

LA DISTILLAZIONE

La distillazione è una operazione unitaria (avvengono fenomeni fisici) finalizzata alla separazione dei componenti di una miscela, basata sulla diversa t° di ebollizione dei componenti (diversa tensione di vapore, diversa volatilità). L'apparecchiatura usata nella rettifica continua, che è la più comune tecnica di distillazione , è la colonna di distillazione a piatti. Ogni piatto rappresenta uno stadio di equilibrio liquido-vapore. Lo schema generale di una colonna di distillazione è il seguente.

E' necessario conoscere le relazioni tra fase liquida e fase vapore in determinate condizioni di t° e pressione.

Considerando una sostanza pura , durante il passaggio di stato solo una grandezza tra t° e P è indipendente.

Ad ogni P vi è un solo valore di t° .

L'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda_{ev}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Permette di calcolare la tensione di vapore

P_2 di una sostanza alla T_2 (Kelvin) conosciuta la P_1 a T_1 .

E' possibile costruire curve con l'EXCELL : tensione di vapore (ata o Kpa) e T (K) .

La miscela di due componenti non si comporta come una sostanza pura (a seguito delle interazioni intermolecolari).

La miscela ideale è quella in cui non si ha variazione di volume $\Delta V=0$ e non si ha ne riscaldamento ne raffreddamento $\Delta H_{mix}=0$.

(sono miscela ad uguale natura es. apolare-apolare).

Per miscele in fase vapore valgono: $PV = (n_A+n_B) RT$; Eq. di stato per una miscela binaria.

Inoltre è valida la legge di Dalton: $P= p_A+ p_B$ con p_A e p_B pressioni parziali di ciascuno.

Mentre $p_A = y_A * P$ e $p_B = y_B * P$ dove $y_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$ è la frazione molare.

Per miscele in fase liquida, le condizioni di equilibrio tra fase liquida e fase vapore sono regolate dalla legge di Rault: $p_A = x_A * P_A^\circ$ e $p_B = x_B * P_B^\circ$ dove p_A è la pressione parziale del componente A , x_A è la frazione molare in fase liquida di A e P_A° la tensione di vapore di A. Cioè ogni liquido partecipa alla tensione di vapore complessiva con la propria pressione parziale che dipende dalla sua presenza come frazione molare e dalla propria tensione di vapore.

$P= p_A+ p_B = x_A * P_A^\circ + x_B * P_B^\circ$.

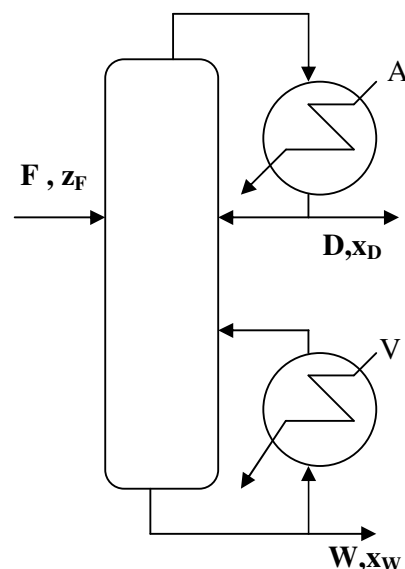
Da quanto visto per la fase vapore, si può scrivere l'equilibrio tra fase liquida e fase vapore per ciascun componente: $y_A * P = x_A * P_A^\circ = p_A$ e $y_B * P = x_B * P_B^\circ = p_B$

