

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA
“I. SORGATO”

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

(Laurea triennale DM 509/99)

**STUDIO DI UN PROCESSO DI ANIDRIFICAZIONE DI
TETRAIDROFURANO SU SETACCI MOLECOLARI**

Relatore: Ing. Monica Giomo

Correlatore: Ing. Michele Lora

Laureando: MATTEO LOVATO

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Riassunto

L'esigenza di recuperare i solventi esausti, da utilizzare nella produzione di principi attivi, porta le aziende del settore chimico ad individuare processi di rigenerazione impiegando le proprie risorse e tecnologie.

Nel presente lavoro di tesi viene analizzato il processo utilizzato dalla società F.I.S. fabbrica italiana sintetici per rigenerare il tetraidrofurano. In particolare l'attenzione viene rivolta allo stadio di anidificazione per adsorbimento su setacci molecolari. L'impiego di tale tecnologia, che nel caso in esame è impiegato a valle di uno stadio di distillazione e preevaporazione, nasce dalla necessità di raggiungere il recupero di un solvente che dovrà avere un tenore di fase acquosa inferiore a quello finora utilizzato per soddisfare le nuove esigenze del reparto di sintesi.

Dagli esiti positivi delle prove sperimentali, si è rilevato che l'impiego di un impianto di anidificazione costituito da 2 colonne che operano a fasi alterne permette di recuperare un solvente esausto rigenerandolo fino ad ottenere le specifiche idonee a soddisfare la richiesta del reparto di produzione.

Un'analisi dei costi di produzione ha permesso di quantificare la spesa per il recupero del solvente appurando il risparmio nei confronti dell'acquisto della materia prima.

Indice

INTRODUZIONE	PAG. 1
CAPITOLO 1 - Il processo di adsorbimento	PAG. 5
1.1 Adsorbimento chimico e fisico	PAG. 5
1.2 Modelli di equilibrio	PAG. 7
1.3 Dinamiche di adsorbimento in colonna	PAG. 11
1.4 Le tecniche di adsorbimento	PAG. 14
CAPITOLO 2 - Il processo di anidrifcazione della F.I.S.	PAG. 15
2.1 Materiale adsorbente	PAG. 15
2.2 Le fasi dell'anidrifcazione	PAG. 17
CAPITOLO 3 - L'impianto di anidrifcazione della F.I.S.	PAG. 23
3.1 Colonne di anidrifcazione	PAG. 23
3.2 Serbatoi	PAG. 25
3.3 Sistema di alimentazione	PAG. 27
3.4 Sistema di riscaldamento	PAG. 27
3.5 Vaso di espansione	PAG. 28
3.6 Sistema di raffreddamento	PAG. 29
3.7 Gruppo da vuoto	PAG. 29
CAPITOLO 4 - Collaudo e messa a regime dell'impianto di anidrifcazione	PAG. 31
4.1 Introduzione all'avviamento	PAG. 31
4.2 Prove dell'impianto e difficoltà	PAG. 31
CAPITOLO 5 – Valutazione dei costi per il recupero del THF esausto	PAG. 37
5.1 Parametri per la valutazione	PAG. 37
5.2 Elaborazione dei costi	PAG. 39
CONCLUSIONI	PAG. 45
NOMENCLATURA	PAG. 47
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	PAG. 49

Introduzione

Questa tesi è stata elaborata in seguito al periodo di tirocinio condotto presso la F.I.S. Fabbrica Italiana Sintetici, che è un'azienda che opera a livello internazionale nel settore chimico farmaceutico. Nata circa 40 anni fa a Montecchio Maggiore in provincia di Vicenza, l'Azienda di proprietà privata è specializzata nella produzione di principi attivi per l'industria farmaceutica. I prodotti vengono sviluppati nei laboratori dell'Azienda contando su un team altamente qualificato del reparto ricerca e sviluppo che li studia e li realizza in base alle specifiche esigenze del mercato o del singolo cliente. Inoltre tale funzione si occupa di individuare soluzioni idonee a contrastare il continuo aumento delle materie prime e dei costi dello smaltimento di rifiuti, riducendo gli sprechi e cercando soluzioni per trasformare e riutilizzare i sottoprodotti di reazione, che una volta terminato il ciclo di produzione sarebbero inutilizzati.

Il caso in esame è un processo innovativo che recupera un prodotto esausto rigenerandolo allo scopo di riutilizzarlo nel processo produttivo contribuendo così ad una minor spesa per l'acquisto. Questi presupposti sono fonte di ispirazione per la tesi che ha l'obiettivo di analizzare il processo per il recupero del solvente tetraidrofurano (THF). Tale composto è l'intermezzo principale di reazione per la sintesi del tosilato sale che si produce all'interno del reparto H di sintesi. A causa delle nuove specifiche richieste per il THF, che contengono parametri diversi da quelli finora ottenuti con gli impianti di distillazione e preevaporazione, è necessario predisporre un nuovo stadio di anidrifazione che è appunto l'oggetto dello studio condotto durante il tirocinio. Per le elaborazioni raccolte nella tesi sono stati utilizzati dati specifici forniti dall'azienda e le informazioni sui singoli processi che si possono ricavare dai data base disponibili.

Il solvente tetraidrofurano (THF) è un etere ciclico e alifatico appartenente alla famiglia dei furani. Si presenta sotto forma di liquido limpido, incolore, di densità 888 kg/m^3 , peso molecolare 72.11 g/mol , punto di ebollizione 66°C a pressione ambiente (¹). È molto solubile in acqua, solubile in alcoli chetoni esteri e idrocarburi; inoltre dalla scheda di sicurezza si rileva che è facilmente infiammabile, irritante e a temperatura ambiente tende a reagire con l'ossigeno formando perossidi molto pericolosi alle alte temperature.

Il tetraidrofurano in uscita dal processo di sintesi non si può riutilizzare perché non rispetta le caratteristiche della materia prima vergine, di conseguenza è considerato esausto e per questo è necessario trattare il solvente con il processo di anidrifazione.

Allo stato esausto il THF si trova in soluzione con toluene, acqua, e una percentuale irrilevante di altre sostanze (< 1 quali metanolo e acetone) con le quali è entrato in contatto durante la precedente sintesi. La composizione della miscela che proviene dal reparto di sintesi è riportata nella Tabella 1.

Tabella 1 *Composizione media della miscela da trattare, a valle del processo di sintesi*

THF % wt	Toluene % wt	Acqua % wt	Altro % wt
81	14	4	1

Il processo per il recupero del solvente consta di tre fasi: distillazione, preevaporazione e anidrifazione tramite setacci molecolari.

La prima fase, nella quale vengono trattati circa 11 mila litri di soluzione ha lo scopo di separare tramite l'impianto di distillazione, il toluene dal THF che viene estratto in testa sotto forma di azeotropo con l'acqua, mentre il toluene e una parte del THF (circa 10%) rimane nel fondo della caldaia per essere successivamente trattato. La Tabella 2 riporta le quantità di THF coinvolte nel processo di distillazione.

Tabella 2 *Quantità di THF del processo di distillazione ottenuta da prove sperimentali*

THF alimentata	THF estratto	THF al forno
[Kg]	[Kg]	[Kg]
8302	6668	757

Nella seconda fase, quella di preevaporazione, l'impianto tratta un lotto di 32 mila litri di soluzione THF-acqua con una portata di 20 m³/h che presenta inizialmente una percentuale in volume di acqua pari a 6. La separazione del solvente dall'acqua è ottenuta tramite il passaggio della stessa attraverso delle membrane; l'eluato così depurato dal permeato continua a circolare all'interno dell'impianto fino a raggiungere il tenore di acqua fissato a circa 2000 ppm. In questa fase viene persa una notevole quantità di THF. Questo aspetto inciderà in modo significativo nel calcolo dei costi del THF rigenerato. Il THF in uscita dalla preevaporazione presenta un contenuto d'acqua di circa 2000 ppm che deve essere abbassato ulteriormente al di sotto di 300 ppm, perché il solvente possa essere riutilizzato come intermezzo di reazione. Con il processo di preevaporazione non è possibile soddisfare tale limite imposto dalle specifiche di prodotto; si rende quindi necessario sottoporre la soluzione ad un processo di anidrifazione con setacci molecolari, che rappresenta pertanto la terza ed ultima fase del trattamento di recupero.

La tesi è sviluppata in 5 Capitoli; nel primo vengono analizzati i principi del processo di adsorbimento, nel secondo è descritto il processo di anidrifazione della FIS ed i risultati che permette di ottenere. Nel terzo capitolo viene riportata la descrizione dell'impianto, mentre il quarto è dedicato al collaudo e messa a regime. I dati raccolti in questa fase hanno permesso di redigere un manuale operativo che potrà essere utilizzato come documento di riferimento nelle diverse operazioni richieste in fase di funzionamento dell'impianto. Infine nel quinto, vengono quantificati i costi sostenuti per recuperare il solvente esausto.

Vorrei ringraziare la Fabbrica Italiana Sintetici, per avermi dato la possibilità di svolgere il tirocinio all'interno del loro reparto di distilleria, in particolar modo l'Ing. Michele Lora , mio tutor aziendale e l'Ing. Franco Moro, direttore dell'azienda, oltre a tutto il personale del reparto distilleria per la disponibilità e collaborazione dimostrata nei miei confronti. Un sentito ringraziamento anche alla Professoressa Monica Giomo, mia relatrice, che nonostante i tanti impegni, non ha lesinato aiuto e supporto durante tutto il periodo della preparazione della tesi. Un grazie anche al collega tirocinante Marco per la sua generosità e amicizia. Desidero infine porgere un sentito ringraziamento, ai rettori Don Antonio e Don Egidio del Collegio Don Bosco che mi hanno accolto e ospitato donandomi lo stesso calore della famiglia, nonché agli amici collegiali. Con particolare gratitudine ringrazio il mio compagno di camera Alberto e gli amici Tito, Antonio, Lorenzo, Alessandro e Francesco per la loro generosità.

Capitolo 1

Il processo di adsorbimento

1.1 Adsorbimento chimico e fisico

Un sistema costituito da un solido e un fluido a contatto, sia esso in moto o stagnante caratterizzato dalla mancanza di equilibrio tra le due fasi, implica un'interazione fluido-solido che viene chiamata adsorbimento; tale fenomeno è superficiale in quanto il fluido viene fissato sulla superficie del solido.

Da un punto di vista termodinamico è possibile osservare che, trattandosi di un processo spontaneo ($\Delta G < 0$) e caratterizzato da una diminuzione dell'entropia della sostanza adsorbita e inglobata nel solido ($\Delta S < 0$), l'adsorbimento è un fenomeno esotermico ($\Delta H < 0$) e come tale risulta essere favorito da valori bassi della temperatura. Vengono allora stabilite delle interazioni specifiche, sulla superficie di separazione delle due fasi, tra le molecole del fluido e quelle del solido; quest'ultimo che è dotato di forze residue, permette agli ioni che non hanno saturato le forze di legame, di agganciare a sé le molecole del fluido a contatto. Sulla base della natura delle forze che sono coinvolte nell'attrazione tra materiale adsorbente (solido) e materiale adsorbito (fluido) si possono distinguere due diversi tipi di adsorbimento: adsorbimento fisico e adsorbimento chimico (²).

L'adsorbimento fisico è primariamente caratterizzato dalla bassa energia delle interazioni, comparabili alle forze di Van Der Waals responsabili della transizione allo stato liquido; l'esotermicità (ΔH_{ads}) è dell'ordine del calore latente di condensazione quindi difficilmente supera 5 kcal/mol. Le interazioni di questo tipo sono dette fisiche poiché non interessano la struttura interna delle molecole e da questo deriva la denominazione di adsorbimento fisico. Infine le interazioni sono aspecifiche essendo secondaria la natura chimica delle molecole interagenti. Si parla, invece, di adsorbimento chimico (o chemiadsorbimento) quando si stabiliscono interazioni più forti tra le specie e la superficie, confrontabili con quelle che stabiliscono legami chimici nelle molecole; l'aspetto più evidente è il ΔH_{ads} che diventa comparabile con le energie di legame, nel campo 10-100 kcal/mol. Il chemiadsorbimento è inoltre attivo a temperature elevate dove si sostituisce all'adsorbimento fisico; questo aspetto è molto evidente se si misura sperimentalmente la quantità di specie adsorbita in funzione della temperatura, come mostrato in Figura 1.1.

