

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Valutazione sperimentale di un processo a membrane per il frazionamento e purificazione di slack wax**



### **Relatori**

Prof. Samir Bensaid  
Ing. Giuliano Cavaglià

### **Candidato**

Giorgia Mantini

Luglio 2021



# Indice

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
1.1	Cere.....	2
1.2	Applicazioni.....	5
1.3	Cere da petrolio .....	6
1.3.1	Processo di raffinaria.....	6
1.3.2	Gruppo I, II, III, IV e V .....	8
1.3.3	Dewaxing .....	9
1.4	Caratterizzazione cere prodotte da Slack wax .....	11
1.5	Proprietà delle cere .....	12
<b>2</b>	<b>DEOILING E FRAZIONAMENTO</b> .....	<b>15</b>
2.1	Tecniche di deoiling/frazionamento disponibili in commercio .....	15
2.1.1	Sweating (Sudorazione) .....	15
2.1.2	Ricristallizzazione .....	16
2.1.3	Spray deoiling .....	17
2.1.4	Estrazione con fluido supercritico e short path distillation (SPD) .....	18
2.1.5	Percolazione con solvente .....	20
2.1.6	Tecniche in fase di sviluppo .....	22
2.2	Purificazione .....	23
<b>3</b>	<b>SEPARAZIONE A MEMBRANA</b> .....	<b>25</b>
3.1	Generalità sui processi a membrana .....	25
3.1.1	Struttura e materiale .....	27
3.1.2	Caratterizzazione .....	30
3.1.3	Fenomeni di trasporto delle membrane .....	32
3.2	Membrane commerciali disponibili .....	35
3.2.1	Geometria dei moduli.....	36
3.2.2	Fouling (sporco) .....	42
3.3	Configurazioni processi a membrana .....	43
<b>4</b>	<b>PROVE SPERIMENTALI</b> .....	<b>47</b>
4.1	SER Wax Industry e Progetto Green Wax .....	47
4.2	Obiettivo della ricerca.....	48
4.3	Schema di flusso dell'impianto industriale ipotizzato per SER SpA .....	52
4.4	Impianto pilota.....	55
4.4.1	Informazioni generali .....	55
4.4.2	Moduli a Membrana .....	56
4.4.3	Caratterizzazione delle membrane .....	57
4.4.4	Lavaggio chimico.....	57
4.5	Caratterizzazione Slack Wax.....	57
4.5.1	Densità e Viscosità .....	60
4.5.2	Metodi usati.....	61
4.6	Determinazione sperimentale .....	62
4.6.1	Ultrafiltrazione 100nm .....	62
4.6.2	Ultrafiltrazione 20nm .....	65
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONI E SVILUPPO FUTURI</b> .....	<b>68</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>70</b>



# 1 INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, il mercato delle cere è sempre più in crescita. Esse sono infatti utilizzate in diverse applicazioni come candele, solventi, trattamenti per carta, nell'industria cosmetica e in quella farmaceutica (Crause and Nieuwoudt, 2003).

Ci sono diverse classi di cere, in relazione alla loro provenienza: naturali, vegetali, sintetiche e petrolifere. Queste ultime vengono ottenute dall'industria petrolchimica e sono gli scarti principali dell'operazione di dewaxing (rimozione delle cere), passaggio fondamentale per ottenere un buon olio lubrificante.

Queste cere prendono il nome di cere Slack e vengono valorizzate attraverso i processi di deoiling, frazionamento e purificazione, essenziali per ottenere bassi tenori di olio e range di temperature di fusione ridotto, contribuendo al loro incremento del valore sul mercato.

Negli ultimi anni, la domanda mondiale di cera è in forte crescita (1.3% l'anno) ma la produzione di cere petrolifere è in declino a causa della continua chiusura di impianti del Gruppo I (produzione di olio lubrificante tramite solventi). A tal proposito, si affermano sempre più al livello mondiale le cere sintetiche ottenute da processi intensi di polimerizzazione (Fisher-Tropsch) (Global wax Industry 2020).

Le industrie operanti nel settore delle cere devono quindi essere pronte al cambiamento, implementando nuovi processi in grado di fornire prodotti competitivi sul mercato, tenendo in considerazione i costi di investimento e di gestione degli stessi.

Ad oggi, sono utilizzate diverse tecnologie come sudorazione (sweating), riscaldamento (warm up), cristallizzazione, spray deoiling, short path distillation e frazionamento con fluidi supercritici (Crause and Nieuwoudt, 2003). Questi metodi però sfruttano l'utilizzo di solventi (MIBK, MEK, etc..) che consentono una migliore separazione durante la cristallizzazione (a diverse temperature) dei composti più pesanti altobollenti. In questo modo, le componenti più leggere rimangono in fase liquida e si ottiene un frazionamento e la riduzione di oli. L'uso del solvente, le quantità utilizzate e le apparecchiature implementate rendono il processo energeticamente intensivo e costoso: sono necessari metodi di recupero ad alto dispendio energetico; il rapporto tra solvente/feed risulta essere compreso tra 6 e 2; si utilizzano macchinari con parti movimentate. (Magdy and Nermen, 2010).

Tra le tecnologie implementabili senza l'uso di solvente sono di grande interesse le membrane. In particolare, diversi studi hanno dimostrato come le membrane ceramiche di ultrafiltrazione sono in grado di separare fosfolipidi e cere residue da olio di semi di girasoli, mostrando un coefficiente di rigetto fino al 97%. Esse permettono bassi costi, alte efficienze di rimozione e decolorizzazione (Koris and Marki 2006).

Le membrane sono apparecchiature in grado di fornire un processo di separazione fisica dove la divisione avviene grazie alla differente grandezza delle particelle. La membrana rappresenta quindi una barriera che può essere attraversata da alcune sostanze mentre ne respinge altre di più grandi dimensioni. L'idea di utilizzare questo tipo di processo è dovuta alla loro bassa manutenzione, bassi costi e la possibilità di non utilizzare solventi tossici, rendendo i processi di purificazione e frazionamento sostenibili economicamente e perfetti per l'utilizzo delle cere nel settore cosmetico e alimentare.

Il presente lavoro ha l'obiettivo di valutare sperimentalmente la possibilità di un processo a membrana per il frazionamento e la purificazione di Slack Wax. Esso è stato svolto presso SER SpA di Santena, Torino. L'azienda nasce come distributore di cere nel 1988, ad oggi è Blender ovvero consente di miscelare vari tipi di cera così da ottenere le proprietà richieste e soddisfare il cliente. SER SpA investe ogni anno sulla ricerca ed innovazione, in questo

contesto nasce il progetto Geen Wax volto a trovare nuovi metodi meno intensivi per trattare le cere.

Nel primo capitolo, verranno illustrate le proprietà chimiche e fisiche, le applicazioni e la provenienza della materia prima in esame: la cera. Successivamente saranno introdotte le tecniche di frazionamento e purificazione attualmente utilizzate, in particolare saranno evidenziati i vantaggi e gli svantaggi di ognuna. Il terzo capitolo racchiude tutto ciò che è importante menzionare della tecnologia a membrana sperimentata in questa tesi. In seguito, sono riportate le considerazioni e i brevetti dalla quale è stato possibile avere un input per la prova del processo. Nell'ultimo capitolo sono riportati i dati e le conclusioni dei risultati ottenuti, consigliando ulteriori sviluppi per questo processo.

## 1.1 Cere

Le cere sono usate dagli umani da sempre. L'applicazione più evidente è nella produzione di candele, usate come fonte di illuminazioni. H. Bennett nel 1975 definisce le cere come "un solido cremoso con vari gradi di lucentezza, scivolosità e plasticità, che fonde facilmente". Ad oggi ci sono diverse definizioni di cere, possono essere riferiti a composti grassi ottenuti da piante, insetti, animali o processi minerali. Possono anche essere descritte come sostanze organiche idrofobiche a catena lunga. Le cere sono solitamente composti solidi a temperatura ambiente in quanto contengono lunghe catene idrocarburiche paraffiniche ( $>C18$ ) con tracce di isoparaffine e paraffine monocicliche. Esempi di molecole che possono essere osservate nella sostanza sono riportate in Figura 1.1.

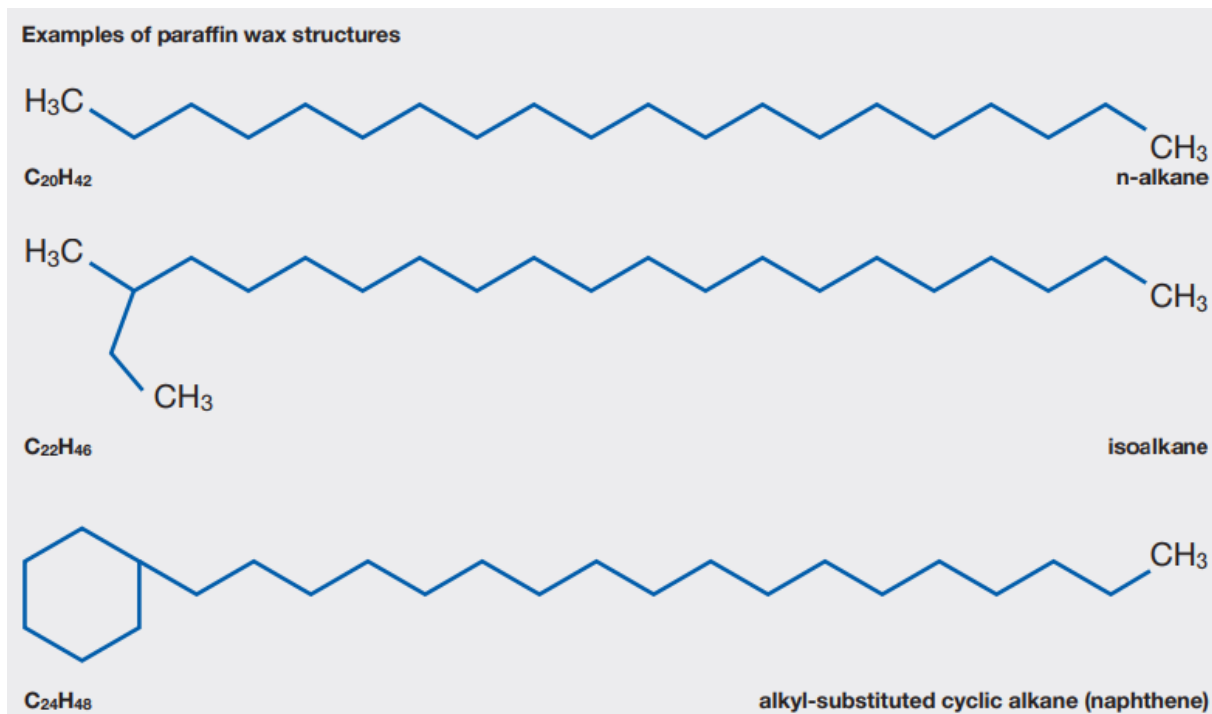


Figura 1.1: Esempio della struttura della cera

Sono sostanze insolubili in acqua e solubili in specifici solventi organici. Presentano una viscosità bassa a temperature prossime al loro punto di fusione. Esse possono essere trasparenti o opache e la durezza e solubilità dipendono dalle temperature alla quale vengono misurate. Generalmente possono essere classificate come sintetiche o naturali. Le cere

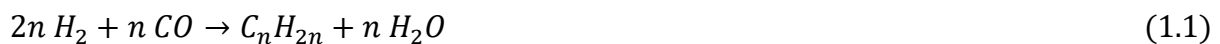
sintetiche sono composte da polimeri a basso peso molecolare derivanti da polimerizzazione di molecole come metilene, etilene e alpha-olefine. Le cere naturali invece hanno varie origini e possono essere di origine animale, vegetale e petrolifera. La maggior parte delle cere naturali sono composte da lunghe catene idrocarburiche. A causa della loro natura complessa, le proprietà e le sostanze presenti nella miscela dipendono significativamente dalla loro provenienza:

#### **Animali e vegetali:**

Sono cere prodotte da api, balene, pecore e da piante. Risultano essere miscele complesse, principalmente composte da esteri provenienti da acidi grassi e alcoli. La composizione dipende non solo dalla specie, ma anche dalla regione geografica dell'organismo. Le cere prodotte da api consistono approssimativamente in 71% di esteri, 15% di idrocarburi, 8% di acidi grassi e 6% di altri composti; hanno un range di temperature di fusione tra 62 e 65°C, sono inerti ed hanno un'alta plasticità. Le cere vegetali si trovano sulla superficie amorfa delle piante, sono infatti una barriera protettiva contro l'ambiente esterno. Candelilla, caranuba, crusca di riso e girasole, sono solo alcuni tipi di piante in grado di produrre cera. La cera d'api e le cere vegetali sono molto utilizzate nella cosmetica e nei processi alimentari. (P. Varelis et al., 2019)

#### **Sintetici:**

Le cere sintetiche solitamente sono composte da una lunga catena idrocarburica lineare (paraffine). Derivano dal processo Fisher-Tropsch (polimerizzazione dell'etilene). Questo processo fu ideato per sintetizzare idrocarburi e composti ossigenati partendo da una miscela di idrogeno e monossido di carbonio.



La reazione avviene in un letto fisso ad alta pressione ed una temperatura all'incirca di 220°C, con la presenza di un catalizzatore metallico.

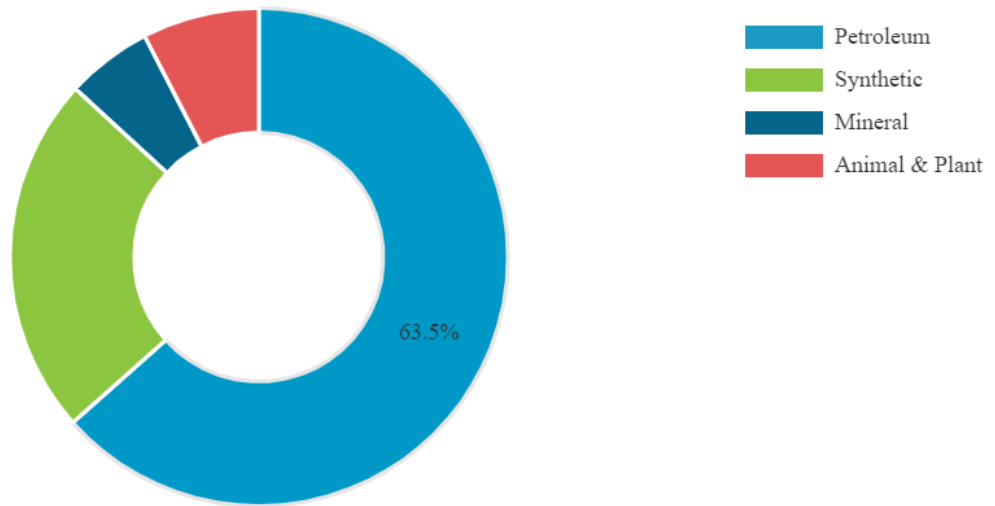
Questo tipo di cere è formata per lo più da n-alcani in quanto le insaturazioni sono rimosse dalla presenza di idrogeno.

#### **Petrolifere:**

Le cere discendenti dal petrolio sono miscele complesse di n-alcani, iso-alcani e ciclo-alcani e riescono a ricoprire un ampio range di pesi molecolari ottenendo catene di carbonio da 18-60 unità. Queste sono ottenute dalla produzione di olio lubrificante. (G. Ali Mansoori, H. Lindsey Barnes, Glenn M. Webster, 2003).

Dal grafico (Figura 1.2) è chiaro che il processo di raffineria è quello che produce circa il 60% delle cere presenti sul mercato. Seguito dalle cere sintetiche sempre più in aumento.

**Global Wax Market Share, By Product Type, 2019**

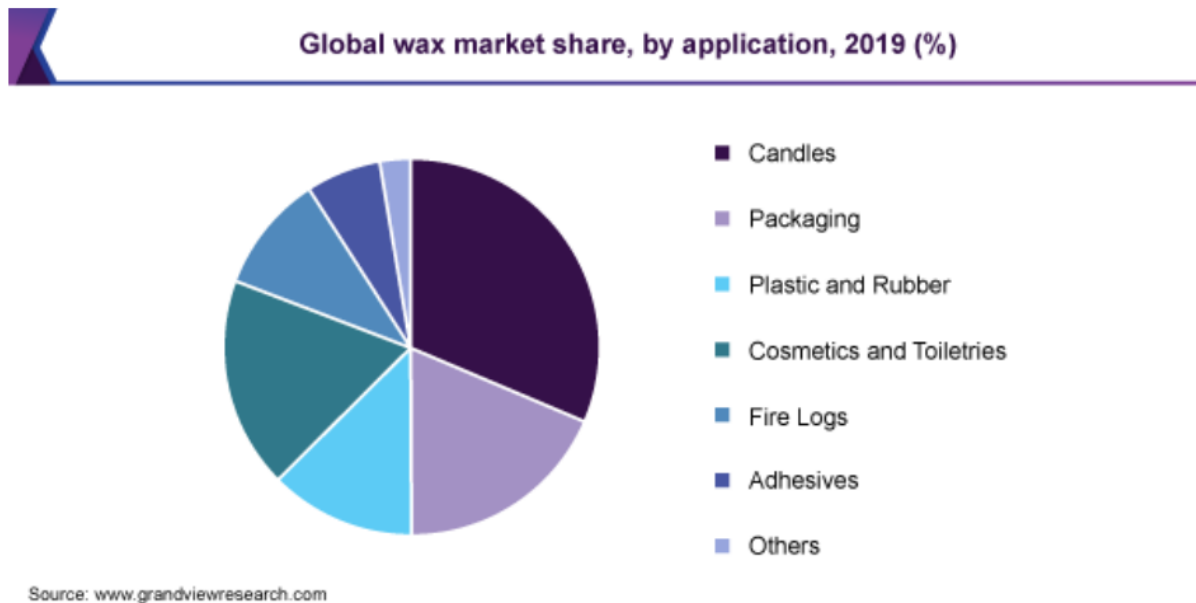


**Figura 1.2: Mercato Cere 2019 (Fortune business insight, 2019)**



## 1.2 Applicazioni

L'utilizzo della cera si è sviluppata in diversi settori. Ad oggi, la fetta di mercato più importante è quella delle candele (Figura 1.3), ma la si può ritenere fondamentale per molte altre industrie.



**Figura 1.3: Applicazioni delle cere**

- Adesivi
- Fertilizzanti (rilascio graduale di agenti chimici e protezione da microrganismi indesiderati)
- Automobilistico (Protezione per la superficie verniciata e anti corrosivo)
- Candele: come si può osservare dalla Figura 1.3, la fetta maggiore del mercato delle cere è riservato alle candele.
- Carta: la carta viene rivestita da un film sottile di cera così da renderla resistente all'ossidazione con aria e all'umidità.
- Formaggio (Protezione e rivestimento per il formaggio)
- Chewing gum
- Cosmetico (componente principale di creme e rossetti)
- Applicazioni elettroniche (isolante)
- Farmaceutica (protezione e rilascio graduale di medicinali)
- Industria tessile (impermeabile)

### 1.3 Cere da petrolio

Le cere petrolifere sono le più importanti in termini di volume prodotto e di impatto economico. Negli ultimi anni, hanno perfettamente rimpiazzato le cere naturali e proprio per questo, sono state testate diverse tecnologie così da ottenere una grande varietà di cere con differenti proprietà chimico-fisiche. Ad oggi, la produzione di cere slack sta subendo un declino a causa della chiusura degli impianti del gruppo I di raffineria, dove il sottoprodotto è proprio la cera slack. Il mercato richiede sempre più prodotti del gruppo II, questi sono composti a base di oli ottenuti dal processo di idrocracking che rompe le molecole di idrocarburi pesanti in altri più leggere. Gli idrocarburi ottenuti sono saturi quindi hanno potere antiossidante maggiore rispetto agli oli prodotti nel gruppo I che invece sono composti irregolari.



**Figura 1.4: Slack wax**

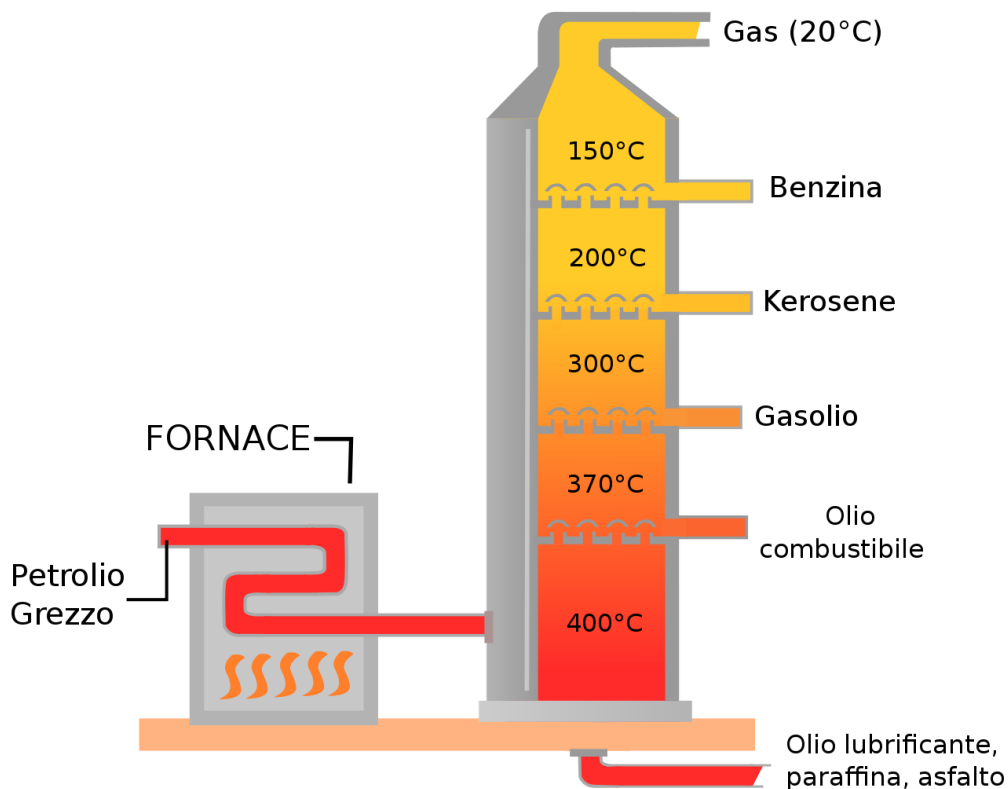
Il termine “Slack Wax” rappresenta quella categoria di cere provenienti dall’industria petrolifera. Nel caso in cui la cera slack è separata dal residuo della distillazione vacuum è chiamato petrolatum. Quest’ultimo è semi solido e gelatinoso, al contrario della slack wax che è solida a temperatura ambiente.

In funzione della provenienza del petrolio, il contenuto di cera può variare dal 2 al 30% nel crude oil di partenza. A causa del loro alto peso molecolare e quindi dall’alta temperatura di ebollizione, le cere sono concentrate nei residui della distillazione atmosferica. Questi ultimi vengono poi processati nella distillazione sottovuoto per ottenere oli lubrificanti (prodotto principale del Gruppo I di raffineria) che a loro volta vengono trattati per eliminare i composti indesiderati come le cere (Dewaxing). Nei seguenti paragrafi verranno illustrati brevemente i passaggi per ottenere la cera slack.

#### 1.3.1 Processo di raffineria

Una raffineria è uno stabilimento molto complesso dove avvengono processi di separazione, conversione, miglioramento, purificazione e produzione di oli lubrificanti. L’unità di separazione è costituita da una distillazione atmosferica (topping) e una sottovuoto. Nella

prima, si suddivide il greggio in varie frazioni in base alle temperature di ebollizione (Figura 1.5).



**Figura 1.5: Schema Topping**

La colonna di topping è anche detta di frazionamento: grazie allo spillamento in diversi punti della colonna si possono ottenere i vari tagli come GPL (in alto), benzine, cherosene, gasolio leggero, gasolio pesante (olio combustibile) e residuo atmosferico.

Tra i residui di topping troviamo gli elementi altobollenti ( $T_{eb} > 350^{\circ}\text{C}$ ). Questi vengono inviati nella colonna sottovuoto (circa 0.1 atm) per evitare piroschissione prima di poter vaporizzare. I prodotti della distillazione vacuum dipendono dal grezzo usato e tra questi si trovano le cere e gli oli lubrificanti.

Tra le tecniche di separazione è possibile considerare anche i processi di deasphalting dove si estraggono gli idrocarburi non asfaltenici attraverso solventi, separandoli da quelli asfaltenici ricchi in metalli, sali e sedimenti. Un altro processo è quello di desolforazione dove solitamente si inietta idrogeno molecolare che viene recuperato in forma di acido solfidrico e in seguito ossidato negli impianti per il processo Claus a zolfo elementare. Lo zolfo deve essere eliminato in quanto è corrosivo ed inoltre, durante la combustione, libera anidride solforica che combinandosi con l'acqua forma le famose piogge acide.

I processi di conversione sono quelli di cracking catalitico, coking, alchilazione, polimerizzazione, isomerizzazione e reforming.

Dalla distillazione sottovuoto si ottengono prodotti pesanti come gasolio e olio combustibile. È necessario controllare alcuni parametri di questi ultimi al fine di utilizzarli come vettori energetici, come contenuto in azoto e numero di ottano. Il processo più importante è infatti il cracking catalitico dove le molecole di idrocarburi ad alto peso molecolare vengono ridotte a molecole più corte con alto potere antidetonante: le reazioni avvengono ad alta temperatura e

in presenza di catalizzatori a base di silicoalluminati cristallini a carattere acido (zeoliti) sotto forma di microsferi con dimensioni inferiori al millimetro in letti fluidizzati.



Si opera a circa 450°C e a pressione di 1,5-2,5 bar con rese in benzina del 30-40%, del 50-40% in oli medi e del 20-15% in gas e coke.

Tra i trattamenti usati per migliorare la qualità dei distillati c'è il reforming catalitico. Questo processo è noto per aumentare il numero di ottano delle frazioni più pesanti della benzina, incrementando gli idrocarburi isoparaffinici e aromatici. Avviene ad alte temperature (500°C, 5-25 bar) e in presenza di catalizzatori a base di platino (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in reattori a letto fisso.

### 1.3.2 Gruppo I, II, III, IV e V

Tutti gli oli lubrificanti sono composti a base oleosa, solitamente per il 90% composti da oli e per il 10% di additivi. API (American Petroleum Institute) ha caratterizzato gli oli in 5 gruppi in funzione del livello di saturazione, zolfo e indice di viscosità. La percentuale di idrocarburi saturi influisce sui legami intermolecolari (più forti) e quindi incrementa la resistenza della molecola ad essere spezzata o ossidata. La composizione in zolfo influisce sulla qualità: esso reagisce con l'ossigeno per formare composti che danneggiano le performance dell'olio. L'indice di viscosità studia il cambiamento di viscosità in funzione della temperatura. Quando l'indice di viscosità è alto, al variare della temperatura, la viscosità subisce piccoli cambiamenti.

I gruppi I, II e III derivano tutti dal crude oil, mentre gruppo IV è costituito da olio completamente sintetico e nel gruppo V sono racchiusi tutti i composti a base oleosa che non sono contenuti nei precedenti gruppi. Le differenze principali sono riportate in Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Gruppo I, II, III, IV e V

Gruppo	Processo	% Saturi	% zolfo	Indice di viscosità
Gruppo I	Solventi	<90%	>0.03%	80-120
Gruppo II	Hydrocracking	>90%	<0.03%	80-120
Gruppo III	De-waxing catalitico (severe hydrocracking)	>90%	<0.03%	>120
Gruppo IV	Sintesi	100 % PAO (Poli- Alpha- Olefine)		
Gruppo V	Nessuna delle precedenti	Nessuna delle precedenti. Oli naftenici ed esteri		

Gli oli del gruppo I sono recuperati attraverso dei solventi, ciò implica che il processo è molto semplice e quindi molto più economico rispetto a tutti gli altri. Generalmente, gli oli recuperati con solventi consistono in un mix di idrocarburi, con molecole irregolari. Ciò comporta che l'uso di questi oli è sempre meno richiesto nelle applicazioni industriali.