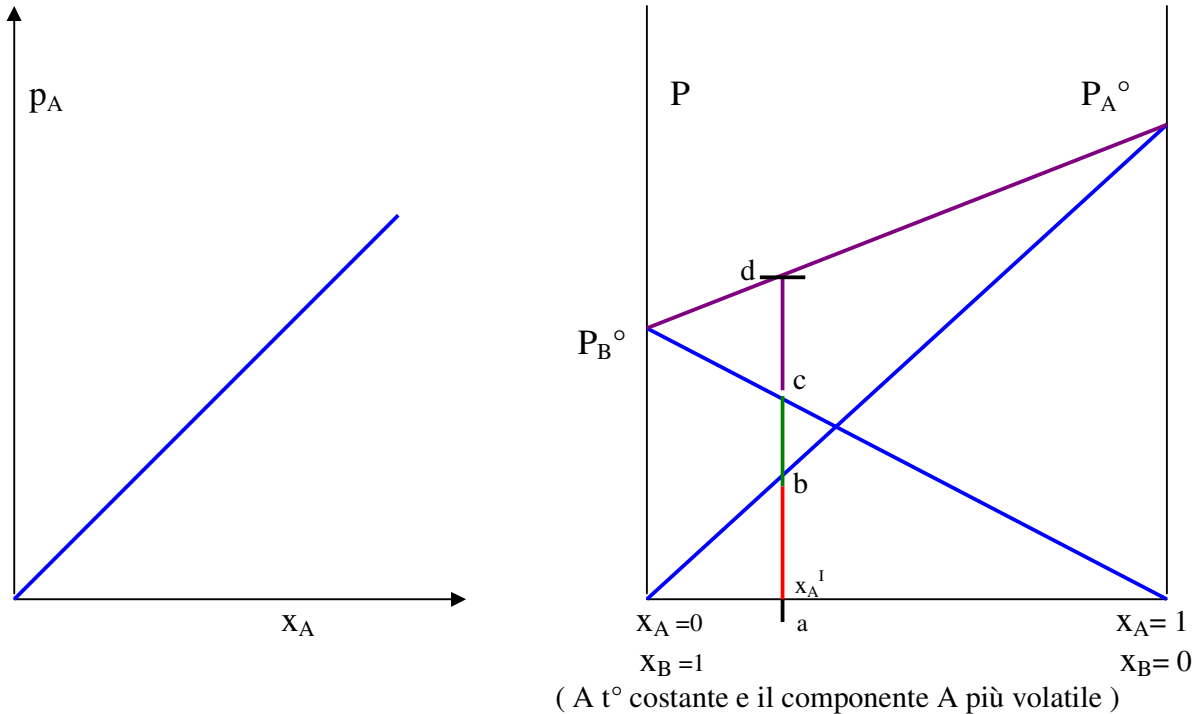
Per ogni componente di una miscela binaria si possono tracciare diagrammi p_A e p_B in funzione rispettivamente della x_A e della x_B . Risulta una retta perché trattasi di miscela ideale.

E' inoltre possibile fare la rappresentazione delle p_A e p_B in un unico diagramma. Dove il segmento superiore: $P_A^\circ - P_B^\circ$ rappresenta la tensione di vapore della miscela come risultato dell'apporto del componente A e di quello di B.

Ogni punto di esso quindi è il risultato della somma di $p_A + p_B$ a quella composizione.

Es. alla composizione x_A^I e x_B^I





Il punto d è il valore della tensione di vapore totale, somma delle due pressioni parziali dei componenti A e B. : $\overline{a-d} = \overline{a-b} + \overline{a-c}$

Il tratto a-b corrisponde al valore della tensione di vapore relativamente al componente A alla composizione x_A^l mentre il tratto a-c quella relativa al componente B.

Il segmento a-d, somma dei due segmenti ci da il valore della tensione di vapore totale alla temperatura fissata. Dal grafico è possibile determinare la tensione di vapore della miscela conoscendo la composizione (frazione molare dell'uno o dell'altro).

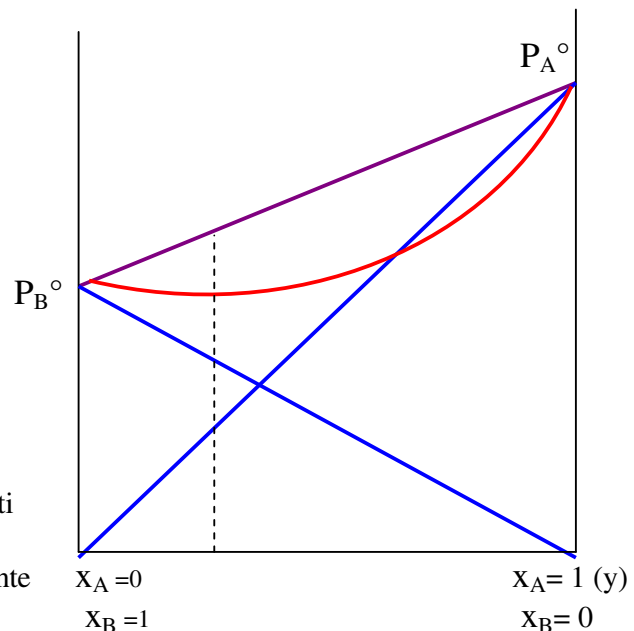
Nel diagramma visto è possibile tracciare la curva relativa al vapore costruita per punti sfruttando le formule viste: $P_A = y_A * P$ e quindi:

