



INTENSIFICAZIONE DI PROCESSO

Nel presente articolo sono raccolte e discusse le definizioni e i risultati più recenti nell'ambito dell'intensificazione dei processi chimici. L'intento è quello di fornire ai lettori i concetti di base, corredati di alcuni esempi applicativi, di una disciplina che è ormai ben consolidata e considerata un tema attuale nel campo della chimica industriale e dell'ingegneria delle reazioni chimiche.

Nel 2000 Stankiewicz e Moulijn [1] hanno definito l'intensificazione di processo (PI) come l'insieme dei metodi tecnico-scientifici utili all'ottimizzazione di un processo chimico in termini di efficienza, qualità dei prodotti, costi di investimento e di esercizio, sprechi e sicurezza. A partire da questo momento, sono stati pubblicati diversi libri [2-5] focalizzati sulla PI nell'industria chimica. In questo articolo viene data una panoramica sulle principali strategie dell'intensificazione di processo con alcuni esempi applicativi.

Panoramica sulle strategie per l'intensificazione di processo

Van Gerven e Stankiewicz [6] hanno definito quattro principi per l'intensificazione di processo:

- massimizzazione dell'efficienza degli step intramolecolari e intermolecolari;
- ottimizzazione della fluidodinamica;
- massimizzazione delle superfici di scambio tra diverse fasi reattive;
- integrazione di più operazioni nella stessa apparecchiatura.

Questi principi sono accettati in tutto il mondo e

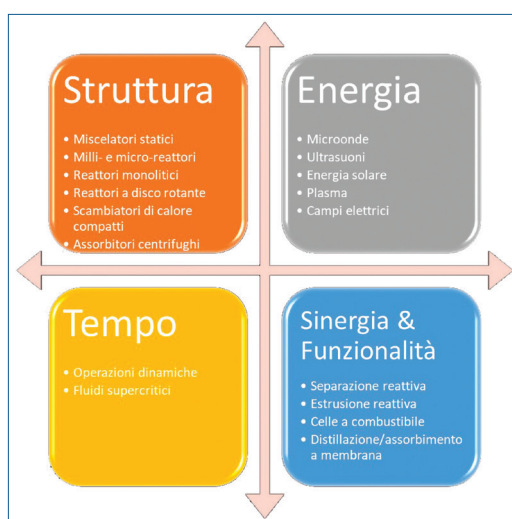


Fig. 1 - Definizione dei concetti principali dell'intensificazione di processo. Adattato da Haase *et al.* 2022 [7]

considerati, oggi, una pratica e una teoria consolidata (Fig. 1). L'intensificazione di processo ha permesso lo sviluppo di processi in cui le reazioni chimiche sono caratterizzate da forti limitazioni (ad esempio, elevata esotermicità, bassa miscibilità dei reagenti) andando oltre i protocolli classici della chimica industriale (come per la sintesi di Kolbe-Schmitt o la bromurazione del 3-nitrotoluene [8]) e di sviluppare processi *one-pot* che riducono gli scarti dovuti alla sintesi di intermedi chimici (sintesi di acido fenilboronico [9]). Nel paragrafo

successivo, vengono illustrati i metodi più recenti di intensificazione di processo. Gli aspetti legati all'energia non sono trattati per brevità e si rimanda alla lettura di articoli dedicati [7].

Descrizione delle principali strategie di intensificazione di processo

Reattori strutturati e miniaturizzati

L'integrazione di catalizzatori eterogenei, dotati di struttura geometrica regolare e definita, in reattori a letto fisso è un approccio efficace per intensificare il trasporto di massa e di energia. La porosità e la geometria dei pori sono progettati in modo tale o da migliorare il trasporto diffusivo o far sì che le

A Vincenzo Russo è stata conferita la Medaglia 'Giorgio Squinzi' 2023 dalla Divisione di Chimica Industriale della Società Chimica Italiana.

