	0,60	19,7
4,00	40,6	0,50	16,9
3,50	39,5	0,40	13,3
3,00	38,3	0,35	11,0
2,50	36,6	0,30	8,1
2,00	34,5	0,25	4,6
1,50	31,5	0,22	2,5
1,00	26,7	0,20	0,0

molecolari per raggiungere infine 300 ppm di acqua in miscela non si è provato a far lavorare il pervaporatore sopra lo 0,2% per non rischiare di andare oltre specifica dopo l'operazione di adsorbimento.

Resta poi da discutere la precisione del modello. Dalle analisi sull'errore quadratico medio del modello rispetto le prove sperimentali (le cui misure tra l'altro possono essere affette da errori) pone che la deviazione standard per punto rispetto alla previsione può essere di circa 0,03 punti percentuali; ipotizzando che la distribuzione degli errori sia normale (gaussiana) il 95% l'errore non supera il valore di due volte la deviazione standard. Si ha allora :

$$\omega_{H_2O}(t) = -0,3347 \sqrt{\omega_{H_2O,IN}^{-0,3347} + 0,123913t} \pm 0,0006. \quad (3.18)$$

Dal punto di vista della differenza tempo di lavorazione, dovuto all'errore in-

sito nel modello nel rappresentare $\omega\%_{H_2O}$ si può dire che se in un certo tempo (quello calcolato dalla tabella) invece di arrivare a $\omega\%_{H_2O}^{calcolato} = 0,20\%$ arriviamo a 0,26%. Servono quindi circa 5 ore in più; per l'analogo ragionamento si arriva infine a concludere che l'incertezza *massima* sui tempi di lavorazione è pari a ± 5 ore.

Capitolo 4

Conclusioni

Obiettivi di questa Tesi sono stati la caratterizzazione e l'ottimizzazione delle portate per le distillazioni studiate e la modellizzazione della pervaporazione mirata a ottimizzare i tempi di lavorazione.

Riguardo la distillazione della miscela isopropanolo-metanolo sono stati ricavate le portate ottimali delle correnti da valutazioni riguardanti il metodo Sorgato. Prove sperimentali hanno confermato il modello a livello di composizioni nelle correnti, è però rimasto il problema dell'assorbanza per l'isopropanolo. Sono seguite quindi molte prove per ridurre tale valore dato da residui di produzione; si è provato con filtrazione su carboni attivi, microfiltrazione ed evaporazione con condensazione successiva ma nessun metodo ha avuto particolare successo. Trattandosi comunque di anomalie di assorbanza dovute a quantità insignificanti (ppm) di residui di produzione, è stata inoltrata richiesta a Merck per la validazione dell'operazione.

Per quanto riguarda la distillazione della miscela acetone-toluene sono state calcolate le portate ottimali con un metodo che pone l'equilibrio ad ogni stadio ideale equivalente. Non è stato però possibile mettere in pratica la distillazione durante l'attività di tirocinio per via di problemi logistici legati alla disponibilità di serbatoi e dell'evaporatore smaltato.

In entrambi i casi sono state fatte anche considerazioni sull'economia del processo e per la distillazione della miscela metanolo-isopropanolo è stata fatta una simulazione con un simulatore di processo commerciale per valutare l'effetto delle tracce di eptano ($0.3\% \frac{v}{v}$) nell'alimentazione. Risultati di tale simulazione e analisi in laboratorio sottolineano che l'eptano si concentra pressochè tutto nel distillato portandolo ad una composizione di $0.8\% \frac{v}{v}$ di eptano, tale quantità disturba comunque poco i successivi utilizzi.

Conclusioni

Nella pervaporazione infine, avendo caratterizzato i tempi di lavorazione richiesti, risulta ora più facile per gli operatori la gestione del processo.

Ulteriori sviluppi potrebbero essere una prova di aumento della concentrazione finale di acqua, facendo così lavorare di più i setacci molecolari successivi. Il senso di tale operazione sarebbero di ridurre la quantità di THF persa nel permeato che aumenta verso la fine del processo quando la quantità d'acqua cala; il permeato viene comunque riprocessato per recuperare il THF ma si diminuirebbe la frequenza e la durata di tali operazioni.

Ringraziamenti

Questo lavoro non sarebbe stato possibile senza il prezioso aiuto e la gentile disponibilità delle molte persone che mi hanno aiutato nell'attività. Ringrazio la F.I.S. per avermi accolto in azienda e dato modo di comprendere meglio il mondo del lavoro nell'importante settore chimico-farmaceutico.

I miei ringraziamenti vanno al mio tutor aziendale ing.Michele Lora per avermi ascoltato e guidato nel lavoro di tirocinio nonostante gli innumerevoli impegni; al personale della distilleria sempre molto disponibile e competente tra cui: Flavio Leonardi, Nicola Panarotto, Maurizio Meneguzzo, Rodolfo Strobe, Dimitri Spanevello, Giacomo Mazzarella, Flavio Burato, Ottavio Masiero, Ariano Bellia, Davide Billo, Marco de Antoni e al dott.Marco Pittarlin che ringrazio particolarmente per avermi seguito con attenzione e disponibilità.

Vorrei infine ringraziare il prof.Massimiliano Barolo per tutti i consigli e gli aiuti che mi ha fornito durante lo stage e nella stesura della tesi.