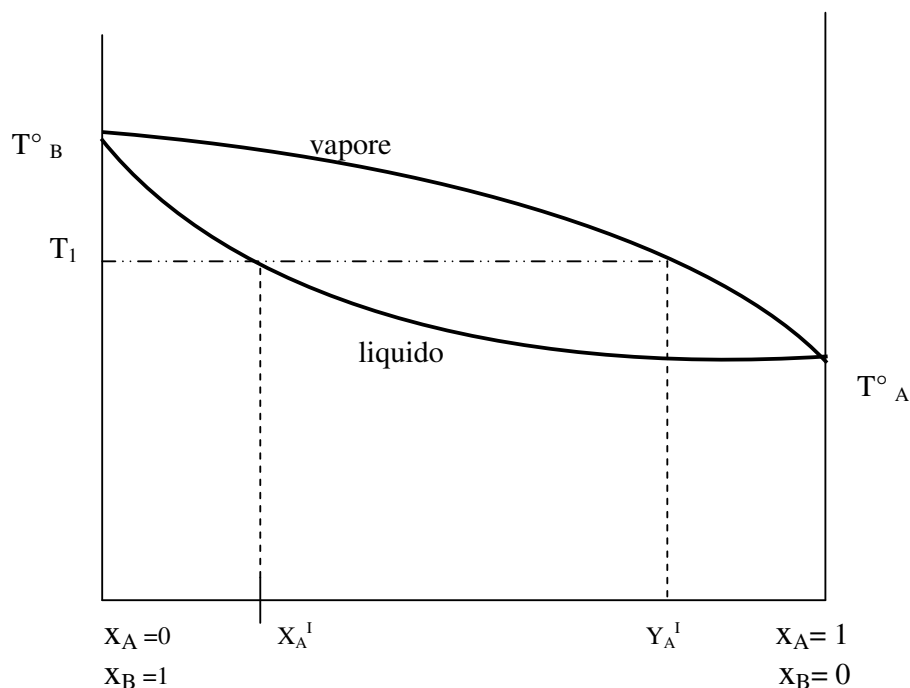
$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

Ogni punto della curva ci da la composizione Del vapore in equilibrio con il liquido alla composizione scelta.

In genere si scrivono tabelle con riportati valori di X_A , Y_A , P_A , P_B e P totale

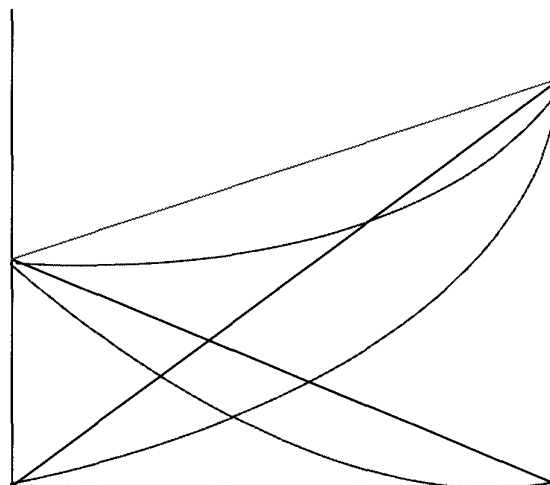
Un altro tipo di diagramma usato è quello che mette in relazione, ad una pressione prefissata, le temperature di ebollizione dei due componenti A e B in funzione della composizione espressa come X o Y. Considerando sempre A componente più volatile il grafico è del tipo a lato riportato. La curva 1 è relativa al vapore la 2 al liquido. Considerando una composizione X_A^l essa bolle alla t° T_1 ed ha composizione nel vapore pari a Y_A .





