Efrem Curcio, Enrico Drioli
Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali
Università della Calabria
Istituto per la Tecnologia delle Membrane - ITM-CNR
e.drioli@unical.it

"PROCESS INTENSIFICATION" E TECNOLOGIA A MEMBRANA

SINERGIE PER UNO SVILUPPO INDUSTRIALE SOSTENIBILE

Nel quadro di un'economia globalizzata, l'ingegneria chimica e di processo è chiamata a rispondere ai cambiamenti dovuti sia alla crescente richiesta del mercato per prodotti di elevata qualità e con formulazione più specifica, sia al rispetto dei vincoli di natura sociale, ambientale e di sostenibilità (risparmio di materie prime ed energia) recentemente posti in essere. In questo contesto, può la "Process Intensification" rappresentare, nel futuro prossimo, una strada percorribile per l'industria chimica? E, nell'ambito di tale strategia, quali prospettive si offrono alla scienza e tecnologia delle membrane?

La capacità di soddisfare la crescente domanda di materie prime, energia e prodotti entro le restrizioni imposte dall'attuazione di uno sviluppo sostenibile costituisce oggi un problema di estrema complessità. Possibili soluzioni possono essere individuate attraverso una più razionale integrazione delle tecnologie esistenti e l'implementazione di nuove strategie industriali, economiche, ambientali e sociali.

In questo contesto, le sfide future dell'ingegneria chimica riguardano l'aumento di produttività mediante l'intensificazione e il controllo multi-scala dei processi, la progettazione di operazioni e metodologie innovative, l'individuazione di procedure in grado di assecondare i crescenti standard di qualità richiesti al prodotto finito, l'implementazione di applicazioni computazionali in grado di gestire i vari stadi di un processo, dalla scala molecolare a quella industriale.

Si definisce "Intensificazione di Processo" (a cui ci si riferirà in seguito con la più comune variante anglofona di "Process Intensification") una strategia volta al raggiungimento di sostanziali benefici nell'ambito dei vari cicli produttivi, secondo un approccio che mira ad una sostanziale riduzione (e, ove possibile, miniaturizzazione) del volume delle apparecchiature. Rispetto all'accezione originaria del termine, Process Intensification è oggi sinonimo di elevata flessibilità, maggiore sicurezza, avanzata automazione, ridotto fabbisogno energetico, minimizzazione dei sottoprodotti di scarto. In via semplificativa, i paradigmi di "*smaller is safer*" (un decremento della grandezza delle appa-

Fig. 1 - Potenziali benefici della Process Intensification e aspetti di crescita sostenibile

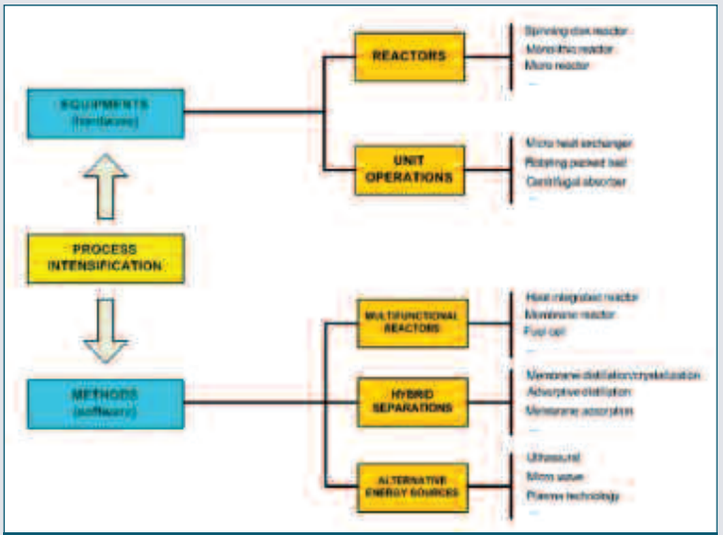

Fig. 2 - Aspetti caratteristici della strategia di Process Intensification

recchiature in uso nell'industria chimica permetterebbe di ridurre in maniera sensibile le conseguenze talvolta disastrose di possibili incidenti) e "*producing much more with much less*" (obiettivo da raggiungere con uno sforzo proteso verso la massimizzazione dell'efficienza di processo) riassumono i principi basilari di tale strategia [1]. Nella pratica, il legame concettuale tra sostenibilità e dimensione fisica di un impianto produttivo assurge a linea-guida per la progettazione e realizzazione di nuovi dispositivi e per la formulazione di nuovi protocolli operativi, in grado di offrire interessanti contributi all'industria di processo in termini di riduzione dei costi, risparmio energetico, sostenibilità e riduzione di emissioni di CO_2, sicurezza e controllo. La Fig. 1 illustra le correlazioni esistenti tra i canoni della PI e quelli di una economica sostenibile ("Triple-P philosophy") [2].