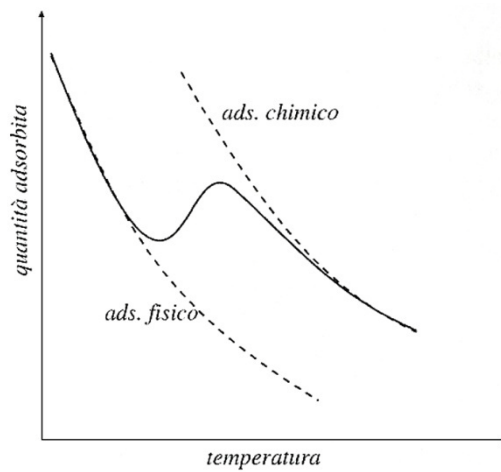


Figura 1.1 Dissomiglianza tra l'adsorbimento chimico e fisico della quantità di specie adsorbita su un solido in funzione della temperatura.

Si può notare come entrambe le forme di adsorbimento diminuiscono all'aumentare della temperatura dato che i due fenomeni sono esotermici e quindi sfavoriti da innalzamenti della temperatura. Tuttavia si nota che esiste un punto in cui la tendenza si inverte e le quantità adsorbite aumentano, per raggiungere un massimo e cominciare poi a decrescere.

Il chemiadsorbimento è quindi, a differenza di quello fisico, un fenomeno specifico che avviene in corrispondenza di siti attivi capaci di stabilire dei legami con le molecole del fluido. L'energia di attivazione è spesso significativa, dell'ordine di 20 kcal/mol, motivo per cui questo tipo di processo è favorito da temperature elevate. Il fenomeno risulta però relativamente lento. Inoltre l'adsorbimento chimico comporta la formazione di un monostrato dato l'elevato grado di specificità e le rilevanti forze di legame.

In Tabella 1.1 sono riassunte le principali caratteristiche dei due tipi di adsorbimento.

Tabella 1.1 Principali caratteristiche distintive dell'adsorbimento fisico e chimico

Adsorbimento fisico	Adsorbimento chimico
Calore di adsorbimento basso (≤ 5 kcal/mol)	Calore di adsorbimento alto (10.100 kcal/mol)
Interazioni adsorbente-adsorbato non specifiche	Interazioni adsorbente-adsorbato specifiche
Adsorbimento mono o multi strato	Adsorbimento solo mono strato
Significativo solo alle basse temperature	Possibile in un ampio intervallo di temperature
Rapido, non attivato, reversibile	Attivato può essere lento e reversibile

I solidi adsorbenti più comunemente impiegati in ambito tecnologico sono i carboni attivi, il gel di silice, l'allumina e i setacci molecolari; queste sostanze presentano tutte elevate superfici specifiche essendo costituite da un reticolo cristallino con elevato grado di vuoto, che è il requisito fondamentale per l'adsorbimento. I setacci molecolari si differenziano dagli altri adsorbenti per la loro struttura cristallina ordinata costituita da pori di dimensioni omogenee. Tale proprietà conferisce loro selettività per adsorbimento di specie presenti nel fluido a contatto. La preferenza di utilizzo tra questi materiali, viene effettuata in funzione delle caratteristiche della sostanza che deve essere adsorbita. In particolare, il processo di anidrifazione esaminato in questa tesi, utilizza la zeolite (la classe di setacci molecolari conosciuta da più tempo) come materiale adsorbente per l'elevata selettività offerta e compatibilità con il liquido da trattare. Le specifiche dell'adsorbente impiegato vengono descritte nel § 2.

1.2 Modelli di equilibrio

Lo studio termodinamico e la modellazione dei processi di adsorbimento vengono condotti mediante la definizione di isoterme di adsorbimento, ossia relazioni empiriche che legano la quantità della specie adsorbita sul solido per unità di massa del solido alla concentrazione della stessa specie in soluzione, ad una assegnata temperatura e in condizioni di equilibrio termodinamico. Definendo il grado di ricoprimento θ nel seguente modo:

$$\theta = \frac{\text{numero siti occupati}}{\text{numero siti totali}}$$

l'isoterma di adsorbimento è la variazione di θ con la pressione ad una temperatura prescelta. Essa quindi permette di determinare la quantità di specie che il materiale adsorbente è in grado di adsorbire in condizioni di equilibrio. Le curve di adsorbimento possono essere ottenute:

- attraverso specifica indagine sperimentale;
- utilizzando modelli proposti in letteratura.

Nel primo caso, definite la sostanza adsorbente e quella adsorbata vengono determinate sperimentalmente, per definiti valori di temperatura e pressione, la quantità di specie adsorbita in relazione alla concentrazione della stessa specie nella fase fluida a contatto. Per quanto concerne lo studio relativo al processo di anidrifazione di tetraidrofurano su setacci molecolari analizzato, non si dispone dell'isoterma di adsorbimento, ma viene reso noto direttamente dall'azienda fornitrice delle zeoliti, il valore della quantità di specie che il solido è in grado di adsorbire (sottoforma di percentuale ponderale) alle condizioni di processo assegnate; tutte le caratteristiche del materiale adsorbente utilizzato nel processo di

anidificazione sono descritte nel § 2. Nel secondo caso le isoterme di adsorbimento possono essere ottenute utilizzando dei modelli di adsorbimento purché siano noti i parametri che in essi sono presenti per le specie esaminate e nelle condizioni di lavoro considerate. I modelli più utilizzati per studiare il fenomeno dell'adsorbimento sono l'isoterma di Langmuir, di Freundlich, e di BET dal nome di coloro che per primi hanno elaborato tale teoria: Brunauer, Emmett e Teller.

L'isoterma di Langmuir è stata ricavata sulla base delle seguenti ipotesi sperimentali: 1) l'adsorbimento è localizzato e reversibile; 2) i siti di adsorbimento sono energeticamente equivalenti. Queste assunzioni implicano che ciascun sito può adsorbire al massimo una molecola di soluto e che la probabilità di adsorbimento è la stessa per ciascun sito.

La velocità di adsorbimento, R_{ads} , è proporzionale alla concentrazione di soluto, C , e alla frazione di siti attivi ancora disponibili, $1 - \theta$, dove θ è il grado di ricoprimento del solido e k_{ads} la costante di adsorbimento;

$$R_{ads} = k_{ads} C(1 - \theta) \quad (1.1)$$

La velocità di desorbimento, R_{des} , è proporzionale al grado di ricoprimento del solido;

$$R_{des} = k_{des} \theta \quad (1.2)$$

con k_{des} costante di desorbimento.

All'equilibrio le due velocità sono uguali, quindi:

$$k_{ads} C(1 - \theta) = k_{des} \theta \quad (1.3)$$

Dall'equazione (1.3) si ricava θ :

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (1.4)$$

Dove $K = k_{ads}/k_{des}$ è la costante di equilibrio di adsorbimento; indicando con X/m la quantità di soluto adsorbita per quantità di massa adsorbente e con b la quantità di massa di soluto per unità di massa di adsorbente necessaria per completare il monostrato, si ha :

$$\theta = \frac{X/m}{b} \quad (1.5)$$

Dalla (1.4) si ricava:

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \quad (1.6)$$

che è la formula linearizzata dell'equazione di Langmuir. Tuttavia date le ipotesi di partenza, questa isoterma riproduce raramente l'andamento delle isoterme sperimentali, perché difficilmente un solido presenta una superficie energeticamente omogenea.

L'isoterma di Freundlich è il modello di adsorbimento più utilizzato per le isoterme non lineari; sebbene sia di origine empirica, a differenza di quello di Langmuir, questo modello è quello che meglio interpola i dati sperimentali in casi di adsorbimento in superfici eterogenee. La forma dell'isoterma di Freundlich è:

$$X/m = \kappa C^{1/n} \quad (1.7)$$

Dove κ è legata alla capacità di adsorbimento e n all'intensità di adsorbimento. Per bassi valori di concentrazione i modelli di Langmuir e di Freundlich forniscono circa i medesimi risultati.

Infine l'isoterma BET è derivata per l'adsorbimento di un gas su un solido ed è il modello più utilizzato qualora l'adsorbimento coinvolge più strati; difatti, a differenza dell'isoterma di Langmuir che non include la possibilità che lo strato iniziale dell'adsorbato possa fungere da substrato per un'ulteriore adsorbimento di tipo fisico, il modello proposto prevede la formazione di un multistrato. Data la molteplicità degli strati coinvolti si assume che, tutti gli strati, eccetto il primo, abbiano lo stesso calore di adsorbimento e identiche condizioni di evaporazione-condensazione. Si distinguono quindi due possibili interazioni fondamentali: adsorbato-superficie e adsorbato-adsorbato "verticale" (tra strati superiori l'uno all'altro). Si può pertanto ipotizzare il sistema costituito da infiniti monostrati che seguono il modello di Langmuir. L'espressione dell'isoterma di BET che risulta per l'adsorbimento di un soluto su un solido è:

$$\frac{C}{X/m(C_0 - C)} = \frac{1}{bc} + \frac{C-1}{bc} \frac{C}{C_0} \quad (1.8)$$

dove C_0 è la concentrazione di saturazione del soluto, e b è la quantità di soluto per l'unità di massa di adsorbente necessaria per completare il monostrato. La costante c resta quantificata dal rapporto $c = K_l/K_i$ in cui K_l e K_i corrispondono alla costante di equilibrio del primo strato e la costante di equilibrio degli altri strati rispettivamente. I termini X/m e C corrispondono alla quantità di soluto adsorbita per unità di massa di adsorbente e alla concentrazione del soluto, rispettivamente.

I modelli fino ad ora esaminati vengono detti “modelli di equilibrio” in quanto suppongono che su scala microscopica il processo di adsorbimento raggiunga istantaneamente l’equilibrio, di conseguenza, se la concentrazione nella fase fluida non varia, la concentrazione adsorbita rimane costante; questa situazione è possibile se a livello microscopico la velocità di adsorbimento e desorbimento sono molto maggiori di quella del flusso della fase liquida. Spesso però, nei sistemi reali, il raggiungimento dell’equilibrio non è istantaneo, ma il tempo necessario è uguale o maggiore di quello legato ai cambiamenti di concentrazione di soluto nella fase fluida nei processi di trasporto. La mancanza di equilibrio e l’esistenza di un gradiente di concentrazione tra solido poroso e fluido, implica un flusso della sostanza contenuta nel fluido verso il solido adsorbente. La direzione del flusso è giustificata dal fatto che la concentrazione della sostanza da adsorbire è maggiore nella fase fluida rispetto a quella dell’equilibrio su materiale adsorbente. Per descrivere il modello di adsorbimento di non equilibrio, viene impiegata la teoria dello strato limite accennata di seguito ⁽³⁾. La determinazione del campo di moto intorno ad un oggetto o all’interno di un canale si può ottenere risolvendo le equazioni di conservazione di massa, quantità di moto ed energia (equazioni di Navier-Stokes). Tuttavia, tale criterio presenta notevoli difficoltà pertanto sono stati sviluppati approcci alternativi che consentano la semplificazione delle equazioni da risolvere, pur preservando la fisica del fenomeno in esame. Un esempio è rappresentato dall’introduzione del concetto di strato limite. Secondo la teoria dello strato limite, dato un sistema costituito da una piastra sulla quale scorre un fluido a fissate condizioni di temperatura e pressione, si possono identificare due regioni distinte nei flussi ad elevato numero di Reynolds, (Re); nella prima di queste regioni, chiamata cuore (o *bulk*), gli effetti viscosi e di scambio termico sono trascurabili, mentre nella seconda regione, che risulta in generale molto piccola, sono presenti elevati gradienti di flusso (di massa, di quantità di moto, o termico) in direzione perpendicolare alle pareti in cui gli effetti viscosi sono rilevanti. Si hanno in questo strato, quindi, i trasferimenti di materia o di energia tra il fluido in movimento e il solido a contatto data la condizione di non equilibrio. Un fluido caratterizzato da un elevato valore di Re (moto turbolento), presenta un piccolo valore di δ , ovvero di spessore dello strato limite; questo significa che la seconda regione è confinata in uno spazio molto sottile adiacente alla parete. In Figura 1.2 viene schematizzata, a titolo di esempio, lo strato limite del flusso di un fluido che investe una lastra piana .

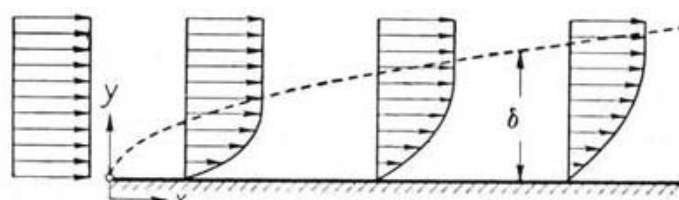


Figura 1.2 Strato limite del flusso di un fluido a contatto con una piastra

La cinetica globale del processo di adsorbimento può essere scomposta in tre stadi;

1. trasporto della specie da adsorbire dalla corrente interparticellare alla superficie del solido, attraverso lo strato limite che circonda la superficie;
2. diffusione nelle cavità intraparticellari;
3. reazione chimica tra specie adsorbita e siti attivi.