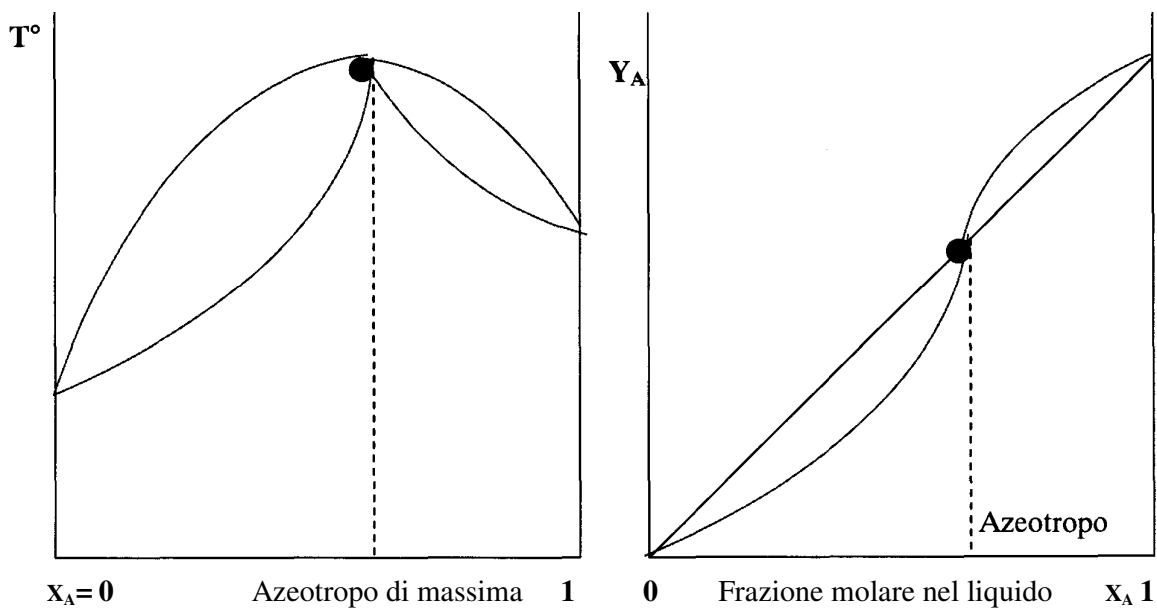
DEVIAZIONE DAL COMPORTAMENTO IDEALE DA PARTE DELLE MISCELE

A volte le miscele non seguono Raoult e presentano deviazioni negative o positive. Nel primo caso le pressioni parziali risultano inferiori a quelle teoriche $P_A < X_A \cdot P^{\circ}_A$ e anche la P totale risulta inferiore alla teorica $P_T < X_A \cdot P^{\circ}_A + X_B \cdot P^{\circ}_B$. Si può verificare il caso che la P_T risulti (nello intervallo di un numero limitato di composizioni) minore del valore della tensione di vapore più bassa cioè di P°_B (componente meno volatile, più altobollente). Con conseguenza, per queste miscele, che le T° di ebollizione risultano più alte di quelle del componente meno volatile puro. Inoltre in coincidenza del punto di minima tensione di vapore totale, quindi $\max T^{\circ}$ di ebollizione, la composizione delle fasi liquida e vapore sono uguali. La miscela si definisce azeotropica e il punto è detto: azeotropo (che può essere di minima T° o di max).



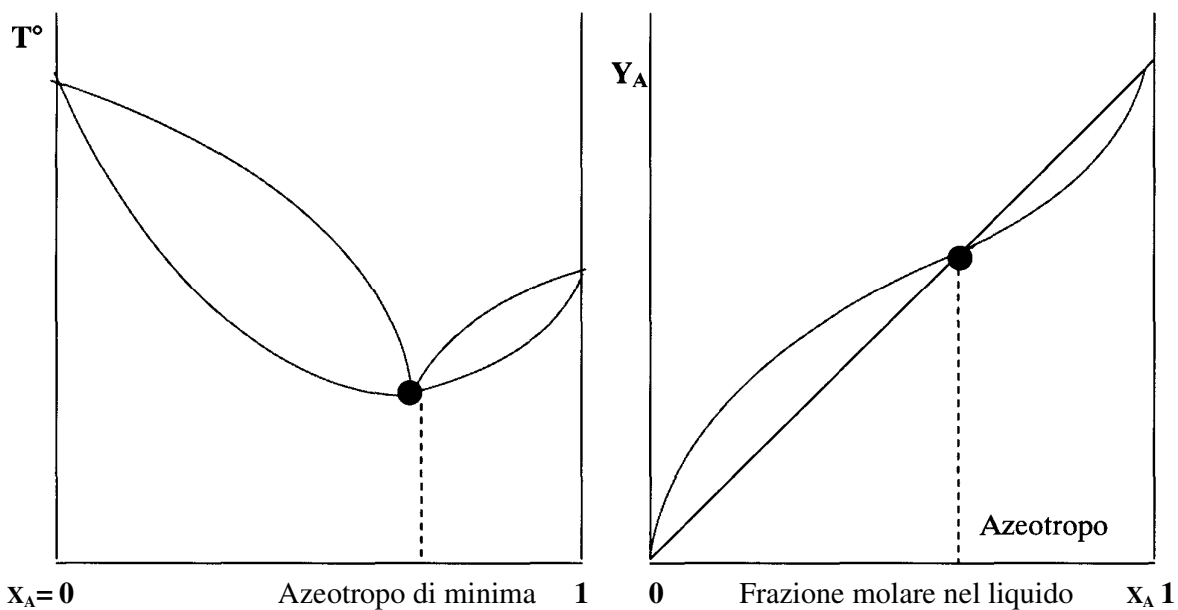
I due diagrammi: di stato e curva di equilibrio per la miscela azeotropica sono i seguenti:

1. Caso di deviazioni negative:



Quello visto è il caso della miscela acetone - cloroformio . $P_A < x_A \cdot P^\circ_A$ e $P_B < x_B \cdot P^\circ_B$
Azeotropo di massima.

2. Caso di deviazioni positive



Questo è il caso della miscela acqua -alcol etilico: $P_A > x_A \cdot P^\circ_A$. Azeotropo di minima.

In entrambi i casi nel punto di azeotropo le composizioni X_A e Y_A coincidono (hanno lo stesso valore).

LA RETTIFICA CONTINUA

E' la più comune tecnica di separazione dei componenti di una miscela. E' una operazione continua a stadi. Nella colonna entra l'alimentazione F (in chilomoli ora con frazione molare X_p) in un piatto intermedio e ad una T° che può essere più bassa o uguale a quella di ebollizione del liquido che si trova in quel piatto, allo stato di vapore o in parte liquida e in parte vapore .

La parte superiore della colonna è detta sezione di rettifica o di arricchimento, quella inferiore sezione di stripping o di esaurimento. In testa esce sostanza vaporizzata che passa in un condensatore a fascio tubiere e una parte esce come distillato D avente frazione molare X_D (nel componente più volatile) mentre una parte ritorna in colonna come riflusso R . In coda esce un liquido più ricco nel componente meno volatile cioè più altobollente, il quale viene diviso in una parte che va al ribollitore

di coda (funziona a vapore di rete) ed un'altra va via come residuo W avente la frazione molare X_w . Considerando uno stadio qualsiasi n , da esso sale verso l'alto il vapore V_n avente Y_n , mentre scende su di esso il liquido L_{n-1} con X_{n-1} , dallo stesso piatto scende un liquido L_n con X_n mentre in esso dal basso arriva V_{n+1} avente Y_{n+1} .

Nel piatto, incontrandosi Y_{n+1} con X_{n-1} si ha contemporaneamente trasferimento di calore e di materia. Alla temperatura esistente nel piatto le composizioni X e Y saranno quelle di equilibrio in quel piatto. Il vapore V_{n+1} dalla T° più alta del piatto inferiore sale nel piatto n a T° più bassa, pertanto spostandosi sulla curva "vapore" da 1 a 2 si arricchisce nel componente più volatile, mentre il liquido X_{n-1} scende nel piatto n e trova T° maggiore e sale nel diagramma da 3 a 4 impoverendosi nel componente più volatile arricchendosi in quello meno volatile più altobollente.

A regime si avrà sempre maggiore arricchimento in testa (per quello più volatile) e viceversa in coda. Lo studio della rettifica continua consiste nella risoluzione del bilancio di materia, con il calcolo delle portate F, D, W , nella determinazione degli stadi o piatti, dimensioni della colonna (altezza e diametro) e portate refrigerante e ribollitore ed eventuale preriscaldatore dell'alimentazione F .

BILANCIO DI MATERIA NELLA COLONNA - RETTE DI LA VORO

Bilancio: $F=D+W$ e al soluto: $F * X_p = D * X_D + W * X_w$

Le portate sono espresse in Kmol/h.