Nell'ambito della Process Intensification vengono comunemente distinti due aspetti fondamentali: uno legato alla progettazione e allo sviluppo di nuove apparecchiature (hardware), l'altro connesso all'implementazione di nuovi metodi e protocolli operativi (software) per operazioni unitarie già esistenti (Fig. 2).

La recente *European Roadmap for Process Intensification* (2008) [3] ha identificato i potenziali benefici per tre settori industriali di importanza strategica: petrolchimico, farmaceutico e agro-alimentare, quest'ultimo comprendente sia i segmenti di produzione (*Food Ingredients*) sia quelli di distribuzione (*Consumer Food*); una valutazione qualitativa dell'impatto atteso in tali ambiti è riportata in Tab. 1.

Nel settore petrolchimico, laddove il fabbisogno energetico condiziona in massima parte il costo del prodotto finale, l'aumento di efficienza energetica costituisce il presupposto per un sensibile miglioramento del processo sia da un punto di vista economico (diminuzione dei costi totali), sia della sostenibilità (riduzione di gas serra).

Nel settore farmaceutico, la competitività economica costituisce un obiettivo importante rispetto al quale la strategia di Process Intensification può offrire un significativo contributo attraverso l'aumento di selettività delle reazioni, di resa del processo e di purezza del prodotto finale.

Il segmento *Food Ingredients* di un processo agro-alimentare è generalmente caratterizzato dal fatto che si debbano trattare notevoli volumi di correnti liquide diluite sotto le restrizioni imposte dalla stabilità dei materiali di partenza. La competitività economica è in massima parte influenzata sia dal costo del processo di trasformazione del prodotto, sia dal costo del processo di trattamento dei reflui, entrambi ottimizzabili sulla base dei criteri di Process Intensification.

Nel segmento *Consumer Food*, qualità e sicurezza del prodotto sono i due fattori principali, determinati dalle fluttuazioni della percezione dei consumatori e dalle regolamentazioni giuridiche progressivamente più stringenti. Le compagnie operanti nel settore necessitano di

Tab. 1 - Possibili contributi della Process Intensification ai bisogni dell'industria di processo

	Petrolchimico	Farmaceutico	Agro-alimentare	
			Food Ingredients	*Consumer Food*
Alto Impatto	- Risparmio energetico - Competitività economica - Sicurezza-	- Selettività - Competitività economica - Sostenibilità	- Competitività economica	- Competitività economica - Qualità del prodotto - Funzionalità del prodotto
Medio Impatto	- Impatto sociale - Affidabilità	- Sicurezza - Affidabilità	- Selettività - Affidabilità	- Risparmio energetico - Flessibilità
Basso Impatto		- Risparmio energetico	- Selettività sui reflui	

una continua innovazione del prodotto e, conseguentemente, di elevata flessibilità al fine di venire incontro alla mutevole domanda del mercato.