Nel gruppo II gli oli lubrificanti vengono sottoposti al processo di hydrocracking per romperle in molecole più piccole e con una percentuale di saturi maggiore.

Il gruppo III comprende gli oli ottenuti da processi più intensivi: hydrocracking a maggiore pressione e temperatura. Questi sono composti oleosi più puri e con migliori qualità come mostrato in Tabella 1.1.

I polialphaolefine (PAOs) vengono ottenuti dal gruppo IV e non sono estratti ma sono prodotti partendo da piccole molecole uniformi. Il vantaggio maggiore consiste nel poter decidere la lunghezza della catena idrocarburica e quindi prevedere le proprietà. Gli oli provenienti da questo gruppo sono ottimi per l'utilizzo in condizioni estreme di temperatura (sia caldo che freddo).

Gli oli del gruppo V includono anche oli naftenici ed esteri. Solitamente sono usati come additivi per altri composti a base di oli.

### 1.3.3 Dewaxing

Il motivo principale per la rimozione delle cere è che sono solide a temperature ambiente e alterano la temperatura di fusione negli oli lubrificanti. Esse, infatti, avendo una temperatura di fusione più alta, potrebbero causare il blocco degli apparecchi meccanici che necessitano di essere lubrificati. La miscela olio/cere viene sottoposta ad oggi ad uno dei tre principali metodi di dewaxing ovvero quello con solvente, catalitico o con urea.

#### Con solvente

È un processo fisico dove la separazione avviene a causa della solubilità selettiva (Figura 1.6). I principali solventi usati sono propano e chetoni, in particolare il più conosciuto Metil Isobutil Chetone (MIBK) e Metil Etil Chetone (MEK). Tradizionalmente vengono usati i chetoni mentre il propano viene usato nel dewaxing acido.

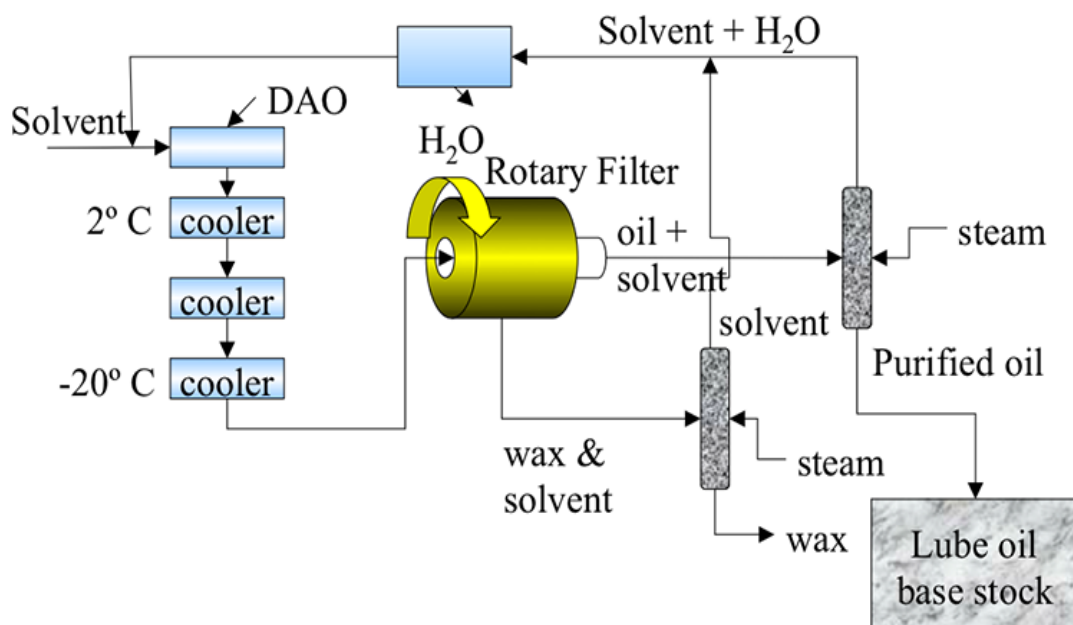


Figura 1.6: Dewaxing con solvente

Il solvente viene miscelato con l'alimentazione cerosa e raffreddato da una serie di scambiatori di calore, nel frattempo, la cera inizia a cristallizzare. La cera cristallizzata e l'insieme di solvente/ cera solida e olio procedono quindi in un filtro rotativo dove viene separato olio e il solvente dal resto della miscela semi solida di cera e solvente.

Il mix semisolido di cera e solvente viene poi trasferita ad una colonna flash (steam stripping) dove viene recuperato il solvente. In questa unità si ha come prodotto di coda le cere slack. Il

mix liquido olio/ solvente viene recuperato in un'altra colonna di steam stripping, ottenendo così l'olio lubrificante e solvente da ricircolare. Gli oli lubrificanti verranno sottoposti successivamente ad un ulteriore processo di finitura.

Nel dewaxing con solvente il tipo di solvente, la velocità di raffreddamento, la temperatura e il rapporto solvente/olio sono parametri fondamentali per il processo. La velocità di raffreddamento influenza la forma dei cristalli e le caratteristiche delle particelle: un valore alto di velocità di raffreddamento promuove la formazione di piccoli cristalli a forma di aghi che possono intasare il filtro. La struttura cristallina, infatti, è molto importante a livello commerciale, proprio perché influenza la velocità di filtrazione (Wilson et al., 1936).

### **Catalitico**

In questo caso abbiamo un la presenza di una reazione chimica. Il dewaxing catalitico include il cracking delle lunghe catene carboniose e l'aggiunta di idrogeno per evitare la formazione di coke. Con questo metodo, non è possibile recuperare le cere.

I residui della colonna di distillazione sottovuoto de-asfaltati sono miscelati con l'idrogeno e procedono verso un reattore che lavora ad una temperatura compresa tra 280-400°C e ad una pressione di circa 20-120 atm. All'ingresso di questo reattore il feed viene miscelato con le zeoliti che permettono un cracking catalitico selettivo nei confronti dei n-alcani.

All'uscita del reattore, è presente una colonna di distillazione dove il prodotto di coda è olio lubrificante mentre in testa otteniamo nafta che verrà successivamente convertita in benzina. A causa del cracking delle normal paraffine il rapporto tra i-paraffine/n-paraffine aumenta.

In questo caso la resa in olio lubrificante è minore rispetto a quella ottenuta dal processo precedente.

### **Con urea (mineral oil)**

Il dewaxing con urea sfrutta il fatto che le lunghe catene idrocarburiche formano dei composti solidi cristallini a temperatura ambiente reagendo con l'urea. La struttura esagonale cristallina di urea crea dei canali dove le normal paraffine vengono intrappolate. La separazione tra lo slurry e l'olio avviene grazie ad un filtro rotativo.

La cake formata viene decomposta grazie ad acqua e calore. Si ottiene quindi la separazione dell'urea liquida e le cere.

Questo tipo di processo è applicabile per separare le n-paraffine da altri idrocarburi. Tuttavia, l'urea non è selettiva nei confronti dei n-alcani, riesce a trattenere anche molecole contenenti lunghe ramificazioni e molecole cicliche.

## 1.4 Caratterizzazione cere prodotte da Slack wax

Solitamente, la cera slack è composta da un mix complesso di idrocarburi, tra i quali n-paraffine, paraffine ramificate e ciclo alcani nel range di C<sub>18</sub>-C<sub>70</sub> (Soliman, 2020).

Il peso molecolare medio delle cere provenienti dalla raffineria dipende dal range della temperatura di ebollizione degli oli lubrificanti dalla quale derivano.

La slack wax contiene una percentuale variabile di olio, solitamente 20-50% e questo deve essere eliminato attraverso il processo di deoiling per ottenere cere che possano essere inserite sul mercato. A questo punto, l'olio lubrificante ottenuto viene chiamato foots oil, mentre le cere sono conosciute come cere paraffiniche o microcristalline. Ci sono infatti due classi di cere petrolifere, paraffiniche e microcristalline; la differenza tra le due sta nella natura del petrolio utilizzato nel processo principale.

### Cere macrocristalline (cere paraffiniche):

Le cere macrocristalline sono ottenute dalla cera slack ovvero dalla produzione di oli lubrificanti leggeri. È solitamente formato da macro-cristalli e contiene per lo più n-paraffine (40-90%) con più di 30 atomi di carbonio. Il peso molecolare si aggira tra 360-420 u.a. e sono poco affini all'olio (Soliman, 2020). La particolarità di queste cere è che hanno una struttura cristallina definita ed hanno la tendenza ad essere dure e fragili.

Sono insolubili in acqua e parzialmente solubili in alcoli ed eteri. Sono molto più solubili in chetoni, benzene, toluene e altri composti aromatici; la solubilità in questi aumenta all'aumentare della temperatura e diminuisce con l'aumento del peso molecolare delle cere.

Questo tipo di cere sono estremamente non reattive nelle condizioni normali e per attivare delle reazioni di ossidazione si devono raggiungere temperature superiori ai 100°C, in presenza di ossigeno e attraverso l'uso di un catalizzatore metallico. In queste condizioni cambia il colore della cera passando da bianco (in condizioni normali) a giallo/marrone.

### Cere microcristalline (micro-cere)

Le cere microcristalline vengono ottenute dalla lavorazione di oli ricavati dalla distillazione sottovuoto, quindi derivano dal petrolatum. Sono composte da una grande quantità di paraffine ramificate (iso-alcani), ciclo alcani (monocicliche) e una minore quantità di n-paraffine, per questo il loro peso molecolare è maggiore delle precedenti (600-800 u.a.). Possiedono una maggiore percentuale di olio a causa della loro struttura microcristallina. (Soliman, 2020)

Differiscono dalle paraffiniche in quanto presentano una struttura cristallina poco definita (amorfe). Inoltre, esibiscono un colore più scuro, viscosità più alte e sono tendenzialmente adesive.

Nella Tabella 1.2 sono riportati i punti di fusione delle cere primarie (Petrolatum e Cera Slack) e quelle dei prodotti finiti: purificando e frazionando si ottengono temperature di fusione maggiori che incrementano il loro valore.

**Tabella 1.2: Punti di fusione per le varie classi**

	<b>Punto di fusione (°c)</b>
<i>Petrolatum</i>	36-60
<i>Slack wax</i>	43-63
<i>Paraffine</i>	43-68

Le cere paraffiniche hanno un range di fusione molto più stretto rispetto quello delle cere microcristalline, che risultano essere molto più complesse.

Uno dei parametri più importanti è il punto di fusione: più è alto e migliore è la cera.

Quello più alto è raggiunto da cere microcristalline 70-80°C, mentre quelle paraffiniche sono più bassi tra 50-60°C. (Soliman, 2020).

## 1.5 Proprietà delle cere

Il tipo di applicazione finale che una cera può avere dipende dalle caratteristiche qualitative. Le proprietà delle cere possono essere suddivise in tre categorie principali: proprietà fisiche, chimiche e funzionali. Questo lavoro di tesi si focalizza sulle proprietà che danno maggiori informazioni sulla qualità del prodotto. Le proprietà delle cere possono essere misurate attraverso dei test normati ASTM, IP ed altri metodi standardizzati. In Tabella 1.3 sono riportate le proprietà medie di cera slack, petrolatum, cere paraffiniche e microcristalline.

**Tabella 1.3: Proprietà medie di cera slack, petrolatum, cera paraffinica e microcristallina**

	<b>Tfus [°c]</b>	<b>Viscosità cinematica (100°c) cst</b>	<b>%w/w olio</b>	<b>Nr atomi di carbonio</b>	<b>Penetrazione (25°c) mm2/sec</b>
<b>Slack wax</b>	45-85	3-30	2-30	12-85	9-80
<b>Paraffine</b>	43-74	3-10	<2.5	18-75	9-50
<b>Microcristalline</b>	60-95	10-30	<5	23-85	3-60
<b>Petrolatum</b>	36-60	3-30	>10	12-85	>6

Tutte le proprietà fisiche come punto di congelamento e di fusione, viscosità, densità e indice di rifrazione, sono influenzate dalla lunghezza della catena idrocarbureica e dal grado di ramificazione. All'aumentare della temperatura alla quale è stato effettuato il taglio nella distillazione sottovuoto, tendono ad aumentare questi parametri.

Il punto di fusione è il parametro più importante che caratterizza una cera. Va detto che, generalmente, una cera non è mai caratterizzata da un preciso punto di fusione, bensì da un intervallo di temperatura di fusione, in quanto la cera stessa è costituita da una miscela di diversi idrocarburi, caratterizzati, a loro volta, da diversi punti di fusione. Le cere paraffiniche tendono ad avere un range di temperature di fusione più piccolo rispetto a quelle microcristalline in quanto sono più omogenee, infatti, come noto, le cere microcristalline sono molto più complesse. All'aumentare del peso molecolare, la temperatura di fusione aumenta. Mentre aumentare la percentuale di ramificazioni risulta in una diminuzione del punto di fusione. (Soliman, 2020)

La viscosità è un parametro significativo nelle applicazioni in cui la cera svolge un ruolo di rivestimento. È altrettanto importante per determinare il tipo di processo alla quale le cere possono essere sottoposte. Le cere paraffiniche hanno una viscosità che varia tra 3-10 mm<sup>2</sup>/s @ 100°C, mentre quelle microcristalline tendono ad essere più viscosi (10-30 mm<sup>2</sup>/s @ 100°C).

La durezza è la capacità di resistere alle deformazioni, abrasioni e danneggiamenti. Maggiore è l'omogeneità delle cere e il loro punto di fusione, più alta sarà la durezza. I normal alcani



hanno valori più alti rispetto a iso-alcani. La durezza è determinata misurando la profondità di penetrazione di uno spillo o un cono.

La durezza delle cere macrocristalline dipende molto dalla temperatura: all'aumentare della temperatura, diminuisce sensibilmente passando da qualche decina a circa 200 [0.1mm].

La durezza, il punto di congelamento e la percentuale di n-alcani aumentano all'aumentare della temperatura di deoiling. Questo avviene perché all'aumentare della temperatura aumenta la solubilità dei componenti più leggeri nei solventi usati e quindi la frazione che solidifica sarà ricca in componenti più altobollenti. Un incremento di percentuale in olio porta ad una diminuzione di durezza.

La densità è una specifica importante per il trasporto delle cere. Queste, infatti, vengono spostate nella loro forma liquida, ciò implica che è necessario conoscere la densità per risalire alle unità volumetriche. Le cere paraffiniche a 75°C hanno una densità nel range di 0.768-0.775 g/cm<sup>3</sup>. Le stesse a 25°C avranno una densità maggiore tra 0.87-0.91 g/cm<sup>3</sup>.

Il flash point è il punto che, se superato, aumenta il rischio di incendio. È quindi necessario determinarlo nel caso in cui l'applicazione della cera richiede un riscaldamento. È anche utilizzato per avere indicazioni dei contaminanti a basso peso molecolare, come i solventi.

È fondamentale menzionare anche alcune proprietà chimiche come il colore, l'odore, la percentuale di olio presente e l'indice di rifrazione. Queste caratteristiche contribuiscono a valutare il prezzo delle cere sul mercato. Per di più ci sono specifiche proprietà chimiche da soddisfare nel caso di cere utilizzate nell'industria alimentare.

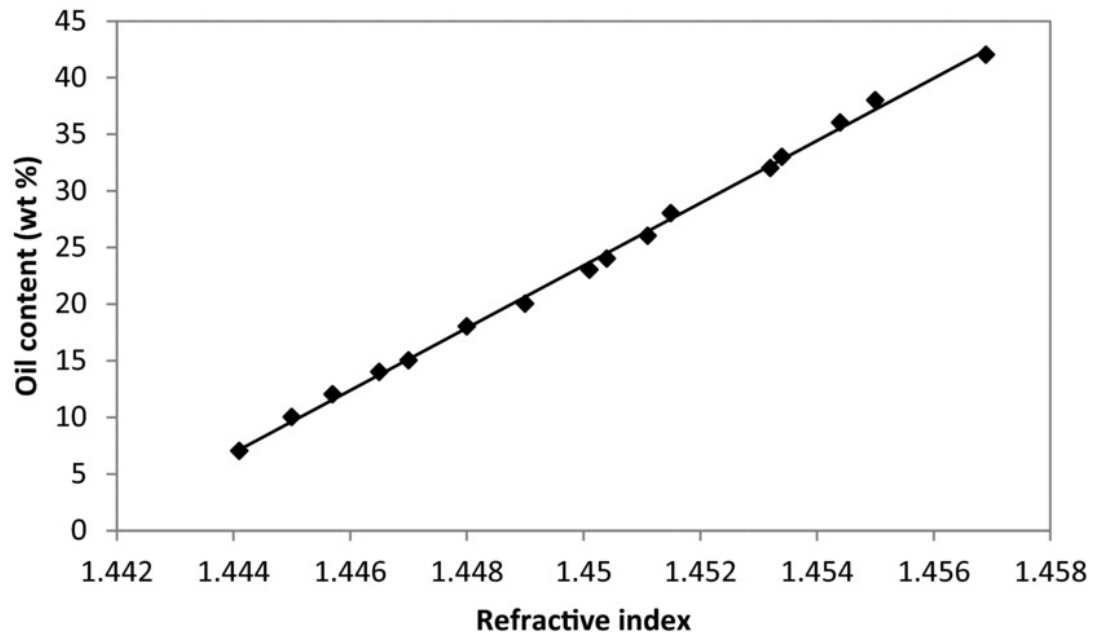
Il colore finale delle cere è direttamente proporzionale alla sua purezza. Le cere paraffiniche raffinate tendono ad essere bianche mentre quelle microcristalline hanno un range di colorazione dal bianco al nero/marrone. L'assenza di colore è molto importante nelle applicazioni farmaceutiche, nelle candele o nell'industria degli alimenti. Una 'Fully Refined Wax' ovvero una cera raffinata deve essere incolore quando esaminata nello stato fuso. I colori sono normalmente espressi in termini descrittivi come bianco, giallo, ambra, marrone, etc.

L'odore è particolarmente rilevante nel caso in cui si voglia utilizzare le cere nel settore alimentare. La presenza di un particolare odore può essere dovuta dalla presenza di olio, di solvente o di impurezze adsorbite durante lo stoccaggio. La valutazione dell'odore è difficile da standardizzare, di solito vengono sottoposti campioni ad un gruppo di persone che hanno una particolare capacità olfattiva.

Il contenuto di olio ha un effetto negativo sulla durezza, l'odore, il colore e ovviamente il punto di congelamento. L'olio è considerato come una miscela di paraffine e alcani ramificati con un basso punto di fusione e solubili in alcuni solventi. È difficile trovare una definizione univoca dell'olio in quanto alcuni tendono a considerare tale anche esteri, aromatici, ecc.. Nel caso presentato, l'olio sarà considerato come quel componente che si solubilizza nei solventi tipicamente utilizzati nel settore delle cere (MEK, MIBK, Esano,..). Le paraffine raffinate (FRP) solitamente hanno un contenuto di olio inferiore a 0.5%.

La potenziale tossicità delle cere ad uso alimentare può essere attribuita alla presenza di aromatici. Questi possono essere determinati utilizzando la spettroscopia UV (Soliman, 2020).

Esiste una correlazione lineare tra l'indice di rifrazione e la percentuale di olio, come descritto in Figura 1.7.



**Figura 1.7: Contenuto in olio (%) vs Indice di rifrazione**

All'aumentare della percentuale di olio, aumenta l'indice di rifrazione (RI). Numerosi articoli dimostrano la correlazione tra l'indice di rifrazione e la composizione delle cere: maggiore è la presenza di idrocarburi ciclici e ramificati e maggiore sarà RI. Le cere paraffiniche, infatti, risultano avere un RI inferiore rispetto alle cere microcristalline (Eghbali et al., 2014; Mohamed et al., 2008). Gli idrocarburi saturi hanno un indice di rifrazione inferiore a 1.48 mentre i monociclici e gli aromatici hanno valori nel range di 1.48-1.59. (Magdy, 2010).

(Case, 2010) (Rand 2003)

## 2 DEOILING E FRAZIONAMENTO

Per poter commercializzare le slack wax è fondamentale sottoporle ad alcuni trattamenti, al fine di far rientrare le loro caratteristiche chimico-fisiche all'interno delle specifiche di prodotto richieste dal mercato. Le specifiche per le cere dipendono dal loro uso finale e possono essere ottenute mettendo in atto i seguenti processi:

- De-oiling: in questo processo si eliminano tutti quei composti con basso punto di fusione. La percentuale di olio generalmente varia dal 20-50% e dipende dal materiale di partenza. Le cere paraffiniche che contengono una percentuale di olio inferiore al 0.5% sono considerate Fully Refined Paraffin (FRP).
- Frazionamento: in funzione dell'utilizzo finale della cera, è necessario frazionare la materia prima per ottenere uno specifico punto di congelamento e una certa durezza che è in funzione del peso molecolare del mix di idrocarburi.
- Purificazione: a valle dei processi sopra citati, sono necessari dei processi di purificazione che mirano a migliorare le caratteristiche della cera finita. Il trattamento è finalizzato a migliorarne l'odore e il colore, quest'ultimo rappresenta in modo evidente il grado di purezza.

### 2.1 Tecniche di deoiling/frazionamento disponibili in commercio

Le cere slack, ottenute nel processo di dewaxing, possiedono una certa percentuale di olio. Rimuovendo l'olio e separando le varie frazioni, è possibile migliorare alcune caratteristiche come punto di fusione e durezza.

Di seguito vengono riportati i processi commerciali di deoiling e frazionamento; questi spesso vengono implementati in un unico processo e in un'unica apparecchiatura.

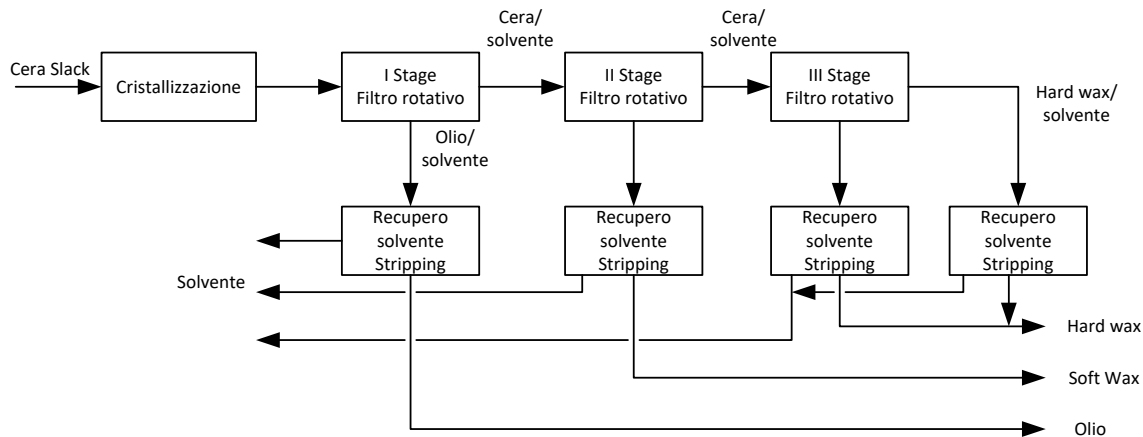
#### 2.1.1 Sweating (Sudorazione)

Questo è il processo più antico che è stato rimpiazzato da tecniche moderne.

Le cere vengono fuse e successivamente solidificate attraverso il raffreddamento in vassoi contenuti in un grande forno. Vengono poi nuovamente riscaldate ad una temperatura definita così da rimuovere l'olio e fondere le cere con un basso punto di fusione; quelle con un punto di fusione più alto della temperatura scelta rimangono solide (Hard wax). La sudorazione è un processo estremamente lento, un ciclo può durare più di 50 ore. Questo processo di deoiling da buoni risultati nel caso di cere macrocristalline. Le cere slack solitamente contengono una quantità non trascurabile di iso-paraffine, ciò impedisce la sudorazione e quindi la resa di rimozione in olio. (Sequeria, 1994).

## 2.1.2 Ricristallizzazione

La ricristallizzazione è il processo più utilizzato al momento e ha rimpiazzato quello di sudorazione. Si divide in tre step principali: Raffreddamento/cristallizzazione, Filtrazione e Recupero del solvente. Le fasi vengono rappresentate nella Figura 2.1 in modo approssimativo e semplificato in quanto diverse variazioni possono essere applicate.



**Figura 2.1: Schema semplificato del deoiling per cristallizzazione**

L'alimentazione viene mantenuta liquida e viene messa in contatto con un solvente, solitamente MEK-toluene. Il mix viene raffreddato ad una temperatura scelta in uno scambiatore a superficie raschiata per cristallizzare la desiderata frazione di cere.

Le cere cristallizzate vengono separate attraverso una serie di filtri rotativi. La "cake" viene sottoposta ad una serie di passaggi di filtrazione. Nel primo filtro rotativo si ricavano olio/solvente (filtrato) e cera/solvente. Quest'ultima passa ad altri stadi in cui vengono rimossi i diversi tagli di cera in base alla temperatura di filtrazione. Nell'ultimo stage di filtrazione, la temperatura è leggermente superiore rispetto agli altri; questo è necessario per controllare la durezza e il punto di congelamento del prodotto finale (hard wax). Il filtrato sarà composto da olio/cere a basso punto di fusione e verrà separato dal solvente grazie a delle colonne di stripping (Solvent recovery Unit). (Magdy et al., 2007)

In base al numero di volte che viene eseguito questo passaggio e alle temperature usate per cristallizzare, si possono ottenere diversi tagli (Sequeria, 1994).

Questo processo vede diversi svantaggi:

1. Uso di solvente
2. Colonne di stripping
3. Necessità di scambiatori movimentati

Tutti questi punti fanno sì che questo sistema risulti dispendioso in termini economici ed energetici.

### ***Effetto della temperatura***

Diversi articoli mostrano come le temperature utilizzate influenzino la durezza, punto di fusione e la percentuale di n-alcani. Questi tendono ad aumentare all'aumentare della temperatura del processo di deoiling. Ciò può essere spiegato dall'incremento della solubilità dei componenti con basso punto di fusione nel solvente. Al contrario la viscosità diminuisce con l'aumentare della temperatura. (Meyer, 2009)

Incrementando la temperatura di frazionamento di 10°C, si nota una significativa diminuzione in resa. Al contrario, si nota un incremento nelle n-paraffine e quindi del punto di congelamento e un decremento di olio e aromatici. (Magdy et al., 2010)

### ***Effetto del solvente***

Il tipo di solvente ha influenza sulle caratteristiche fisiche e sulla composizione molecolare delle cere. Diversi solventi sono stati scelti per osservarne il comportamento come butil acetato, cicloesano, n-esano, n-ottano, MIBK (metil iso butil chetone), MEK (metil etil chetone). È importante in questo caso caratterizzare il tipo di cera da trattare per comprendere a pieno quale sia il solvente migliore: per le cere slack leggere è consigliato utilizzare butil acetato e un mix di MEK, benzene e toluene, così da migliorare alcune proprietà come punto di congelamento, contenuto in olio, peso molecolare e durezza (Mohamed et al., 2008; Magdy et al., 2007).

Per le cere slack prevalentemente paraffiniche è possibile ottenere le specifiche di mercato grazie a solventi come etil e butil acetati, MIBK e MEK, B&T (Mohamed et al., 2008; Magdy et al., 2007).

Anche il rapporto solvente/alimentazione influisce sulle caratteristiche della cera finale: incrementando questo rapporto, la resa in cera diminuisce, compensato da un incremento nel punto di congelamento, viscosità e peso molecolare medio. (Magdy et al., 2010).

### **2.1.3 Spray deoiling**

Questa tecnica può essere utilizzata per cere macrocristalline che contengono fino a 15% in peso di olio, come prodotto si raggiunge una percentuale all'incirca di 0.1%.

In Figura 2.2 è possibile seguire i passaggi del processo di spray deoiling. La cera sciolta viene atomizzata sotto pressione nella parte superiore di una torre.