Per la determinazione degli stadi o numero di piatti con il metodo Me Cabe e Thiele è necessario tracciare il diagramma di equilibrio X - Y e le rette di lavoro di arricchimento, esaurimento e la retta q . L'equazione della retta di arricchimento si ricava partendo dal bilancio di materia in un generico piatto della zona di arricchimento, nel quale si ha: $V = L + D$ o $V * Y_{n+i} = L * X_n + D * X_D$

Esplicitando

$$Y_{n+i} = \frac{L}{V} * X_n + \frac{D}{V} * X_D \quad \text{essendo } V = L + D, \text{ diventa (per tutti i piatti superiori)}$$

$$Y = \frac{L}{L+D} * X + \frac{D}{L+D} * X_D$$

Definendo rapporto di riflusso $R = \frac{L}{D}$ si ha: $Y = \frac{R}{R+1} * X + \frac{1}{R+1} * X_D$

Che rappresenta l'equazione della retta di lavoro relativa alla zona di arricchimento della colonna.
Per tracciarla è necessario trovare l'intercetta sull'ordinata Y, ponendo $X = 0$:

$$Y = \frac{1}{R+1} * X_D$$

Si traccia unendo i punti (X_D, X_D) con $(0, Y_0)$

Per tracciare la retta di lavoro relativa alla zona di esaurimento, la quale parte dal punto (X_w, X_w) e interseca la retta di lavoro zona di arricchimento. Si parte da $L^1 = V^1 + W$ cioè anche $L^1 * X = V^1 * Y + W * X_w$ da cui

$$Y = \frac{L^1}{V^1} * X - \frac{W}{V^1} * X_w \quad \text{e} \quad \text{sapendo che } V^1 = L^1 - W$$

Si ha:
$$Y = \frac{L^1}{L^1 - W} * X - \frac{W}{L^1 - W} * X_w$$

Per tracciare la retta si fa sistema tra le due equazioni delle rette di lavoro e si determinano le coordinate del punto di intersezione.

Operativamente si traccia prima la retta q, poi la retta di lavoro zona di arricchimento (sapendo R) e si vede il punto di intersezione, nello stesso punto passerà la retta di lavoro zona di esaurimento.

RETTA q O RETTA DI FREDDEZZA

L'alimentazione viene immessa nel piatto che ha la stessa sua composizione come frazione molare nel componente più volatile.

Considerando il bilancio di materia nel piatto di alimentazione si ha: $F+L+V^I=L^I+V$ e quello di energia: $F * H_F + L * H_{L_n-i} + V^I * H_{v+i} = L^I * H_{L_n} + V * H_{V_n}$

si arriva a
$$\frac{L - L^I}{F} = \frac{H_v - H_F}{H_v - H_L}$$
 la quale mette in relazione la variazione di portata della corrente liquida con le condizioni termiche dell' alimentazione.

Il secondo membro
$$\frac{H_v - H_F}{H_v - H_L} = \frac{H_v - H_F}{\lambda}$$
 si indica con q che rappresenta il rapporto tra il calore necessario per vaporizzare (nel piatto dell'alimentazione) una mole di alimentazione diviso il calore latente di vaporizzazione.

Rappresenta cioè la frazione di carica vaporizzata: $V = q * F$ e $W = (1-q) * F$

- q può assumere i valori: $q > 1$, $q = 1$, $0 < q < 1$, $q = 0$, $q < 0$ questo a seconda dei casi.

Essendo poi
$$\frac{L^I - L}{F} = q$$
 si ha $L^I = L + (q * F)$ e $V = V^I + (1-q) * F$

Che sono grandezze che entrano nei traffici in colonna.

Rispetto al modo di come entra l'alimentazione si presentano 5 casi:

1) entra liquida alla t° minore della t° di ebollizione caratteristica del piatto.

Una frazione del vapore che sale dalla zona di esaurimento dovrà, per riscaldare F e portarla alla t° di ebollizione, condensare, cedendo il calore latente di condensazione.

Si avrà $V^I > V$ e $L^I > L + F$. Sarà quindi $q > 1$.