Le operazioni a membrana, grazie alle loro intrinseche caratteristiche di modularità, semplicità di controllo e scale-up, ridotta complessità operativa, elevata capacità di integrazione e compatibilità con operazioni unitarie convenzionali o a membrana, basso consumo energetico e quasi assenza di additivi chimici, sono da considerarsi quali potenziali candidati per il raggiungimento degli obiettivi della Process Intensification [4]. È inoltre possibile estendere tali vantaggi alla reattoristica chimica, allorché si realizzi in un unico dispositivo sia lo stadio di separazione che quello di reazione (con catalizzatore in fase omogenea o confinato nella fase membrana) in modo tale da aversi una rimozione selettiva di prodotti e un'addizione controllata dei reagenti. Per questi motivi, la tecnologia a membrana trova oggi larga applicazione nei processi avanzati di separazione molecolare, di catalisi eterogenea, di distillazione/chiarificazione/frazionamento, cristallizzazione, assorbimento gas-liquido, emulsificazione ecc., offrendo una gamma di opzioni la cui molteplicità è tale da coprire la quasi totalità dello spettro di operazioni unitarie convenzionali oggi offerte dall'ingegneria chimica [5, 6]. I possibili vantaggi derivanti dall'integrazione di tali aspetti hanno oggi una ricaduta particolarmente significativa nel settore della dissalazione e del trattamento delle acque. A titolo esemplificativo, si consideri il progetto MEDINA (MEmbrane-based Desalination: an INtegrated Approach) finanziato dalla Comunità Europea nell'ambito del 6° Programma Quadro, che vede la partecipazione di 14 istituti di ricerca di 7 Paesi in attività di ricerca relative all'integrazione di diverse unità a membrana (Micro/Ultra/Nano-filtrazione, Bioreattore a Membrana, Osmosi Inversa, Distillazione/Cristallizzazione a Membrana) negli stadi di desalinizzazione, pre- e post-trattamento. L'obiettivo consiste nel miglioramento dell'efficienza complessiva del processo in termini di riduzione del volume di concentrato da smaltire, aumento del fattore di recupero dell'acqua, diminuzione dei costi operativi attraverso strategie avanzate di controllo dello sporcamento delle membrane [7].

Per quanto concerne il trattamento delle acque reflue, l'imbarazzante analogia concettuale che molti degli odierni impianti convenzionali presentano rispetto alle soluzioni ingegneristiche di circa cinque secoli addietro (sintomo di una scarsa evoluzione tecnologica in un settore che va assumendo un'importanza strategica di notevole rilevanza) è enfatizzata in Fig. 3a,b. D'altro canto, i Bioreattori a Membrana (MBR) costituiscono già oggi una tecnologia tra le più interessanti ed affidabili, elencata dalla Comunità Europea tra le Best Available Technologies (BAT).

L'MBR è un sistema in cui si realizza simultaneamente il trattamento biologico ad elevata concentrazione cellulare e la separazione della massa fango/acqua attraverso una membrana da ultrafiltrazione (Fig. 3c); l'efficienza del processo non risulta perciò limitata dalla velocità di sedimentazione, come nel caso di impianti tradizionali. I vantaggi sono rappresentati da bassa sensibilità alle variazioni delle caratteristiche della corrente di alimentazione, miglioramento della qualità dell'effluente (TSS e BOD inferiori a 5 ppm), ingombro notevolmente ridotto rispetto alle installazioni convenzionali, modularità.

Di seguito sono proposti ulteriori quattro esempi di potenziale applicazione della tecnologia a membrana per ciascuno dei segmenti industriali precedentemente identificati e discussi.

Produzione di etilene

La produzione di etilene, in continua crescita, rappresenta una priorità per l'industria petrolchimica. Nel 2002 la produzione mondiale di etilene ha superato la soglia psicologica di 100 milioni di tonnellate annue, con previsioni di crescita fino a 160 milioni nel 2015 [8]. L'etilene è prodotto, per circa il 97%, via *steam cracking*; per tale processo, l'esigenza di ridurre il consumo energetico, di minimizzare, recuperare e riutilizzare le correnti di scarto - riducendone così l'impatto ambientale - può essere soddisfatta attraverso l'integrazione di differenti operazioni a membrana.