Il processo inverso di desorbimento che coinvolge la specie adsorbita sul solido è caratterizzato da stadi che sono speculari alle fasi 1. e 2. In Figura 1.3 viene schematicamente rappresentata la superficie porosa di un solido adsorbente, lo strato limite che la circonda e il percorso di adsorbimento-desorbimento compiuto dal soluto (⁴).

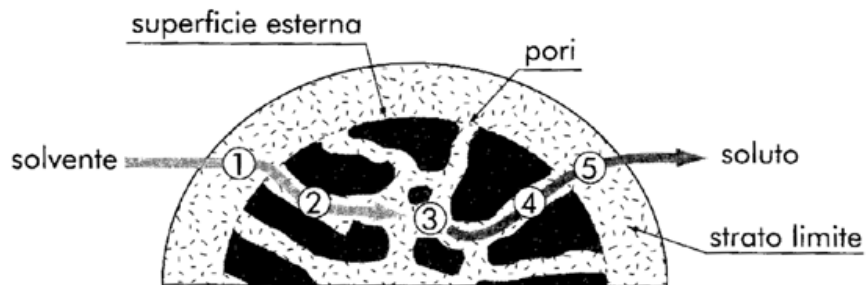


Figura 1.3 Rappresentazione della superficie porosa di un solido adsorbente e strato limite che la circonda; vengono inoltre evidenziate le fasi del processo di adsorbimento-desorbimento

1.3 Dinamiche di adsorbimento in colonna

I fenomeni che avvengono in un letto adsorbente attraversato da un fluido in moto, determinano i tipici profili di concentrazione nelle due fasi fluida e solida, che danno origine alle curve di *breakthrough*.

La Figura 1.4 rappresenta come evolve la concentrazione di specie adsorbita nella fase solida, con riferimento dopo un prefissato tempo di lavoro. Tale rappresentazione permette di evidenziare la zona del letto interessata dal trasferimento di materia, chiamata zona di “trasferimento di materia” o *mass transfer zone* (MTZ) (⁵).

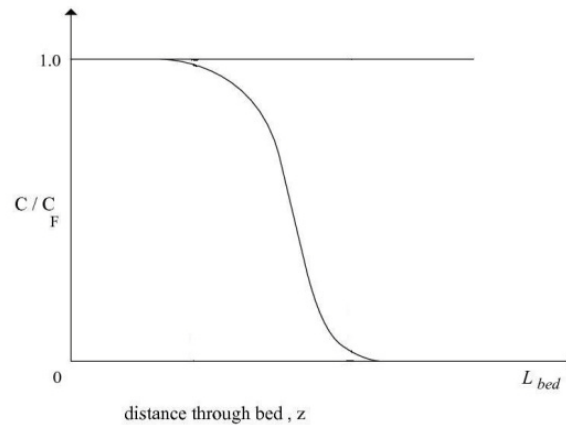


Figura 1.4 Curva di breakthrough in funzione della concentrazione di soluto, adsorbita nella fase solida rispetto alla concentrazione di soluto presente nella fase fluida in entrata (C/C_F), e della lunghezza del letto

La Figura 1.5 mostra come avviene la saturazione del materiale poroso; man mano che le zone iniziali della colonna si saturano, la zona di trasferimento di materia trasla verso l'uscita del reattore e si osservano valori di concentrazione di specie adsorbita uscente, sempre crescenti fino a che, saturatosi anche l'ultimo tratto di letto adsorbente, in uscita si riscontra la stessa concentrazione dell'ingresso alla colonna.

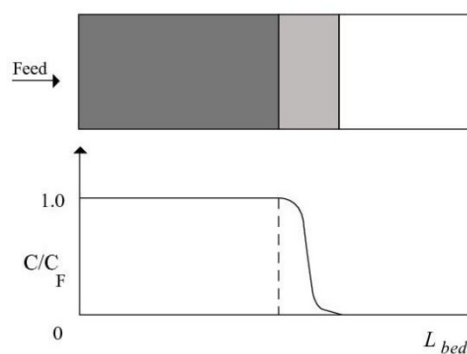


Figura 1.5 Evoluzione della concentrazione in fase solida. La regione scura rappresenta l'adsorbente saturo caratterizzato dal valore massimo di concentrazione, mentre quella più chiara rappresenta la zona di trasferimento di massa.

Il processo quindi, ha termine quando la curva di breakthrough esce completamente dal reattore, individuando la saturazione dell'intero letto di adsorbente.

L'evoluzione della concentrazione della specie adsorbita nella fase fluida in uscita dalla colonna è, invece, rappresentata in Figura 1.6

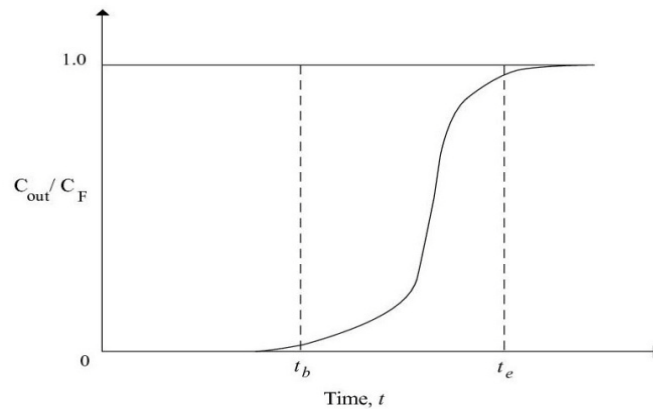


Figura 1.6 Profilo della concentrazione in funzione del tempo in uscita dalla colonna

Si osserva che la concentrazione della specie adsorbita è crescente con andamento sigmoide; la curva di *breakthrough* è caratterizzata da due tempi caratteristici; t_b tempo di breakpoint, che individua il tempo nel quale inizia ad uscire dalla colonna la MTZ, ossia la concentrazione nella fase fluida comincia a crescere e, t_e tempo di saturazione, dopo il quale il processo di adsorbimento si arresta dato che l'adsorbente ha raggiunto la concentrazione di saturazione e la concentrazione della corrente uscente ha la stessa concentrazione dell'alimentazione.

L'ampiezza della MTZ dipende esclusivamente dalle caratteristiche dei fenomeni di trasferimento di materia sul solido; nel caso ideale, in cui si assume che le resistenze al trasferimento di materia siano nulle, sia nello strato limite sia nel materiale poroso, la curva è perpendicolare all'ascissa, dal momento che l'adsorbimento è istantaneo. In generale, invece, le curve presentano una pendenza con valore finito, definito in base alle resistenze del sistema in esame; pendenze minori caratterizzano processi ad elevate resistenze allo scambio di materia, pendenze maggiori, invece, si riferiscono a sistemi con minori resistenze. Il trasferimento di materia dalla fase interparticellare alla superficie del solido dipende dalla velocità del flusso attraverso il letto, dalle caratteristiche del solido adsorbente, dalla differenza di concentrazione tra il fluido e il solido, e dalle condizioni del processo (temperatura e pressione). Modificando opportunamente tali parametri è possibile diminuire le resistenze associate a questo stadio del processo di adsorbimento. Per quanto riguarda gli stadi relativi al trasporto intraparticellare ed alla reazione sulla superficie del materiale adsorbente, essi dipendono dalle caratteristiche del solido poroso, ovvero dal tipo di adsorbente e dalle dimensioni dei pori, sono legati alle proprietà della specie adsorbita ed alle condizioni operative, oltre che alle interazioni fra reagenti e superficie, e fra specie adsorbite

sulla superficie. In particolare questi ultimi possono assumere il ruolo controllante il processo di adsorbimento, quando i fenomeni di interazione con la superficie risultano i più lenti.

1.4 Le tecniche di adsorbimento

Le tecniche che possono essere utilizzate per soddisfare la richiesta dell'azienda sono due: l'impiego di un processo ciclico, come quello adoperato alla FIS, o di un sistema in flusso continuo. Il sistema in flusso continuo prevede di condurre, tramite il moto in controcorrente del fluido da anidrificare e del solido adsorbente, una serie di estrazioni successive (stadi di equilibrio) che al limite sono n ovvero infinite, vedi Figura 1.7. Mediante le suddette estrazioni il solido viene in contatto con il solvente contenente soluzioni sempre più concentrate della specie da adsorbire, fino a venire in contatto con l'alimentazione del fluido che contiene, evidentemente, la quantità più elevata possibile di specie da adsorbire. In tal modo il flusso del solvente da anidrificare viene a contatto con materiale adsorbente sempre meno saturo in modo da impoverirsi progressivamente della specie da eliminare. La fase adsorbente, invece, si arricchisce progressivamente di soluto ed esce, infine, satura. È proprio la differenza di concentrazione tra le due fasi in contatto, quindi la mancanza d'equilibrio, che determina la diffusione della specie verso il solido poroso. In conclusione si ottiene un flusso di solvente anidrificato e un solido saturo che deve essere rigenerato, prima di essere riutilizzato in una nuova anidificazione. In generale la gestione di questo tipo di processo risulta essere difficoltosa, per cui si preferisce l'utilizzo di un processo ciclico. Quest'ultimo vanta un maggior impiego industriale, soprattutto per la continuità con cui avvengono le fasi di anidificazione e rigenerazione, grazie all'utilizzo di due o più colonne. Si desidera allora descrivere nel dettaglio il processo ciclico dalla F.I.S. Fabbrica Italiana Sintetici.

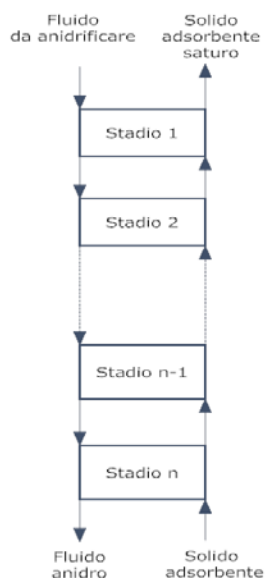


Figura 1.7 Schema del processo di adsorbimento in flusso continuo

Capitolo 2

Il processo di anidificazione della FIS

Il processo di adsorbimento studiato ha lo scopo di eliminare l'acqua da un solvente, il tetraidrofurano (THF) in modo che lo stesso possa essere riutilizzato in nuove sintesi riducendo i costi di smaltimento della soluzione esausta e di acquisto della materia prima. Allo scopo è stato progettato un sistema di anidificazione tramite setacci molecolari. Come illustrato nell'introduzione il solvente da trattare è l'intermezzo di reazione di produzione del tosilato sale, che deve essere separato dal toluene e dall'acqua con i quali è venuto a contatto nel processo di sintesi. La purificazione dal toluene avviene in colonna di distillazione, mentre la separazione dall'acqua si ottiene con il processo di preevaporazione con il quale si raggiunge una bassa concentrazione di acqua che verrà ulteriormente ridotta, fino ad anidificare quasi totalmente il THF, per mezzo del processo di anidificazione su setacci molecolari oggetto di questo capitolo.

2.1 Materiale adsorbente utilizzato

Il processo di anidificazione su setacci molecolari della F.I.S. utilizza zeoliti 3A tipo Z3-01. La zeolite è una sottoclasse dei setacci molecolari, che sono alluminosilicati cristallini a struttura aperta. È costituita da una struttura cristallina ordinata di forma tetraedrica al cui centro sono siti atomi di alluminio o silicio mentre ai vertici sono disposti gli atomi di ossigeno. Il reticolo così costituito lascia all'interno dei cristalli numerose entità vuote di dimensioni omogenee pari a 3 Angstrom (0.3 nm) in grado di adsorbire selettivamente molecole di grandezza inferiore. Tale caratteristica le conferisce un'elevata selettività rispetto agli altri materiali adsorbenti quali gel di silice e carbone attivo, dove le molecole sono catturate entro i vuoti irregolari. La ditta fornitrice del materiale poroso raccomanda l'utilizzo della zeolite Z3-01 per l'adsorbimento dell'acqua dai solventi polari con considerevole polarità, come alcoli chetoni ed eteri il che giustifica il suo impiego nell'anidificazione del tetraidrofurano. Impiegando tali setacci si hanno migliori performance cinetiche ottenendo una zona di trasferimento di materia (MTZ) ridotta e tenendo sotto controllo la formazione di calore dovuto dalla reazione esotermica di adsorbimento. Tuttavia, dal momento che il processo è esotermico, si potrà notare una differenza di temperatura, che gradualmente, si

instaurerà tra fondo e testa della colonna, durante tutto il processo; questa condizione avviene perché il metodo di saturazione delle zeoliti è progressivo (tramite la zona di trasferimento di massa MTZ) come si può notare dalla Figura 1.5 del § 1. E' perciò possibile calcolare la differenza di temperatura che si stabilirà all'interno della colonna, tra le regioni del letto di zeolite sature e quelle ancora non utilizzate, nel modo di seguito descritto: dalle schede tecniche delle zeoliti Z3-01, assegnate dall'azienda fornitrice dei setacci molecolari, si possono ricavare la densità apparente, il calore di adsorbimento e il calore specifico a pressione costante del solido, che sono rispettivamente 700 Kg/m^3 , $4200 \text{ KJ/Kg}_{\text{acqua}}$ (o 18 Kcal/mol evidenziando che il processo è un adsorbimento chimico) e $1.84 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C}$. La quantità d'acqua adsorbita nel processo è stimata essere circa 36 Kg , dal momento che la zeolite è in grado di adsorbire il 13% in peso di acqua rispetto al peso di materiale adsorbente caricato in colonna ossia 280 Kg . Considerando che il THF da trattare provenga dal processo di preevaporazione con un tenore d'acqua di circa lo 0.2% in volume si deduce che per saturare il letto di setacci molecolari di una colonna sono sufficienti 18 mila litri di solvente circa. Infine il fornitore indica una portata di entrata in colonna di circa 1860 l/h per assicurare il risultato prefissato. Considerando quindi che la durata del processo prima della rigenerazione del letto di zeoliti sia di 10 h , si ha che la portata di calore prodotta per adsorbimento è:

$$Q = 4200 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg acqua}} \times 4 \frac{\text{Kg acqua}}{\text{h}} = 16800 \frac{\text{KJ}}{\text{h}} \quad (2.1)$$

essendo circa 4 i Kg di acqua adsorbiti nell'intervallo di tempo considerato.