Nomenclatura

Simboli utilizzati nella distillazione

\dot{A} = portata di alimentazione
 \dot{R} = portata di residuo di fondo
 \dot{D} = portata di distillato
 \dot{L} = portata di liquido riflussato
 \dot{V} = portata di vapore al condensatore
 \dot{L}' = portata di liquido a fondo colonna
 \dot{V}' = portata di vapore all'evaporatore
 r = rapporto di riflusso
 ϕ = grado di vaporizzazione dell'alimentazione
 φ = grado di vaporizzazione ϕ corretto per il sottoraffreddamento
 x = frazione molare in fase liquida
 y = frazione molare in fase vapore
 z = frazione molare mista
 γ = coefficiente d'attività
 T = temperatura
 P = pressione
 A, B, C = coefficienti dell'equazione di Antoine
 A, B = coefficienti delle equazioni di Margules
 α = coefficiente di volatilità per il componente di riferimento
 PM = massa molare
 ρ = densità ponderale
 λ = calore latente di vaporizzazione molare
 cp = calore specifico a pressione costante
 N = numero di stadi di equilibrio
 q = quantità generica
 cu = costo unitario generico
 fc = fattore correttivo di svalutazione
 \underline{a} = vettore a generico

Conclusioni

Simboli utilizzati nella parte di pervaporazione

\dot{N} = flusso netto molare

\dot{J} = flusso diffusivo molare

c = concentrazione molare

V = velocità

V^* = velocità del centro molare

D = coefficiente diffusivo

f_f = coefficiente d'attrito di fanning

L = lunghezza

d = diametro

g = costante gravitazionale = $9.81 \frac{m}{s^2}$

Re = numero di Reynolds

ϵ = scabrezza

δ = spessore

k = costante generica

μ = viscosità

\dot{M} = portata ponderale

M = quantità in peso

α, β, γ = parametri dei modelli diffusivi

Appendice: fogli di calcolo utilizzati

SIMULAZIONE DI COLONNA CONTINUA PER LA DISTILLAZIONE BINARIA										
Caratteristiche solventi					Specifiche di processo					
//////	solv.1	solv.2	solv.1	metanolo	N stadi id. di equilibrio:	80	x1	Teb	y1	
p[kg/L]	0,792	0,786	solv.2	2-Propanolo	Stadio di alim. (dall'alto)	40	0,00	82,6	0,00	
PM[kg/kmol]	32	60	%vol A	34,8	N stadi in arricchimento	40	0,05	81,6	0,09	
Teb. [°C]	64	82	%vol D	99	N stadi in esaurimento	40	0,10	80,7	0,17	
λ [cal/mol]	8426	9540	%vol R	0,1	N stadi in arricchimento	40	0,15	79,7	0,25	
Cp[cal/molK]	19,5	37	Pes	760	Alim.sett. [L/sett]	50000	0,20	78,8	0,32	
€/kg	0,31	1,1	T alim.	25,0	Alimentaz. [L/h]	800	0,25	77,8	0,39	
coefficienti delle Antoine					giorni di lav. Sett.	2,6	0,30	76,9	0,45	
A	8,08097	8,87829	Teb alim. [°C]	76,0	Costo elettr. [€/KWh]	0,08	0,35	75,9	0,51	
B	1582,271	2010,33	Fraz. vap. A*	0,00	Costo vapore [€/kg]	0,02	0,40	74,9	0,57	
C	239,726	252,636					0,45	74,0	0,63	
yes(sp1,sp2)	0,9	0,9					0,50	73,1	0,67	
A, B	-0,105	-0,105					0,55	72,2	0,72	
BILANCI DI MATERIA										
					corrente	[kmol/h]	[kg/h]	[L/h]		
					A	13,7	630,5	800,0		
					D	6,91	222,3	280,7		
					R	6,81	408,2	519,3		
					L	13,8	444,6	561,4		
					V	20,7	666,9	842,1		
					V'	22,9	1375,3	1749,7		
					L'	29,8	1783,4	2269,0		
COMPOSIZIONI CONVERTITE										
					fraz.molare	fraz.massiva	fraz.volum.			
					A	0,502	0,348			
					D	0,995	0,990			
					R	0,002	0,001			
					stima costi e ricavi					
					€/sett			f.c.		
					solvente 1			4091		
					solvente 2			28063		
					vapore			-481		
					elettricità			-86		
					guadagno netto :			31587		
					netto per 10 mesi :			1263462		
					alfa med.			std.dev alfa		
					2,08			0,21		
					Erf1			3,0238376		
Condiz.operative										
r min										
1,7161										
N min										
16										
r										
2										
fr.vap.A.eff.										
-0,16										
Ecc.%st.arr.										
145										
Ecc.%st.esa.										
133										
Acqua di raff. [kg/h]										
12422										
vap. Di servizio [kg/h]										
385,20										

Figura 4.1: Schermata di uno dei fogli di calcolo prodotti

Riferimenti bibliografici

- Guarise G.B. (2005). *Lezioni di impianti chimici* (2°ed.). CLEUP editrice
- Perry R.H. and Green D.W. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8th ed.). McGraw-Hill
- Smallwood I.M. (2002). *The solvent recovery handbook* (2nd ed.). Blackwell Science Ltd
- Welty J.R., Wicks C.E., Wilson R.E. and Rorrer G.L. (2008). *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer* (5th ed.). John Wiley & sons inc.