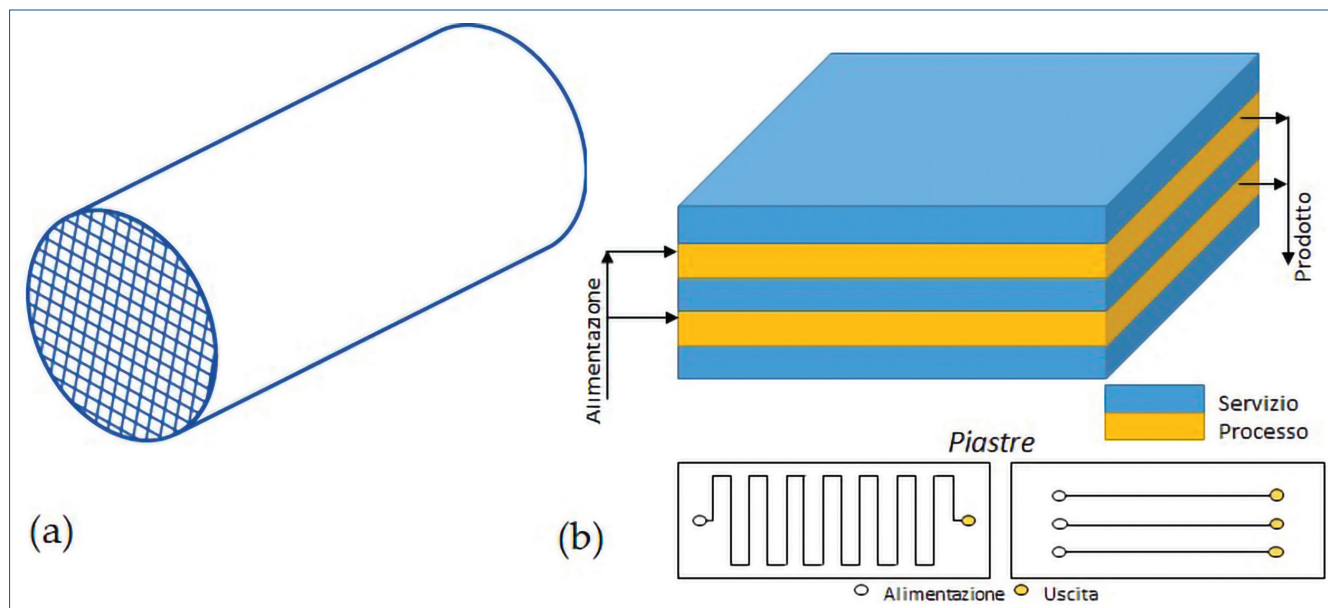


Fig. 2 - Confronto tra diversi sistemi catalitici strutturati: a) monolite; b) micro-reattore

limitazioni diffusive siano sfruttate per promuovere le reazioni desiderate, sopprimendo le reazioni collaterali. In questo modo, è possibile sostituire gli impaccamenti convenzionali (pellet o estrusi) con strutture catalitiche ben definite. Nei reattori chimici, i monoliti con strutture a nido d'ape sono stati utilizzati nel trattamento dei gas di scarico sin dagli anni Settanta. I monoliti sono costituiti da una serie di canali paralleli sviluppando elevate superfici specifiche, dell'ordine dei $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, con elevate porosità (80% e oltre) [10] (vedi Fig. 2a). Di solito, questi sistemi sono prodotti tramite estrusione di una pasta ceramica (diametro idraulico fino a 0,7 mm [11]) o per avvolgimento di una serie di lamiere ondulate (diametro idraulico fino a 0,6 mm [12]). Diametri ancora più piccoli, pari o inferiori a $100 \mu\text{m}$, sono generati tramite lavorazioni meccaniche, ad esempio mediante fresatura, o tramite processi chimici, ad esempio *etching* o incisione. Queste ultime tecniche sono comunemente usate per realizzare i micro-reattori, sistemi a piastre parallele, ciascuna caratterizzata dalla presenza di canali dal diametro dell'ordine di μm . Affiancando alternativamente piastre in cui fluiscono reagenti e piastre in cui fluisce il fluido di servizio è possibile costruire reattori caratterizzati da eccellenti proprietà di scambio termico (vedi Fig. 2b), premettendo di lavorare anche in condizioni di temperatura non convenzionali [13].

Dopo il 2003, strutture caratterizzate da schiume a celle aperte sono state sempre più al centro della ricerca a causa delle loro elevate porosità e superficie specifica [14]. Tuttavia, queste strutture non hanno trovato ancora applicazione industriale in quanto non esistono metodi efficienti e affidabili per depositare la fase attiva sulle schiume.