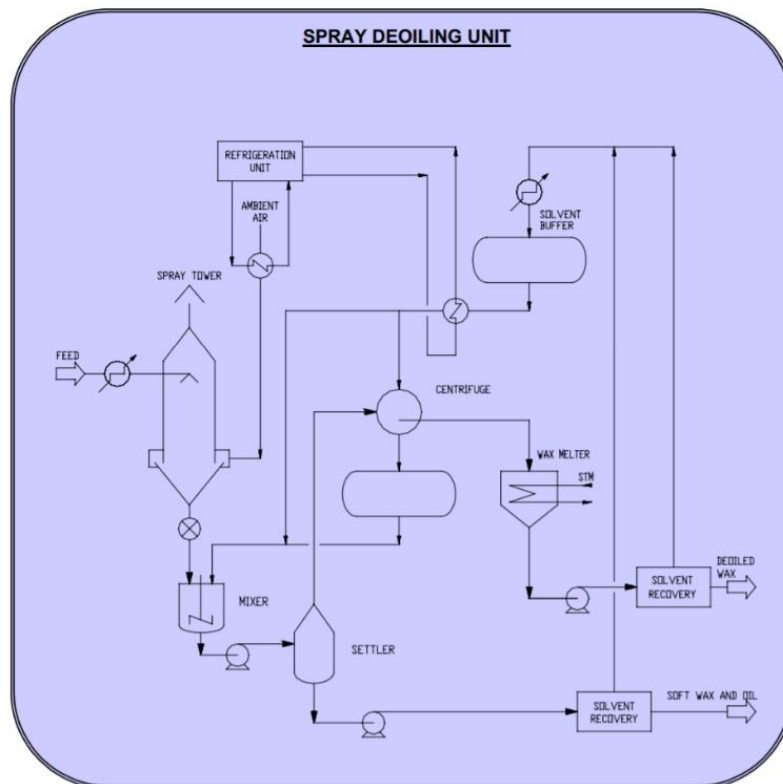


Figura 2.2: Spray deoiling (Uhde)

Le gocce di cera cadono in una corrente in controcorrente di aria che è raffreddata leggermente al di sotto delle condizioni ambiente. La cera solida sedimenta nella parte inferiore della torre come polvere secca.

L'olio che aderisce alla cera è rimosso attraverso un flusso controcorrente di dicloroetano alla temperatura di 5-15 °C in una serie di mixer e settler.

Le cere che lasciano l'ultimo sedimentatore vengono processate in una centrifuga e sottoposte ad una fase di lavaggio con solvente. Le rimanenti tracce di dicloroetano vengono poi separate in uno stripping in un'unità di recupero solvente. Il solvente viene quindi ricircolato.

Variando la temperatura del solvente, si può variare il taglio di cera che si vuole ottenere per migliorare il punto di congelamento e quindi la durezza. (Sequeria, 1994)

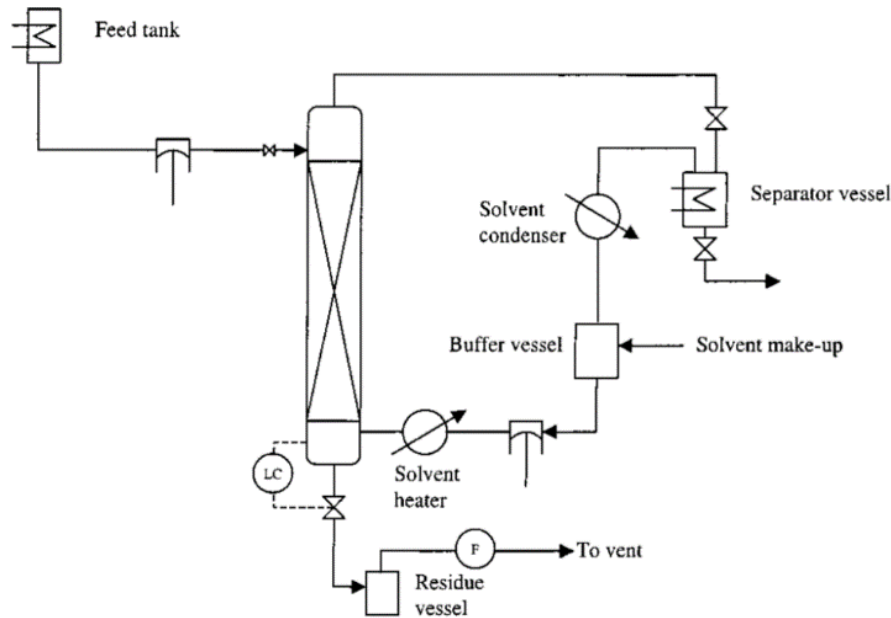
Anche in questo processo vediamo l'uso di solventi e colonne di stripping.

#### 2.1.4 Estrazione con fluido supercritico e short path distillation (SPD)

L'estrazione con fluido supercritico e la "short path distillation" vengono spesso confrontate. Secondo alcuni articoli, entrambe possono essere utilizzate per il frazionamento (Gupta et al., 2006).

Nello specifico, nell'estrazione con fluido supercritico si utilizza un gas, molto spesso CO<sub>2</sub>, come solvente. Altri solventi sono testati per questo tipo di tecnologia, tra questi, etano e

propano. L'etano è preferibile rispetto le altre in quanto richiede pressioni di estrazione più basse ed è facilmente reperibile da impianti di Fisher-Tropsch. (Crause et al., 2003). Per minimizzare i costi del solvente, è necessario recuperarlo il più possibile: la solubilità delle cere nel solvente decresce al diminuire della pressione nel separatore ma ciò richiederebbe un maggiore dispendio energetico. Inoltre, espandere a pressioni troppo basse comporterebbe alla solidificazione delle cere. Si sceglie quindi di espandere il mix rimanendo a pressioni alte (circa 55 bar). (Crause et al., 2003). Il vantaggio di questo processo è dovuto al fatto che i prodotti non necessitano di un ulteriore trattamento per la rimozione del solvente. Dall'altra parte, le pressioni impiegate sono molto alte (100-300 bar) ed incrementano i costi di investimento e di gestione. Uno schema esplicativo del processo è riportato in Figura 2.4.



**Figura 2.4: Schema estrazione con fluido supercritico**

Il processo di SPD è assimilabile ad una distillazione a singolo stadio (Figura 2.5). A parità di purezza richiesta, necessita di più unità rispetto all'estrazione con fluido supercritico. Inoltre, sono richieste temperature elevate nella camicia esterna nel momento in cui si dovessero trattare cere ad alto punto di fusione. Dagli studi effettuati appare chiaro che SPD può essere utilizzato nel caso di paraffine leggere, mentre l'estrazione con fluido supercritico risulta essere una tecnica migliore per frazionare paraffine medie e pesanti. (Crause et al., 2003)

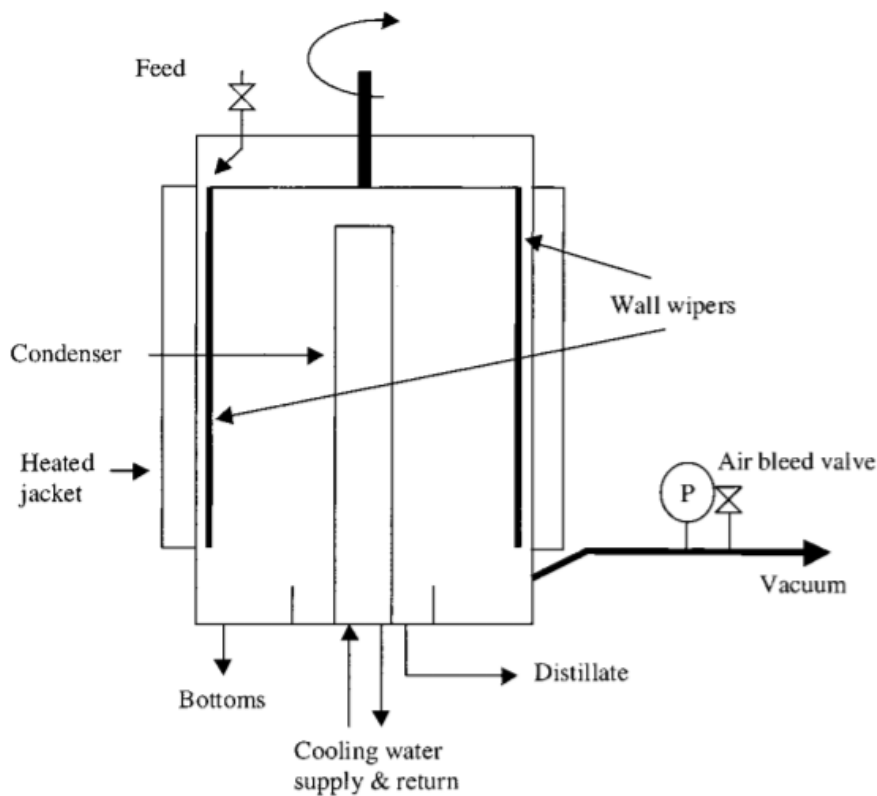


Figura 2.5: Schema SPD

### 2.1.5 Percolazione con solvente

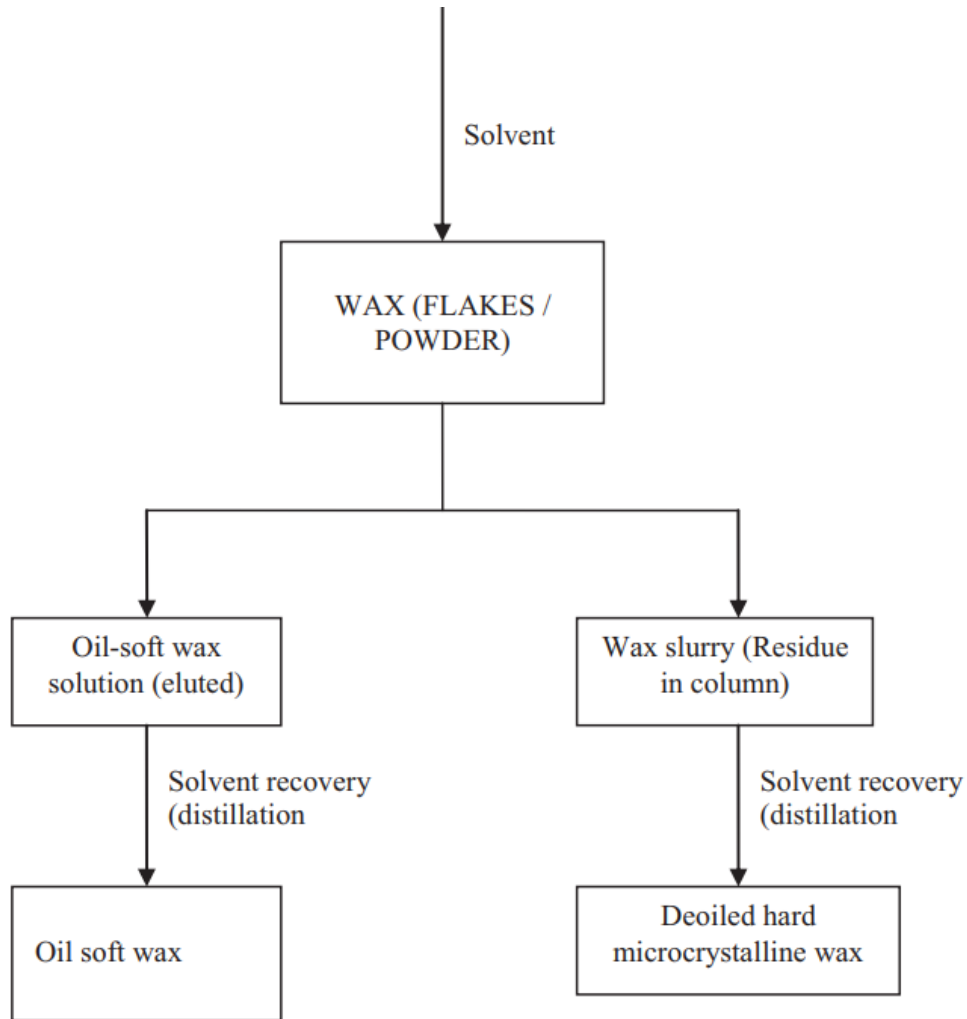
La percolazione con solvente prevede la percolazione di esano attraverso un letto fisso di fiocchi di cera a temperatura ambiente. Il solvente rimuove l'olio superficiale e si ottengono cere purificate. Questa tecnologia permette di sostituire il mixing meccanico e la filtrazione, eliminando l'utilizzo di apparecchiature in movimento come scambiatori a superficie raschiata e filtri rotativi richiesti nelle convenzionali tecniche di deoiling.

Dai dati in letteratura, è possibile notare come la maggior parte delle prove sono state fatte per una cera di tipo paraffinica. È noto come aumentando la quantità di solvente, diminuisce la quantità di iso e ciclo paraffine nelle cere. È chiaro quindi che incrementando la quantità di solvente, come nel caso della cristallizzazione, aumenta il punto di congelamento e il peso molecolare medio delle cere separate. D'altra parte, la percolazione richiede quantità maggiori di solvente per ottenere le stesse specifiche.

Inoltre, in questa tecnica, il solvente è in grado di dissolvere solo l'olio presente sulla superficie del cristallo di cera: non penetra, quindi non discioglie quello intrappolato come nel caso delle cere microcristalline. Come conseguenza le percentuali di olio saranno maggiori (Magdy et al., 2007).



Negli anni è stato doveroso applicare questo tipo di processo anche alle cere microcristalline. Questa vengono ridotte in polvere/fiocchi e inserite in modo casuale all'interno di una colonna. La percolazione avviene con solvente mantenuto a temperatura ambiente (25-26°C). uno schema di processo è riportato in Figura 2.6.



**Figura 2.6: Flow chart per il deoiling di cere microcristalline**

### ***Effetto del rapporto F/S***

La resa in cera diminuisce al diminuire del rapporto alimentazione/solvente, diminuendo anche la percentuale in olio. D'altra parte, vediamo un aumento nel punto di fusione (Figura 2.7).

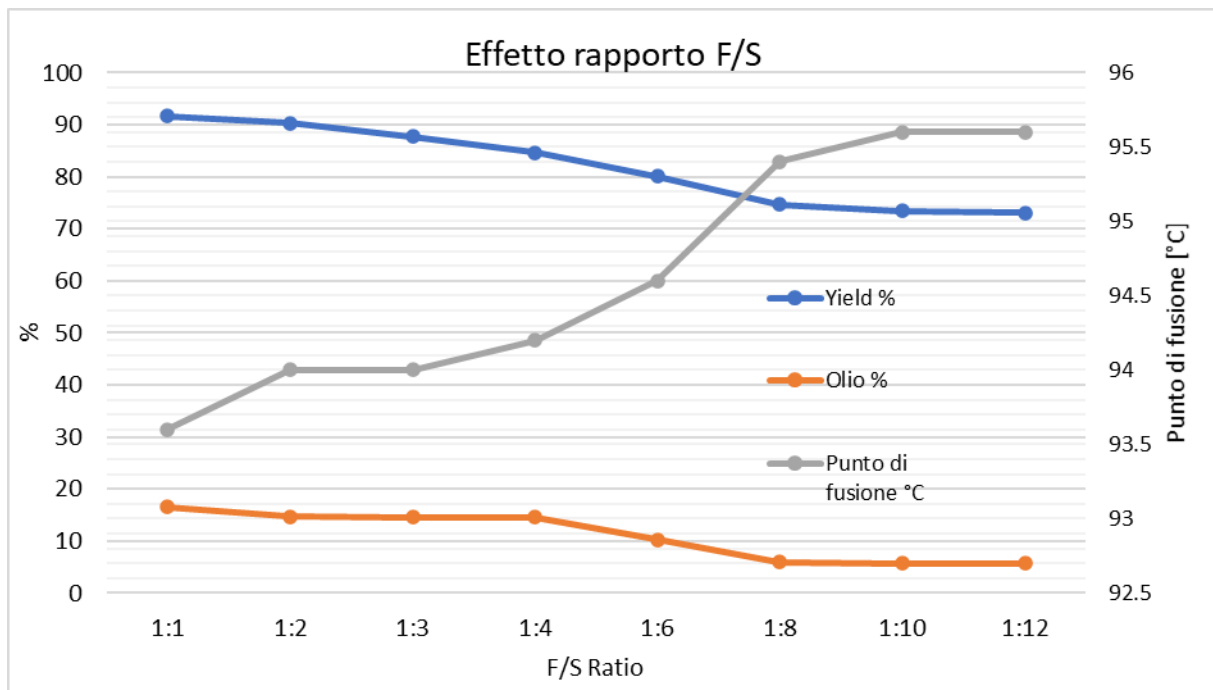


Figura 2.7: Effetto F/S su resa, olio e punto di fusione

### *Effetto della natura del solvente*

La nafta risulta essere il miglior solvente per trattare le cere, riuscendo ad ottenere fino al 6.9% in olio nelle cere. Anche la percolazione con l'esano mostra percentuali di olio comparabili (8.6%) mentre MEK e MIBK portano ad ottenere cere con percentuali di olio maggiore (16.6 e 14.5% rispettivamente). Questo è dovuto alla maggiore solubilità delle cere in solventi chetonici quali MEK e MIBK che hanno un numero di atomi di carbonio maggiore.

### *Effetto della grandezza delle particelle di cera*

Più grande è l'area superficiale (particelle più piccole) e maggiore sarà l'intensità del deoiling.

(S. Kumar, 2014)

## **2.1.6 Tecniche in fase di sviluppo**

Le tecniche commerciali per il deoiling e frazionamento sono complesse e laboriose. La più grande difficoltà risiede nello stadio di filtrazione.

Alcuni studi sono stati effettuati sul deoiling con solvente con l'aggiunta di membrane polimeriche idrofobiche porose che offrono diversi miglioramenti sulla qualità del prodotto senza la necessità di apparecchiature aggiuntive e quindi senza ulteriori costi di investimento. Inoltre, l'utilizzo di membrane con matrice polimerica (polimeri idrofobici e rete di polimeri idrofili) riduce il rapporto alimentazione/solvente. (N. H. Mohamed et al., 2017)

I tensioattivi sono modificatori di strutture e anch'essi sono stati utilizzati al fine di migliorare il processo di cristallizzazione delle cere. Essi si concentrano sull'interfaccia e formano uno strato sottile che cambia la natura molecolare e le proprietà delle superfici di contatto. L'aggiunta di questi modificatori di struttura nella concentrazione di 0.001 fino a 0.1%

incrementa la velocità di filtrazione fino a due volte e riduce la percentuale in olio contenuta nella fase solida cerosa di 2-3 volte (T.I. Sochevko et al., 2010).

Un altro metodo studiato per ottimizzare il processo di deoiling è quello di utilizzare un cristallizzatore ‘pulsed-mixing’ che prende parte ai sistemi di de-waxing. Durante le prove, la cera slack dal secondo stadio di dewaxing viene processata in un cristallizzatore pulsato seguito da una filtrazione. La percentuale di olio nel prodotto finale è circa 0.8% partendo da un'alimentazione con 5-6% di olio in partenza. È stato dimostrato quindi che l'uso del cristallizzatore pulsato permette di ottenere cere pure eliminando cristallizzatori a raschiamento ed evaporatori dallo schema di processo. Altre apparecchiature supplementari sono quindi eliminate e riducono più di 10 volte i costi di gestione e riparazione (S.P. Yakovlev et al., 2008).

L'ottimizzazione della cristallizzazione di idrocarburi solidi è stata esaminata utilizzando ultrasuoni. La cavitazione con gli ultrasuoni consiste nella formazione di bolle che collassano rapidamente causando microesplosioni. In questo modo i legami tra i cristalli solidi idrocarburici vengono distrutti e si formano le condizioni ideali per la loro crescita. Ciò aumenta la velocità e l'efficienza di separazione dei solidi e dalla fase liquida. Nei test effettuati, la radiazione aveva una frequenza di 22 kHz, intensità 37-40  $\mu$ A per un tempo di 5-25 min. Aumentando il tempo di esposizione da 5 a 25 min, la resa in cera decresce fino al 2.4%. L'utilizzo di ultrasuoni incrementa notevolmente la velocità di filtrazione: essa aumenta del 20%. Nel Deoiling di cera slack in due stadi con l'utilizzo di ultrasuoni dopo il primo stadio durato 10 minuti, la cera presenta 0.43% di contenuto in olio (T.I. Sochevko et al., 2010).

## 2.2 Purificazione

La presenza di anelli aromatici o molecole eteroatomiche ha una certa influenza sulla tossicità e sul colore delle cere. Generalmente le percentuali di questi ultimi sono molto basse ma dipendono sempre dalla provenienza della cera slack. Il processo finale di purificazione viene effettuato al fine di migliorare la stabilità del colore e stabilità chimica (ossidazione). Questo passaggio è anche utile per ridurre la presenza di azoto, zolfo e aromatici. Il trattamento chimico con acido solforico è stato quasi del tutto rimpiazzato con l'adsorbimento con solvente o con l'hydrotreating perché essi sono più efficaci, meno costosi e sicuramente meno dannosi per l'ambiente.

### - **Trattamento chimico**

L'acido solforico attacca quasi tutte le molecole idrocarburiche presenti incluso aromatici, composti azotati, solforati e ossigenati. In base alle condizioni come temperatura, concentrazione dell'acido e tempo di residenza si riesce ad ottenere un risultato piuttosto che un altro: le paraffine sono perlopiù inerti e la loro concentrazione aumenta; i nafteni non sono apprezzabilmente attaccabili e quindi la loro concentrazione aumenta. Gli aromatici sono quelli più reattivi nei confronti dell'acido. Il trattamento delle cere con fumi acidi e alte temperature (52-65°C) risulta essere più efficace se l'obiettivo è eliminare del tutto la presenza degli aromatici, tuttavia, bisogna tener conto della combustione e il cambio di colore che si può avere a queste temperature. I trattamenti chimici con acidi sono stati rimpiazzati in quanto altre tecniche che non prevedono l'utilizzo di acido solforico.

### - **Adsorbimento**

Il contatto con terre argillose è un processo di adsorbimento per rimuovere composti polari presenti nelle cere per migliorare la stabilità chimica, termica e del colore. Il processo

presenta diverse variabili come il tipo di terra, la quantità e la temperatura. Un letto fisso di bauxite (Porocel) è spesso usato a tal scopo. L'adsorbimento viene effettuato di solito attraverso una percolazione. La bauxite è attiva nei confronti di composti polari, riesce ad eliminare molto facilmente i composti aromatici permettendo l'aumento in percentuale di paraffine. (Magdy et al., 2010)

Il processo viene condotto attraverso l'uso di un solvente per diminuire la viscosità e l'intasamento delle terre.

### - Hydrotreating

L'idrogenazione è sicuramente il processo più utilizzato al momento. Le condizioni operative dipendono dal tipo di alimentazione, dal catalizzatore e dalle specifiche del prodotto. Un aumento in temperatura, generalmente, corrisponde ad un incremento nelle reazioni di neutralizzazione, desolfurazione, denitrificazione e stabilità del prodotto. D'altra parte, l'aumento di temperatura degraderà l'alimentazione e quindi le proprietà del prodotto finito. I catalizzatori usati sono a base di allumina (cobalto-molibdeno su  $Al_2O_3$ , Ni-Mo, ...). Un semplice schema è proposto in Figura 2.8.

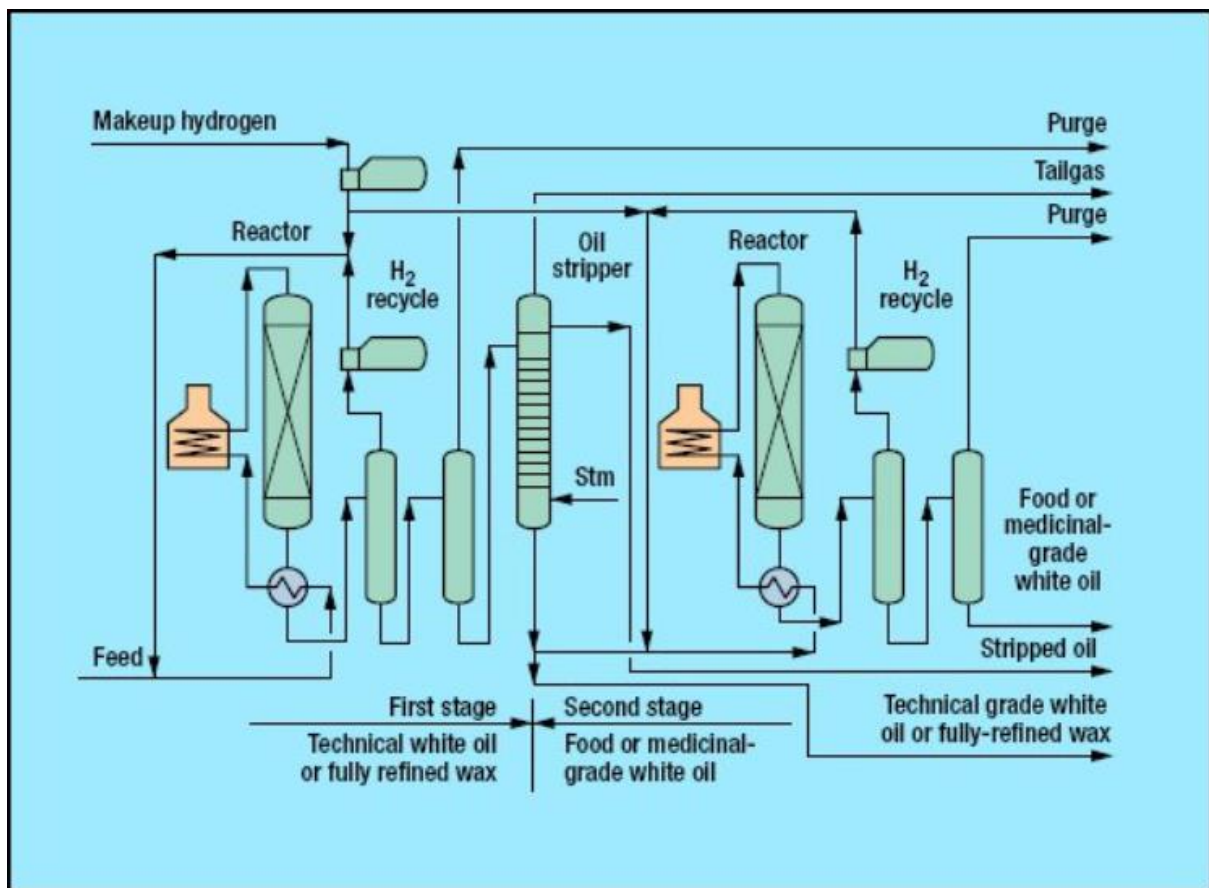


Figura 2.8: Hydrotreating Uhde

Il processo proposto da Uhde utilizza due reattori. L'alimentazione e l'idrogeno sono scaldati nella prima zona del reattore (contenente anche il catalizzatore) e separati dal basso nel prodotto principale e nel sottoprodotto (acido solfidrico, idrocarburi leggeri). La colonna di stripping permette di raggiungere le specifiche del prodotto altrimenti, si alimenta il secondo stadio di idrogenazione. Nel secondo stadio il catalizzatore è ancora più reattivo così da

raggiungere tenori bassissimi di aromatici. Dopo il primo stadio, il rendimento è tra 85-99%, dipendente dall'alimentazione. Nel secondo stadio si raggiunge quasi il 100% di rimozione di aromatici.