Dal primo principio della termodinamica, per un fluido ideale con deflusso, si può scrivere:

$$Q = \dot{m} \times C_p \times \Delta T \quad (2.2)$$

Quindi dall'equazione (2.2) si ricava:

$$\Delta T = \frac{Q}{\dot{m} \times C_p} = \frac{16800 \text{ KJ/h}}{1650 \text{ Kg/h} \times 1.84 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C}} = 5.5^\circ\text{C} \quad (2.3)$$

dove:

Q = portata di calore prodotta durante il processo;

\dot{m} = portata di massa solvente della soluzione trattata;

C_p = calore specifico a pressione costante dell'adsorbente;

ΔT = differenza di temperatura tra fondo e testa della colonna durante l'anidrifcazione;

essendo 1860 l/h, il valore prefissato per la portata di miscela (THF + H₂O). Considerando il basso contenuto di acqua si può assumere che la densità della soluzione sia pari a quella del THF ossia 0.888 Kg/l. La portata in termini di massa è quindi:

$$\dot{m} = \dot{V} \times \rho = 1860 \frac{l}{h} \times 0.888 \frac{Kg}{l} = 1652 \frac{Kg}{h} \quad (2.4)$$

Tale gradiente è perciò indice del funzionamento del processo. Qualora il ΔT divenisse quasi inesistente, significherebbe che le zeoliti non sono più in grado di adsorbire l'acqua presente nel THF; queste condizioni indicano che la curva di *breakthrough* illustrata nel § 1 ha raggiunto la sezione di uscita del reattore o l'ha superata, indicando che i setacci molecolari si sono saturati necessitando perciò di essere rigenerati per il loro riutilizzo. Le zeoliti Z3-01 sono caratterizzate da eccellenti proprietà meccaniche, come l'elevata resistenza all'urto (20N per i setacci con granulometria di 1-2 mm come quelli utilizzati nel processo), tra le migliori disponibili in industria; inoltre la buona stabilità termica, dimostrata dalla piccolissima quantità di grani frantumati durante le prove in laboratorio, induce un'ottima resistenza alle frequenti oscillazioni di temperatura che caratterizza l'operazione di anidrifcazione studiata. Per di più la compatibilità con tutti i tipi di solvente polari, permette l'utilizzo delle colonne riempite di zeolite anche per processi di anidrifcazione di liquidi differenti dal tetraidrofurano. Dalle schede tecniche dei setacci molecolari si riscontra che la fase di rigenerazione può essere condotta con un sistema utilizzando la variazione della pressione o della temperatura, ma quest'ultimo è più comunemente impiegato; il sistema consiste nello *stripping* dell'acqua adsorbita, attraverso un flusso di azoto a temperatura di 230 °C e portata di 125 Kg/h. A differenza della corrente di liquido da adsorbire che è immessa al fondo della colonna, il flusso di azoto ad alta temperatura, inviato quando il materiale adsorbente è saturo, percorre la colonna dall'alto verso il basso in modo da adsorbire la maggior concentrazione di acqua all'ingresso e ottenere il più basso residuo di vapore sui setacci all'uscita. Al raggiungimento della temperatura indicata, la fase di rigenerazione ha normalmente la durata di 8 ore, dopo le quali, il mantenimento per un'ora delle condizioni raggiunte, assicura un'ottima rigenerazione delle zeoliti. Si fa notare che per una corretta esecuzione della fase, la differenza della temperatura tra testa e fondo non deve superare i 30°C. Infine la vita media del materiale oscilla tra i 2 e 4 anni, a seconda dell'utilizzo, trascorsi i quali devono essere sostituite.

2.2 Fasi dell'anidrifcazione

L'impianto, rappresentato schematicamente in Figura 2.1, consta di due colonne di anidrifcazione, che sono il cuore dell'operazione, e di apparecchiature di servizio quali scambiatori di calore, ventilatori e serbatoi.

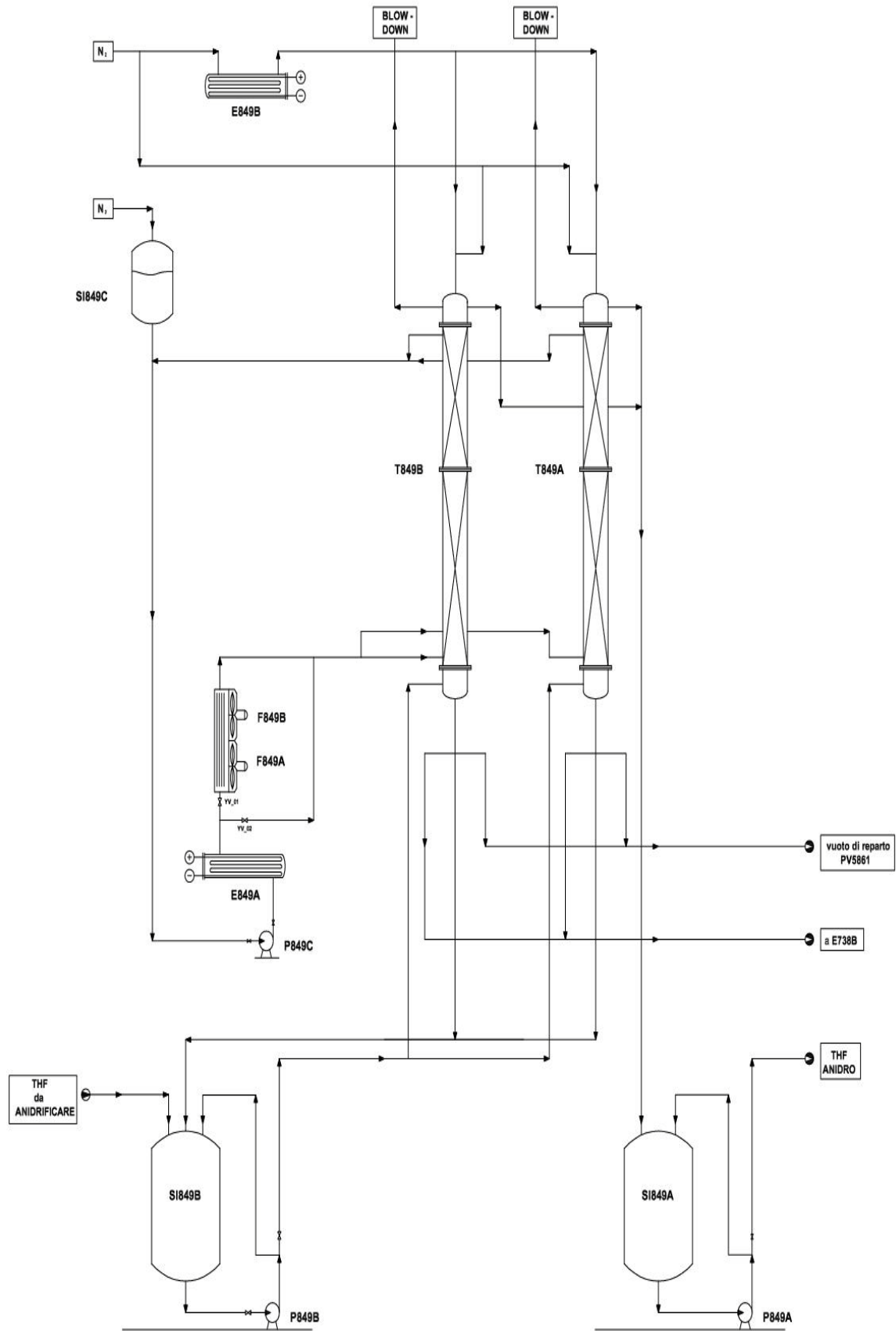


Figura 2.1 Schema d'impianto del processo di anidrifcazione su setacci molecolari della

Il processo di anidificazione ha lo scopo di ottenere il solvente con il contenuto d'acqua inferiore a 300 ppm.

Il processo che avviene a temperatura ambiente e a pressione atmosferica è altamente esotermico, ma la quantità di acqua adsorbita in colonna è esigua considerando la portata di solvente trattata, quindi lo sviluppo di calore è contenuto. In considerazione che la quantità di solvente anidro richiesta settimanalmente per il processo di sintesi è pari a circa 30 mila litri, l'operazione di anidificazione può essere condotta in modo discontinuo, 2 volte alla settimana. La durata dell'operazione per trattare 18 mila litri di THF, essendo questo il dato di progetto, è di circa 10 h. Il prodotto che si ottiene è un solvente con una percentuale di acqua ben al di sotto del limite desiderato e circa uguale a quella presente nel THF materia prima che ne contiene al massimo 200 ppm. Il liquido da trattare non deve presentare componenti pesanti e particelle sospese, che potrebbero contaminare le zeoliti, e contenere una percentuale d'acqua attorno allo 0.2% in volume, per non saturare velocemente il letto. Dal grafico riportato nella Figura 2.2 si nota come la quantità di fluido che è possibile trattare diminuisca con l'aumentare della percentuale di acqua contenuta nel liquido in ingresso dato che la capacità adsorbente dei setacci nelle condizioni di lavoro è definita pari a 36 litri.

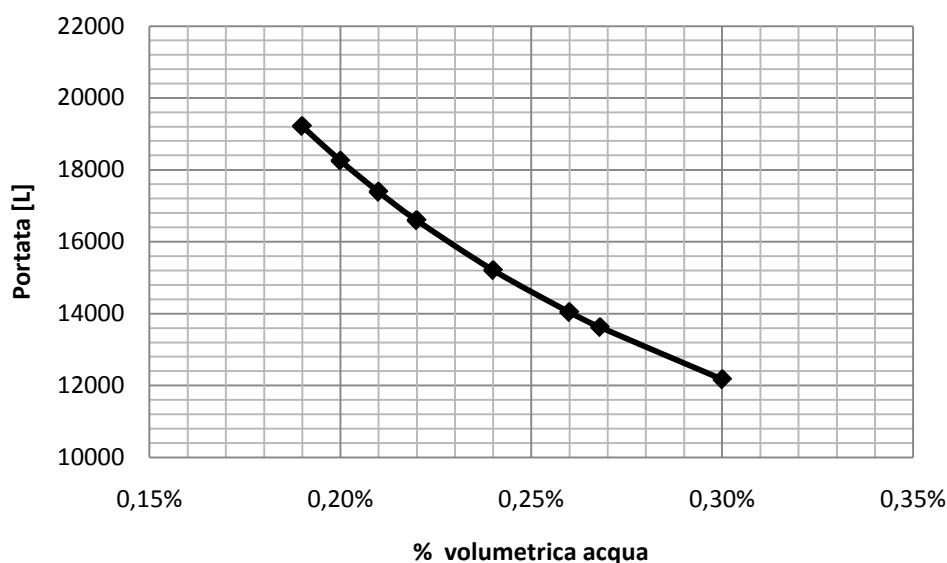


Figura 2.2 Portata di alimentazione del solvente in entrata della colonna al variare della percentuale di acqua

Il processo che ha luogo nelle due colonne è lo stesso ed è suddiviso in cinque fasi ordinate e non interscambiabili.

Le colonne sono sincronizzate in modo da operare indipendentemente l'una dall'altra, e da permettere una produzione continua di solvente anidro. Le cinque fasi sono qui di seguito elencate:

- 1) Anidificazione
- 2) Svuotamento colonna
- 3) Asciugatura colonna
- 4) Rigenerazione setacci molecolari
- 5) Raffreddamento camicia.