Miscelatori statici

La miscelazione gioca un ruolo molto importante nei processi industriali, in quanto il modo in cui i reagenti vengono miscelati influisce sulla selettività delle reazioni chimiche e, di conseguenza, sull'efficienza del processo. Un miscelatore statico si compone di elementi, installati all'interno di tubi, caratterizzati da una specifica forma geometrica (elicoidale, a lame, a lamiere ondulate, design multi-strato e design chiuso con canali [15, 16]) disegnata *ad hoc* in base al tipo di fluidi da mescolare. Possono essere realizzati in diversi materiali rendendoli adatti anche a condizioni di reazione drastiche (per esempio, ambienti fortemente ossidanti). I miscelatori statici sono ampiamente utilizzati nell'industria di processo grazie alle loro caratteristiche [1, 17], soprattutto se installati all'interno di scambiatori di calore, facendo in modo che la reazione chimica e il trasferimento di calore avvengano nella stessa apparecchiatura. Vengono utilizzati in alternativa ai classici miscelatori dinamici in quanto si possono

ottenere risultati simili in termini di efficienza di mescolamento ma con costi energetici inferiori. Ulteriori vantaggi includono i bassi costi operativi e la maggiore sicurezza legata al loro esercizio [15, 18].

Reattori multifunzionali

Il termine multifunzionale indica chiaramente che all'interno di una singola apparecchiatura coesistono più operazioni unitarie/reattori chimici. Il vantaggio principale di questo approccio consiste nel realizzare un'apparecchiatura, in cui sia la cinetica che i fenomeni di trasporto siano ottimizzati, consentendo di ottenere il prodotto desiderato ad elevata resa e selettività, e, allo stesso tempo, separarlo dalla miscela di reazione. Il reattore FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) è un esempio di reattore multifunzionale composto da:

- i) il *riser*, il reattore chimico;
- ii) un primo letto fluido, utile alla separazione dei prodotti di reazione dal catalizzatore esausto;
- iii) un secondo letto fluido per rigenerare il catalizzatore mediante ossidazione del coke.

Un caso interessante è l'uso di reattori a membrana, in cui le membrane vengono utilizzate per separare selettivamente uno dei prodotti durante la reazione. Ulteriori esempi di reattori multifasici sono la cromatografia, l'estrazione e la distillazione reattiva [19]. La distillazione reattiva rappresenta una combinazione di reazione chimica e distillazione, normalmente condotta utilizzando catalizzatori eterogenei impaccati all'interno di un'unica apparecchiatura con la presenza di un ribollitore di fondo e un condensatore di testa. Generalmente, l'unità funziona a pressione costante, garantendo un controllo preciso della temperatura sul letto catalitico, il cui gradiente è dettato dalla temperatura dei singoli piatti di equilibrio. Nel caso di reazioni reversibili, in cui le molecole sono caratterizzate da diversi punti di ebollizione, la distillazione reattiva consente di separare i prodotti una volta formati, permettendo di spostare l'equilibrio verso destra della reazione e lavorare a conversioni maggiori rispetto a quelle ottenibili utilizzando reattori convenzionali. L'estrazione reattiva combina la reazione chimica e l'estrazione liquido-liquido, in cui un solvente viene alimentato in co-corrente o in controcorrente a un reattore a letto fisso, impaccato con un catalizzatore eterogeneo. Anche questa apparecchiatura

è particolarmente adatta per reazioni reversibili. La cromatografia reattiva è una tecnica che combina reazione chimica e separazione cromatografica nella stessa unità. Un reattore cromatografico è un reattore a letto fisso in cui il materiale di impaccamento agisce sia da catalizzatore che da fase stazionaria per la separazione. Questa tipologia di reattore multifunzionale offre diversi vantaggi rispetto ai classici reattori a letto fisso:

- i) miglioramento della conversione e superamento dei limiti di equilibrio, nel caso di reazioni reversibili;
- ii) separazione dei prodotti;
- iii) miglioramento della selettività nel caso di *network* di reazione complesso [19, 20]. Questo sistema è adatto per reazioni di esterificazione o di chetallizzazione, in cui l'acqua deve essere rimossa in corso per ottenere la conversione completa del reagente limitante [21]. Un esempio recente riguarda l'esterificazione dell'acido levulinico ad etil levulinato promossa da una resina a scambio ionico (Dowex 50WX-8) condotta in un reattore cromatografico [20]. Gli autori hanno dimostrato che lavorando a temperature blande è stato possibile ottenere conversione completa dell'acido levulinico, cosa non fattibile utilizzando reattori a letto fisso convenzionali (Fig. 3).