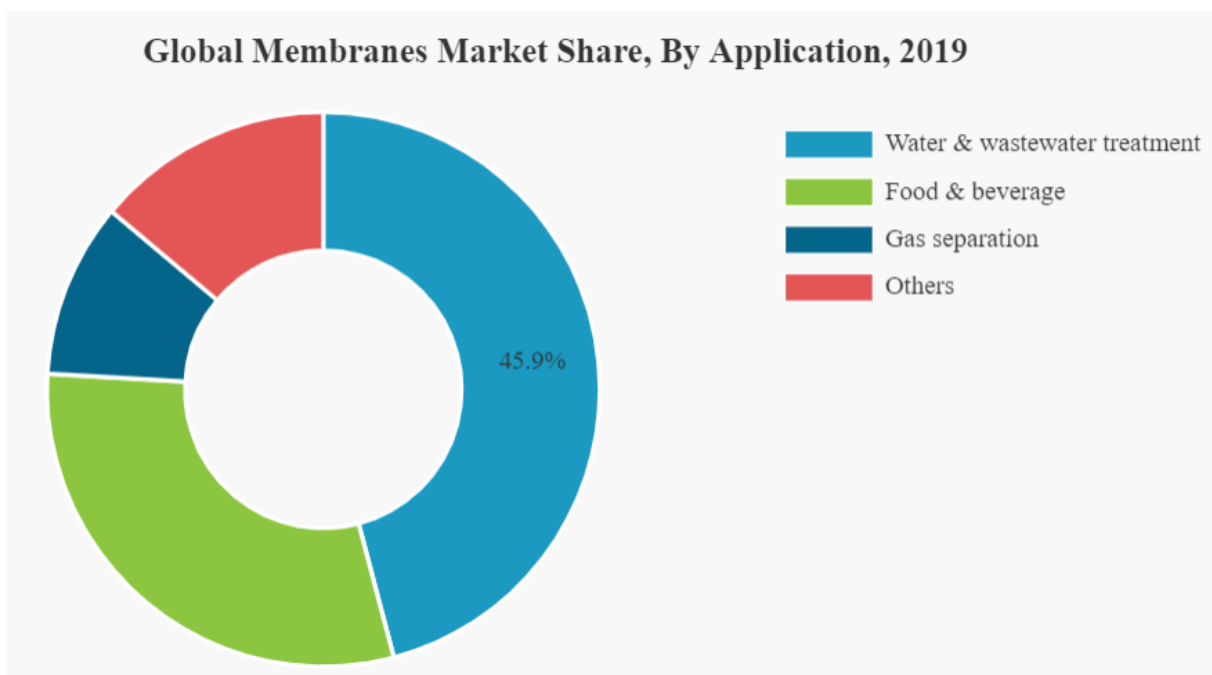
### 3 SEPARAZIONE A MEMBRANA

Questo capitolo ha lo scopo di richiamare i concetti base della separazione a membrane, così da comprenderne i principi di funzionamento e le tecnologie disponibili sul mercato.

#### 3.1 Generalità sui processi a membrana

Le tecniche di separazione sono indispensabili in ogni contesto produttivo industriale, soprattutto in quelle chimiche in quanto, nella maggior parte dei casi, è necessario purificare i prodotti di reazione dalle impurezze e reagenti non reagiti, rendendo il processo più vantaggioso.

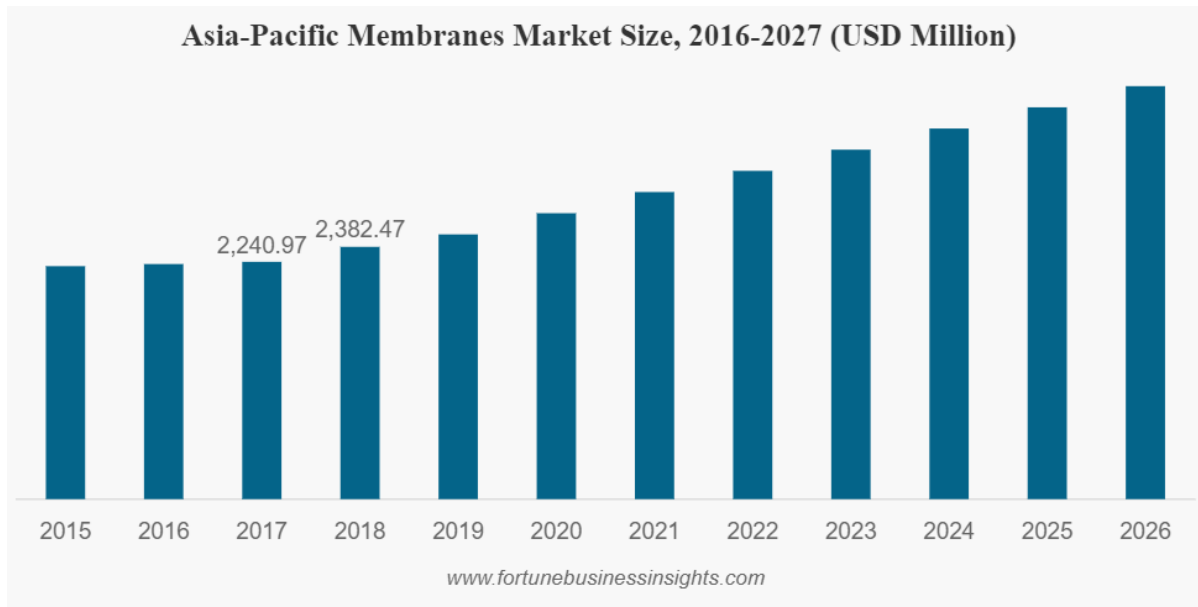
La tecnologia di filtrazione a membrana ha acquisito una grande importanza nel settore chimico e vengono usate in molti settori, tra i quali trattamenti di acque, alimentare, impianti nel settore farmaceutico, applicazioni mediche, processi chimici e altre applicazioni di separazione e purificazione. Come riportato in Figura 3.1, è evidente che quasi il 50% della tecnologia a membrana è utilizzata per i trattamenti di acque, seguita dall'utilizzo in settori alimentari (21%). Nei prossimi 5 anni si prospetta una crescita di uso delle membrane nelle industrie farmaceutiche e mediche.



**Figura 3.1: Applicazioni delle membrane**

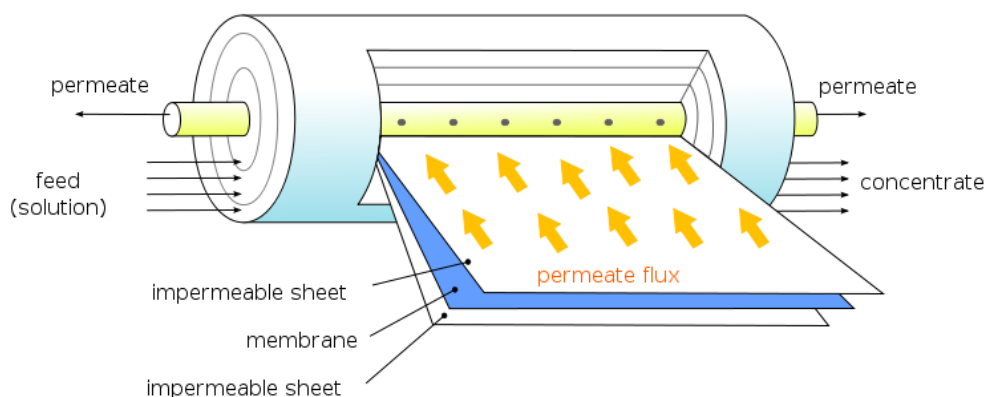
La crescita nell'uso delle membrane è dovuta ai numerosi vantaggi rispetto ai metodi convenzionali di separazione. Questi vantaggi includono miglioramento della qualità del

prodotto, minori fattori di rischio e generalmente minor utilizzo di additivi chimici. Inoltre, le membrane necessitano solamente di energia elettrica per il funzionamento della pompa che deve garantire la pressione adeguata alla filtrazione. Il trend di mercato delle membrane è riportato in Figura 3.2. Si nota che esso è in costante aumento ed atteso un incremento di circa 8.5% all'anno della richiesta globale di membrane. Questa tendenza è probabilmente dovuta alle norme più stringenti nell'industria del trattamento acque e da recenti scoperte nella tecnologia a membrana.



**Figura 3.2: Trend Mercato delle membrane**

Una membrana è una barriera selettiva che permette la separazione di alcuni composti presenti in un fluido (soluzione o sospensione) tramite una combinazione di meccanismi di setacciatura e diffusione. Esse possono separare particelle e molecole e operare su ampio range di dimensioni e pesi molecolari. Il loro obiettivo è quello di permettere ad un componente (permeato) di una miscela di attraversare la membrana mentre gli altri vengono rigettati (ritentato/concentrato). Le due correnti possono essere una il prodotto principale e l'altra lo scarto a seconda delle esigenze del processo. La "driving force" del sistema è rappresentato da un gradiente di pressione, di concentrazione o di temperatura fra i due lati della membrana. In Figura 3.3 è riportata uno schema di una membrana che consente di osservare meglio i flussi coinvolti.



**Figura 3.3: Schema Membrana**

Di seguito vengono riportati in Tabella 3.1, i vantaggi e gli svantaggi correlati all'uso di un sistema a membrana.

**Tabella 3.1: Vantaggi e svantaggi nell'utilizzo di membrane**

VANTAGGI	SVANTAGGI
Applicabili su molti processi	Generalmente media selettività
Poche parti in movimento	Intasamento
Processo continuo o batch	Vita limitata
Impianti modulari e compatti	Non adatta a liquidi ad alta densità o troppo intasanti
Facile scale-up	Necessità di pretrattamento in presenza di solidi
Facile pulizia	
Diverse proprietà per ogni tipo di membrana	

I vantaggi sono di gran lunga maggiori rispetto agli svantaggi: il sistema può infatti essere applicato in diversi contesti, può funzionare in continuo ed è una tecnologia da implementare su scala industriale. D'altra parte, vediamo che è soggetta ad intasamento e non è adatta a fluidi sporcanti o che contengono tracce solide.

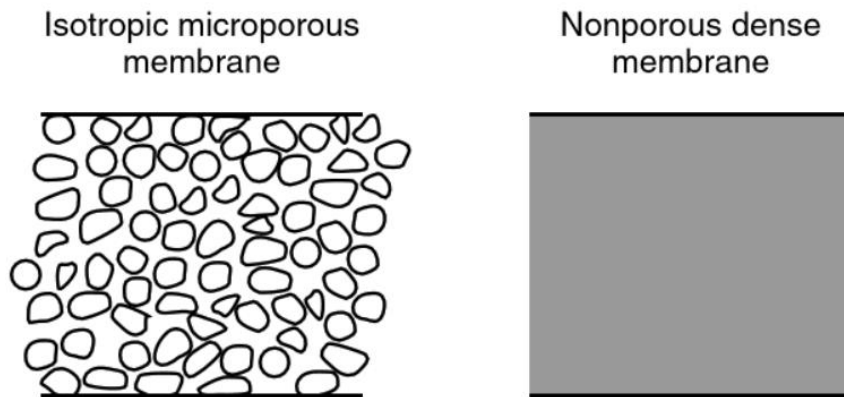
### 3.1.1 Struttura e materiale

Le membrane possono essere caratterizzate in base alla struttura o al materiale.

Nella prima classificazione troviamo le membrane isotrope (simmetriche) o anisotrope (asimmetriche). Le prime, a loro volta, possono essere porose o non porose (Figura 3.4): quelle porose hanno una struttura molto simile ad un filtro con pori di dimensione prefissata interconnessi tra di loro e distribuiti in modo casuale, la separazione avviene grazie alla

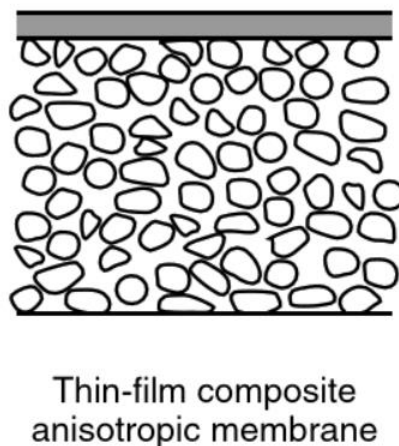
differenza tra la dimensione media dei pori e la grandezza caratteristica delle sostanze da separare.

Nelle membrane non porose o dense, abbiamo un film denso di membrana dove il permeato è trasportato per diffusione, grazie alla forza motrice che può essere la pressione, la concentrazione o differenza di potenziale elettrico. Queste vengono usate principalmente della separazione di gas e pervaporazione.



**Figura 3.4: Membrane isotrope**

Le membrane anisotrope sono costituite da uno strato più denso dello spessore di  $0.1-0,5 \mu\text{m}$  supportato da una struttura di sostegno spessa  $150-200 \mu\text{m}$  (Figura 3.5). La velocità di trasporto delle specie attraverso la membrana è inversamente proporzionale allo spessore della membrana stessa quindi essa deve essere il più sottile possibile e viene rinforzata da un supporto poroso, molto più spesso. Questo tipo di membrane permette di avere flussi maggiori.



**Figura 3.5: Membrane anisotrope**

Un altro metodo usato per classificare questa tecnologia è in funzione del materiale che la compongono.

Le membrane organiche possono essere naturali derivanti da prodotti cellulosici (Acetato di cellulosa (AC), triacetato di cellulosa (CTA)) oppure sintetici derivanti da idrocarburi come



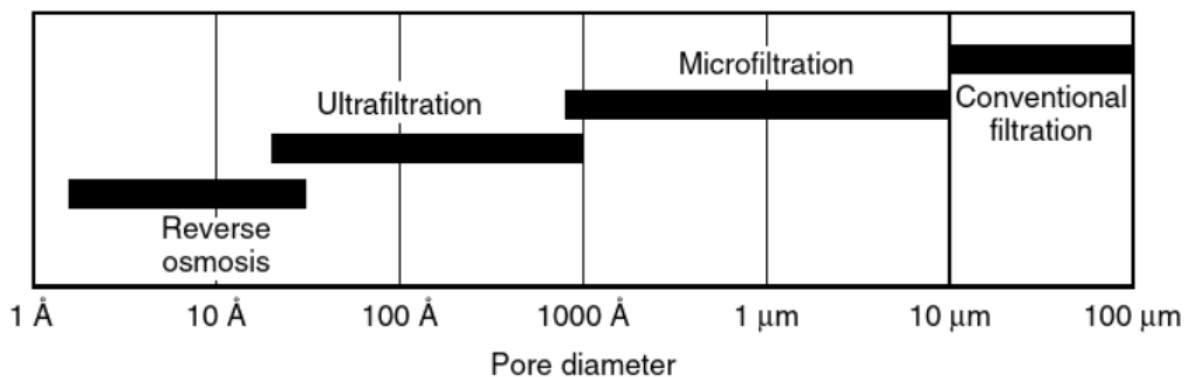
polietilene (PE), polipropilene (PP), ma anche polimeri polari come poliammidi aromatiche (PA) e polisolfonati (PS).

Altri materiali organici utilizzati nella produzione delle membrane includono nylon, poliacrilonite (PAN), polivinilalcol (PVA), polivinilidenefluoruro (PVDF) e politetrafluoroetilene (PTEE).

Questi ultimi hanno buona resistenza alla temperatura e ai solventi ma tendono ad adsorbire i soluti sulla superficie creando una maggiore resistenza al passaggio del flusso. Sarebbe meglio implementare materiali idrofili come la cellulosa che limitano l'adsorbimento superficiale ma, d'altra parte, hanno una minore resistenza alla temperatura e richiedono un pH compreso tra 4-6.5.

Le membrane inorganiche sono invece costituite da ceramiche o metalli. Presentano una buona resistenza chimica, meccanica e termica ed una maggiore durata operativa. Per contro, hanno costi molto più elevati rispetto alle membrane polimeriche, aspetto che rallenta la loro diffusione sul mercato.

Nonostante le classificazioni sopracitate, quella più utilizzata nella pratica è definita sulla base delle dimensioni dei pori della membrana filtrante. I processi a membrane sviluppati fino ad oggi sono ultrafiltrazione (UF), microfiltrazione (MF), nanofiltrazione (NF), Osmosi inversa (RO) ed elettrodialisi e vengono riportati in Figura 3.6.



**Figura 3.6: Processi a membrana**

MF, NF e UF sono simili nel loro modo di operare, la separazione è infatti dovuta dalla dimensione dei pori. L'osmosi inversa invece lavora con pori molto più piccoli e il meccanismo di trasporto è di tipo diffusivo.

I pori possono spaziare nel range 0.1-10 micron per le membrane di microfiltrazione e 2-100 nm per quelle di ultrafiltrazione, l'osmosi inversa raggiunge quasi 1 Å.

Per la realizzazione di membrane MF vengono solitamente utilizzati polimeri idrofobi come politetrafluoroetilene (PTFE), polivinilidenefluoruro (PVDF) e polipropilene isotattico (PP).

Le membrane di UF vengono realizzate principalmente con materiali come polisolfoni (PSU), polietersolfone (PES) e poliacrilonitrile (PAN) così da riuscire a creare dei pori di piccole dimensioni.

Membrane di UF ed MF vengono prodotte anche con materiali inorganici come l'allumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e lo zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ). Dette membrane sono definite ceramiche e presentano una elevata resistenza alla temperatura e sono resistenti a qualsiasi tipo di solvente e pH. L'unico problema riguarda la resistenza meccanica: le ceramiche sono materiali duri e fragili, sono necessari diversi accorgimenti per questo tipo di resistenza, come evitare gli shock termici.

In MF ed UF il trasporto attraverso la membrana è principalmente regolato da fenomeni di vagliatura, mentre in NF e soprattutto in RO il trasporto è per lo più di tipo diffusivo.

In queste ultime, le molecole filtrate si solubilizzano nella matrice della membrana e diffondono sull'altro lato della membrana. Nella Tabella 3.2 sono riportate alcune differenze tra MF, UF, NF e RO.

**Tabella 3.2: Caratteristiche MF, UF, NF e RO**

	<b>Microfiltrazione (mf)</b>	<b>Ultrafiltrazione (uf)</b>	<b>Nanofiltrazione (nf)</b>	<b>Osmosi inversa (ro)</b>
<b>Pressione di lavoro (bar)</b>	1-4	1-10	20-40	15-60
<b>Meccanismo</b>	Vagliatura	Vagliatura	Solubilità/ Diffusione	Solubilità/ Diffusione
<b>Mwco</b>	0.1-20 $\mu\text{m}$	1 - 100 kD 0.005-0.1 $\mu\text{m}$	100 – 250 D < 2 nm	10 – 100 D 1 – 10 Å
<b>Tipo di membrana</b>	Polimerica o inorganica	Polimerica o inorganica	Polimerica o composita	Polimerica o composita
<b>Configurazione della membrana</b>	Spirale avvolta, fibre cave, tubolare,	Spirale avvolta, fibre cave, tubolari	Spirale avvolta, tubolare	Spirale avvolta, tubolare

### 3.1.2 Caratterizzazione

Le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche delle membrane sono alla base della realizzazione dei processi di separazione. Per questo, le membrane devono possedere le seguenti caratteristiche per rendere tecnologicamente fattibile il processo sono:

- buona resistenza meccanica;
- buona resistenza agli attacchi chimici;
- elevata permeabilità in modo da ottenere flussi elevati con superfici limitate;
- un adeguato grado di selettività nei confronti delle specie da separare;
- capacità di mantenere queste proprietà nel tempo senza deterioramento nel normale esercizio o nei cicli di lavaggio;
- largo campo di temperature di lavoro;
- costi contenuti;

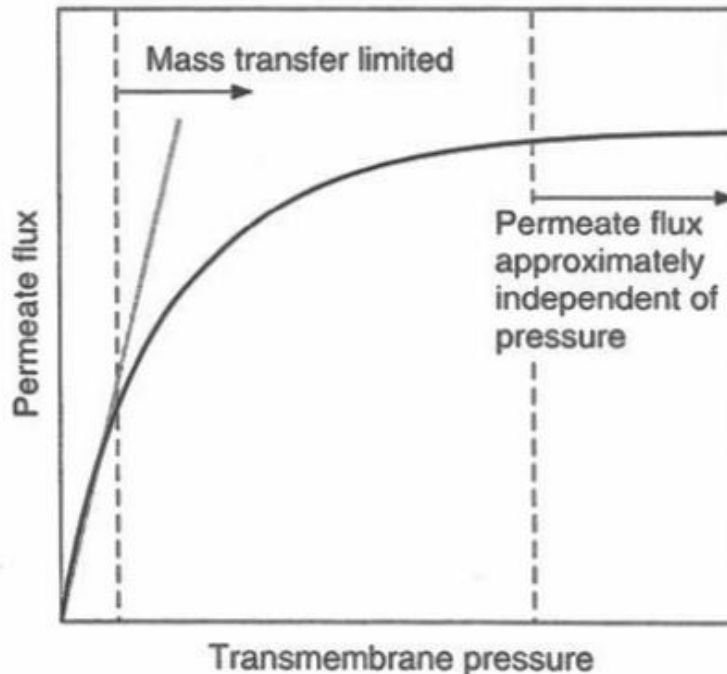
La prestazione della membrana è data in generale da diversi fattori, tra i quali il flusso di permeato e selettività.

#### *Flusso di permeato*

Il flusso di permeato  $J$  è la portata  $Q_p$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] che attraversa la superficie della membrana  $A_m$  [ $\text{m}^2$ ]

$$J = \frac{Q_p}{A_m} \quad (3.1)$$

Il flusso è funzione delle caratteristiche qualitative dell'alimentazione e delle caratteristiche della membrana, nonché delle condizioni operative del sistema.



**Figura 3.7: Flusso di permeato vs TMP**

Nella Figura 3.7 viene riportato l'andamento tipico del flusso di permeato in funzione della pressione transmembrana (TMP). L'aumento del flusso di permeato risulta essere in un primo momento lineare con l'incremento della pressione TMP. Oltre un certo valore, gli incrementi di flusso diminuiscono sempre di più ad ogni aumento di pressione finché non si arriva ad un valore costante di flusso (steady state), indipendente dalla pressione che è la regione controllata dal trasferimento di massa.

#### *Selettività*

La selettività è data dal fattore di rigetto o reiezione (R), ossia un indicatore affidabile della capacità di separazione di una membrana:

$$R = \frac{C_{in} - C_p}{C_{in}} * 100 \quad (3.2)$$

Dove  $C_{in}$  è la concentrazione iniziale di soluto,  $C_p$  quella del soluto nel permeato. Per una membrana perfettamente selettiva (ideale) R è pari a 100%.

#### *Molecular weight Cut Off (MWCO)*

La porosità di una membrana si esprime generalmente in base alla dimensione delle particelle che è in grado di trattenere. La prima classificazione delle membrane, infatti, è basata sul peso molecolare dei composti trattenuti al 90%, misurato in Dalton. Questo importante parametro per la caratterizzazione di una membrana è il "molecular weight cut off".

Il MWCO è il peso molecolare del soluto corrispondente ad un valore di R (fattore di ritenzione) pari ad 0.9.

#### *Pressione transmembrana (TMP)*

L'energia necessaria per il funzionamento della membrana viene fornita dal sistema di pompaggio. A causa della resistenza della membrana si crea una differenza di pressione tra gli estremi ovvero l'ingresso e le due uscite. Questa differenza è definita come pressione di transmembrana.

Per una configurazione cross-flow :

$$TMP = \frac{P_{in} + P_c}{2} - P_p \quad (3.3)$$

Mentre per la configurazione dead end:

$$TMP = P_{in} - P_p \quad (3.4)$$

### Permeabilità

La permeabilità  $K$ , indica la portata di permeato ottenuta per unità di superficie della membrana applicando un gradiente di pressione unitario. Essa viene infatti calcolata come il rapporto tra il flusso  $J$  e la TMP:

$$K = \frac{J}{TMP} \quad (3.5)$$

In  $m^3/(m^2 \text{ s kPa})$ . È il coefficiente angolare della retta che interpola i valori di  $J$  e TMP. La diminuzione della permeabilità nel tempo rappresenta la velocità di sporramento della membrana, ovvero il fouling rate.

### 3.1.3 Fenomeni di trasporto delle membrane

La proprietà fondamentale delle membrane è quella di controllare la permeazione delle differenti specie coinvolte nella soluzione. Sono stati sviluppati due modelli principali per descrivere il meccanismo di permeazione: Pore-flow e solution-diffusion (Figura 3.8).

Nel primo caso, il permeato è trasportato grazie al gradiente di pressione e la separazione avviene a causa dell'esclusione per dimensione dei pori, questo avviene nelle membrane di tipo poroso. La membrana porosa agisce come un setaccio dove le particelle con dimensione più piccola di quella dei pori riescono a passare mentre le particelle più grandi vengono rigettate.

Il modello diffusivo afferma che il permeato viene disciolto nella membrana e diffuso nella stessa grazie ad un gradiente di concentrazione. In questo caso i componenti vengono separati grazie alla differente solubilità nella membrana. Questo tipo di modello è applicabile alle membrane non porose ovvero dense.

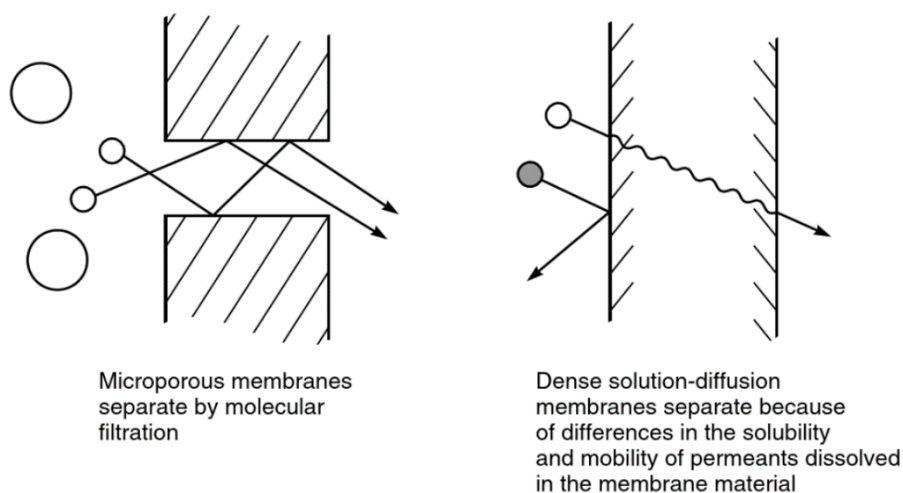
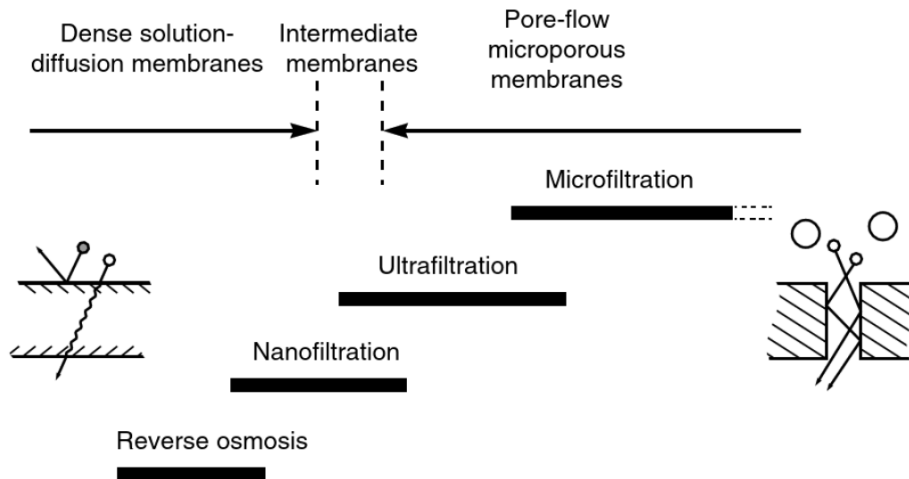


Figura 3.8: Modello Pore-Flow e Solution-Diffusion

Come possiamo osservare dalla Figura 3.9, le membrane di ultrafiltrazione e microfiltrazione risultano essere ben descritte dal modello pore flow mentre l'osmosi inversa predilige il modello diffusivo.