1) **Anidificazione**

Il THF che lascia il preevaporatore e giunge al serbatoio di alimentazione delle colonne indicato con la sigla SI849B nello schema di Figura 2.1, presenta una percentuale di acqua, come detto circa dello 0,2% in volume; da qui, attraverso la pompa P849B, che si trova alla base del serbatoio, viene introdotto nella colonna (T849B o T849A) che in quel momento è in fase di anidificazione. Sulla mandata di tale pompa è collocata una valvola di regolazione automatica che permette di alimentare la colonna con la portata di 1860 l/h. L'alimentazione delle colonne avviene dal fondo, mentre l'uscita del solvente anidro dalla testa. Con un solo passaggio attraverso le zeoliti alla velocità di circa 0,58 m/min, il THF si anidifica e viene inviato al serbatoio di stoccaggio SI849A dal quale sarà prelevato per essere utilizzato nel reparto H.

2) **Svuotamento colonna**

Una volta eseguita l'anidificazione la colonna deve essere svuotata del THF presente; questa operazione avviene insufflando dalla testa della colonna azoto a temperatura ambiente ed alla pressione di 5 bar, per un tempo fissato di 20 minuti. Il flusso di azoto ha il compito di portare fuori dalla colonna il THF, che viene poi inviato al serbatoio SI849B per essere così recuperato e ritrattato in colonna.

3) **Asciugatura colonna**

La fase di asciugatura serve per eliminare il THF rimasto sulla superficie delle zeoliti e a contatto con le pareti, per assicurarsi che non rimangano tracce di solvente in colonna. Se quest'ultime fossero ancora presenti durante la fase rigenerazione in cui si raggiungono temperature prossime ai 230°C, la presenza di perossidi, che si potrebbero formare a seguito della reazione del THF a contatto con l'ossigeno, rischierebbe di innescare delle esplosioni.

In questa fase si provvede al riscaldamento della camicia della colonna fino a 60°C con olio diatermico. Azoto di alta pressione, preriscaldato nello scambiatore elettrico E849B fino a 60°C, viene introdotto in colonna facendo fuoriuscire le ultime tracce di THF rimaste. L'azoto caldo fluisce in colonna per circa due ore. Una valvola regolatrice automatica permette di impostare il valore della portata a 10 Kg/h.

L'operazione viene eseguita con l'ausilio della pompa da vuoto PV5861 che, aspirando tutti i gas presenti in colonna, è in grado di assicurare un'asciugatura ottimale.

4) Rigenerazione setacci molecolari

La fase di rigenerazione dei setacci molecolari serve per rimuovere l'acqua adsorbita dalle zeoliti durante la fase di anidificazione e renderle nuovamente operative per la successiva fase di adsorbimento.

La temperatura della colonna viene innalzata facendo circolare olio diatermico caldo nella camicia. L'olio viene riscaldato nello scambiatore E849A. Nella fase iniziale di riscaldamento dell'unità, si provvede ad insufflare azoto a 200°C con la portata di 20 Kg/h. La durata di tale fase è di circa quattro ore. Quando le pareti di acciaio della colonna hanno raggiunto la temperatura di 200°C, si provvede ad inviare in colonna una portata di azoto di 125 Kg/h, preventivamente riscaldato nello scambiatore E849B, in modo da assicurare in colonna la temperatura desiderata di 230°C.

La fase di rigenerazione dei setacci molecolari dura sulle 14 h.

Infine il flusso di azoto caldo, unitamente con i vapori di acqua estratti dalle zeoliti, è inviato allo scambiatore E738B, raffreddato ad acqua di torre, dove i vapori di acqua vengono condensati ed inviati ad un serbatoio mentre i vapori di azoto sfatano attraverso l'AGI (aspirazione gas inox).

5) Raffreddamento camicia

L'ultimo step del processo è il raffreddamento della colonna, che deve essere riportata ad una temperatura inferiore a 40°C per consentire che la successiva fase di anidificazione possa avere inizio. A tal fine viene spento lo scambiatore elettrico E849A ed aperta la valvola YV_01 a monte dei ventilatori dopo la chiusura della valvola YV_02 posta a monte delle colonne. In tal modo si consente il passaggio dell'olio attraverso gli *aircooler* ottenendo il raffreddamento della camicia.

La scelta di utilizzare l'aria per il raffreddamento è giustificata da motivi di sicurezza. Infatti si deve considerare che se si impiega l'acqua come fluido di raffreddamento dell'olio diatermico, vi è la possibilità che un accidentale contatto dei due fluidi possa provocare scoppi all'interno dell'apparecchiatura preposta allo scambio termico.

Considerando che la modalità di raffreddamento adottata richiede tempi piuttosto lunghi per il raggiungimento della temperatura di fine step, è stato previsto l'impiego di una corrente aggiuntiva di azoto, con portata pari a 50 Kg/h.

Capitolo 3

L' impianto di anidrifazione della FIS

3.1 Colonne di anidrifazione

Le colonne T849A e T849B dello schema di Figura 2.1, vengono utilizzate nel processo di anidrifazione per diminuire la percentuale di acqua contenuta nel tetraidrofurano tramite il processo di adsorbimento, di un ordine di grandezza ossia dallo 0,2% in volume allo 0,02% in quanto il contenuto massimo di soluzione acquosa nell'anidrifato non deve essere superiore a 300 ppm.

L'alimentazione avviene dal fondo della colonna mentre il solvente anidro fuoriesce dalla testa. Sulla linea di uscita è collocato un preleva campioni che verrà utilizzato solamente durante le prime prove di anidrifazione condotte dopo il riempimento con zeolite, per analizzare e verificare il tenore di acqua nel solvente in uscita. Una volta che il processo verrà portato a regime, il THF anidro verrà campionato unicamente in uscita dal serbatoio di stoccaggio SI849A dal quale il reparto di sintesi preleverà per le proprie esigenze.

Sia la T849A che la T849B sono riempite con un unico letto di 280 Kg di zeolite Z3-01

I sistemi di sicurezza delle colonne prevedono la dotazione in entrambe di una valvola di sicurezza seguita da un disco di rottura tarati a 6 bar per far fronte ad aumenti improvvisi di pressione. Quest'ultimi possono essere dovuti a malfunzionamenti del sistema di controllo, a fattori accidentali o a reazioni anomale che potrebbero produrre un eccesso di vapori o liquidi pericolosi nell'impianto durante un'ordinaria operazione di anidrifazione. Quando si rompe la membrana, che costituisce la resistenza del disco alla pressione, si ha una fuoriuscita istantanea di prodotti gassosi, se non dello stesso fluido di processo. Quindi per evitare che l'emissione della colonna rechi danni a persone o cose lo scarico degli apparati di sicurezza viene convogliato ad un serbatoio polmone chiamato in gergo tecnico *blow-down*. Il disco di rottura, che è di solito montato in coppia con una valvola di sicurezza, è uno strumento irreversibile quindi necessita di essere sostituito dopo la rottura della membrana. La valvola di sicurezza, invece, è un dispositivo che opportunamente tarato si apre quando la pressione interna supera un valore fissato e si chiude quando la pressione diminuisce, essendo un

organo reversibile. Lo schema di una delle due colonne di anidificazione è riportato in Figura 3.1.

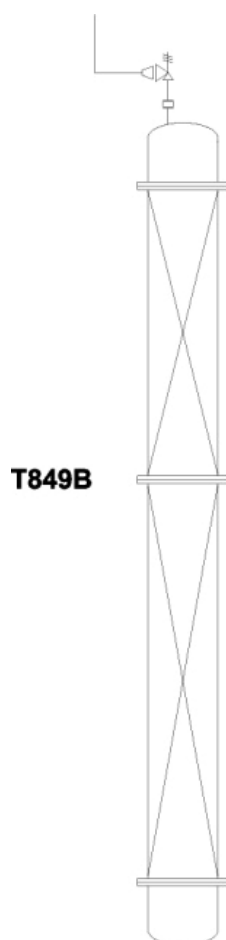


Figura 3.1 Schema della colonna di anidificazione

Dal momento che le apparecchiature devono essere riscaldate a temperature superiori a 200°C per realizzare la fase di rigenerazione, esse sono dotate di un circuito di riscaldamento ad olio diatermico che entra in camicia e le avvolge completamente dal fondo sino la testa. I due circuiti che costituiscono l'alimentazione delle camice sono indipendenti l'uno dall'altro, per consentire il lavoro autonomo delle colonne, sebbene all'uscita di queste confluiscono in un unico condotto che giunge alla pompa P849C che provvede ad inviare il liquido riscaldante allo scambiatore elettrico E849B, al quale è demandato il compito di riscaldare l'olio fino alla temperatura impostata. Le colonne che sono collocate nel reparto E- distilleria presentano le caratteristiche costruttive riportate in Tabella 3.1. Infine le colonne in acciaio AISI 316L sono rivestite con isolante, lana di roccia, e ricoperte esternamente tramite una protezione di plastica.

Tabella 3.1 Dati tecnici colonne T849A T849B

Altezza	Diametro interno	Altezza riempimento	Sezione	Volume riempimento
[m]	[m]	[m]	[m ²]	[m ³]
8.22	0.261	7.50	0.0535	0.401

3.2 Serbatoi

I serbatoi sono delle apparecchiature di forma cilindrica a fondo e testa bombati impiegati per lo stoccaggio di fluidi di diversa natura. In generale essi sono dotati di sistemi di protezione, quali valvole di sfiato e valvole di respirazione, atti a scongiurare danni dovuti alle variazioni di pressione al loro interno causate da escursioni termiche o da cicli di riempimento e svuotamento. Tali elementi hanno la funzione di mantenere isolato rispetto all'ambiente esterno il serbatoio in condizioni ordinarie, consentendo la comunicazione con esso al variare della pressione oltre certi limiti (in eccesso o in difetto) rispetto alla pressione di esercizio; di conseguenza vengono usati nei serbatoi atmosferici a tetto fisso e risultano indispensabili per evitare il fenomeno dell'implosione ovvero lo schiacciamento del serbatoio. Tale evenienza si può verificare qualora tali valvole siano ostruite accidentalmente durante l'utilizzo del serbatoio. Inoltre le valvole commerciali sono dotate di apparecchi chiamati arrestatori di fiamma concepiti per prevenire la propagazione di fiamme all'interno dei serbatoi. Nel caso di serbatoi in pressione, o che possono essere sede di aumenti incontrollati e repentini di pressione, i sistemi di protezione generalmente usati sono valvole di sicurezza e dischi di rottura ⁽⁶⁾.

I serbatoi contenenti fluidi infiammabili, come quelli utilizzati nel processo studiato, sono di norma dotati di una seconda dotazione di protezione consistente in un sistema di polmonazione con azoto che ha lo scopo di mantenere sul pelo del liquido un'atmosfera priva di ossigeno ed una leggera sovrappressione. Tale dispositivo immette all'interno del serbatoio una corrente di azoto gassoso qualora la pressione interna del serbatoio scenda al di sotto del valore atmosferico, impedendo in tal modo l'aspirazione di aria attraverso la valvola di respiro. Difatti i serbatoi impiegati nel processo di anidrifcazione, ovvero SI849B e SI849A, sono dotati di un solo collettore per ciascuna cisterna che provvede, all'aspirazione dei fluidi attraverso l'AGI nel caso in cui all'interno del serbatoio si dovesse raggiungere il valore massimo di pressione consentito, o all'invio di azoto, prelevato dal serbatoio polmone, nel caso in cui la pressione scenda al di sotto di quella esterna. Questa operazione viene effettuata per mezzo di due valvole di non ritorno.

I serbatoi adibiti all'invio del THF alle colonne T849A e T849B e allo stoccaggio dell'anidrificato, sono rispettivamente, gli SI849B e SI849A; essi si trovano nel parco serbatoi del reparto E. In Tabella 3.2 sono elencate le loro caratteristiche

Tabella 3.2 Dati tecnici serbatoi SI849A e SI849B

Capienza	Pressione di progetto	Temperatura di progetto	Peso	Altezza	Diametro
[L]	[bar]	[°C]	[Kg]	[m]	[m]
20805	0/+3	-30/+100	2700	3.82	2.4

I serbatoi sono entrambi di tipo verticale e il materiale di costruzione è AISI 316L; il controllo del livello liquido è di due tipi: visivo (in campo a fianco del serbatoio è presente una colonnina contenente un galleggiante che si posiziona esattamente all'altezza raggiunta dal liquido all'interno del serbatoio), e da ΔV tramite capillare che trasmette il segnale che permette di ottenere la quantità in litri di solvente contenuta. A valle della pompa P849B, che invia il THF dal SI849B alle colonne, c'è una valvola di regolazione con controllo della portata che consente l'immissione della portata desiderata o di progetto in colonna. Infine sul condotto di ricircolo del SI849A, per scongiurare variazioni delle proprietà del THF a seguito di reazione chimica con l'ossigeno, è posta una cartuccia contenente lo stabilizzante BHT ((2,6-bis(1,1 - dimetiletil) - 4 - metilfenolo)); sono sufficienti 2.5 Kg di stabilizzante per mantenere inalterato l'intero contenuto del serbatoio dal momento che sono necessari 0.425 Kg ogni 3000 l di solvente. La figura 3.2 riporta lo schema delle caratteristiche dei serbatoi e delle apparecchiature ausiliarie appena descritte.