2) entra liquida al punto di ebollizione, si ha:

$$V^I > V \text{ e } L^I > L + F, q = 1$$

3) entra parte liquida e parte vapore:

$$H_L < H_F < H_v, \quad 0 < q < 1 \quad (\text{assume il valore numerico della \% liquida})$$

$$L + F > L^I > L \quad \text{e} \quad V + F > V > V^I$$

4) alimentazione allo stato di vapore saturo

$$H_F = H_v \text{ sarà } V = V^I + (1-q) * F; \quad L^I > L \text{ e } q = 0$$

5) come vapore surriscaldato: $H_F > H_v$; $q < 0$; $L^I < L$; $V > V^I + (1-q) * F$

Dal bilancio $(V^I - V) * Y = (L^I - L) * X - F * X_F$ essendo $q = \frac{L^I - L}{F}$

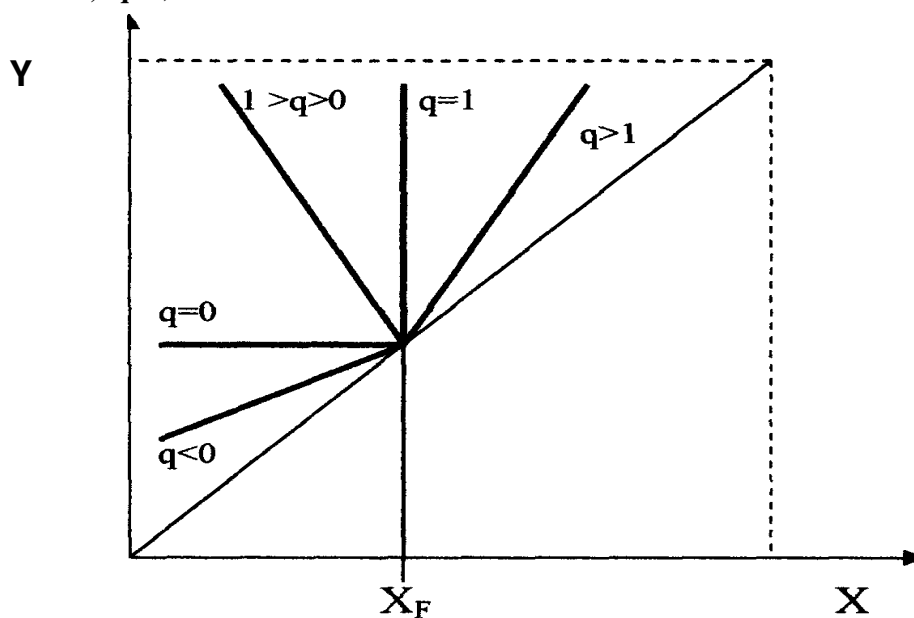
Si ha: $L^I - L = q * F$ e si ricava $Y = \frac{q}{q-1} * X - \frac{1}{q-1} * X_p$; equazione retta q.

Ponendo $X = X_F$ si ha: $Y = X_F$, pertanto l'ascissa del punto appartenente alla retta q che sta sulla retta a 45° è X_F . Per tracciare la retta si deve fare uso del coefficiente angolare

$$m = \frac{q}{q-1}$$

Snidiamo adesso le diverse inclinazioni in corrispondenza dei 5 casi che si possono avere.

- Caso 1) $q > 1$, $1 < m < \infty$ con pendenza $45^\circ - 90^\circ$
 Caso 2) $q = 1$, $m = \infty$ con pendenza 90°
 Caso 3) $0 < q < 1$, con pendenza $90^\circ - 180^\circ$
 Caso 4) $q = 0$, $m = 0$ con pendenza 180°
 Caso 5) $q < 0$, $0 < m < 1$ con pendenza $180^\circ - 225^\circ$



q rappresenta il luogo geometrico dei punti di incontro delle rette di lavoro di arricch. e esaur. ottenute in funzione del riflusso R .

Per i casi 3^o, 4^o, 5^o si può calcolare l'ordinata del punto di incontro della retta q con l'asse Y

Ponendo $X = 0$ e trovando

$$Y = - \frac{1}{q-1} X_F$$

SCelta DEL RAPPORTO DI RIFLUSSO $R = \frac{L}{D}$

La retta di arricchimento è funzione di R. Il rapporto di riflusso può assumere valori tra 0 e ∞ in corrispondenza alle condizioni limite: primo quando si opera senza riflusso $R=0$ e il secondo con $D=0$. Al variare di R il punto di intersezione delle due rette di lavoro si sposta lungo la retta q. La condizione per cui le due rette di lavoro si incontrano

in P che sta sulla curva di equilibrio è detta "pinch" con R min e corrisponde ad un numero elevato di i piatti.