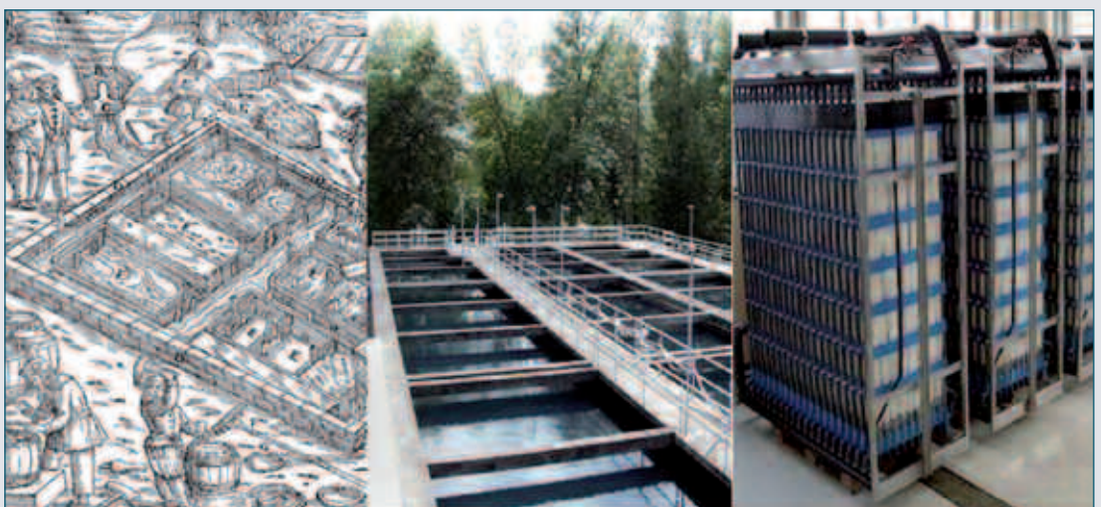

Fig. 3 - Trattamento di reflui: a) miniatura tratta dal *De Re Metallica* di Georgius Agricola (1556); b) vasche di decantazione in un odierno impianto di trattamento; c) bioreattore a membrane immerse

In accordo con lo schema proposto in Fig. 4 [9], la tecnologia a membrana può essere utilizzata:

a) per il recupero di H_2 con operazioni a membrana multistadio di separazione gassosa;

b) per la rimozione e/o recupero di idrocarburi dalla corrente acquosa usata per produrre il vapore di diluizione, e per la rimozione di gas acidi (p.es: H_2S) con Contattori a Membrana;