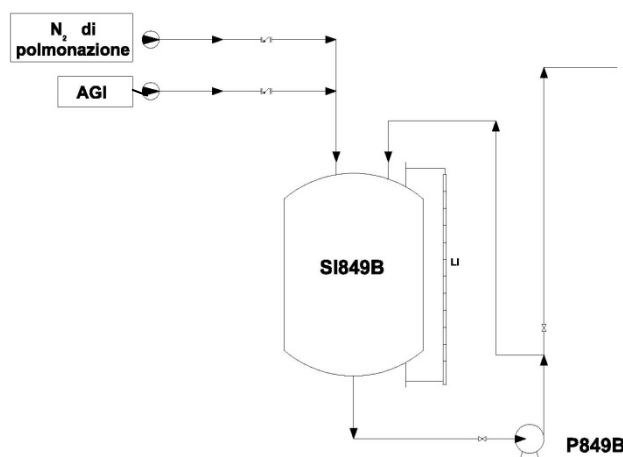


Figura 3.2 Serbatoi del processo di anidificazione, completi di servizi.

3.3 Sistema di alimentazione

L'alimentazione del solvente liquido alle colonne T849A e T849B avviene dal serbatoio SI849B per mezzo della pompa P849B; la portata massima della pompa è di 2 m³/h e la potenza assorbita è di 2,2 KW. Un'apparecchiatura di questo tipo è stata scelta ad hoc perché caratterizzata da una bassa portata ma un'elevata prevalenza (42 m); questo perché la distanza che il fluido deve percorrere per giungere alle T849B-T849A è elevata, circa 130 m, essendo il serbatoio SI849B di alimentazione collocato in un reparto differente rispetto quello delle colonne per mancanza di spazio.

La portata di set-point della pompa, consigliata dall'azienda produttrice delle zeoliti per permettere la corretta anidrifcazione del solvente, è 1860 l/h. Tale portata viene mantenuta costante durante il trattamento di 18000 litri di solvente. La portata è regolata da una valvola a membrana e controllata da un sensore di portata che permette di rilevare il volume di fluido che effettivamente attraversa la pompa. Nelle condizioni così fissate il tempo di impiego della P849B è di circa 10 h per ogni ciclo di anidrifcazione.

Per quanto riguarda invece l'alimentazione del circuito di termoregolazione, l'organo adibito a tale compito è la pompa P849C; essa è caratterizzata da una potenza assorbita di 4 KW, eroga una portata massima di 20 m³/h ed assicura una prevalenza di 35 m. Tale pompa è quella che rimane in marcia per un maggior numero di ore, in quanto l'olio che alimenta la camicia della colonna deve circolare durante le tre fasi di asciugatura, di rigenerazione e di raffreddamento.

3.4 Sistema di riscaldamento

Durante gli step di asciugatura e di rigenerazione della colonna, ovvero le fasi che necessitano del riscaldamento dei fluidi, vengono impiegati due scambiatori elettrici, E849A e E849B. Essi permettono il riscaldamento dell'olio diatermico e dell'azoto ad alta pressione rispettivamente; gli scambiatori hanno entrambi un voltaggio di alimentazione di 400 V. La potenza assorbita dell'E849A è 22 KW, mentre quella dello scambiatore che riscalda l'azoto di 15 KW.

Nel terzo stadio lo scambiatore indicato con la sigla E849A nello schema di Figura 2.1 del § 2, innalza la temperatura dell'olio che scorre in camicia a 60°C, mentre lo scambiatore E849B permette di riscaldare fino a 60°C l'azoto.

Nel quarto step di lavoro i riscaldatori aumentano la temperatura del liquido riscaldante e del gas inerte fino a 240°C; l'olio viene riscaldato con una rampa di temperatura di 3°C al

minuto. In Figura 3.3 è riportato lo schema dello scambiatore elettrico che opera il riscaldamento dei fluidi del processo.

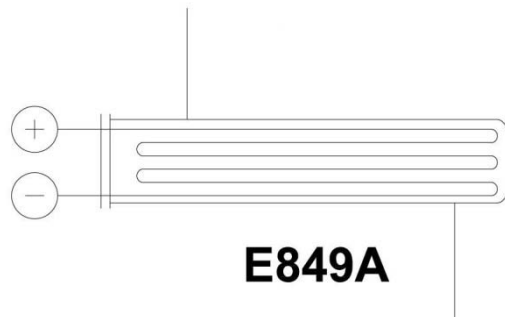


Figura 3.3 Scambiatore di calore impiegato per il riscaldamento dell'olio diatermico

3.5 Vaso di espansione

Il circuito di termoregolazione è munito di un vaso di espansione, SI849C, della capacità di 200 litri, che permette di far fronte ad eventuali differenze di pressione causate dalla variazione del coefficiente di dilatazione termica dell'olio durante i cicli di riscaldamento e raffreddamento sfiatando attraverso la valvola di sicurezza. Permette, inoltre, di compensare piccole perdite che si possono verificare nel circuito dell'olio, immettendo la quantità in difetto. I sistemi di sicurezza di questo serbatoio sono quindi una valvola di sicurezza, tarata a 2 bar, che sfiata, nel caso in cui si verifichi un aumento repentino di pressione, in un fusto di olio a terra. Un sistema di ripolmonazione con azoto a bassa pressione e un controllo di livello del liquido costituito da due misuratori di livello, uno di massimo e uno di minimo, collegati alla sala comandi che, segnalano, mediante allarme, il superamento di tali livelli. In Figura 3.4 è riportato lo schema del vaso di espansione.

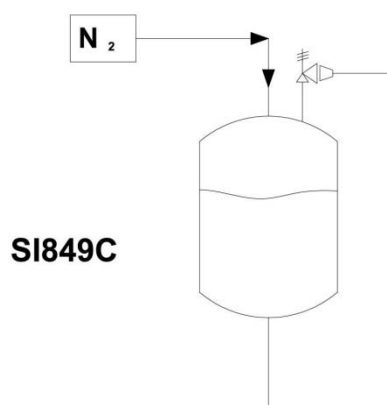


Figura 3.4 Schema del vaso di espansione

3.6 Sistema di raffreddamento

Il sistema di raffreddamento è costituito da due ventilatori posti dinnanzi a un circuito a forma di serpentina nel quale fluisce l'olio da raffreddare.

Nella fase di raffreddamento vengono arrestati automaticamente gli scambiatori E849A e E849B lasciando che l'olio diatermico percorra il circuito di termoregolazione, passando attraverso la serpentina degli *aircooler* F849A e F849B, rappresentati schematicamente in Figura 3.5, prima di entrare nella camicia della colonna. Qui i ventilatori raffreddano il liquido fino alla temperatura ambiente in modo da portare l'intera colonna al di sotto dei 40°C, parametro richiesto per iniziare un nuovo ciclo. Per aiutare e velocizzare l'azione di raffreddamento della colonna, viene insufflato, durante le prime ore della fase, dalla testa della stessa un flusso di azoto di 50 kg/h per un tempo stimato di circa 8 h. Quest'ultimo comunque è fortemente influenzato dalla temperatura esterna.

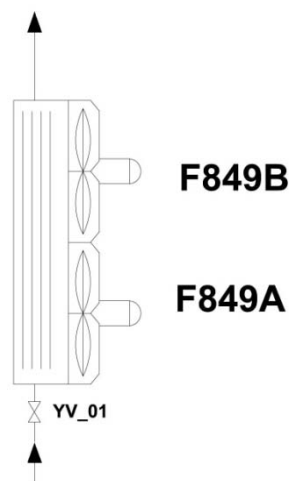


Figura 3.5 Schema dell'impianto di raffreddamento

3.7 Gruppo da vuoto

Il gruppo da vuoto è costituito dalla pompa PV5861 ed ha il compito di aspirare dal fondo della colonna tutti i vapori di azoto, che vengono insufflati durante la fase di asciugatura, per eliminare ogni traccia di solvente.

La pompa da vuoto, che è installata al terzo piano del reparto E, è collegata a due pompe root per aumentare il grado di vuoto che è fissato essere pari a – 850 mbar –. La pompa deve essere azionata manualmente dall'operatore tra la fase di svuotamento e quella di asciugatura per consentire l'avvio dello step di asciugatura.

Capitolo 4

Collaudo e messa a regime dell'impianto di anidrificazione

4.1 Introduzione all' avviamento

La messa in marcia di un nuovo impianto permette di ottenere il prodotto richiesto per la prima volta e di verificare la possibilità di realizzare le condizioni operative scelte per il processo, di ottenere le specifiche di prodotto e testare la capacità d'impianto. La sua esecuzione richiede il caricamento delle materie prime e la bonifica delle apparecchiature con gas inerte. In tale fase si provvede inoltre all'allineamento dell'impianto ed ai test di verifica delle prestazioni. La definizione di specifiche procedure da seguire in questa fase è di fondamentale importanza per ottenere un buon avviamento e per acquisire il maggior numero di informazioni attendibili sul funzionamento dell'impianto in esame. Si riporta di seguito la sequenza delle operazioni eseguite in sede di collaudo dell'impianto di anidrificazione: ispezione visiva dell'insieme dei macchinari costituenti l'impianto al fine di accertare che ogni parte e tutti gli equipaggiamenti relativi siano stati montati in conformità alle specifiche, disegni ed istruzioni dei progettisti e dei costruttori; controllo che le apparecchiature elettriche non siano state posizionate in modo da causare impedimento alla manutenzione di altre apparecchiature o in aree dove possano essere danneggiate dai mezzi di manutenzione o da dispositivi dell'impianto stesso (per esempio in prossimità di scarichi di valvole di sicurezza); controllo targhette di identificazione; controllo che tutte le operazioni di pulizia delle macchine, la lubrificazione dei punti di ingrassaggio manuale, il riempimento dei serbatoi, dei riduttori, dei circuiti di lubrificazione e dei giunti idraulici, siano stati eseguiti con fluidi e lubrificanti prescritti dai costruttori; controllo, con i motori scollegati, che tutti i cinematismi siano stati sbloccati e quindi siano liberi di muoversi. A completamento devono essere eseguite le prove di pressione e tenuta delle tubazioni.

4.2 Le prove dell'impianto

Una volta eseguita la verifica della corretta installazione di tutte le apparecchiature e linee dell'impianto si devono quindi effettuare le prove di collaudo delle colonne di anidrificazione, del circuito di termoregolazione e di tutte le linee. Questa operazione prevede una prova di tenuta di pressione delle colonne ed una prova di messa in pressione delle linee, dopo aver

verificato il corretto allacciamento di tutti i componenti dell'impianto. La prova di pressurizzazione condotta sulle colonne T849A e T849B avviene in due fasi: la fase di messa in pressione dell'apparecchio e la fase di tenuta. La prima fase si ottiene insufflando nelle colonne gas inerte fino al raggiungimento della pressione massima desiderata, ovvero 4 bar; la durata dell'operazione è di 10 minuti al termine dei quali si procede alla seconda fase di collaudo. Durante la seconda fase, nella quale si verifica la tenuta della colonna, si deve controllare la pressione, in quattro sequenze di tempo sfalsate di quindici minuti. Nella Tabella 4.1 sono riportati i risultati della prova condotta su una delle due colonne di adsorbimento.

Tabella 4.1 Prove di tenuta della pressione della colonna di adsorbimento

Tempo	Pressione
[min]	Misurata
	[bar]
t0	4
t1	4
t2	4
t3	3.95
tf	3.95

Alla chiusura della valvola di azoto si impone il tempo iniziale, ovvero t0; t1 corrisponde al tempo dopo 15 minuti dalla messa in pressione, t2 corrisponde al tempo dopo 30 minuti dall'inizio della prova e così via sino al tempo di fine prova tf, ovvero dopo 60 minuti dalla messa in pressione. Essendo 600 mbar il limite massimo della perdita di pressione ammissibile, si può constatare che la prova di pressurizzazione ha avuto esito positivo in quanto la perdita effettiva è di 50 mbar.