**Figura 3.9: Modello di trasporto applicato in funzione del tipo di membrana**

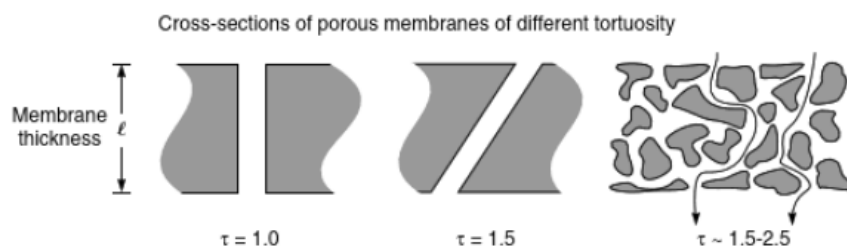
In modo del tutto generale, si può affermare che c'è una relazione di proporzionalità diretta tra il flusso e la forza motrice (driving force).

$$Flux = Fattore\ di\ proporzionalità \times Driving\ force$$

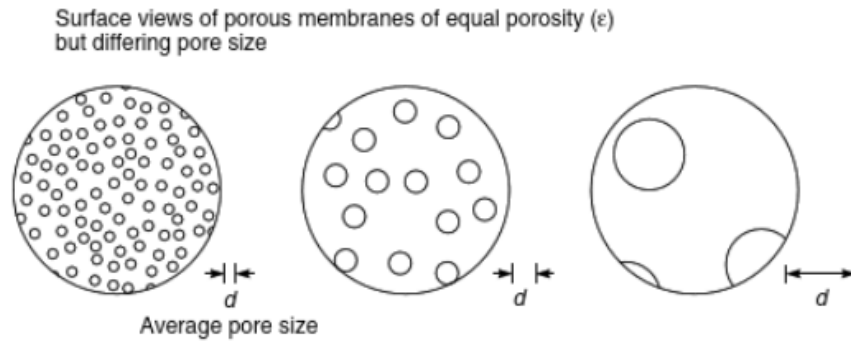
Il fattore di proporzionalità determina quanto velocemente il soluto attraversa la membrana: questo, infatti, è la misura della resistenza della membrana al passaggio del permeato.

*Modello Pore Flow:*

In questo tipo di modello, le diverse specie presenti vengono separate a causa di un gradiente di pressione applicato. La separazione è ottenuta grazie all'esclusione di un componente dai pori della membrana dove invece le sostanze che costituiscono il permeato riescono a passare. Nelle membrane porose, entrano in gioco alcuni fattori fondamentali come la tortuosità, dimensione del poro e la porosità, quindi non c'è un modello teorico unico per descrivere tutti i sistemi. Nella Figura 3.10 viene riportata la differenza tra più membrane che hanno uno stesso spessore ma tortuosità differente. La porosità è indipendente dalle dimensioni dei pori, come è possibile vedere in Figura 3.11: con una porosità fissa, è possibile avere pori di dimensioni differenti, ovviamente con una diversa distribuzione.



**Figura 3.10: Tortuosità membrana porosa**



**Figura 3.11: Porosità e dimensione dei pori**

Sono possibili diverse geometrie dei pori. Vengono riportate in Figura 3.12 le più diffuse ovvero quelle cilindriche e sferiche.



**Figura 3.12: Pori cilindrici (a) e pori sferici (b)**

Nel modello più semplice, si assume che i pori siano dei cilindri paralleli di raggio  $r$  e di lunghezza  $\Delta z$  (perpendicolare all'asse della membrana). Si assume che la lunghezza dei cilindri è uguale allo spessore della membrana. In questo semplice caso il flusso di permeato può essere espresso con l'equazione di Hagen-Poiseuille.

$$J = \left( \frac{\epsilon r^2}{8 \mu \tau} \right) \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (3.6)$$

Dove  $J$  ( $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \text{ s})$ ) è il flusso di permeato,  $\epsilon$  è la porosità ( $n_p$  numero di pori,  $A_m$  area della membrana),  $\mu$  la viscosità del fluido ( $\text{Pa s}$ ) e  $\tau$  la tortuosità.

$$\epsilon = \frac{n_p \pi r^2}{A_m} \quad (3.7)$$

Dall'equazione è possibile osservare come il flusso sia proporzionale alla 'driving force', ovvero la differenza di pressione  $\Delta P$  tra l'ingresso e l'uscita del permeato  $\Delta z$ .

Quando si utilizzano membrane con un sistema di pori sferico, come illustrato in Figura 3.12, è necessario rimodellare il coefficiente di proporzionalità tra flusso e driving force.

In questo caso il fenomeno è descritto dalla relazione Kozeny-Carman:

$$J = \left( \frac{\epsilon^3}{K S^2 (1-\epsilon)^2 \mu} \right) \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (3.8)$$

Dove  $S$  ( $\text{m}^2 / \text{m}^3$ ) è la superficie specifica,  $K$  è la costante di Kozeny- Carman che dipende dalla geometria dei pori e dalla tortuosità.

Queste modellazioni hanno come ipotesi la presenza di pori uniformemente distribuiti e assenza di sporco. Ciò è vero se la pressione è bassa e ci sono alte velocità.

### Modello Diffusivo:

Le membrane non porose sono utilizzate quando le dimensioni delle molecole da separare hanno lo stesso ordine di grandezza, quindi non ci può essere un'esclusione di taglia. In modo molto semplificato, il trasporto dei gas, liquidi e vapori in una membrana densa può essere descritta con il modello soluzione-diffusione:

$$\text{Permeabilità} = \text{Solubilità} \times \text{Diffusività}$$

La solubilità è un parametro termodinamico che misura la quantità di soluto che può attraversare la membrana nelle condizioni di equilibrio. Al contrario, la diffusione è un fenomeno cinetico che indica la velocità con la quale il soluto attraversa la membrana. La diffusività dipende da un fattore geometrico, ma è anche in funzione del gradiente di concentrazione.

Il modo più semplice per descrivere il flusso è con la legge di Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.9)$$

Il flusso  $J$  di un componente attraversa una sezione piana, perpendicolare alla direzione della diffusione e proporzionale al gradiente di concentrazione, come descritto in Figura 3.13.

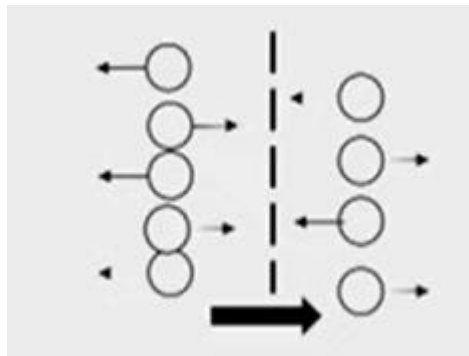


Figura 3.13: Diffusione di un componente

La costante di proporzionalità  $D$  è il coefficiente di diffusione, questo può essere calcolato mediante prove sperimentali o modellazione in dinamica molecolare.

## 3.2 Membrane commerciali disponibili

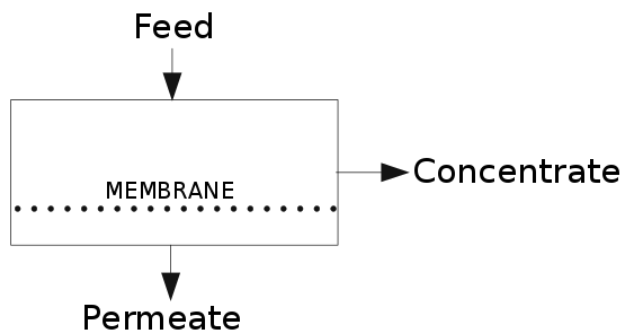
Con il termine modulo si indica l'elemento base che compone il processo di separazione a membrana. Il modulo è costituito da un impaccamento di membrane che possono avere differenti forme.

Nei processi di separazione pressure-driven si distinguono due classi di flusso in funzione di come esso investe la superficie della membrana: flusso ortogonale (dead-end) e flusso tangenziale (cross-flow) (Figura 3.14).

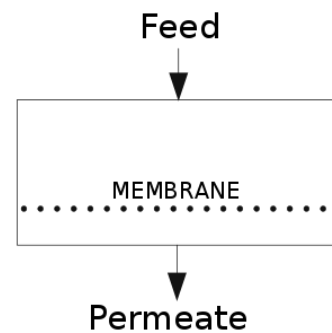
L'arrangiamento più semplice per un modulo è costituito dall'operazione di filtrazione "dead-end". Questo tipo di sistema è molto simile alla classica filtrazione che avviene grazie ad un mezzo filtrante, la membrana, la quale è posta sopra un supporto. Al di sopra si vedrà formare uno strato chiamato "cake" che aumenta la resistenza al flusso ma permette di far avvenire la filtrazione.

L'alternativa, è quella di utilizzare una filtrazione “cross-flow” ovvero pompare la soluzione parallelamente alla superficie del mezzo filtrante.

### **Cross-flow filtration**



### **Dead-End filtration**



**Figura 3.14: Configurazione Cross-flow e Dead-end**

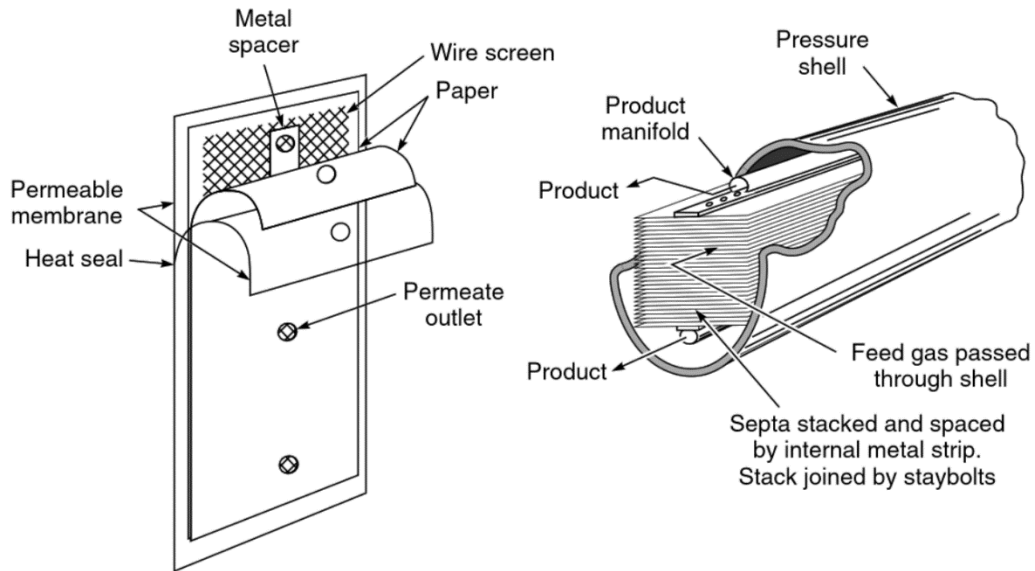
La seconda configurazione è quella più utilizzata nel settore delle membrane in quanto presenta diversi vantaggi come ridurre i fenomeni di sporco e di polarizzazione per concentrazione. Di contro si ha una realizzazione più complessa: il modulo in cross flow avrà una singola entrata e due uscite e viene inserito all'interno di una struttura in pressione per formare uno “stadio”. All'interno dello stadio si possono trovare più moduli collegati tra loro.

### **3.2.1 Geometria dei moduli**

La modularizzazione o struttura della configurazione, diventa importante per il rapporto tra superficie di membrana e volume occupato, oltre che per la suscettibilità allo sporco; inoltre, l'obiettivo è quello di realizzare una configurazione capace di conferire al fluido di alimentazione una distribuzione uniforme sulla superficie della membrana, in modo che questa abbia un comportamento omogeneo.



*Moduli "Plate-and-Frame" (Unità piane con supporto)*

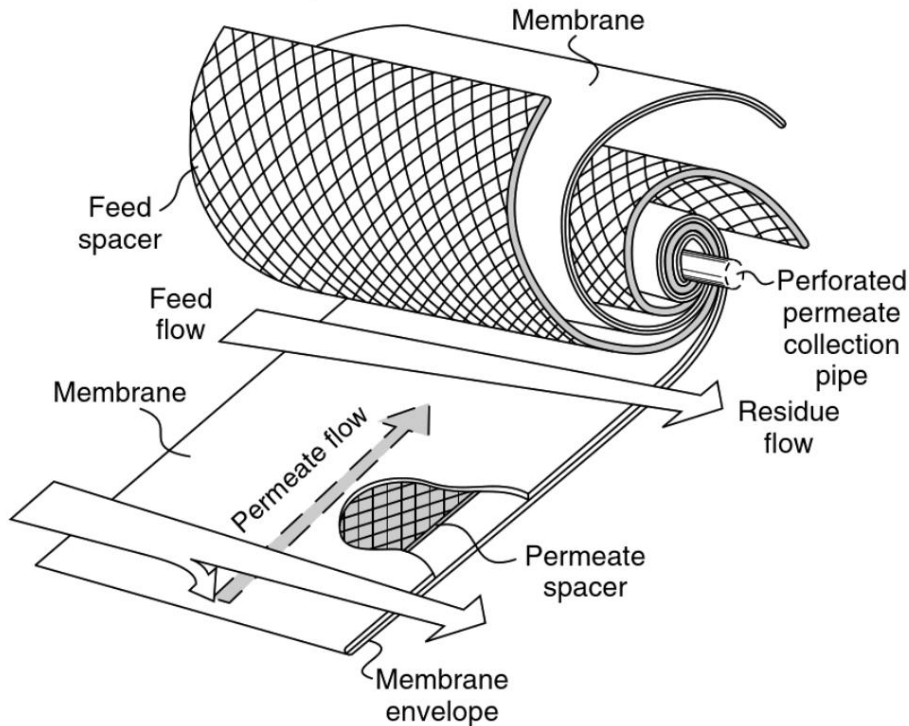


**Figura 3.15: Moduli Plate and Frame**

Le membrane vengono accoppiate le une con le altre alternate dai separatori 'spacers' (griglie di drenaggio), maglie metalliche che evitano lo schiacciamento e promuovono la turbolenza del fluido (aumentando il trasporto di materia).

Queste unità sono utilizzate per piccole applicazioni e risultano essere più costose rispetto alle altre. Esse sono soggette a maggiori perdite di carico ma hanno alti rapporti superficie/volume tra 100-400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

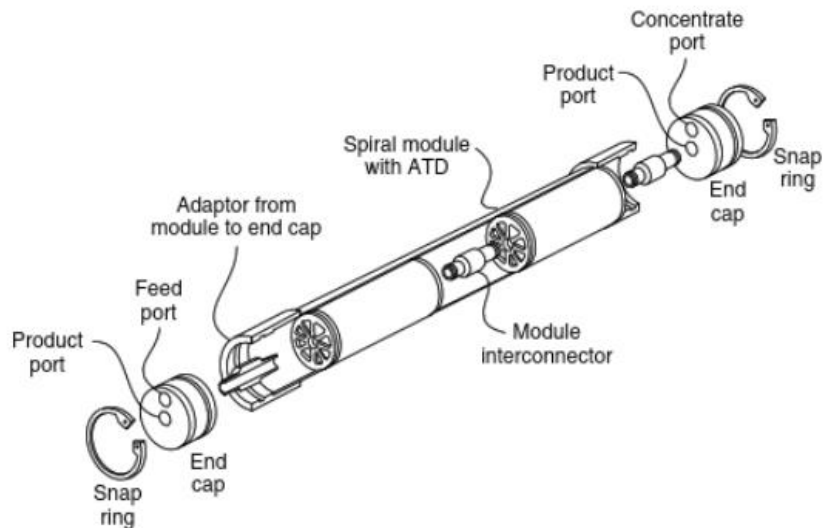
### Moduli a spirale avvolta



**Figura 3.16: Moduli a spirale avvolta**

I moduli a spirale avvolta sono sempre più utilizzati. Dalla Figura 3.16 si può osservare come si alternino le membrane e gli spacers, avvolti intorno ad un collettore principale. Un fluido entrerà nell'involucro della membrana e verrà raccolto in parte nel tubo interno che quindi determinerà l'uscita del permeato ed in parte (concentrato) proseguirà il cammino fino alla parte opposta.

Normalmente l'area della membrana per questi moduli è compresa tra 0.2-1.0 m<sup>2</sup>. È preferibile utilizzare più moduli con area superficiale minore piuttosto che un singolo modulo con una grande area di membrana, questo per evitare di avere importanti perdite di carico che andrebbero a deviare il flusso del permeato. Normalmente, si inseriscono da 4 a 6 moduli in serie in un singolo pressure-vessel, i collettori di permeato sono interconnessi mentre la tenuta del singolo modulo è garantita da anelli (ATD) che evitano il suo movimento.

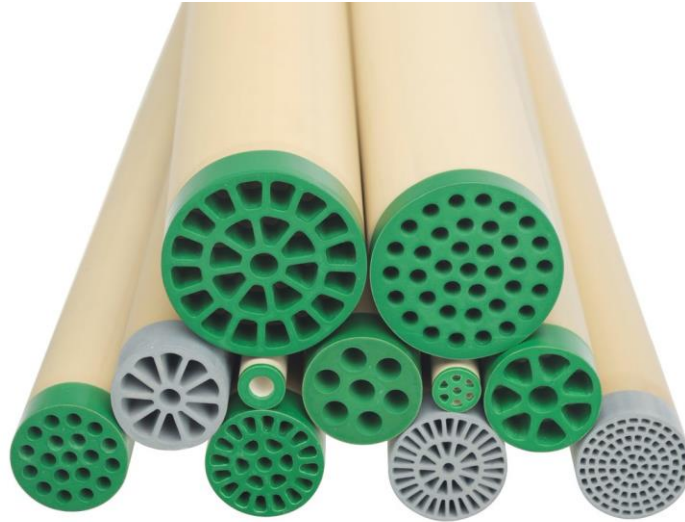


**Figura 3.17: Moduli a spirale avvolta con ATD**

Come vantaggio, questo tipo di membrana ha un elevato rapporto superficie/volume (800-1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), buona compattezza e bassi consumi energetici; d'altra parte, esse sono soggette ad un rapido intasamento (causa basse velocità tangenziali e sezioni di passaggio ridotte) ed in presenza di solidi sospesi è necessaria una pre-filtrazione della matrice da trattare. Non è indicata per fluidi viscosi.

### *Moduli tubolari*

Questo tipo di modulo è utilizzato nelle applicazioni per l'ultrafiltrazione. Uno dei più grandi vantaggi è la resistenza allo sporco grazie alla sua fluidodinamica che viene compensata da un costo più alto. Solitamente hanno anche velocità di filtrazioni maggiori. Spesso vengono usate per flussi carichi di solidi sospesi.



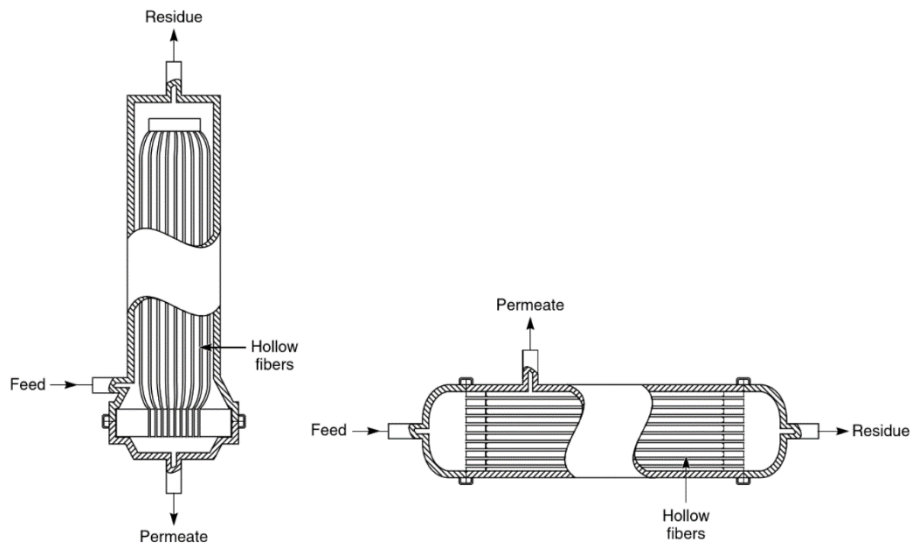
**Figura 3.18: Moduli tubolari**

Diversi tubi sono disposti parallelamente come un fascio tubiero. Il diametro dei tubi interni si aggira tra 0.5-1.0 cm e questi sono inseriti all'interno di una struttura cilindrica più grande.

La realizzazione è fatta depositando un sottile strato del materiale prescelto all'interno delle cavità tubolari ricavate in un monolite. Quest'ultimo è generalmente composto da un materiale con dei pori più grandi, per esempio l' $\alpha$ -allumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), per favorire il transito del permeato.

### Moduli capillari e a fibre cave

Concettualmente sono molto simili, è formato da un fascio di centinaia o migliaia di tubicini capillari costituiti da una guaina di supporto ad elevata porosità sulla quale è depositata la membrana vera e propria. Questi piccoli tubi sono tenuti insieme all'inizio e alla fine del modulo da due piastre che fungono anche da connettori. Ci sono due diverse configurazioni: (a) e (b) mostrate in Figura 3.19.



**Figura 3.19: Configurazioni (a) e (b) per i moduli capillari e fibre cave**

Nella prima configurazione possiamo osservare che le fibre sono all'interno di un guscio pressurizzato, il feed viene iniettato all'interno del lato mantello. Il permeato trapassa le fibre e viene raccolto sul fondo. Questo tipo di design è economico e permette di ottenere alti valori di area superficiale. Normalmente le fibre hanno un diametro piccolo e pareti spesse (per resistere alla pressione) ad esempio 50 micron di diametro interno e 100-200 micron per il diametro esterno.

Nel secondo caso, il feed viene introdotto all'interno delle fibre cave e ciò che riesce a permeare viene recuperato nel lato mantello. Il diametro interno è molto più grande rispetto al caso precedente per ridurre le perdite di carico.

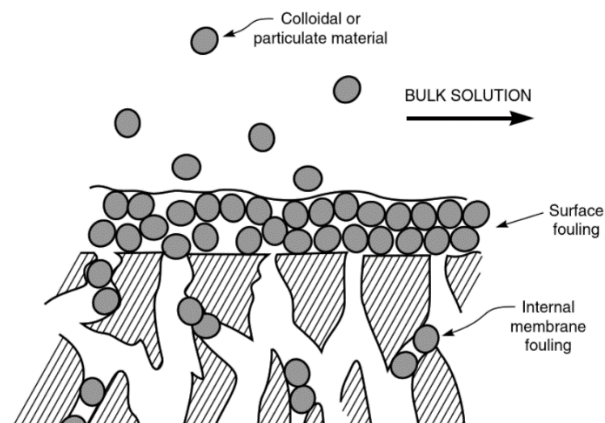
La scelta del modulo è determinata da diversi parametri riportati in Tabella 3.3.

**Tabella 3.3: Parametri per la scelta del modulo**

	<b>Fibre Cave</b>	<b>Fibre Capillari</b>	<b>Spirale Avvolta</b>	<b>Plate And Frame</b>	<b>Tubolari</b>
<b>Costo (Us\$/M2)</b>	5-20	10-50	5-100	50-200	50-200
<b>Controllo Del Fouling</b>	Scarso	Buono	Medio	Buono	Ottimo
<b>Perdita Di Carico Nel Flusso Di Permeato</b>	Alta	Media	Media	Bassa	Bassa
<b>Adatto Ad Alte Pressioni</b>	Si	No	Si	Si	In parte
<b>Limiti Sul Materiale Della Membrana</b>	Si	Si	No	No	No

### 3.2.2 Fouling (sporcamento)

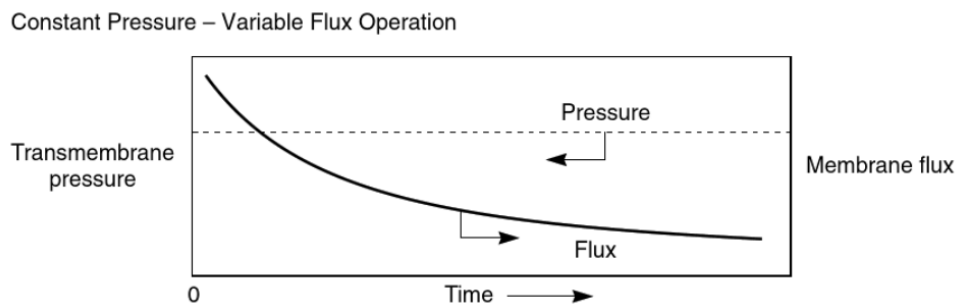
Per intasamento della membrana s'intende la perdita di efficienza, come conseguenza di numerosi fattori, specialmente l'intasamento fisico dei pori e la concentrazione di polarizzazione (Figura 3.20).



**Figura 3.20: Fouling**

L'intasamento fisico dei pori è causato principalmente da deposito e accumulo di particelle sulla superficie della mezzo filtrante e/o alla solidificazione o precipitazione del soluto sia

dentro che sulla superficie dei pori della membrana. Come conseguenza, si osserva a TMP costante, una diminuzione del flusso, come mostrato in Figura 3.21.



**Figura 3.21: TMP, Flusso vs Tempo**

Per ripristinare il flusso iniziale, le membrane devono essere rigenerate periodicamente con tecniche di lavaggio che possono impiegare detergenti opportuni e/o soluzioni acide o basiche.

La concentrazione di polarizzazione è un fenomeno causato da un incremento della concentrazione di soluti nello strato adiacente alla superficie di membrana. Questo comporta lo spostamento del fluido verso il bulk della soluzione, riducendo il flusso di permeato e incrementando la resistenza dello strato limite. Questo fenomeno è caratteristico in membrane di RO e NF. La polarizzazione per concentrazione può essere modellata scrivendo un bilancio di materia lungo l'asse radiale della membrana:

$$D \frac{dc}{dy} = J (c_p - c) \quad (3.10)$$

Dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $J$  il flusso e  $c$  la concentrazione della specie in soluzione e  $c_p$  la concentrazione nel permeato. In base alla teoria dello strato limite, si ipotizza che tutta la resistenza alla diffusione sia concentrata nel film di spessore  $\delta$  e che le proprietà fisiche del fluido e il coefficiente di diffusione siano costanti. Integrando quindi tra  $c_b$  (concentrazione bulk) e  $c_m$  (concentrazione sulla membrana), si ottiene:

$$\ln\left(\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p}\right) = \frac{J}{k} \quad (3.11)$$

Dove  $k = D/\delta$  è il coefficiente di trasporto di materia legato alla retro-diffusione e dipende dalle condizioni fluidodinamiche del processo.

Il fenomeno descritto può essere ridotto andando ad agire sulla pressione transmembrana diminuendola oppure incrementando la velocità tangenziale del fluido e quindi la turbolenza.

In ogni caso, non è sempre possibile ristabilire le condizioni del flusso originale, in particolare nel caso di membrane polimeriche. Le tecniche di lavaggio e le sostanze utilizzate dipendono dal tipo di fluido trattato, dalle caratteristiche chimico- fisiche della membrana e dalla natura dello sporramento.

### 3.3 Configurazioni processi a membrana

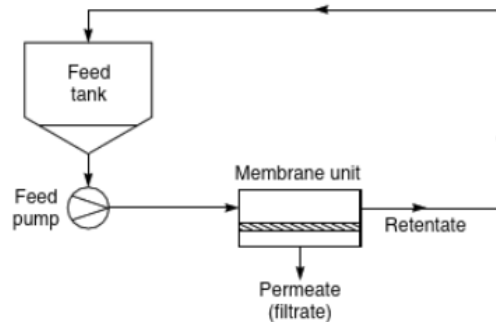
La scelta del design è significativa non solo per l'efficienza del processo, ma anche per diminuire lo sporramento e la vita della membrana.

La progettazione degli impianti a membrana dipende dal funzionamento del processo (continuo, batch), dalla disposizione degli stadi e dalla disposizione dei moduli.

## **Batch**

Le soluzioni impiantistiche batch sono limitate per le piccole potenzialità (scala pilota). Le condizioni non sono stazionarie e sono quindi in funzioni del tempo.

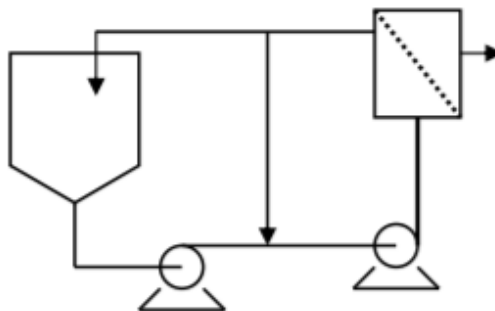
Un impianto tipico batch è quello con ricircolo di retentato (UF e MF) riportato in Figura 3.22. L'impianto è costituito da una pompa che preleva l'alimentazione da trattare e lo manda al modulo dov'è posizionata la membrana.



**Figura 3.22: Ricircolo totale**

Il permeato viene prelevato mentre il retentato viene completamente ricircolato. La concentrazione del ritentato aumenta progressivamente e quando raggiunge il livello di concentrazione desiderato, viene scaricato. Il ciclo quindi si ripete alimentando l'impianto con nuovo prodotto da concentrare.