Modalità di esercizio dinamica

Nelle modalità di funzionamento dinamiche, i parametri di processo, come la direzione del flusso, le

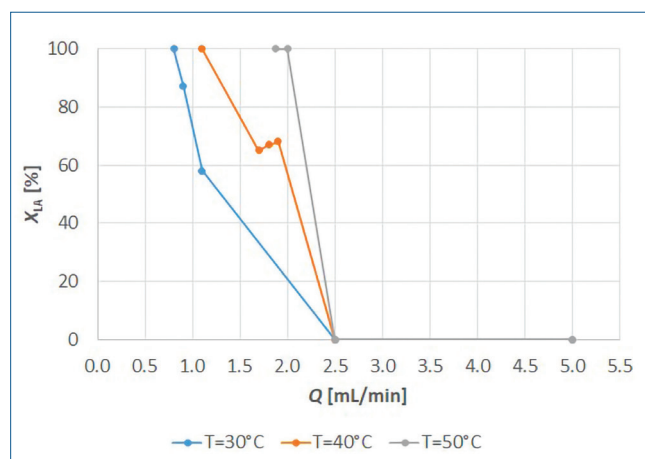


Fig. 3 - Conversione dell'acido levulinico (X_{LA}) a dare etil levulinato per esperimenti condotti a diversa temperatura e portata volumetrica (Q) in un reattore cromatografico impaccato con Dowex 50WX-8 [21]

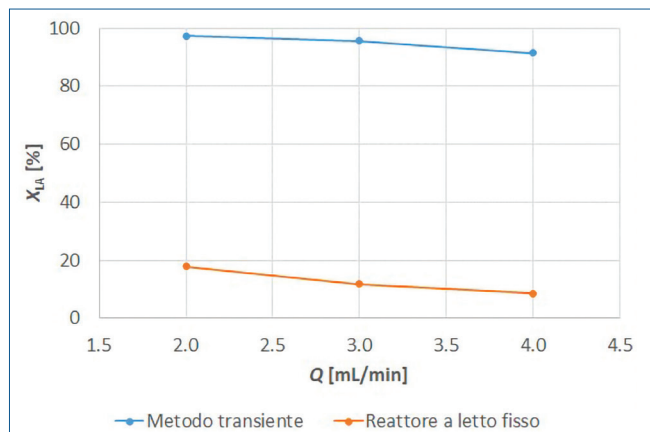


Fig. 4 - Conversione dell'acido levulinico (X_{LA}) a dare etil levulinato per esperimenti condotti in un reattore a letto fisso impaccato con Amberlite IR-120, in modalità dinamica e convenzionale, al variare della portata volumetrica (Q), fissando una temperatura di $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

portate, le concentrazioni, le temperature e le pressioni, vengono modulati periodicamente, il che può essere ottenuto, ad esempio, mediante inversioni di flusso, modulazione dei parametri di ingresso e movimento del reattore. Le modalità di funzionamento dinamiche dei reattori chimici possono migliorare la conversione dei reagenti, la selettività verso la molecola bersaglio, l'efficienza energetica e la durata del catalizzatore. Regolando le condizioni di esercizio che cambiano dinamicamente sulla superficie del catalizzatore, lo stesso può operare o in regime cinetico o in regimi multipli, in modo da massimizzare la resa e la selettività della reazione. L'inerzia termica del letto catalitico può essere utilizzata per preriscaldare i flussi di prodotto e per omogeneizzare i profili di temperatura [4, 22, 23].

Di seguito si riporta un esempio applicativo di variazione dinamica delle condizioni di esercizio per il caso studio della reazione di esterificazione dell'acido levulinico a etil levulinato, promossa da Amberlite IR-120. Sono stati condotti esperimenti in un reattore a letto fisso convenzionale, confrontando i risultati con quelli ottenuti imponendo una rampa regolare della portata volumetrica variabile da 2 a 4 mL/min. imponendo una rampa di 1 mL/min. ogni 5 minuti (Fig. 4). Da notare che, a parità di condizioni operative, è possibile ottenere conversioni prossime all'unità se la portata volumetrica viene modulata in modo dinamico.

I reattori a flussi invertiti sono stati studiati per le reazioni esotermiche dal 1960. In questo caso, la

posizione di ingresso e uscita dei reagenti e dei prodotti viene alternata periodicamente, invertendo la direzione del flusso all'interno del reattore [24]. In questo modo, l'inerzia termica del letto catalitico viene utilizzata per aumentare rapidamente la temperatura del fluido all'ingresso del reattore, rendendo i profili di temperatura ottimali per reazioni reversibili e selettive [24, 25].