Le prove di collaudo dell'impianto si concentrano quindi sulla messa in pressione delle linee, dopo aver provveduto alle verifiche d'installazione e di allacciamento a tutte le apparecchiature. Con riferimento allo schema di impianto riportato in Figura 2.1, le linee da collaudare sono le seguenti:

- Alimentazione da SI849B a colonne
- Mandata pompa e riciclo P849B
- Scarico colonna al vuoto di reparto
- Scarico colonna fino allo scambiatore E738B
- Mandata colonne fino al SI849A

- Mandata colonne fino al SI849B
- Linea azoto alta pressione
- Linea circuito termoregolazione con olio diatermico
- Linea alimentazione SI849B da S224 e S227 del parco serbatoi
- Linea mandata SI849A al reparto di sintesi

Esse sono state pressurizzate fino alla pressione di 4 bar e mantenute in pressione per 1 h. Non avendo rilevato alcuna apprezzabile variazione dal valore iniziale, si può considerare positivo l'esito della prova. La linea del circuito di termoregolazione ad olio diatermico è stata collaudata ad una pressione lievemente inferiore, ovvero 3.3 bar in quanto essa non dovrebbe essere soggetta a variazioni elevate di pressione facendo circolare olio in un circuito chiuso collegato con il vaso di espansione, SI849C.

Si deve sottolineare che una corretta esecuzione delle prove è un presupposto di grande importanza per una favorevole conclusione dei lavori, perché è proprio nel momento in cui l'impianto comincia a funzionare che possono emergere difficoltà legate alla progettazione ed alla costruzione degli equipaggiamenti e dei macchinari che lo compongono. Nel seguito si desidera riportare le principali difficoltà riscontrate nel corso del collaudo o della messa a regime dell'impianto di anidificazione analizzato.

Durante il collaudo della linea del circuito di termoregolazione si è verificato un imprevisto relativo alla pompa P849C: essa emetteva un rumore anomalo, caratteristico di queste apparecchiature qualora si manifesti il fenomeno della cavitazione; la prova è quindi stata annullata e subito si sono eseguite delle indagini per capire la causa dell'avvenuto. Dopo aver supposto che la ragione del problema fosse la presenza di una piccola quantità d'acqua nell'olio che, evaporando a causa della temperatura a cui era sottoposto il liquido di termoregolazione, avesse prodotto bolle di vapore causando così la cavitazione della pompa, si è prelevato un campione d'olio per farlo analizzare. Gli analisti hanno rilevato una presenza d'acqua discretamente elevata, circa 0,3% in volume. In conseguenza di ciò, si è ritenuto di dover sottoporre l'olio immesso nel circuito ad un trattamento per la rimozione del contenuto di acqua. A tal fine si è dovuto scaricare il circuito di termoregolazione e l'olio raccolto è stato inviato al reparto pilota dove è stato immesso in un reattore sottovuoto e portato a 140 °C per eliminare l'acqua presente. In tal modo è stato possibile ottenere un olio con una ridotta quantità di acqua, pari a 50 ppm, che è stato in seguito immesso nella linea del circuito di termoregolazione. La linea è stata quindi nuovamente messa in pressione ed in questo caso i test di verifica hanno dato esito positivo.

Dopo aver condotto con successo le radiografie delle saldature, le operazioni di flussaggio e le prove idrauliche alle apparecchiature, si deve procedere al carico dei setacci molecolari nelle colonne di anidificazione. L'introduzione del materiale deve essere fatta con attenzione, onde evitare la rottura del materiale poroso, anche se le zeoliti Z3-01 sono caratterizzate da un elevato valore di resistenza all'urto. Il caricamento è stato realizzato manualmente dalla testa della colonna, con l'ausilio di un sacco calato nella stessa fino al raggiungimento del fondo, per evitare gli urti che avrebbero potuto danneggiare i setacci. Le colonne sono state riempite sino alla testa, costituendo quindi un letto di riempimento di altezza 7.50 m e volume 0.401 m³; la vita di siffatto letto è stimata tra i tre e i cinque anni, trascorsi i quali deve essere scaricato dal fondo della colonna e sostituito. Dopo tale operazione è possibile proseguire con le prove dell'impianto per concludere il collaudo.

Durante l'esecuzione delle prove della colonna T849B si è riscontrato un problema nello step di asciugatura in quanto la pompa da vuoto PV5861 non riusciva a mantenere il grado di vuoto inferiore al valore impostato a - 850 mbar. Ad ogni modo si deve precisare che la PV5861 non è stata installata insieme agli altri componenti dell'impianto, perché già presente nello stabilimento in un reparto adiacente all'impianto in esame e impiegata saltuariamente durante la giornata in un altro processo. La scelta di allacciare l'impianto alla pompa PV5861 e di non introdurre una ad uso esclusivo è motivata dal fatto che la pompa da vuoto viene utilizzata nel processo di anidificazione solo per la fase di asciugatura che ha la durata di 1h, rispetto alla durata del ciclo di lavoro che è di circa 33 h ed in considerazione del fatto che l'impianto lavora due volte alla settimana. Pertanto dovendo assicurare l'esigenza di più apparecchiature si è dovuto modificare la portata di azoto di progetto abbassandola da 20 Kg/h a 10 Kg/h, per consentire il mantenimento del grado di vuoto desiderato in entrambi gli impianti; contemporaneamente il tempo della fase di asciugatura è stato raddoppiato a 2 h per assicurare il raggiungimento di condizioni ottimali.

Nella prima messa in marcia si è inoltre verificato un problema nel campionamento del solvente anidificato. Nell'impianto sono presenti due preleva campioni, uno all'uscita della colonna e l'altro sul fondo del serbatoio SI849A: durante le prove è stata rilevata la difficoltà nel campionare il liquido dal primo. A tal proposito si suppone che la tubazione che collega la colonna al serbatoio SI849A, sia andata sotto vuoto o comunque si siano realizzate condizioni di pressione inferiori a quelle del preleva campioni impedendo perciò la fuoriuscita, anche di una piccola quantità, di liquido. Si è perciò collegata una bottiglietta porta campione dotata di tappo a tenuta, al tubicino preleva campione, e dopo aver realizzato in essa il vuoto, si è provveduto a raccogliere qualche goccia di solvente. Questo campionamento è importante nei primi processi di anidificazione per conoscere il grado di anidificazione raggiunto in uscita dalle colonne prima che il THF giunga al serbatoio SI849A

nel quale si mescola con il solvente anidrificato. Una volta che il processo va a regime, invece, è sufficiente campionare il solvente all'uscita del serbatoio SI849A per assicurarsi che il contenuto d'acqua sia inferiore al limite imposto. Dalle analisi del solvente trattato nella prima anidificazione si osserva che il tenore d'acqua, rilevato nella soluzione raccolta nel preleva campioni all'uscita della colonna, è superiore a quello ottenuto dall'analisi del THF all'uscita del serbatoio SI849A, come evidenziato dai dati raccolti in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 *Contenuto d'acqua nel THF anidrificato. I dati sono stati ottenuti con il reagente di Karl Fischer nella prima analisi di anidificazione*

Orario prelievo	T849A	SI849A
[h]	[ppm] acqua	[ppm] acqua
08:00	169	29
09:00	151	27
10:30	122	25
11:30	146	26
12:30	162	30
14:00	180	45
15:30	231	57
17:00	239	48
18:00	210	92

Il maggior contenuto di acqua che caratterizza i dati relativi al prelievo eseguito in testa alla colonna, è da imputare alla limitata efficienza del campionatore che non assicura il prelievo del solvente senza un minimo adsorbimento dell'umidità dell'aria .

In ogni caso si è deciso di non modificare il preleva campioni in testa alla colonna in quanto, il suo utilizzo è limitato ai primi processi di anidificazione come sopra evidenziato.

I dati raccolti nella Tabella 4.2 permettono di verificare che l'obiettivo, di ottenere il tetraidrofurano con il tenore d'acqua inferiore a 300 ppm, è stato raggiunto conseguendo in particolare valori ben al di sotto della soglia consentita. È importante evidenziare che l'analisi del THF anidrificato nel primo processo di anidificazione, dopo il collaudo dell'impianto, rispecchia lo stato del solvente purificato di tutte le successive anidificazioni compiute nel periodo di tirocinio.

Capitolo 5

Valutazione dei costi per il recupero del THF esausto

5.1 Parametri per la valutazione

L'obiettivo della valutazione è quello di definire il costo del trattamento che permette il recupero del THF esausto, rendendolo ancora utilizzabile per rimetterlo nel ciclo produttivo aziendale. Per quantificare tale spesa si è considerato l'intero percorso, ovvero gli stadi di distillazione, di preevaporazione e di anidificazione.

I costi del trattamento sono riconducibili a due contributi:

- costi fissi
- costi variabili o industriali.

I primi riguardano i costi di vendita, di struttura non legati direttamente alla produzione, del personale dirigenziale e di manutenzione. Essi non vengono considerati in questa valutazione economica. In questa sede, invece, vengono considerati i costi industriali, ovvero quelli direttamente correlati al processo di trattamento del prodotto, THF, nel caso specifico. Essi si compongono delle seguenti voci:

- ✓ costo delle materia prime
- ✓ costo dell'energia elettrica
- ✓ costo mano d'opera diretta
- ✓ costo di ammortamento dell'impianto
- ✓ costo di smaltimento.

Le materie prime sono:

- a. vapore, che viene autoprodotta all'interno dell'azienda;
- b. azoto, che giunge dal fornitore alla FIS allo stato liquido alla temperatura di $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressione di 1 bar;
- c. zeolite che viene fornita all'azienda in fusti;

In Tabella 5.1 sono riportati i costi delle materie prime e dell'energia elettrica, forniti dall'azienda;

Tabella 5.1 *Costi materie prime ed energia*

Vapore	Azoto liquido	Zeolite	Energia elettrica
[€Kg]	[€l]	[€Kg]	[€KWh]
0.15	0.074	3.40	0.11

Va considerato che l'unità di misura utilizzata in azienda per calcolare la quantità di azoto consumata in un processo è Kg/h, quindi per compiere la valutazione economica si deve convertire il prezzo al litro in prezzo al chilo; è necessario perciò conoscere la densità ρ dell'azoto alle condizioni di fornitura che dalla letteratura si ricava essere pari a 0.807 Kg/h per cui 1 Kg di azoto all'azienda costa:

$$0.074 \frac{\text{€}}{\text{l}} \times \frac{1}{0.807} \frac{\text{l}}{\text{Kg}} = 0.0917 \frac{\text{€}}{\text{Kg}}$$

Costo manodopera diretta:

dal momento che il processo produttivo non necessita di personale dedicato, tale voce non è considerata rilevante per il calcolo dei costi.

Costo dell'ammortamento:

per la realizzazione dell'impianto sono state acquistate le due colonne e i due serbatoi, mentre le altre apparecchiature erano già presenti in azienda; sulla base di indicazioni dell'azienda, anche in questo caso la spesa non è stata considerata significativa per il calcolo dei costi di un ciclo produttivo.

Costo di smaltimento:

il processo di anidificazione consente il recupero dell'intera quantità di THF impiegata in azienda, evitando ogni costo di smaltimento e diminuendo l'impatto ambientale.

5.2 Elaborazione dei costi

L'analisi viene fatta considerando un ciclo completo del recupero del solvente, partendo dai costi di acquisto della materia prima, identificando le principali voci di costo per ciascuna fase del trattamento:

1. distillazione
2. preevaporazione
3. anidrifcazione

Per comprendere lo studio della fase di distillazione va ricordato che la soluzione da trattare proviene dal reparto di sintesi ed è una miscela di THF-toluene-acqua la cui composizione è riportata in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 *Composizione media della miscela da trattare per distillazione*

THF %wt	Toluene %wt	Acqua %wt	Altro %wt
81	14	4	1

Si identificano nel consumo del vapore impiegato e nella portata di THF non più recuperabile, i principali costi del processo di distillazione, in quanto il costo dell'energia elettrica in questa operazione è modico rispetto ai due contributi sopra citati; attraverso osservazioni sperimentali si ottengono i valori che sono riportati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 *Fase di distillazione: consumo di vapore e perdita di THF stimati sulla base di osservazioni sperimentali*

THF estratto [Kg]	THF non recuperabile [Kg]	Vapore consumato [Kg]	Kg vap/Kg THF
6670	757	9915	1.487

Questi valori si riferiscono a un processo discontinuo di distillazione (*batch*) la cui carica iniziale è di circa 11 mila litri di soluzione. La spesa relativa può essere quindi calcolata non appena siano noti i costi specifici. In particolare per quanto riguarda il THF tale voce è pari a 3 €/Kg. Nella Tabella 5.4 sono riportati i costi totali.