Nel ricircolo totale è comune utilizzare una pompa di ricircolo (Figura 3.23) per garantire un'elevata velocità tangenziale, e quindi un buon coefficiente di trasporto.



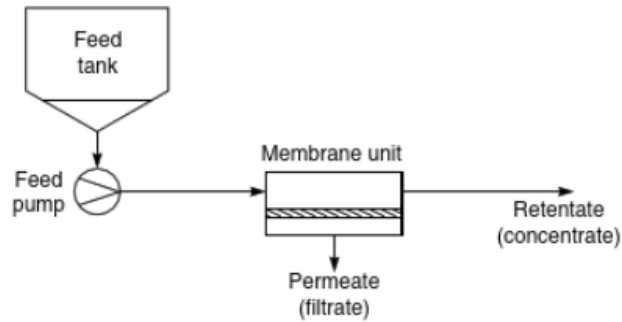
**Figura 3.23: Ricircolo totale con pompa di ricircolo**

## **Continuo**

Questa configurazione è adatta per grandi potenzialità, le condizioni sono stazionarie, ciò vuol dire che le portate e le concentrazioni sono indipendenti dal tempo.

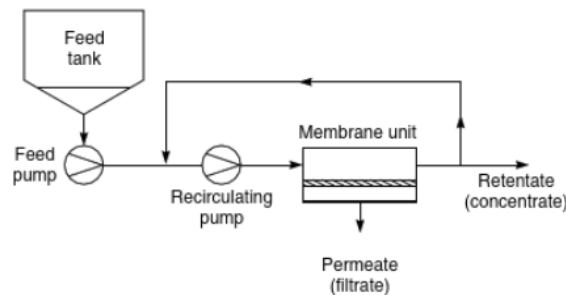
In questo caso possiamo distinguere il single-pass (senza ricircolo, Figura 3.24) oppure la configurazione "feed and bleed" (Figura 3.25).





**Figura 3.24: Configurazione single-pass**

Gli impianti continui sono più complessi e sono progettati così da prelevare continuamente concentrato e permeato. Con questo sistema è però necessario disporre di una elevata superficie di membrana per ottenere in un solo passaggio una elevata produttività di permeato e un fattore di concentrazione significativo.

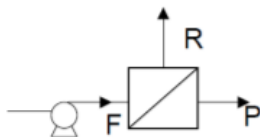


**Figura 3.25: Configurazione Feed and Bleed**

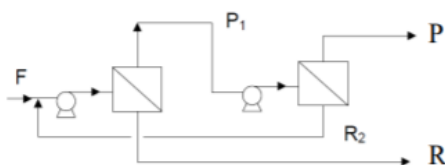
Il vantaggio del sistema “feed-and-bleed” è che la velocità dell'alimentazione viene mantenuta costante nei moduli, indipendentemente dal volume di soluzione trattato. In molti impianti, la portata di soluzione nel loop di ricircolo è 5-10 volte maggiore rispetto all'alimentazione principale. Queste alte portate di ricircolo fanno sì che la concentrazione nella soluzione in entrata nella membrana è molto più alta rispetto quella proveniente dal tank di alimentazione; il flusso della membrana tende a diminuire all'aumentare della concentrazione, ciò comporta la necessità di un aumento della superficie filtrante.

Per rimediare a questa inefficienza, negli impianti “one-stage” e “feed-and-bleed”, si utilizzano stadi multipli, riducendo la differenza di concentrazione tra feed e ricircolo.

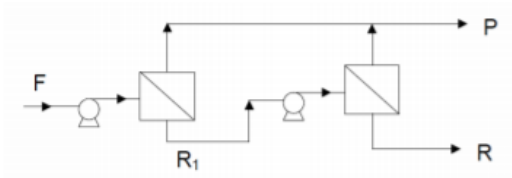
***Singolo passaggio***



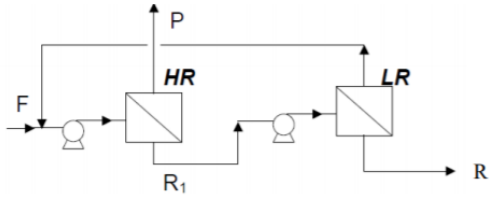
***Doppio passaggio***



*Sistemi a due stadi*



*Sistemi in cascata*



## 4 PROVE SPERIMENTALI

In questo capitolo verranno illustrati i procedimenti per le prove sperimentali con relativi risultati ottenuti.

### 4.1 SER Wax Industry e Progetto Green Wax

SER SpA è una società leader nella produzione di candele e cera per l'industria (alimentare, cosmetico, automotive, tessile, packaging). Lo stabilimento ha sede in Santena, Torino ed è stato fondato nel 1988 dai fratelli Giuseppe e Piergiorgio Ambroggio. Nell'estate 2003, la Compagnia ha acquisito Cereria Sgarbi SpA e Price's Patent Candles Limited, due importanti realtà nel mercato europeo delle candele, diventando leader di un gruppo internazionale di prestigio nel settore. Il successo di questa società piemontese risiede nell'abilità di fornire cere su misura per ogni cliente, offrendo consulenza a più di 3000 clienti e creando circa 4000 formulazioni diverse di prodotto. Questa grande flessibilità attrae nuovi clienti che a loro volta potranno richiedere un prodotto ceroso completamente nuovo, ad hoc per le loro necessità, il quale verrà studiato, individuato e sviluppato grazie ad un processo di ingegnerizzazione della produzione.

Il nome stesso "SER" ovvero "Sintesi e Ricerca" mostra lo spirito innovativo che caratterizza la società da molti anni. Per questo motivo la flessibilità, l'efficienza e l'adattamento sono fondamentali per implementare cambi repentini di produzione e mantenere alti livelli di efficienza operativa.

Presso lo stabilimento di Santena, vengono eseguiti blending e decolorazione ovvero cere con diverse caratteristiche vengono miscelate per ottenere un composto con proprietà specifiche. La fase successiva di decolorazione serve a rimuovere le impurezze presenti e vengono impiegate a tale scopo delle terre argillose (Bauxite). Questo passaggio comporta lo smaltimento di volumi significativi di rifiuto in quanto ad ogni step, parte della cera resta impregnata nella matrice filtrante e viene persa.

Ad oggi, i clienti sono sempre più esigenti e richiedono un processo di raffinazione ad hoc delle cere prima di poterle miscelare. In questo contesto nasce il progetto GREEN WAX (Get Rapid Evolution to Environmentally Neutral Wax) nel quale l'azienda si impegna a trovare nuove tecnologie di raffinazione per cere (deoiling e frazionamento) nel rispetto della compatibilità ambientale. Come mostrato nel Capitolo 2 di questo elaborato, i processi tradizionali di raffinazione e purificazione prevedono l'utilizzo di solventi e/o la necessità di apparecchiature che richiedono molta energia. Ne deriva che uno degli obiettivi è quello di studiare nuovi sistemi di deoiling fisico per generare nuovi tagli di cera per il mercato evitando l'uso di solventi e cercando di ridurre al minimo i costi energetici. Inoltre, un sistema di deoiling fisico ridurrebbe fortemente i trattamenti a valle di tale processo. Un altro oggetto di ricerca nel progetto GREEN WAX è la possibilità di un adsorbimento sottovuoto. Questo permette di eliminare le impurità per evaporazione a pressioni più basse, ridurre il numero di passaggi da effettuare e il quantitativo di terre da utilizzare. Un'alternativa all'adsorbimento sottovuoto esaminata da SER SpA potrebbe essere la centrifugazione che potenzialmente ridurrebbe i consumi di additivi per la purificazione (minor impatto ambientale) e permetterebbe di raggiungere livelli di purezza maggiori. L'ultima attività di ricerca è quella descritta in questa tesi, ovvero ottenere una separazione/purificazione grazie ad un sistema a membrane.

Le attività vengono svolte sia attraverso la collaborazione con il cliente finale che in collaborazione con istituti universitari italiani ed esteri, come nel caso di questa tesi.

## 4.2 Obiettivo della ricerca

L'obiettivo di questa ricerca è quello di valutare se le membrane siano adatte ai normali processi di raffinazione delle cere. Numerosi processi a membrana sono applicati per purificazione o recupero di componenti di valore da aria, acqua, liquidi e gas. Con particolari accorgimenti è possibile implementare questa tecnologia all'interno dei processi tradizionali, così da ridurre gli sprechi energetici. Le membrane infatti richiedono un basso consumo energetico, sono modulari e non necessitano di parti movimentate.

Durante le ricerche di letteratura scientifica, è stato possibile confermare che l'utilizzo di membrane sia già conosciuto nel dewaxing con solvente (MAX-DEWAX): le membrane polimeriche a spirale avvolta sono in grado di separare i solventi utilizzati nel dewaxing dall'olio lubrificante (>95% di rigetto), riducendo così i consumi nel passaggio più energeticamente intensivo (distillazione) e apportando benefici economici ed ambientali (Gould, White and Widemuth, 2001).

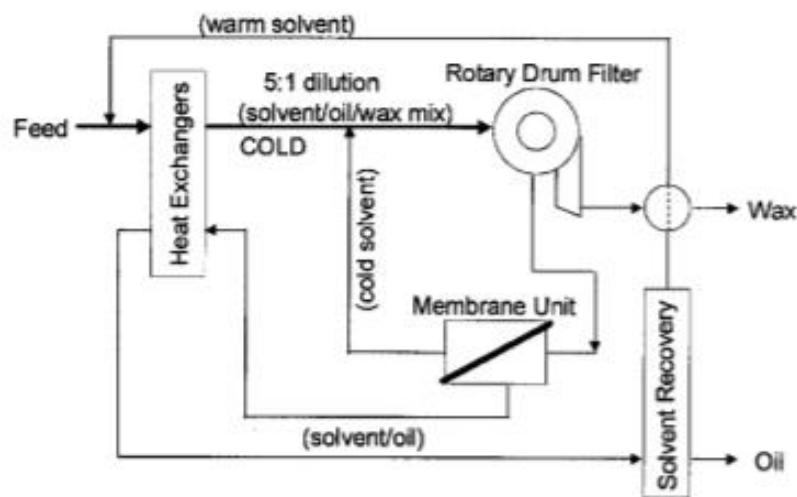


Figura 4.1: Schema del Dewaxing con membrane per recupero solvente

Ancora più significativo è stato trovare un brevetto registrato da Exxon Research and Engineering nel 1992 dove si utilizza una membrana porosa in policarbonato al fine di separare le cere leggere da quelle pesanti. (Lafreniere et al., 1992)

Questa tecnica non richiede la presenza di un solvente in quanto si sfrutta la formazione di cristalliti ad una temperatura vicina a quella di fusione (cloud point). Secondo il brevetto, questi hanno una maggiore permeabilità nei confronti della membrana e quindi il permeato sarà ricco di cere altobollenti. Al contrario le cere leggere e gli oli li troveremo nel concentrato.

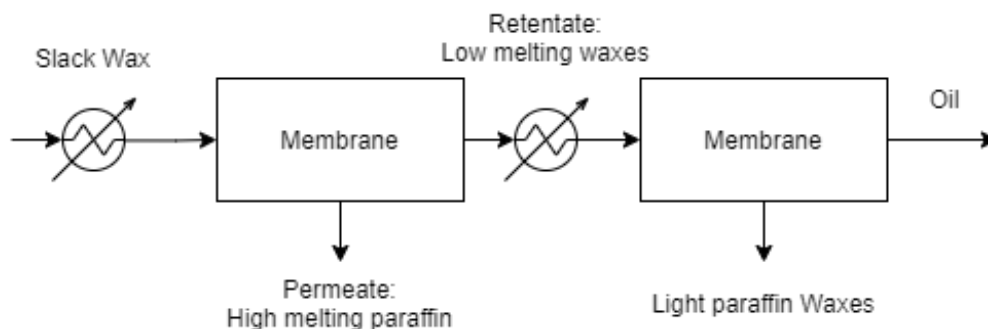


Figura 4.2: Schema semplificato Brevetto US 5,084,183 del 1992

La membrana utilizzata è di ultrafiltrazione con un diametro medio dei pori di circa 15nm. L'alimentazione viene completamente fusa e successivamente raffreddata ad una temperatura superiore a quella di cloud point di circa 0.5-20°C. Il cloud point è la temperatura alla quale si formano i cristalli e corrisponde alla temperatura di fusione nel caso di sostanze pure.

Attraverso questo metodo, si riesce ad ottenere una riduzione del 60% di olio (cere a basso peso molecolare), passando dal 25% presente nel feed a circa 10% nel permeato. Nel brevetto si fa riferimento alla separazione di normal-paraffine ad alto e basso punto di fusione. Non vengono citate altre sostanze come iso-alcani e aromatici.

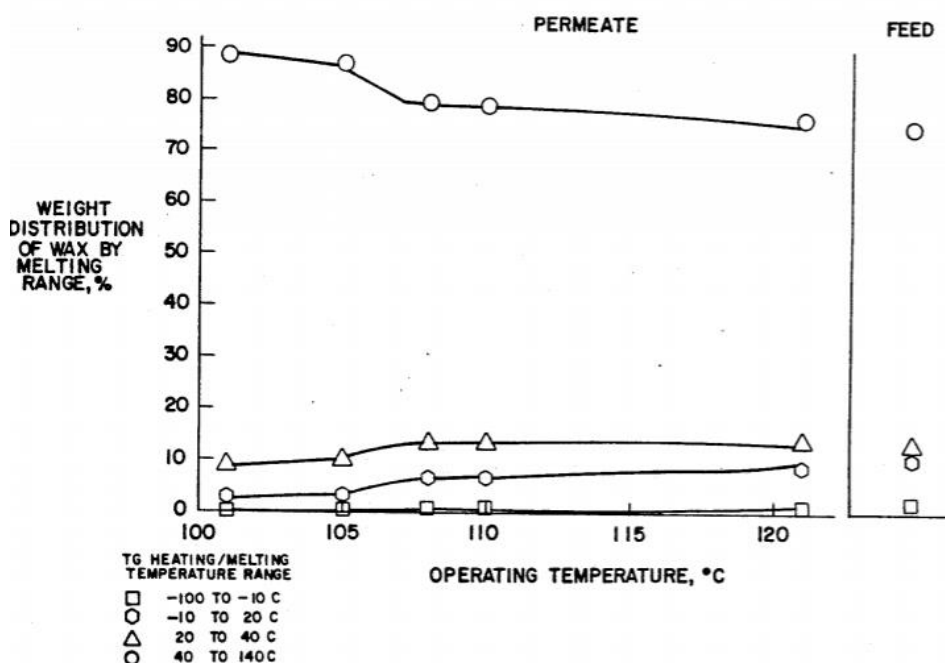


Figura 4.3: Grafico risultati del brevetto US 5,084,183 del 1992

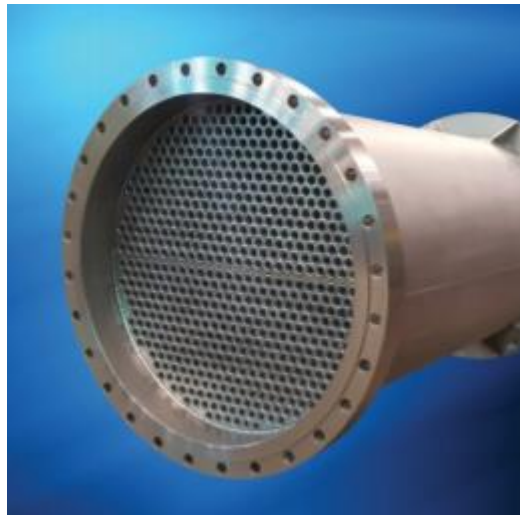
L'utilizzo di questo tipo di processo sembra quindi essere promettente ma si preferisce non lavorare a temperature prossime a quelle di fusione a causa della probabile solidificazione delle cere con conseguente bloccaggio dell'impianto.

In questo caso, è necessario effettuare una separazione basandosi sul MWCO delle membrane e sul peso molecolare che si vuole eliminare: nel pratico, riuscire a separare cere con numeri di atomi di carbonio inferiori a 15 (circa 200 g/mol) è un grande risultato. Ciò impone di

cercare delle membrane di nanofiltrazione con MWCO tra 120-1000 Da che permettono di far permeare le molecole più piccole e trattengono invece quelle con peso molecolare maggiore.

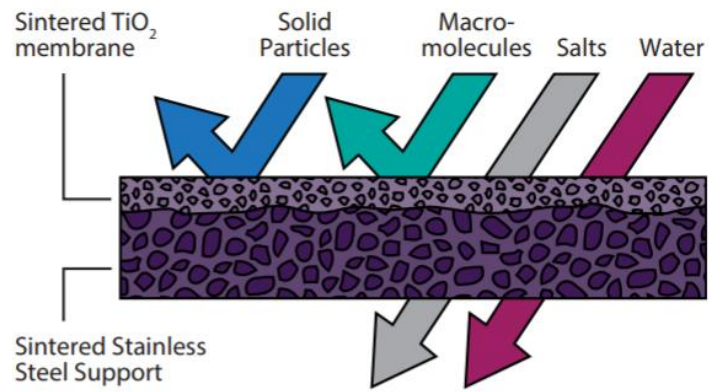
Le cere di partenza risultano avere una temperatura di fusione nel range di 50-60°C: questo significa che le membrane dovrebbero lavorare tra 80-90°C. Per quelle di tipo polimerico questa condizione non è sopportabile. Dopo un'attenta ricerca e con l'aiuto di esperti nel settore, è stato individuato un tipo di membrane speciali in acciaio che risultano essere appropriate alle temperature richieste.

In Figura 4.4 è riportata la membrana in acciaio di Scepter. Le membrane in acciaio sono ancora in fase di studio, infatti non sono facilmente reperibili sul mercato ed inoltre non lavorano su un ampio range di porosità: le dimensioni più piccole ad oggi commercialmente disponibili sono di 20nm (limite inferiore dell'ultrafiltrazione).



**Figura 4.4: Membrana in acciaio**

La membrana è di tipo tubolare ed è perfetta per applicazioni che richiedono condizioni estreme e con fluidi che rendono il processo di separazione complicato. Queste sono in acciaio inossidabile e ricoperte da biossido di titanio sinterizzato che è permanentemente legato alla struttura porosa in acciaio.  $TiO_2$  è un inerte che permette di avere delle performance migliori nella separazione (Figura 4.5). Ad oggi, diversi settori utilizzano questa nuova tecnologia come quella agro-alimentare, tessile, farmaceutica, energia nucleare, trattamenti su metalli e processi chimici.



**Figura 4.5: Struttura membrana Scepter in acciaio**

### 4.3 Schema di flusso dell'impianto industriale ipotizzato per SER SpA

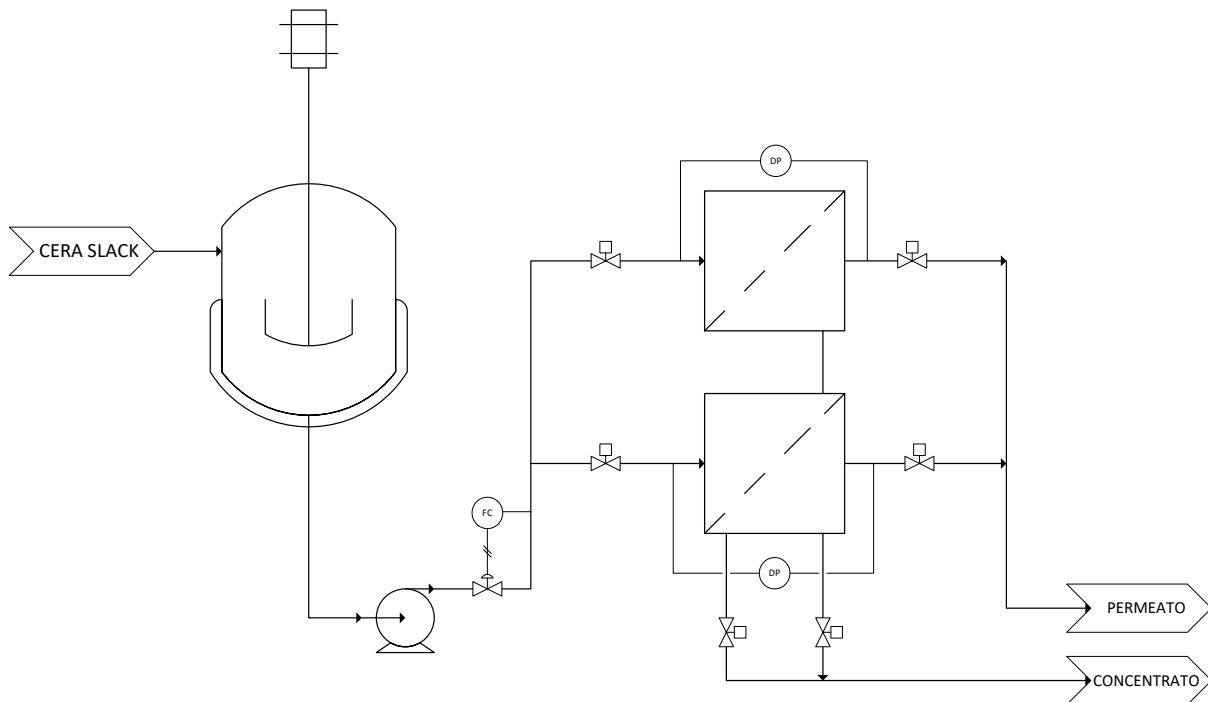


Figura 4.6: Schema del processo

A scopo illustrativo, viene riportato in Figura 4.6 un semplice schema di processo possibile per l'impiego delle membrane in acciaio. La cera slack viene normalmente stoccata nei serbatoi che vengono riempiti da scarichi settimanali. Le aziende che trattano questo tipo di sostanza hanno la necessità di lavorare ad alte temperature per garantire lo spostamento della cera all'interno dell'intero stabilimento. La cera verrà quindi preriscaldata ad almeno 70°C per permettere la movimentazione all'interno del serbatoio di stoccaggio.

Ipotizzando di avere 1000 kg/hr di cera slack da trattare, il vessel viene dimensionato così da poter contenere sempre circa 2000 kg di cera. Questo per evitare che il serbatoio si svuoti completamente. Per il calcolo dei volumi del vessel vengono considerati i dati riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1: Dati di progetto per vessel

DATI		
Feed	1000.00	kg/hr
	1.25	m <sup>3</sup> /hr
	1254.71	l/hr
Densità media	797	kg/m <sup>3</sup>
C <sub>p</sub>	2400	J/kg K
T <sub>in</sub>	70	°C
T <sub>out</sub>	90	°C

La densità è calcolata come una proprietà media tra quella a 70°C e quella a 90°C (ottenute dal laboratorio di analisi di SER Spa). Il calore specifico è stato invece trovato in letteratura.



Considerando 2000 kg di cera, la densità e un sovradimensionamento del 20%, il volume finale del vessel è di circa 3 m<sup>3</sup> e sarà pieno di fluido per l'80%. Il serbatoio deve essere munito di camicia esterna e agitatore (bassi rpm) per assicurare che tutta l'alimentazione all'interno sia allo stato fuso e non crei intasamento solidificandosi. Le camicie esterne utilizzabili possono essere convenzionali, Half pipe e Dimple vessel (Riportati in Figura 4.7, Figura 4.8, Figura 4.9 rispettivamente).



**Figura 4.7: Camicia convenzionale**



**Figura 4.8: Camicia 'half pipe'**

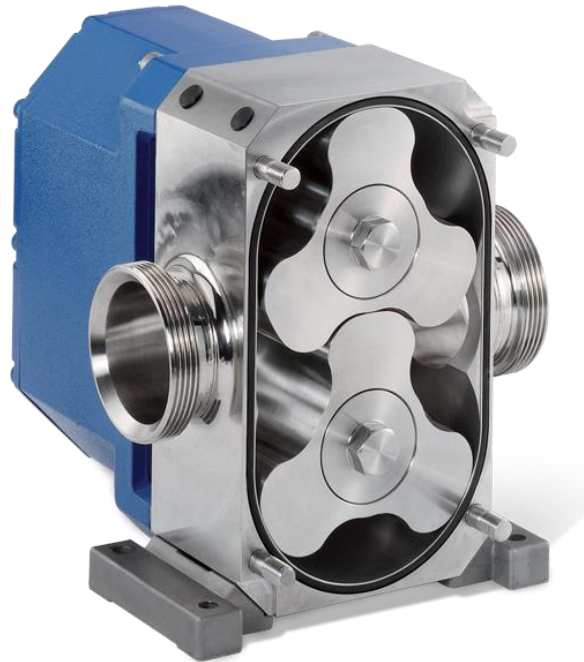


**Figura 4.9: Camicia 'Dimpled'**

Sapendo il calore specifico riportato in Tabella 4.1 della cera slack ed ipotizzando una temperatura di lavoro per la membrana di circa 90°C, la portata di calore richiesta è di circa 13.3 kW.

Per garantire questa potenza, è possibile utilizzare vapore a bassa pressione (circa 23 kg/hr). È importante che la struttura e tutti i tubi connessi siano ben coibentati per evitare sprechi di energia e solidificazioni non desiderate (lana di vetro, lana di roccia).

Il circuito prevede una pompa con riserva installata di tipo volumetrico a lobi, anch'essa tracciata elettricamente per evitare fenomeni di solidificazione della cera (Figura 4.10).



**Figura 4.10: Pompa a Lobi**

La pompa a lobi alimenta la sezione a membrane che, come si può vedere nello schema rappresentato in figura 4.6, è costituita da due unità distinte, di cui una in lavoro e una in rigenerazione. Ciascuna delle due unità è costituita dal modulo commercializzato dalla società Scepter. I moduli hanno un'area filtrante reperibile fino ad 800 m<sup>2</sup> e verranno scelti adeguatamente dopo i risultati delle prove sperimentali.

La cera slack entra nel serbatoio e viene pompata all'ingresso della membrana, assicurando il flusso ottimale con un controllo di portata o inverter sulla pompa. Con il decorrere del tempo, i depositi di materiale solido sul filtrante aumenteranno, incrementando la pressione transmembrana e diminuendo il flusso di permeato.

È fondamentale conoscere la differenza di pressione tra ingresso e uscita della membrana per determinare il momento in cui è necessario un ciclo di rigenerazione. Ad ogni ciclo di lavaggio fatto con acqua calda e/o soluzioni alcaline/acide, la membrana perderà la sua efficienza fino a quando sarà necessario sostituirla. È buona norma considerare di effettuare il lavaggio quando il flusso di permeato è circa inferiore al 20% del flusso iniziale. Per determinare i tempi ed i flussi critici è necessario effettuare delle prove sperimentali.

## 4.4 Impianto pilota

In questo capitolo vengono descritte le caratteristiche principali dell'impianto pilota utilizzato per le prove sperimentali. Vengono inoltre riportati i risultati ottenuti durante la fase di caratterizzazione delle membrane fornite assieme all'impianto.

### 4.4.1 Informazioni generali

L'impianto pilota è stato fornito da Hydro Air Research Srl ed è raffigurato in Figura 4.11.



**Figura 4.11: Impianto pilota**

L'unità pilota è capace di processare circa 10L di fluido ed è in grado di fornire le informazioni necessarie per un eventuale scale-up.

L'impianto è realizzato in acciaio ed è opportunamente coibentato e tracciato per mantenere la temperatura al di sopra di quella di fusione della cera slack trattata ovvero superiore ai 70°C.

L'unità lavora in batch ed è completamente manuale e necessita quindi di una supervisione da parte di un operatore. Le portate di ricircolo e le pressioni di esercizio sono regolabili con valvole manuali.

La sezione di alimentazione è dotata di un serbatoio incamicciato di tipo convenzionale con capacità pari a 10L, il quale è collegato ad una pompa a lobi (2.2 kW), necessaria per garantire il pompaggio del fluido viscoso. La pompa ha un inverter che permette di regolare la pressione a valle della membrana.