Un altro modo per provocare cambiamenti periodici all'interno di un reattore chimico è quello di ruotare parti o l'intero reattore. Il reattore a letto rotante è un tipico esempio, dove, tramite la rotazione del letto catalitico, vengono creati sottili film di fluido su un disco rotante posto all'interno del reattore, fenomeno che fornisce elevate velocità di trasferimento di massa [26].

Conclusioni

In questo articolo è stata data una panoramica sulle possibili vie per intensificare un processo chimico, verificando che non esiste né una soluzione unica, né una soluzione generalizzabile, ma la strategia di intensificazione va cucita attorno allo specifico problema chimico. Pertanto, è necessario rimanere aggiornati ed esplorare nuove soluzioni reattoristiche per poter disegnare l'industria chimica del domani.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 1920.
- [2] F.J. Keil (Ed.), in *Modeling of Process Intensification*, Wiley-VCH, 2007, 1-7.
- [3] A.L. Tonkovich, E. Daymo, *Process Intensification*, De Gruyter, 2018.
- [4] A.I. Stankiewicz, T.V. Gerven, G. Stefanidis, *The Fundamentals of Process Intensification*, Wiley-VCH, 2019.
- [5] D. Reay, C. Ramshaw, A. Harvey, *Process Intensification: Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility*, 2nd Ed, Butterworth-Heinemann, 2013.
- [6] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, **48**, 2465.
- [7] S. Haase, P. Tolvanen, V. Russo, *Processes*, 2022, **10**, 99, DOI: [10.3390/pr10010099](https://doi.org/10.3390/pr10010099)
- [8] T. Illg, P. Löb, V. Hessel, *Bioorg. Med. Chem.*, 2010, **18**, 3707.

- [9] V. Hessel, C. Hofmann *et al.*, *Org. Proc. Res. Dev.*, 2004, **8**, 511.
- [10] V. Tomašić, *Catal. Today*, 2007, **119**, 106.
- [11] H. Knon, T. Brennscheidt, P. Flörchinger, *MTZ*, 2001, **9**, 662.
- [12] R. Brueck, K. Mueller-Haas *et al.*, *SAE Technical Papers*, 2002, DOI: **10.4271/2002-01-0347**
- [13] V. Hessel, *Chem. Eng. Technol.*, 2009, **32**, 1641.
- [14] F. Lali, F.A. Pahner, R. Lange, *Int. J. Chem. Eng.*, 2016, **2016**, DOI: **10.1155/2016/7082381**
- [15] A. Ghanem, T. Lemenand *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, **92**, 205.
- [16] Z. Anxionnaz, M. Cabassud *et al.*, *Chem. Eng. Process.*, 2008, **47**, 2029.
- [17] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Prog.*, 2000, **96**, 22.
- [18] F. Yuan, Z. Cui, J. Lin, *Energies*, 2020, **13**, 1228.
- [19] V. Russo, R. Tesser *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2019, **377**, 119692, DOI: **10.1016/j.cej.2018.08.078**
- [20] C. Rossano, C.L. Pizzo *et al.*, *Processes*, 2021, **9**, DOI: **10.3390/pr9091684**
- [21] A.E. Rodrigues, C.S.M. Pereira, J.C. Santos, *Chem. Eng. Technol.*, 2012, **35**, 1171.
- [22] F.J. Keil (Ed.), *Modeling of Process Intensification*, Wiley-VCH, 2007.
- [23] Y.S.H. Matros, G.A. Bunimovich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38**, 1.
- [24] L. Mastroianni, M. Di Serio *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, 2023, **280**, 119019, DOI: **10.1016/j.ces.2023.119019**
- [25] Y.S.H. Matros, G.A. Bunimovich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38**, 1.
- [26] S.D. Pask, O. Nuyken, Z. Cai, *Polym. Chem.* 2012, **3**, 2698.

Process Intensification

The most recent definitions and findings in the field of process intensification are presented, providing to the readers the basic concepts, with some application examples of a modern discipline in the field of industrial chemistry and chemical reaction engineering.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 27

È disponibile il 27° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli

https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_27_2023

Sono disponibili anche i volumi 1-26 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it