c) per la rimozione di coke dal-

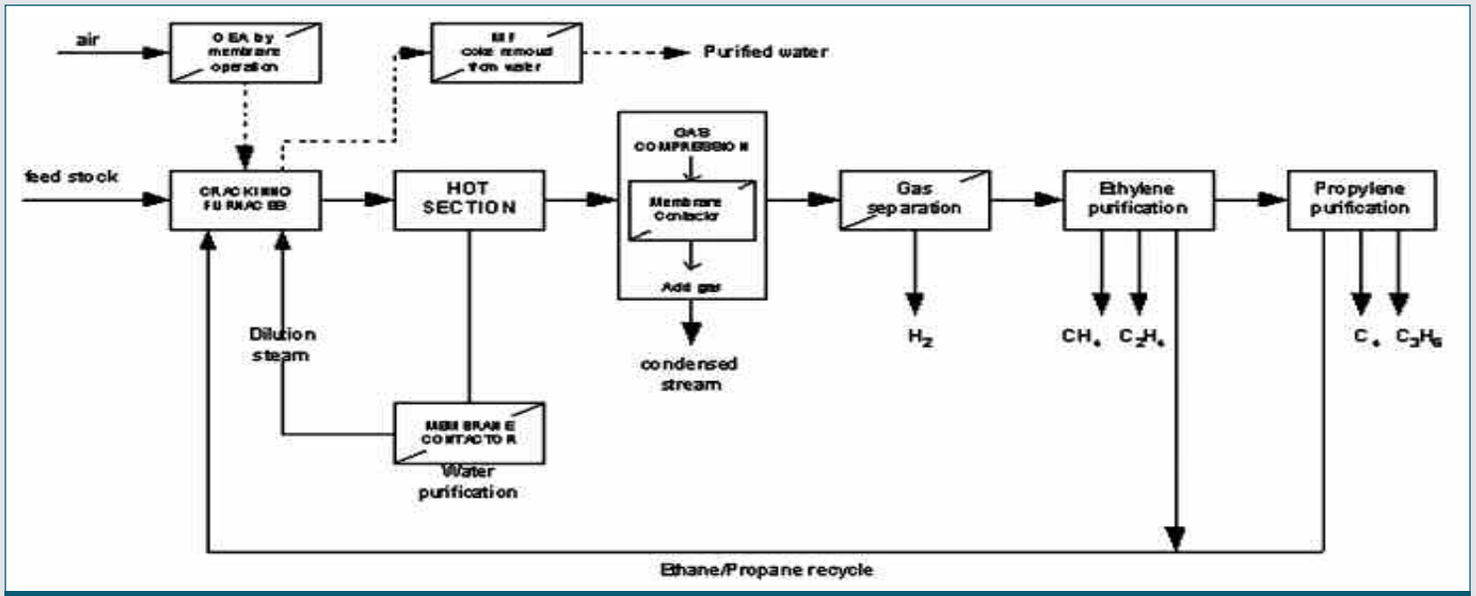

Fig. 4 - Schema di impianto di produzione di etilene integrato con tecnologia a membrana

l'acqua di scrubbing mediante microfiltrazione;
d) per migliorare l'efficienza di combustione negli stadi di cracking e decoking con unità a membrana OEA (oxygen-enriched air).

Cristallizzazione a membrana e controllo del polimorfismo

Il problema di controllare e direzionare la formazione di polimorfi riguarda numerosi prodotti dell'industria farmaceutica generalmente commercializzati allo stato solido-cristallino. Differenti forme polimorfe, a seguito delle diversità strutturali dei propri reticoli cristallini, risultano caratterizzate da proprietà chimico-fisiche dissimili che ne influenzano a vario modo la stabilità e l'efficacia, principalmente in termini di biodisponibilità del prodotto stesso.

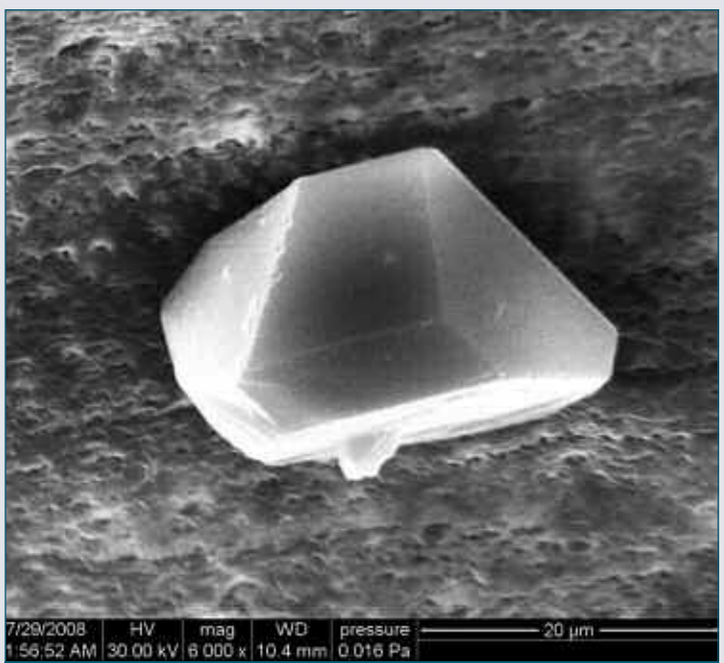

Fig. 5 - Cristallo di paracetamolo cresciuto su membrana microporosa e idrofoba in polipropilene

La capacità di disporre di tecniche di cristallizzazione che consentano di produrre selettivamente una specifica forma polimorfa è, perciò, di estremo interesse, come confermato dal numero crescente di brevetti depositati dalle ditte farmaceutiche.
Il processo di cristallizzazione mediato dalla presenza di membrane microporose e idrofobe consente, in funzione delle condizioni operative e delle proprietà chimico-fisiche e strutturali della membrana stessa di modulare il flusso di estrazione del solvente, permettendo, in tal modo, di controllare il livello di sovrassaturazione e la velocità di raggiungimento dello stesso.
In aggiunta, la membrana promuove l'innesco di nucleazione eterogenea e la conseguente diminuzione del raggio critico dei nuclei cristallini (riduzione del ΔG di nucleazione), nel contempo alterando la probabilità di crescita delle diverse forme polimorfe (correlata al fattore di Zeldovich) in conseguenza della loro differente interazione con la superficie polimerica (valutabile, ad esempio, mediante misure di angolo di contatto). Pertanto, quant'anche nelle fasi iniziali di aggregazione il polimorfo termodinamicamente meno stabile (prodotto cinetico) sia il primo a formarsi in accordo con la regola delle fasi di Ostwald, la graduale evoluzione della popolazione di embrioni cristallini può essere direzionata verso la prevalenza di una specifica forma attraverso un opportuno controllo del livello di sovrassaturazione (flusso transmembrana) e della distribuzione probabilistica dei nuclei critici (proprietà chimico-fisiche della membrana).
L'effetto di selezione di polimorfi è stato verificato, tra l'altro, per le forme α e γ nella cristallizzazione a membrana dell'amminoacido glicina [10], e rispetto alle forme I (monoclina) e II (ortorombica) del paracetamolo [11] (Fig. 5).