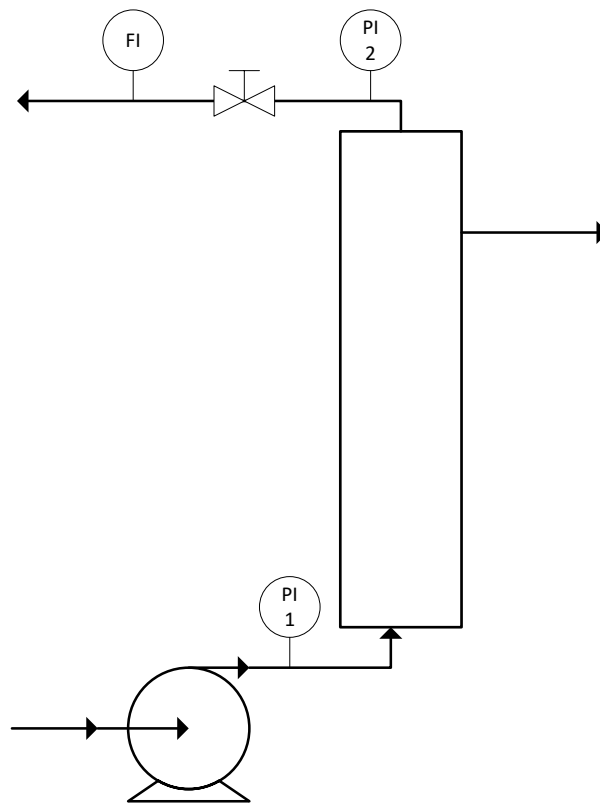
La sezione di filtrazione è il vero cuore dell'impianto. Quest'ultima è realizzata così da permettere l'inserimento di una membrana in acciaio tubolare di ultrafiltrazione.

È presente una valvola collocata all'uscita del concentrato così da poter selezionare in modo opportuno la portata di ricircolo e la pressione transmembrana.

Tra le strumentazioni troviamo due manometri, uno in ingresso alla membrana e uno in uscita (utili a misurare le perdite di carico). Un asometro è posizionato sulla linea del concentrato ed è in grado di leggere la portata.

#### 4.4.2 Moduli a Membrana

La filtrazione è realizzata in cross-flow e la pressione transmembrana TMP è la proprietà che permette la permeazione del fluido nella membrana in quanto è la forza spingente della separazione. Essa è calcolata grazie alla pressione di ingresso dell'alimentazione e di quella del concentrato. In Figura 4.12 è riportato lo schema del modulo a membrana con pompa e strumentazione.



**Figura 4.12: schema modulo membrana**

La portata in ingresso alla membrana è regolata dall'inverter della pompa a lobi. Sull'uscita del permeato non è presente nessuna valvola e nessuna strumentazione, occorre misurare quindi la portata manualmente con l'aiuto di un backer e timer. L'uscita del permeato è a pressione atmosferica. La pressione transmembrana è regolabile attraverso l'inverter della pompa e la valvola presente sulla linea del concentrato.

Le membrane scelte per questa prova sono in acciaio AISI 316L monotubo con diametro interno di 9.6 mm. La porosità è 100nm per una e 20nm per l'altra. La superficie filtrante è pari a 0.0185 m<sup>2</sup> per entrambe.

### 4.4.3 Caratterizzazione delle membrane

Al fine di caratterizzare le membrane è essenziale conoscere delle proprietà proprie delle stesse ovvero il flusso quando la membrana è nuova. Ad ogni ciclo di lavoro, infatti, la membrana subisce delle modifiche che possono essere reversibili o irreversibili, compromettendo le sue prestazioni.

Il test più semplice e affidabile è quello di misurare la permeabilità e la pressione transmembrana utilizzando come solvente l'acqua purificata e fissando una TMP pari ad 1 bar (TMP ottimale per queste membrane). I risultati sono riportati in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: Permeabilità con Acqua

	T [°C]	TMP [bar]	Am [m <sup>2</sup> ]	J [l/m <sup>2</sup> hr]	Q [l/hr]
UF-100 nm	70	1	0.0185	505	1000
UF-20 nm	70	1	0.0185	81.5	1000

Questi valori sono utili per confrontare quanto la membrana perda di efficienza ad ogni ciclo e determinare quando è necessario cambiarla. Come si può notare, la membrana da 20nm, avendo una porosità 5 volte inferiore rispetto a quella da 100nm, presenta un flusso di permeato molto più basso: circa l'84% in meno.

### 4.4.4 Lavaggio chimico

Le condizioni di lavaggio e le soluzioni utilizzate variano in base all'applicazione, Scepter consiglia di seguire delle procedure generali di seguito riportate. Una volta terminate le prove con il fluido, si svuotano le linee e viene fatta circolare acqua nelle stesse condizioni utilizzate per la prova, evitando così shock termici. Questa azione è necessaria fin quando la linea del concentrato appare pulita. Successivamente, bisogna far circolare per 15-30 minuti idrossido di sodio (NaOH) al 2-3% in peso a 80-100°C. In sostituzione alla soluzione basica, è possibile utilizzare acido citrico, acido acetico o acido fosforico così da avere un pH uguale a 2-3.

### 4.5 Caratterizzazione Slack Wax

Per questi esperimenti si è deciso di scegliere almeno quattro diversi campioni di cere ai quali è necessario effettuare delle analisi per valutare le proprietà fisiche e chimiche prima di sottoporli al processo a membrana così da verificare l'effettiva efficienza del sistema per deoiling e frazionamento. I campioni provengono da diversi tipi di fornitori dell'azienda e sono tutti diversi tra loro.

Le analisi sono state effettuate nel laboratorio presente nello stabilimento SER Wax Industry SpA e riguardano il punto di congelamento, penetrazione a 25°C, Flash Point, %Olio e %- e iso-paraffine. Queste caratteristiche vengono ritenute importanti nella valutazione del prodotto finale e quindi è essenziale osservare le loro variazioni. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 4.3.

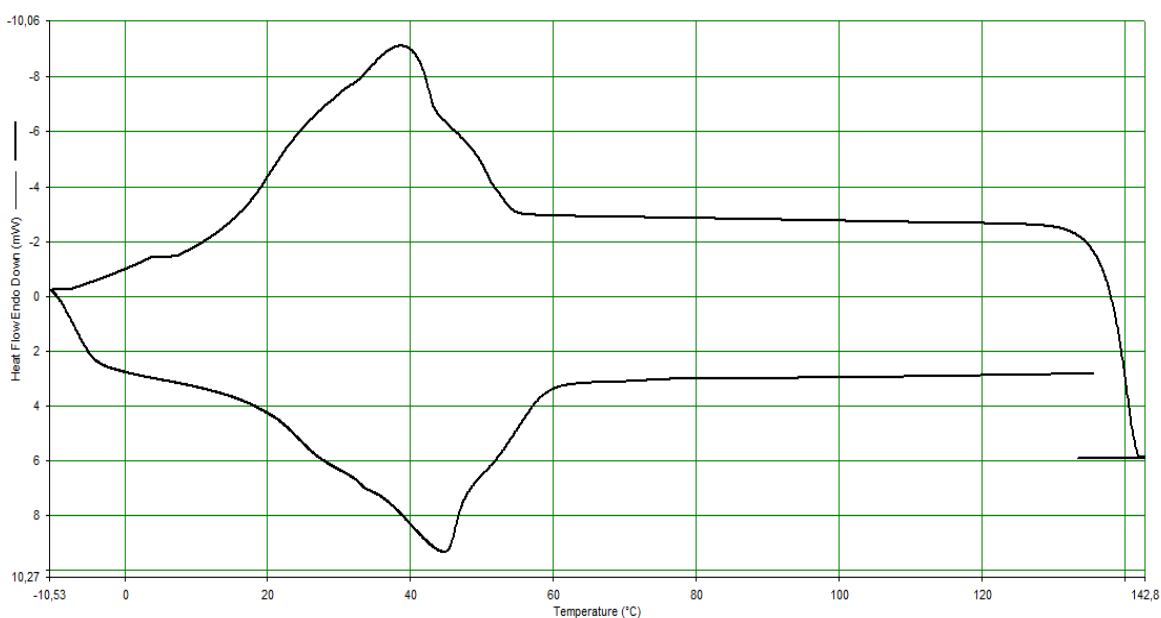
**Tabella 4.3: Proprietà Fisico-Chimiche Campioni**

Proprietà misurata		Campione			
		PZC062	PZC025	PZC034	PRC226
CONGEALING POINT	°C	54	55/56	53	59/60
PENETRAZIONE AGO 25° C	dmm	88	107	45	15
FLASH POINT [VASO CHIUSO]	°C	232	220	230	-
OLIO	%	23	21.9	4.7	3.9
<i>n</i> -paraffine	%	33.1	37.8	66	84.3
<i>iso</i> -paraffine	%	66.9	62.2	34	15.7

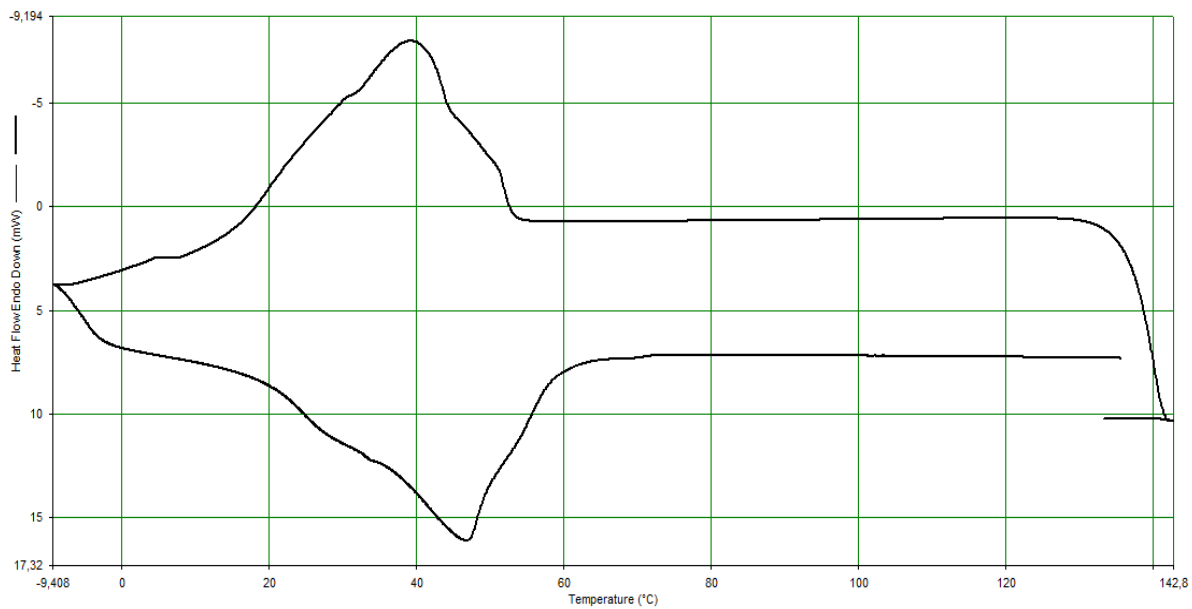
Le cere proposte da SER S.pA sono per metà *n*-paraffiniche (macrocrystalline) e per metà *iso*-paraffiniche (microcrystalline). Come è possibile osservare, l'aumentare della percentuale di *n*-paraffine ha un impatto sia sul punto di congelamento che sulla durezza: entrambi tendono ad aumentare.

Dalle analisi è possibile anche affermare che la presenza in olio incide soprattutto sulla durezza.

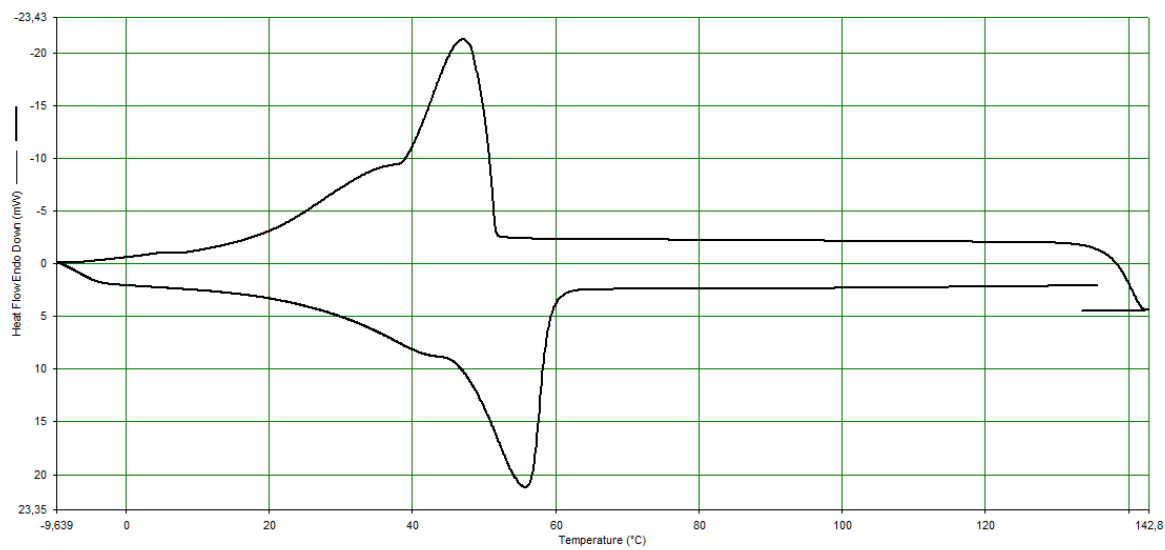
Tra le varie analisi è altrettanto interessante osservare i risultati della Calorimetria differenziale a scansione (DSC) riportati in Figura 4.13, Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16. Questo tipo di analisi è utile per stabilire la stabilità termica e la transizione in fase cristallina delle cere.



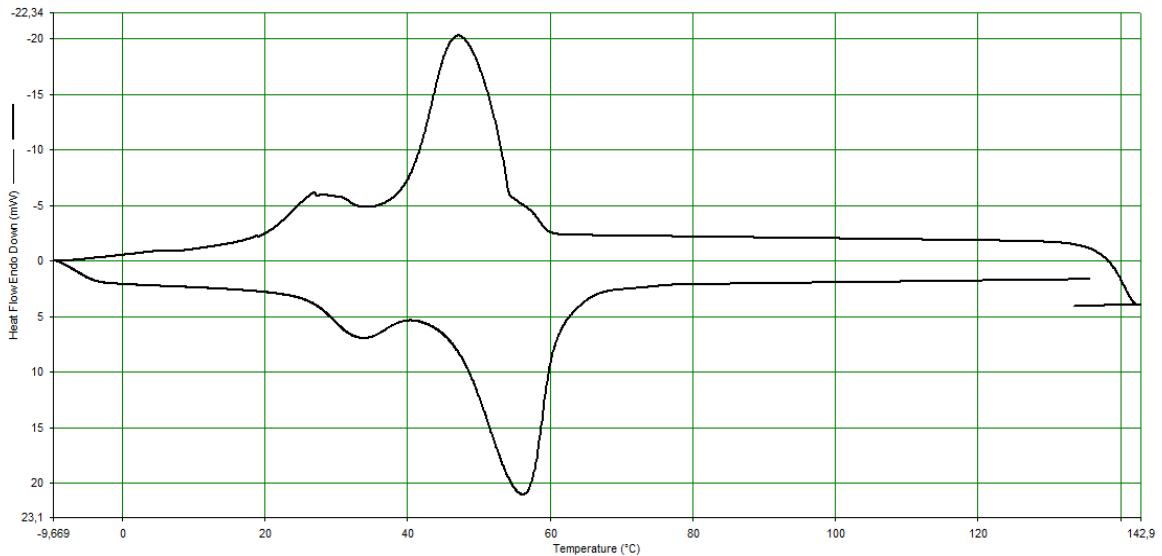
**Figura 4.13: DSC PZC062**



**Figura 4.14: DSC PZC025**



**Figura 4.15: DSC PZC034**



**Figura 4.16:DSC PRC022**

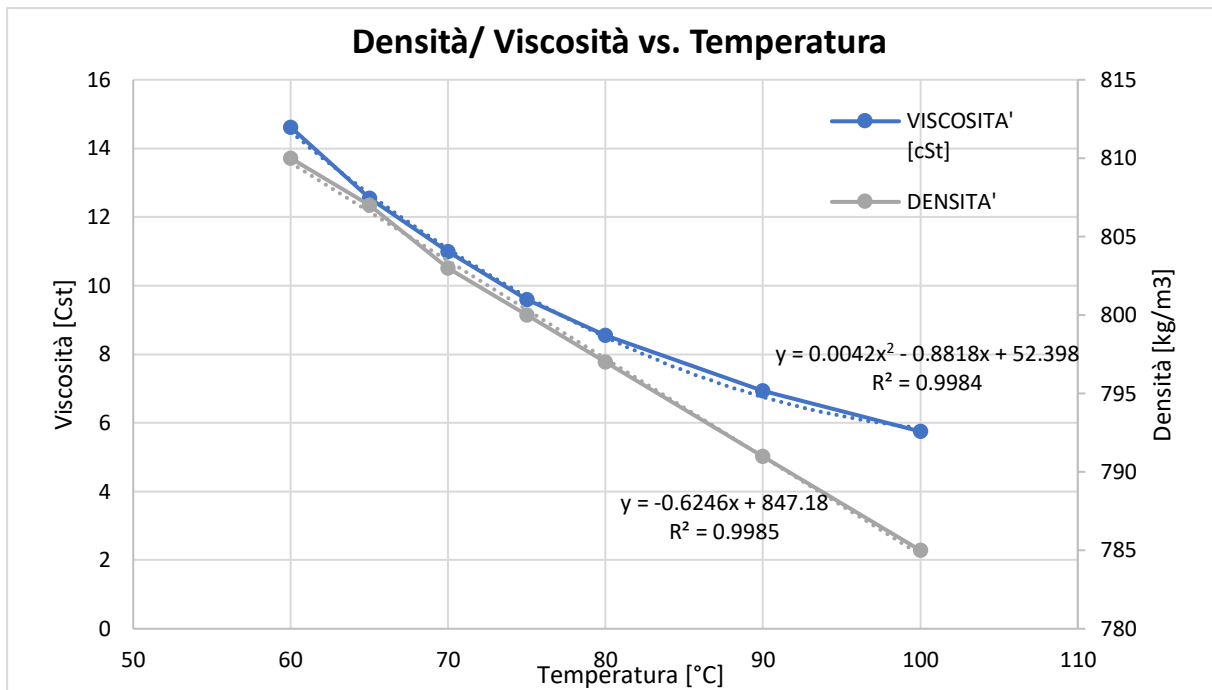
Dalle figure riportate è possibile notare che PZC062, PZC025 e PZC034 non presentano un picco più basso: ciò vuol dire che non presentano una transizione di fase e risultano essere cere intermedie/ microcristalline. L'ultimo campione PRC022 conferma di essere una cera maggiormente paraffinica con transizione di fase in quanto possiede un picco più basso prima di quello più alto.

Come riportato nell'articolo di A.K. Kuszlik et al., 2010, la presenza di questo picco addizionale suggerisce l'esistenza di una transizione di fase prevalentemente per le cere macrocristalline. Questo fenomeno è dovuto alla transizione dalla fase alpha esagonale a quella ortorombica del cristallo e viceversa in fase di raffreddamento e riscaldamento, rispettivamente. Per le macrocristalline, inizialmente solidifica in fase alpha esagonale. Continuando con la solidificazione si ha la transizione in ortorombica. Al contrario per le cere intermedie e microcristalline, si ha una solidificazione direttamente nello stato ortorombico, senza avere transizione di fase.

#### **4.5.1 Densità e Viscosità**

La viscosità e la densità sono fattori fondamentali per lo sviluppo di un processo che usa un fluido viscoso e sporcante. Viene riportata in Figura 4.17 la curva del campione PZC062 a scopo illustrativo. Le curve riportate sono necessarie per la riproducibilità dei test anche a temperature differenti.





**Figura 4.17: Densità, Viscosità vs Temperatura PZC062**

Dal grafico è possibile notare come al crescere della temperatura la viscosità e la densità tendono a decrescere: la densità tende ad avere un andamento lineare, mentre la viscosità viene meglio approssimata da una parabola. Ai fini pratici, è convenevole lavorare a temperature alte, così da ridurre la viscosità e ottenere un flusso maggiore: passando da 65°C a 90°C si nota una riduzione della viscosità del 45%.

## 4.5.2 Metodi usati

Le caratteristiche fisiche delle cere slack sono state determinate in accordo con i metodi standard ASTM e sono i seguenti:

Punto di congelamento → ASTM D938

Penetrazione ago 25°C → ASTM D1321

Flash Point → ASTM D938

Percentuale in Olio → ASTM D721

La percentuale in n-paraffine e iso-paraffine è stata determinata grazie ad un gas cromatografo (GC), dal quale è stato possibile anche ottenere una distribuzione carbonica.

## 4.6 Determinazione sperimentale

Per quanto concerne l'analisi sperimentale, essa consiste nel testare l'impianto pilota con le diverse cere proposte. Tramite queste operazioni, è possibile individuare le variabili fondamentali per la gestione del processo e l'efficacia del sistema stesso.

Le prove sono state effettuate nello stabilimento SER SpA, Santena. La permeazione si è presentata particolarmente difficile a causa dell'alta viscosità e della forte tendenza del fluido a sporcare. Di seguito sono riportate in dettaglio le due prove effettuate con membrana da 100nm e 20nm.

### 4.6.1 Ultrafiltrazione 100nm

La membrana da 100nm è stata utilizzata fondamentalmente per prendere confidenza con le temperature, pressioni e risultati. Infatti, negli studi di letteratura, si è visto che la porosità della membrana dovrebbe avere valori inferiori a 20nm. Sono stati fatti vari tentativi: in primo luogo è stata raggiunta la temperatura di esercizio ottimale per il flussaggio della cera (90-95°C) poi, partendo dalle condizioni ottimali di funzionamento della membrana riportate in Tabella 4.5, è stata incrementata la pressione in ingresso e la pressione transmembrana fino ad ottenere un flusso di permeato che potesse essere collezionato. Quindi, una volta quindi ottenuta la TMP giusta, flusso ottimale e temperatura, è stato possibile campionare il permeato e il concentrato con le condizioni riportate in Tabella 4.4:

**Tabella 4.4: Condizioni operative membrana 100 nm**

	Feed		Concentrato		Permeato		
	Temperatura (°C)	Pressione In (Bar)	Pressione Concentrato (bar)	Ricircolo (l/hr)	Pressione (bar)	Flusso (l/hr/m <sup>2</sup> )	TMP (bar)
<b>PZC062</b>	94	3.7	3.2	1200	0	67.95	3.45

**Tabella 4.5: Condizioni ottimali UF 100nm**

<b>Portata di ricircolo</b>	1	m <sup>3</sup> /hr
<b>Pressione</b>	10	bar
<b>TMP_max</b>	4	bar
<b>TMP_Ottimale</b>	1	bar
<b>pH</b>	0-14	
<b>Temperatura</b>	max 170	°C

Per questa prova sono stati prelevati 4 kg di PZC062 e dopo 42 minuti di lavoro, ricircolando il concentrato, sono stati ottenuti 0.7 kg di permeato e 3.3 kg di concentrato.

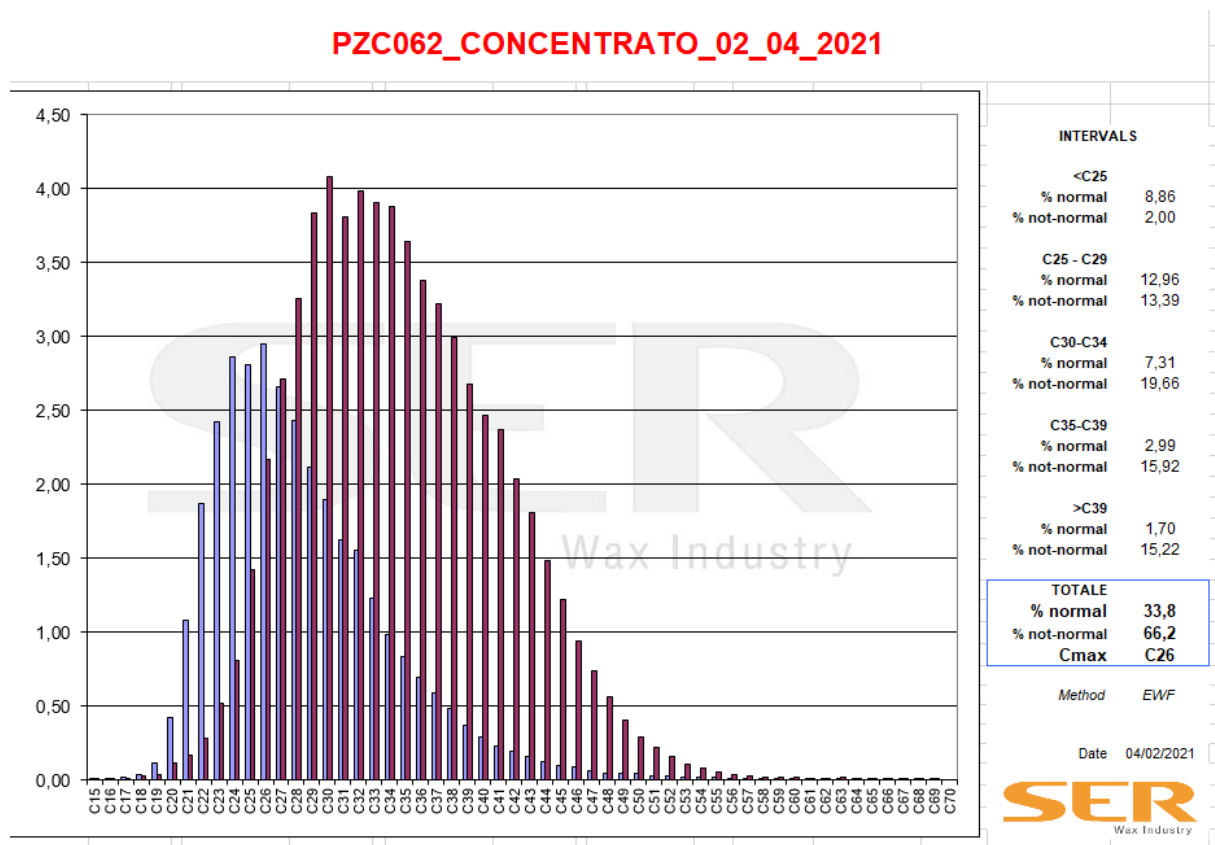
Durante la prova, si è mantenuta la portata di ricircolo il più vicino possibile al valore ottimale per la membrana quindi, la portata del concentrato è stata mantenuta a 1200 l/hr.

A causa dei limiti dell'impianto stesso, la pressione dell'alimentazione non può superare i 4 bar (prevalenza massima che può fornire la pompa) e ciò implica che imponendo una caduta di pressione di 1 bar dal lato del concentrato, la pressione transmembrana massima da raggiungere sia 3.5 bar (vicino al limite di 4 bar concesso dalla scheda tecnica).

Dopo la prova è stato eseguito un ciclo di lavaggio con acqua calda. Già dal primo lavaggio è ovvio come la membrana si sia intasata ed abbia perso molta della sua efficienza: inizialmente è stata utilizzata acqua calda a 90°C ma non è stato possibile osservare alcun flusso di permeato. La cera, contenente molecole con C>39 che solidificano a temperature più alte, si è

solidificata e ciò non permette il passaggio di alcun fluido attraverso la membrana. Nonostante l'alta temperatura, non è stato possibile ottenere una pulizia solo con acqua calda. La cera ha infatti un'alta capacità termica e funge da isolante termico complicando la situazione. Si è preferito eseguire il ciclo di lavaggio a 90°C per 20 minuti con Ultrasil, soluzione adatta al lavaggio delle membrane. Dopo 20 minuti, il flusso di acqua misurato nelle stesse condizioni di partenza è stato 166.6 L/hr/m<sup>2</sup>, ben 67% in meno rispetto alla permeabilità misurata nella prova di caratterizzazione. Da queste osservazioni, è intuitivo pensare ad un decremento dell'efficienza della membrana consistente. È stato testato, come ultimo tentativo, il lavaggio con soda caustica 2-3% in peso ad alta temperatura (90°C) per 15-30 minuti. Anche in questo caso, la situazione non è migliorata.