Tabella 5.4 *Costo della distillazione batch*

THF perso	Vapore consumato	Totale
[€]	[€]	[€]
2271	1487	3758

Si evidenzia che la spesa principale è relativa al THF perso, che sarà smaltito nel forno. Può quindi essere ottenuto il prezzo a chilo del THF recuperato tramite il processo di distillazione, dividendo il costo totale dell'operazione (in Tabella 5.4) per i chili estratti (in Tabella 5.3):

$$\frac{3758\text{€}}{6670\text{Kg}} = 0.563 \text{ €/Kg}$$

Anche nella fase di preevaporazione il costo dell'energia elettrica non sarà considerato, perché risulta essere marginale nei confronti degli altri costi, ovvero quello del solvente perso e quello del vapore consumato. Si sottolinea che in questa operazione la quantità di solvente persa è rilevante, in particolare nella fase finale del processo nella quale aumenta notevolmente la difficoltà delle membrane del preevaporatore a eliminare l'acqua, come evidenziato nella Figura 5.1

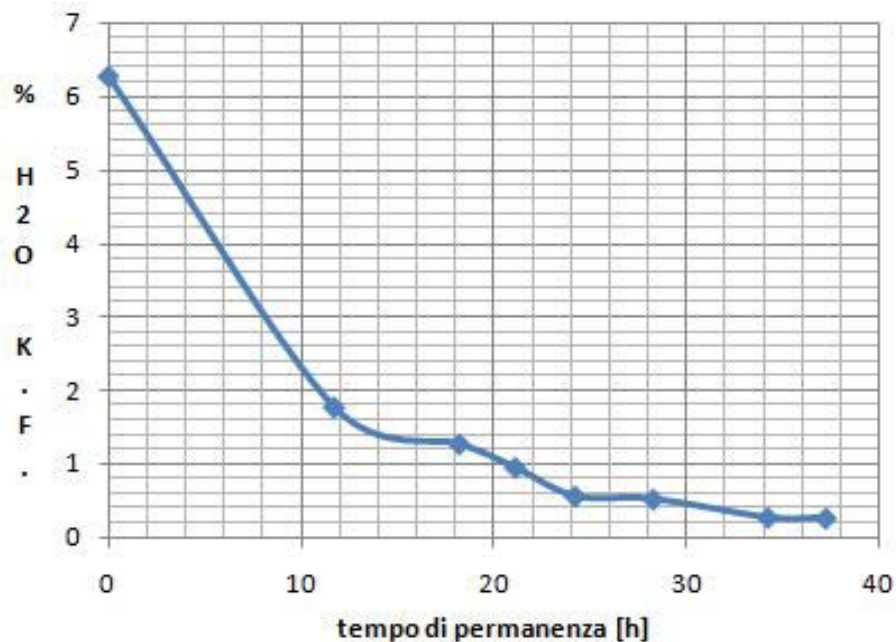


Figura 5.1 *Curva di preevaporazione sperimentale ottenuta con il reagente di Karl Fischer*

La quantità di soluzione THF-acqua che viene fatta fluire nel preevaporatore è di 32 mila litri, con una componente acquosa pari al 6 %. In Tabella 5.5 si riportano i risultati delle prove sperimentali, in particolare in termini di THF perso e vapore consumato.

Tabella 5.5 Fase di preevaporazione. Quantità di vapore e di THF stimate sulla base di dati sperimentali

THF alimentato [Kg]	THF estratto [Kg]	THF al forno [Kg]	Vapore consumato [Kg]	Kg vap/Kg THF
26711	24802	1909	7015	0.283

Si può ora calcolare la spesa per ottenere un chilo di THF lavorato nel processo di preevaporazione avendo a disposizione la quantità di solvente estratto, di vapore consumato e il prezzo di acquisto del THF. I dati ottenuti sono riportati nella Tabella 5.6.

Tabella 5.6 Costi di un processo di preevaporazione e relativo costo di un chilo di THF

THF perso [€]	Vapore consumato [€]	Totale [€]	€Kg THF
5727	1052	6769	0.273

Nel processo di anidificazione, che tratta un lotto di 18 mila litri di THF (15985 Kg), i costi da considerare sono quelli relativi al consumo di: azoto, energia elettrica e materiale adsorbente. Il costo della zeolite è stato ritenuto trascurabile se riferito ad un singolo processo, in quanto il suo ciclo di vita è ipotizzato essere tale da assicurare almeno 200 processi di anidificazione. Il costo relativo al consumo di azoto è riportato nella Tabella 5.7.

Tabella 5.7 Stima di costi del consumo di azoto nel processo di anidificazione considerando i tempi preventivati di ogni fase, le relative portate e il costo della materia prima.

Fase	Tempo [h]	Portata [Kg/h]	Costo azoto [€Kg]	Costo azoto totale [€]
Svuotamento	0.333	250	0.0917	7.63
Asciugatura	2	10	0.0917	1.83
Rigenerazione (partenza)	4	20	0.0917	7.34
Rigenerazione (a regime)	10	125	0.0917	114.63
Raffreddamento (partenza)	1	20	0.0917	1.83
Raffreddamento (a regime)	6	50	0.0917	27.51
Totale €				160.77

Il costo relativo all'energia elettrica utilizzata per compiere il ciclo è attribuibile al consumo dovuto all'impiego dei due scambiatori di calore, delle due pompe e dei due raffreddatori a ventola (*aircooler*). La stima del consumo di energia elettrica, sulla base dei dati di processo, viene eseguita nel seguente modo: gli scambiatori presentano una dipendenza lineare tra la percentuale di potenza alla quale viene utilizzato e la potenza assorbita dello stesso scambiatore. Analogamente si calcola il consumo di energia dei ventilatori, tuttavia dal momento che non sono dotati di inverter si devono considerare in marcia sempre al 100 %. Per quanto riguarda le pompe, invece, dato che la curva della portata e della prevalenza non è lineare allora si considera che la pompa in media lavori a 60-70% della potenza massima. Pertanto conoscendo le ore medie di utilizzo di ogni apparecchiatura, la quantità di energia impiegata e il costo dell'energia elettrica si può ricavare il costo di un ciclo di anidrifcazione, riportato nel seguito in Tabella 5.8.

Tabella 5.8 *Stima dei costi di consumo di energia elettrica di un ciclo di anidrifcazione*

Apparecchiature	Costi [€]
P849B	1.6
P849C	7.1
E849A	23.5
E849B	13.7
F849A-F849B	16.9
Totale	€ 62.8

Una sua stima sulla base di dati forniti dall'azienda, indica che è di poco inferiore a 40 euro. Sommando quindi le singole voci di costo, si ottiene che la spesa complessiva del processo di anidrifcazione è 223euro. I valori ottenuti permettono quindi di calcolare il costo totale specifico della fase di anidrifcazione nella forma:

$$\frac{223\text{€}}{15985\text{Kg}} = 0.0140 \text{ €/Kg}$$

Il calcolo finale del costo del solvente recuperato dopo un ciclo completo composto dai processi di distillazione, preevaporazione e anidrifcazione è riportato nella Tabella 5.9.

Tabella 5.9 *Prezzo THF recuperato dopo trattamento complessivo*

Processi	€/Kg THF recuperato
Distillazione	0.563
Perevaporazione	0.273
Anidificazione	0.0140
Totale	0.850

Si può affermare che utilizzando i dati ricavati dalle sopra esposte previsioni di spesa, l'azienda ha trovato la soluzione ottimale per limitare gli sprechi, ridurre la quantità di solvente da smaltire, contenere il volume di acquisto della materia prima ed ottimizzare l'impiego di alcune apparecchiature poco usate.

Conclusioni

L'impianto di anidificazione su setacci molecolari installato di recente alla F.I.S., è stato realizzato per il recupero di solventi. Al momento è destinato al recupero di tetraidrofurano (THF) da utilizzare nella sintesi di un nuovo prodotto. Le specifiche richieste da questa produzione risultano più restrittive rispetto a quelle finora richieste dalle produzioni esistenti. Di qui la necessità di prevedere un ulteriore stadio di trattamento, rispetto a quelli già esistenti, che permetta di rigenerare il solvente fino alle condizioni desiderate, ponendo particolare attenzione ai costi di rigenerazione.

I responsabili dell'azienda, a seguito di un'attenta analisi del problema, hanno deciso utilizzare un processo ciclico di adsorbimento su setacci molecolari, che prevede la rigenerazione del letto per via termica. La progettazione dell'impianto di anidificazione è stata eseguita dal Reparto Ingegneria dell'Azienda che ha previsto l'acquisto solo delle due colonne e dei serbatoi, individuando in apparecchiature già disponibili nello stabilimento quelle necessarie per completarne la realizzazione.

Durante il periodo di tirocinio è stato condotto il collaudo dell'impianto. L'attività svolta in questa fase ha permesso di evidenziare le criticità dello stadio di avviamento e di definire gli interventi da attuare per superarle. I risultati ottenuti hanno, inoltre, dimostrato che un'attenta progettazione ingegneristica e la disponibilità di personale tecnico adeguatamente preparato, sono fondamentali per la corretta realizzazione e un'efficace messa a regime di un impianto industriale. Sulla base dell'attività svolta e delle informazioni raccolte, è stato possibile redigere un manuale operativo che potrà essere utilizzato dagli operatori nelle normali fasi di funzionamento così come per riconoscere situazioni anomale e/o di emergenza.

I dati raccolti hanno inoltre evidenziato che il processo di adsorbimento risulta idoneo se il contenuto d'acqua nella soluzione contenente il tetraidrofurano è limitato. In tali condizioni, quindi, l'impiego del processo di per evaporazione, come fase di pretrattamento risulta indispensabile per assicurare le specifiche richieste.

In conclusione si può affermare che nell'impianto esaminato è possibile rigenerare il solvente assicurando un prodotto, il tetraidrofurano anidro, che non risulta mai essere al di fuori dei limiti di specifica, e con caratteristiche prossime a quelle della materia prima.

È importante sottolineare che da un'analisi dei costi si evince come il recupero del liquido esausto sia possibile ad un costo contenuto.

I risultati conseguiti hanno, inoltre, indicato che uno sviluppo futuro potrebbe riguardare la possibilità di utilizzare l'impianto per il trattamento di anidificazione del solvente con una concentrazione d'acqua maggiore. In questo caso sarebbe possibile ridurre il tempo di permanenza del THF nell'impianto di preevaporazione, limitando così la perdita di solvente attraverso le membrane e riducendo il consumo di materia prima.

Nomenclatura

b = quantità di soluto per unità di massa di adsorbente ($\text{Kg}_{\text{adsorbato}}/\text{Kg}_{\text{adsorbente}}$)

C = concentrazione di massa del soluto; concentrazione del soluto nel solido adsorbente (Kg/m^3)

C_F = concentrazione del soluto nella fase fluida di alimentazione (Kg/m^3)

C_0 = concentrazione di saturazione del soluto (Kg/m^3)

C_p = calore specifico a pressione costante dell'adsorbente ($\text{KJ}/\text{Kg } ^\circ\text{C}$)

c = costante empirica = K_l/K_i (-)

ΔH_{ads} = calore di adsorbimento (Kcal/mol)

ΔT = differenza di temperatura tra fondo e testa della colonna durante l'anidificazione ($^\circ\text{C}$);

K = costante di equilibrio di adsorbimento empirica di Langmuir (-)

K_l = costante di equilibrio di adsorbimento empirica del primo strato (-)

K_i = costante di equilibrio di adsorbimento empirica degli strati successivi (-)

κ = costante empirica di Freundlich (-)

k_{ads} = costante cinetica empirica di adsorbimento (-)

k_{des} = costante cinetica empirica di desorbimento (-)

L_{bed} = lunghezza del letto di adsorbimento (m)

\dot{m} = portata di massa solvente della soluzione trattata (Kg/h)

m = quantità di massa adsorbente (Kg)

n = costante empirica di Freundlich (-)

Q = portata di calore prodotta per adsorbimento (KJ/h)

R_{ads} = velocità di adsorbimento ($\text{Kg}/\text{m}^3\text{s}$)

R_{des} = velocità di desorbimento ($\text{Kg}/\text{m}^3\text{s}$)

Re = numero di Reynolds (-)

t_b = tempo di breakthrough (s)

t_e = tempo di saturazione (s)

X = quantità di soluto adsorbita (Kg)

Lettere greche:

δ = spessore dello strato limite (μm)

θ = grado di ricoprimento ($\text{Kg}_{\text{adsorbato}}/\text{Kg}_{\text{adsorbente}}$)

ρ = densità (Kg/m^3)

Riferimenti bibliografici

1. Don W. Green, Robert H. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook (2008, VIII ed.), McGraw-Hill International Edition
2. Paolo Canu (2003) Cinetica chimica per l'ingegneria, Cleup Editrice
3. R.Byron Bird, Warren E.Stewart, Edwin N. Lightfoot (2007) Transport Phenomena Revised second Edition, John Wiley & Sons, Inc.
4. Gordon McKay , Ph.D., D.Sc. (1996) Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, by CRC Press Inc.
5. J.D. Seader, Ernest J. Henley (1998) Separation Process Principles , John Wiley & Sons, Inc.
6. Ray Sinnott, Gavin Towler, (2009) Chemical engineering Design Fifth edition, Coulson & Richardson's Chemical Engineering , Elsevier

Siti web:

<http://www.disat.unimib.it/>

<http://www.climeg.poliba.it/>

<http://www.fedoa.unina.it/>