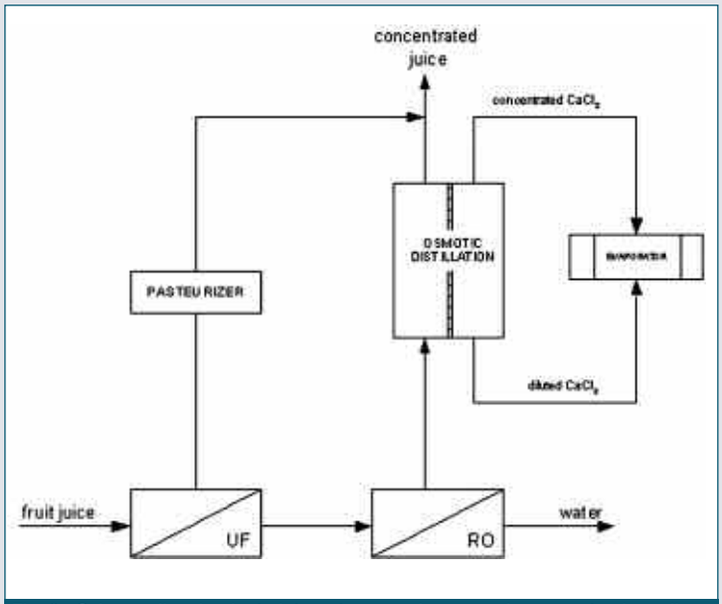

Fig. 6 - Schema di un impianto integrato a membrane per la concentrazione di succhi di frutta

Concentrazione dei succhi di frutta

L'impiego di sistemi integrati a membrana nell'industria agro-alimentare è stato proposto di recente allo scopo di produrre concentrati di succhi di frutta aventi qualità organolettiche e proprietà nutrizionali superiori. Il flowsheet in Fig. 6 costituisce un esempio pratico di questa tipologia di applicazioni. L'ultrafiltrazione (UF) è utilizzata allo scopo di separare il siero dei succhi dalla polpa (chiarificazione). I succhi chiarificati sono quindi pre-concentrati a 20-25°Brix per mezzo di osmosi inversa (RO), i cui retentati sono suscettibili di ulteriore concentrazione fino a 60-70°Brix mediante distillazione osmotica (OD). Tutti i processi fin qui menzionati sono praticamente atermici e possono pertanto essere condotti a temperatura prossima a quella ambiente, consentendo così di preservare l'integrità dei composti termolabili, altrimenti alterati dai trattamenti termici tradizionali. Il retentato in uscita dallo stadio di ultrafiltrazione può essere eventualmente pastorizzato e quindi addizionato alla corrente di concentrato in uscita dallo stadio di distillazione osmotica. L'analisi di stabilità dell'attività antiossidante effettuata sui succhi mostra che il contenuto di acido ascorbico, fenoli, antociani e vitamina C non diminuisce significativamente nei vari stadi del processo di concentrazione [12].

Tra i vari impianti pilota si cita quello in operazione presso l'azienda australiana Wingara Wine Group (Melbourne), costituito dall'integrazione di stadi UF/RO e OD accoppiato con evaporatore a singolo effetto: la concentrazione del prodotto finale è di 65-70°Brix.

Emulsioni

La produzione di emulsioni riveste un notevole interesse nel settore della formulazione degli alimenti, nonché nell'industria cosmetica e farmaceutica. Burro, maionese, margarina, in aggiunta a creme o lozioni per il corpo ne costituiscono tipici esempi.