Dai campioni di permeato e concentrato, il laboratorio di analisi ha ottenuto i seguenti risultati osservabili dalle gascromatografie: il campione di cera tal quale PZC062 non è diverso dal concentrato e dal permeato ottenuto. Di seguito vengono riportate le distribuzioni carboniche in Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20.



**Figura 4.18: GC PZC062 Concentrato 100nm**

PZC062\_FILTRATA\_02\_04\_2021

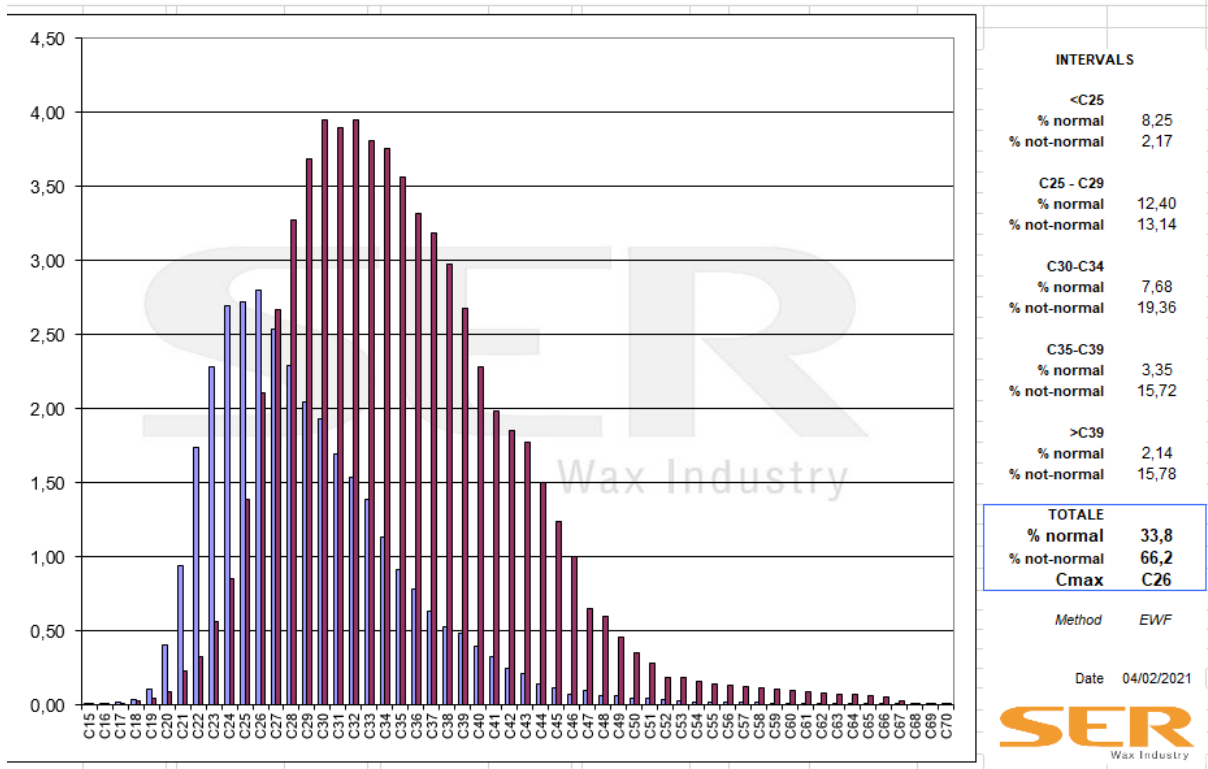


Figura 4.19: GC PZC062 Filtrato 100nm

PZC062\_31\_3\_2021

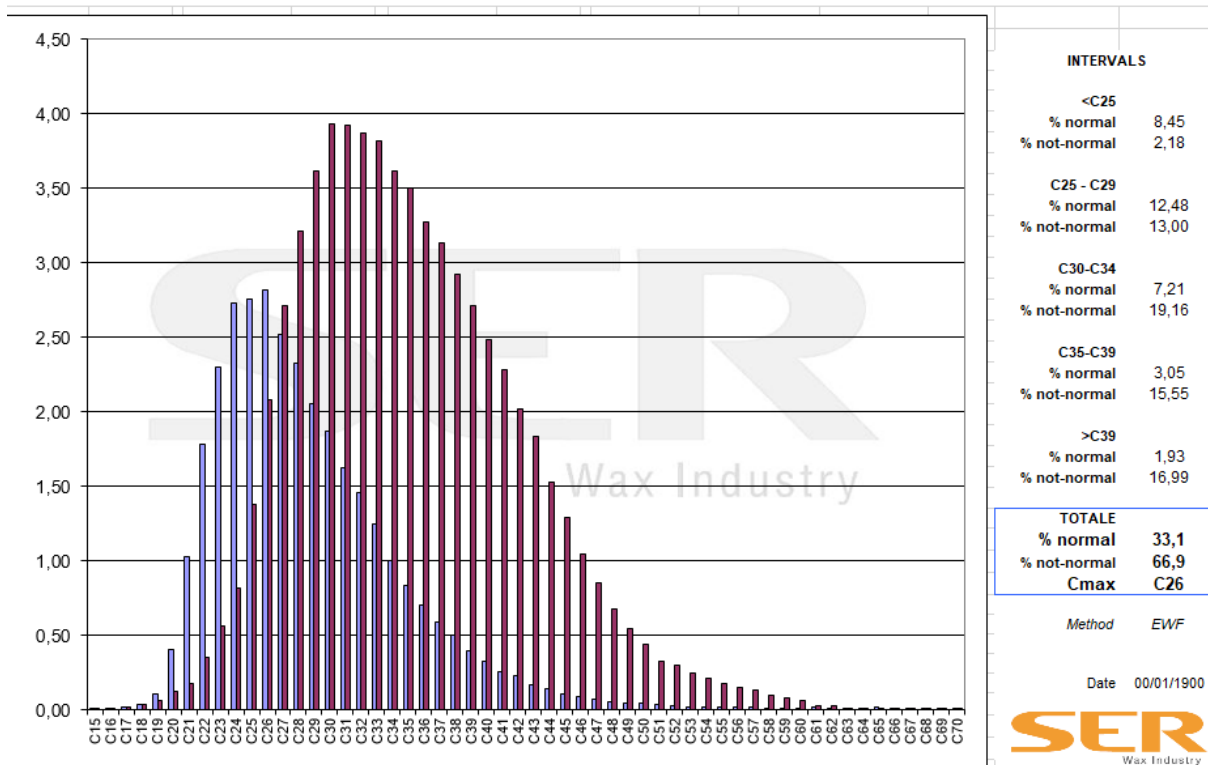


Figura 4.20: GC PZC062 Originale

Come si può notare, la percentuale di normal e iso-paraffine è rimasta invariata nel permeato (Figura 4.19) e nel concentrato (Figura 4.18) (33.8 e 66.2% rispettivamente) e il valore di concentrazione più elevato per iso-alcani è pari a quello del C26 per concentrato, permeato e cera di partenza.

Ci si aspettava di ottenere questi risultati in quanto la porosità è di gran lunga più alta rispetto alla grandezza media di una paraffina (2 nm). Questo esperimento è servito per lo più per prendere confidenza con l'impianto e soprattutto con le temperature e le pressioni ottimali. Per questo motivo non sono state eseguite altre prove con questa membrana, inoltre, avendo perso efficienza, non è stato possibile fisicamente utilizzarla per altri esperimenti.

#### 4.6.2 Ultrafiltrazione 20nm

Per quanto riguarda la membrana da 20nm, è stato deciso di utilizzare la stessa cera così da comparare i risultati. L'utilizzo di una membrana con porosità più bassa ha provocato maggiori complicazioni rispetto a quelle osservate con quella da 100nm. Anche in questo caso, la procedura per la determinazione sperimentale è stata la stessa: iniziare con le condizioni di design della membrana riportate in Tabella 4.7 per poi modificarle. Le condizioni di lavoro sono presentate in Tabella 4.6.

**Tabella 4.6: Condizioni operative membrana 20 nm**

	Feed		Concentrato		Permeato		
	Temperatura °C	Pressione In (Bar)	Pressione Concentrato (Bar)	Ricircolo (l/hr)	Pressione (bar)	Flusso (l/hr/m <sup>2</sup> )	
<b>PZC062</b>	90-100	3.9-4.3	3.8-4.2	400-600	0	7.3-14.6	3.5-4

**Tabella 4.7: Condizioni ottimali UF 20nm**

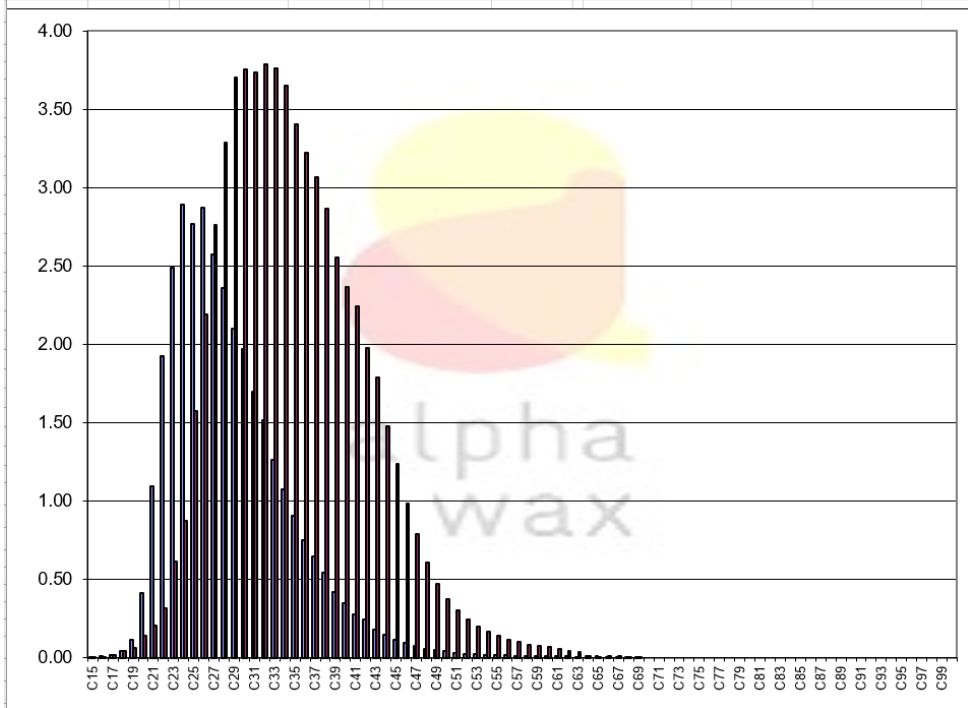
<b>Portata di ricircolo</b>	1	m <sup>3</sup> /hr
<b>Pressione</b>	10	bar
<b>TMP max</b>	4	bar
<b>TMP Ottimale</b>	1	bar
<b>pH</b>	0-14	
<b>Temperatura</b>	max 170	°C

Per questa prova sono stati prelevati 10 kg di PZC062 e dopo 5 ore e 50 minuti di lavoro, ricircolando il concentrato, sono stati ottenuti circa 5 kg di permeato e circa 5 kg di concentrato. A causa della difficoltà nell'ottenere una separazione, sono state variate man mano le condizioni operative.

Durante la prova, si è cercato di mantenere almeno la portata di ricircolo al valore ottimale per il lavoro della membrana ma è stato necessario ridurre il flusso del concentrato tra i 600-400 l/hr. Anche in questo caso, il lavoro è stato portato avanti con una pressione transmembrana tra 3.5-4 bar e la pressione di ingresso della membrana tra 3.9-4.3 bar.

I risultati ottenuti questa volta sono stati analizzati e riportati in Figura 4.21, Figura 4.22, Figura 4.23.

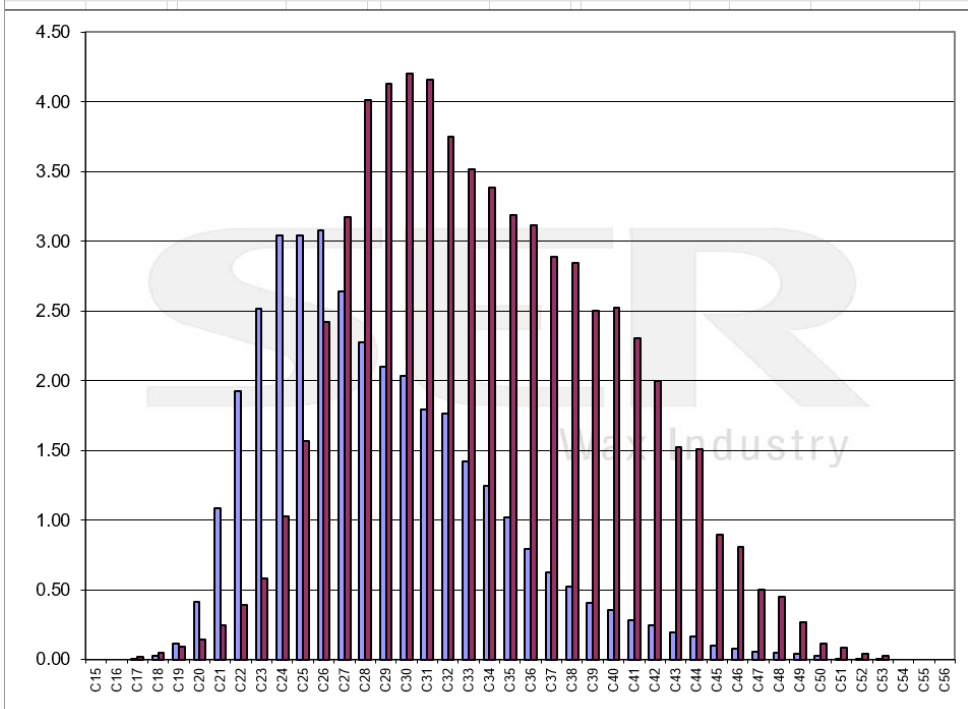
PZC062\_STUFA\_12\_04\_21



INTERVALS	
<C25	
% normal	9.00
% not-normal	2.28
C25 - C29	
% normal	12.68
% not-normal	13.53
C30-C34	
% normal	7.53
% not-normal	18.69
C35-C39	
% normal	3.28
% not-normal	15.12
>C39	
% normal	1.89
% not-normal	16.01
<b>TOTALE</b>	
<b>% normal</b>	<b>34.4</b>
<b>% not-normal</b>	<b>65.6</b>
<b>Cmax</b>	<b>C24</b>
Method	EWf
Date	04/12/2021

Figura 4.21: GC PZ062 originale

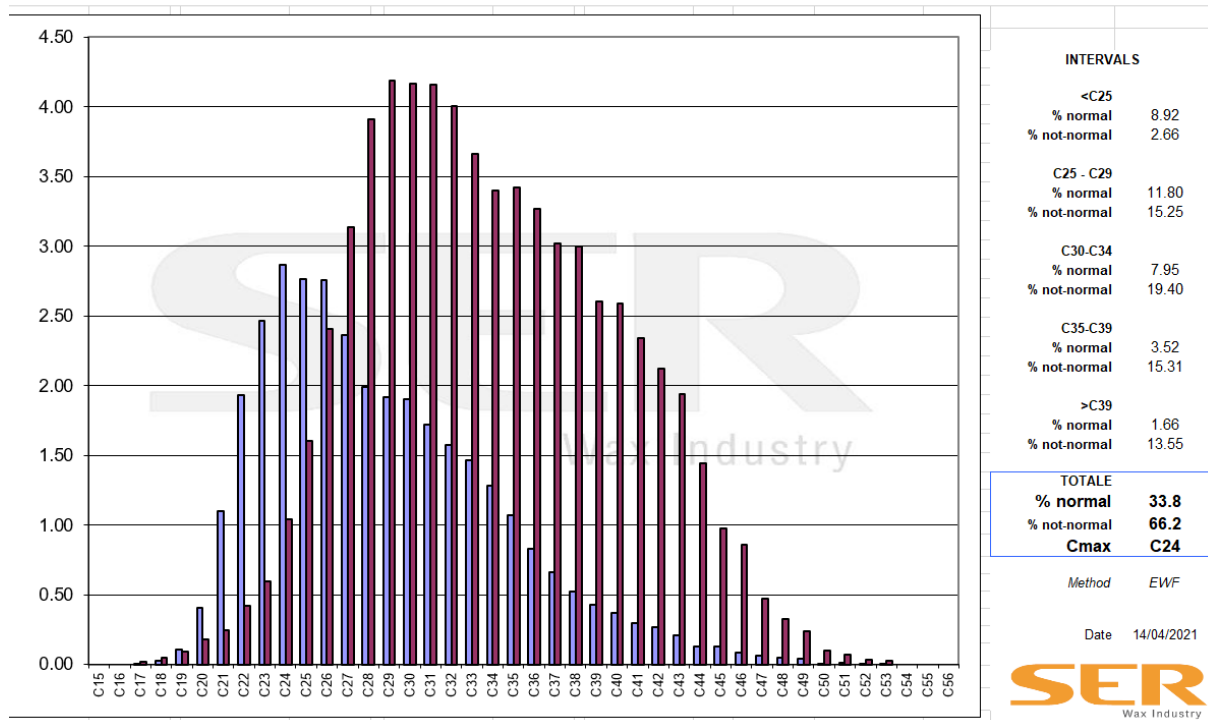
PZC062\_CONCENTRATO\_14\_04\_2021



INTERVALS	
<C25	
% normal	9.13
% not-normal	2.56
C25 - C29	
% normal	13.14
% not-normal	15.31
C30-C34	
% normal	8.27
% not-normal	19.02
C35-C39	
% normal	3.37
% not-normal	14.54
>C39	
% normal	1.61
% not-normal	13.06
<b>TOTALE</b>	
<b>% normal</b>	<b>35.5</b>
<b>% not-normal</b>	<b>64.5</b>
<b>Cmax</b>	<b>C26</b>
Method	EWf
Date	14/04/2021

Figura 4.22: GC PZC062 Concentrato 20nm

## PZC062\_FILTRATO\_14/04/2021



**Figura 4.23: GC PZC062 Permeato 20 nm**

Dalla gascromatografia, è possibile osservare che c'è stata una leggera separazione. Nel campione di concentrato si è ottenuto un incremento del 3.2% in normal paraffine e un decremento in iso-alcani dell'1.7%. Inoltre, nel campione principale, è preponderante la concentrazione di C24 come iso-alcano mentre nel concentrato la frazione maggiore corrisponde alle C26. Ciò conferma che una separazione è avvenuta, seppur minima. In pratica, il concentrato ha ridotto la percentuale in iso alcani ma è aumentata la frazione di iso-alcani con 26 atomi di carbonio.

È stata valutata anche la temperatura di congelamento del concentrato e del permeato che è uguale a quella della cera slack di partenza. Questo conferma che è avvenuta una separazione purtroppo non significativa: i dati ottenuti non permettono di proseguire con lo studio di un processo su scala industriale.

Dopo la prova, è stato effettuato un ciclo di lavaggio. Per due ore è stato fatto ricircolare nell'intero impianto acqua calda (90°C), successivamente per altre due ore è stato flussato idrossido di sodio al 3% in peso. Nonostante ciò, non si è ottenuto alcun risultato. Per questo motivo, la membrana è stata trattata a parte con lavaggi statico: una notte con solvente Nitro (il Diluente nitro è un liquido, costituito da un miscuglio di solventi principalmente apolari e polari aprotici, con prevalenza di idrocarburi, esteri ed alcoli a basso peso molecolare) e 2 ore per lato di vapore tra 6-8 bar (scarico permeato sempre libero).

Per quanto riguarda l'efficacia, il vapore è l'unico metodo in grado di liberare i pori della membrana. Mentre la soda caustica riesce a dare risultati leggermente superiori all'acqua calda. A causa dello sporco e dei risultati osservati, non sono stati effettuati ulteriori test.

## 5 CONCLUSIONI E SVILUPPO FUTURI

La cera slack è un sottoprodotto del processo di produzione degli oli lubrificanti. Il suo valore è tanto più alto sul mercato quanto più è basso il tenore in olio e impurezze. L'obiettivo di questa tesi era quello di valutare se fosse possibile o meno applicare la tecnologia di filtrazione su membrane ai processi di frazionamento e purificazione della cera slack e lo scopo è stato raggiunto.

Il primo problema individuato è stato quello riguardante le temperature di lavoro. La cera durante il processo di filtrazione doveva rimanere nello stato fuso: questo vuol dire che le membrane dovevano essere in grado di sopportare temperature maggiori di 60°C. Grazie ad una serie di ricerche, è stato possibile individuare delle membrane in acciaio di tipo tubolare che potessero operare in tali condizioni.

Hydro Air Research ha messo a disposizione l'impianto pilota e sono iniziate le prove sperimentali presso lo stabilimento SER Wax Industry, Torino.

Gli esperimenti sono stati svolti in modo molto difficoltoso: per ottenere un flusso di permeato è stato necessario applicare una grande forza spingente, ovvero è stata incrementata pian piano la pressione transmembrana fino a 4 bar. Ciò implica che la pressione in ingresso alla membrana era di circa 4 bar (pressione massima garantita dal tipo di pompa), al limite della tolleranza dell'impianto pilota. Anche la temperatura è stata aumentata fino a 90-100°C per diminuire la viscosità del fluido e rendere più agevole la filtrazione. In particolare, nella membrana da 100nm le analisi hanno evidenziato che non c'è stato nessun cambiamento tra l'alimentazione e le due correnti in uscita (permeato e concentrato). Questi risultati erano stati previsti in quanto la grandezza dei pori (100nm) è di gran lunga maggiore del diametro caratteristico della molecola idrocarburica (2nm).

D'altra parte, riducendo la porosità della membrana da 100 a 20nm si nota una piccola variazione: il concentrato aumenta la percentuale in n-paraffine e al contrario, il permeato si arricchisce di iso-alcani. Le variazioni purtroppo non sono significative, e sono riportate in Tabella 5.1. Inoltre, è stato confermato anche che la temperatura di congelamento di entrambi i prodotti sia rimasta invariata.

**Tabella 5.1: Variazione in n-/iso-alcani**

	<b>Slack Wax</b>	<b>Concentrato</b>	<b>Permeato</b>
<b>n-paraffine [%]</b>	34.4	35.5	33.8
<b>Iso-alcani [%]</b>	65.6	64.5	66.2

I risultati ottenuti mostrano quindi un fenomeno di estrusione piuttosto che una separazione: la cera slack passa attraverso i pori senza variare le sue componenti. Il flusso, in tali condizioni, si separa in permeato e concentrato senza avere modifiche nelle concentrazioni del fluido. Questo fenomeno è probabilmente dovuto al fatto che, applicando una pressione iniziale, le molecole di cera fusa si orientano tutte nello stesso verso, non permettendo una separazione tra le specie.

Un altro problema evidenziato riguarda i fenomeni di intasamento. Questi sono stati molto importanti, si è dovuto infatti smontare la membrana e trattarla separatamente con flussaggio di vapore per eliminare la cera altobollente solidificata nei pori.



In conclusione, si può affermare che la sperimentazione non ha portato ai risultati desiderati: una tecnologia a membrane in queste condizioni non è in grado di garantire una separazione per purificare (eliminare l'olio) e per frazionare le cere. Non è stato quindi possibile proseguire con ulteriori prove con l'impianto pilota usato.

Delle variazioni minime possono però essere osservate con la membrana da 20nm. Per questo si consiglia di continuare lo studio di questo processo provando con altri test:

1. La prova è stata effettuata imponendo una pressione in ingresso della cera di circa 4 bar per ottenere un flusso di permeato; alcuni sistemi possono reagire in modo diverso nel caso in cui si lavori a pressione più basse, garantendo una TMP adeguata attraverso l'utilizzo di pompe da vuoto posizionate sulla linea del permeato e del concentrato: in questo modo la pressione dell'alimentazione sarebbe inferiore e permetterebbe di ridurre i fenomeni di estrusione sopraccitati.
2. L'utilizzo di membrane in acciaio limita la porosità delle stesse. Si potrebbe pensare di utilizzare altri tipi di materiali adatti per la fabbricazione di membrane che possano sopportare temperature alte garantendo una porosità più piccola, nel campo della nanofiltrazione.
3. Negli esperimenti proposti in questo testo non è stato utilizzato alcun solvente, la cera slack è stata presa tal quale e processata nel sistema a membrane. Una strada alternativa potrebbe essere quella di studiare l'integrazione delle membrane alle tecnologie utilizzate oggi per il deoiling e frazionamento. Per esempio, si potrebbe pensare di utilizzare la tecnica di ricristallizzazione per eliminare l'olio e poi inserire un sistema a membrane per il dividere i vari tagli delle cere. Questo permetterebbe di valutare l'ultrafiltrazione con un sistema privo di olio e con l'uso di solventi.

## Bibliografia

- A. K. Gupta, K. M. Agrawal & D. Severin, 2006. *Fractionation and characterization of waxes*.
- A.K. Kuszlik, G. Meyer, P.A.M. Heezen and M. Stepanski, 2010. *Solvent-free slack wax deoiling- Physical limits*
- A. Koris, E. Marki 2006. *Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal)*
- Alan R. Case, 2010. *Petroleum Waxes Including Petrolatums*
- Avilino Jr. Sequeira 1994. *Lubricant base oil and wax processing*
- Fathi Samir Soliman, 2020. *Egyptian Petroleum Research Institute*
- FORTUNE BUSINESS INSIGHT <https://www.fortunebusinessinsights.com/wax-market-102783>
- G. Ali Mansoori, H. Lindsey Barnes, Glenn M. Webster 2003. *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*, Chapter 19, Pages 525-556.
- G. Meyer 2009. *Thermal Properties Of Micro-Crystalline Waxes In Dependence On The Degree Of Deoiling*.
- Global Wax Industry, Klinegroup <https://klinegroup.com/changing-forces-in-wax-business-environment-create-new-challenges/>
- J.C. Crause, I. Nieuwoudt 2003. *Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation*
- J.C. Crause, I. Nieuwoudt, 2002. *Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation*.
- Lafreniere et al. 1992, United States Patents, 5084183. *Fractioning of light/heavy waxes by use of porous membranes*.
- Lawrence K. Wang, Jiaping Paul Chen, Yung-Tse Hung, and Nazih K. Shammam, 2010 *Membrane and Desalination Technologies*
- M. H. Eghbali, A. R. Solaimany Nazar & T. Tavakoli, 2014. *A Simple Method for Oil Content Determination of Petroleum Waxes by Refractive Index Measurement*.
- Magdy T. Zaky, Nermen H. Mohamed, 2010. *Comparative study on separation and characterization of high melting point macro- and micro- crystalline waxes*.
- Magdy T. Zaky, Nermen H. Mohamed, A. S. Farag, 2007. *Separation of different paraffin wax grades using two comparative deoiling techniques*.
- Marketsandmarkets.com, <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/membranes-market-1176.html>
- N. H. Mohamed, M. T. Zaky, A. S. Farag & A. F. M. Fahmy, 2008. *Separation of paraffin wax using solvent fractioning*.
- Nermen H. Mohamed, Reem K. Farag, Shima M. Elsaed, A.M. Al-sabagh, 2017. *Porous membrane modifier as a new trend for deoiling process*
- P. Varelis, Laurence Melton and Fereidoon Shahidi, 2019. *Encyclopedia of Food Chemistry*

R.E. Wilson, P. C. Keith and R. E. Haylett, 1936. *Liquid propane. Use in Dewaxing, Deasphalting, and Refining heavy oils.*

Richard W. Baker, 2012. *Membrane Technology and Application.*

Ronald M. Gould, Lloyd S. White, Craig R. Wildemuth, 2001. *Membrane Separation in Solvent Lube Dewaxing.*

S. Kumar & K. M. Agrawal, 2014. *The Deep Deoiling of Microcrystalline Waxes by Solvent Percolation*

S. P. Yakovlev and V. A. Boldinov, 2008. *Deoiling of slack waxes using a pulsed crystallizer.*

Salvatore J. Rand 2003. *Significance of tests for petroleum products.*

T.I. Sochevko and T. M. Tugusheva, 2010. *Deoiling of slack wax with ultrasound.*

WAX-EMULSIONS.COM <https://www.wax-emulsions.com/applications-of-waxes/>