Le dimensioni (e loro distribuzione) delle gocce rivestono un'importanza critica in quanto da esse dipendono la stabilità dell'emulsione rispetto all'insorgere di fenomeni di coalescenza. Tradizionalmente, le emulsioni sono preparate utilizzando apparecchiature di dispersione quali mulini colloidali, sistemi rotore-statore ad elevata velocità od omogeneizzatori ad alta pressione. Tali metodi si basano sul principio di deformazione e rottura delle gocce più grandi mediante stress meccanico che risulta essere, solitamente, energeticamente dispendioso. Ciò si deve principalmente al fatto che solo una frazione minima dell'energia somministrata al sistema viene utilizzata per la frantumazione delle gocce; a titolo esemplificativo, in un omogeneizzatore ad alta pressione ben il 99,8% dell'energia viene dissipata in calore. Oltretutto, le sollecitazioni di tipo sia meccanico che termico (che si generano per attrito) possono portare ad un sensibile deterioramento delle proprietà finali del prodotto, in specie se destinato ad uso alimentare.

Gli anni recenti hanno visto crescere l'interesse per lo sviluppo di tecniche di emulsificazione a membrana. In tali sistemi, la fase dispersa è spinta attraverso i pori di una membrana microporosa, mentre la fase continua è fatta fluire lungo la superficie della membrana cosicché - in corrispondenza dell'ingresso dei pori - le gocce vengono distaccate dal flusso della fase continua (Fig. 7).

Il vantaggio principale di un emulsificatore a membrana rispetto alle tecniche convenzionali precedentemente citate è rappresentato dalla bassa richiesta energetica, che rende tale operazione particolarmente indicata per l'emulsificazione di composti labili, quali biomolecole soggette a denaturazione [13].

Sulla base dei vantaggi connessi all'utilizzo di tecniche di emulsificazione a membrana, in aggiunta alle comuni applicazioni per l'industria alimentare, sono stati avviati studi anche di interesse farmaceutico, tra i quali si cita la dispersione O/W di isottano contenente naprossene, o la preparazione di microemulsioni di insulina a rilascio mediato da concanavalina A per il trattamento del diabete [14].

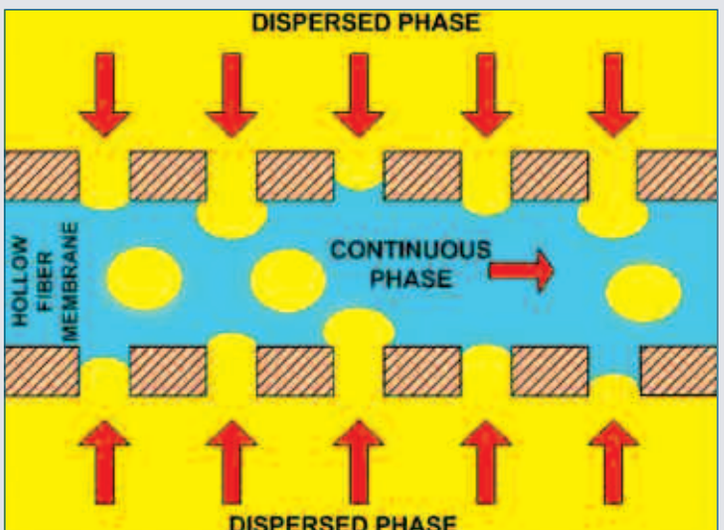

Fig. 7 - Principio di funzionamento di un emulsificatore a membrana

La produzione di microcapsule è una tecnologia emergente che ha ricevuto un decisivo impulso in seguito allo sviluppo di tecniche di emulsificazione a membrana capaci di dar luogo ad un prodotto dimensionalmente monodisperso. Il campo delle applicazioni è vasto: incapsulamento di farmaci anti-tumorali, utilizzato quale sistema a rilascio controllato, preparazione di letti impaccati per la cromatografia a permeazione di gel, incapsulamento di ossidi metallici da utilizzarsi come pigmenti per l'industria cosmetica o come catalizzatori in reazioni fotocatalitiche per il trattamento dei reflui.

Conclusioni e prospettive

La Process Intensification si basa su principi spesso radicalmente innovativi ("paradigm shift") a riguardo della progettazione di apparecchiature e processi, che possono apportare sostanziali benefici in termini di efficienza, convenienza economica, qualità del prodotto, diminuzione di scarti, sicurezza ecc. In particolare, la possibilità di integrare differenti operazioni a membrana in processi industriali già esistenti o di nuova concezione rappresenta un'interessante opportunità per il conseguimento di tali benefici.

Comunque, l'implementazione di tale strategia è subordinata al superamento di barriere concettuali e pratiche, le principali delle quali sono:

- insufficiente know-how da parte dei tecnologi di processo;
- carenza di impianti pilota operanti su linee di produzione esistenti;
- elevato rischio (tecnico e finanziario) di sviluppo di prototipi su scala industriale;
- sistemi di controllo non specificatamente sviluppati per dispositivi innovativi;
- insufficiente consapevolezza, a livello manageriale, dei vantaggi potenzialmente conseguibili mediante una strategia di Process Intensification.

A questo proposito, si ritiene indispensabile che la valutazione dei benefici derivanti dall'introduzione di nuove tecnologie non sia vincolata in modo praticamente esclusivo ad una convenienza di natura economica, ma tenga in conto anche di indicatori delle prestazioni complessive dell'impianto (produttività/ingombro, indice di flessibilità, indice di modularità, produttività/scarto, ecc.) [15].

Il superamento di tali barriere richiede una serie di azioni, peraltro in parte già intraprese:

- uno specifico supporto finanziario alla ricerca di base e applicata , quale prerequisito al raggiungimento del "proof-of-concept" su scala laboratorio e al successivo sviluppo di prototipi su scala pilota (in questo senso, l'implementazione di strategie di Process Intensification costituisce una delle tematiche di ricerca finanziate dalla Comunità Europea nell'ambito del 7° Programma Quadro);
- lo sviluppo di nuovi metodi analitici e di misura (anche in-situ) per una migliore comprensione degli aspetti termodinamici e cinetici caratteristici dei processi chimici a livello molecolare;
- l'implementazione di modelli non-lineari più rapidi e robusti per la modellazione di reazioni chimiche;
- il potenziamento delle azioni di "knowledge dissemination" mediante la promozione di seminari, corsi e conferenze sulla Process Intensification (a titolo esemplificativo, una tra le sei principali tematiche dell'ottavo World Congress in Chemical Engineering - Montreal 2008 è denominata "Green Processing & Process Intensification").

Bibliografia

[1] A. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res*., 2002, **41**, 1920.
[2] J.C. Charpentier, *Chem. Eng. J*., 2007, **134**, 84.
[3] European Roadmap for Process Intensification, march 2008 (www.creative-energy.org)
[4] E. Drioli, E. Curcio, *J. Chem. Tech. Biotech*., 2007, **82**, 223.
[5] E. Drioli *et al., Chem. Eng. Tech*., 2003, **26**, 975.
[6] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, An introduction to membrane science and technology, CNR-Servizio Pubblicazioni, Roma, 2006.
[7] http://medina.unical.it
[8] www.chemicalonline.com (November 3, 2008).
[9] P. Bernardo *et al., Chem. Eng. Res. Des*., 2006, **84**, 405.
[10] G. Di Profio *et al., Crys. Growth Des*., 2007, **7**, 526.
[11] G. Di Profio *et al., Chem. Mat*., 2007, **19**, 2386.
[12] B. Jiao *et al., J. Food Eng*., 2004, **63**, 303.
[13] E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio, Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities, Elsevier, Amsterdam, 2006.
[14] L. Giorno *et al., J. Membrane Sci*., 2008, **317**, 19.
[15] A. Criscuoli, E. Drioli, *Ind. Eng. Chem. Res*., 2007, **46**, 2268.

ABSTRACT

"Process Intensification" and Membrane Technology

In the framework of a global economy, in order to satisfy both the market requirements for specific formulated products and emerging socio-environmental constraints at industrial scale, innovative multidisciplinary and multiscale approaches for chemical processes are needed. Process Intensification is a design concept for new-generation methods and equipments based on the paradigms of size reduction, flexibility, advanced control and automation, waste and energy input minimization, improved safety: that's the way to micro-engineering and microtechnology. This paper outlines the expected role that Process Intensification will play in the next future focussing, in particular, on the perspectives for membrane science and technology.