Il rapporto di riflusso operativo Rop. dovrà dare luogo ad una retta di lavoro compresa tra le condizioni pinch e quella di riflusso totale con $D=0$ e $R=\infty$.

R viene scelto tenendo conto dei costi che aumentano con l'aumentare di R perché aumentano le portate di L e V con maggior consumo di vapore nel ribollitore di coda: I costi dipendono poi dalle dimensioni della colonna, dal numero dei piatti e diametro. Per valori prossimi a Rmin. il n° di piatti è elevato e i costi alti.

Aumentando R rispetto all'Rmin, diminuiscono i piatti ma aumenta il diametro, per l'aumentata portata di vapore in colonna.

Rop. in genere si calcola maggiorando l'Rmin del 20-40%

Se l'Rop. non è dato dal problema, si calcola dall'Rmin in due modi:

1) Si traccia la retta corrispondente alle condizioni pinch cioè da A a P, essa incontra l'ordinata in

$$H \text{ cioè } Y_H. \text{ L'ordinata } Y_H \text{ è } = \frac{1}{R_{min}+1} * X_D \text{ da cui: } R_{min} = \frac{X_D}{Y_H} - 1$$

Calcolato così l'Rmin. per avere Rop. si maggiora l'Rmin del coefficiente di maggiorazione. Si determina poi l'intercetta sull'ordinata

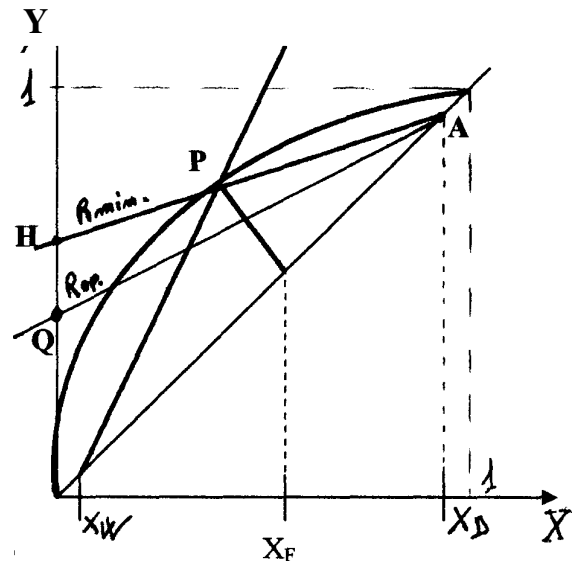
$$Y_Q = \frac{1}{R_{op}+1} * X_D \text{ cioè il punto Q e si traccia la retta.}$$

2) Rmin. si può calcolare sostituendo nell'equazione della retta le coordinate del punto P

$$Y_P = \frac{R_{min}}{R_{min}+1} * X_P + \frac{1}{R_{min}+1} * X_D$$

$$\text{da cui } R_{min} = \frac{X_D - Y_P}{Y_P - X_P}$$

Poi si prosegue come nel caso 1).



Le formule relative ai traffici in colonna che legano tra loro le grandezze che entrano in gioco nella colonna sono:

$$F=D+W$$

$$F \cdot X_F = D \cdot X_D + W \cdot X_W$$

$$D = F \frac{X_F - X_W}{X_D - X_W} \quad \text{e} \quad W = F \frac{X_F - X_D}{X_W - X_D}$$

$$R = \frac{L}{D}$$

$$V = D + L$$

$$V = q \cdot F$$

$$W = F \cdot (1 - q)$$

$$L^1 = L + q \cdot F$$

$$V^1 = V - (1 - q) \cdot F$$

CARATTERISTICHE DELLE COLONNE DI DISTILLAZIONE

1) Il piatto presenta diverse zone:

- a) una zona attiva in cui si ha il contatto vapore – liquido;
- b) una zona “discendente” su cui scende il liquido dal piatto superiore;
- c) una zona tramazzo da cui scende il liquido al piatto inferiore.

Da un piatto all’altro le zone 2 e 3 si invertono per un miglior contatto.

Oltre a piatti a campanelle si hanno piatti forati o con vere e proprie valvole di ritegno che si aprono con la risalita del vapore e si chiudono per il peso del liquido.

Si possono presentare mal funzionamenti dovuti a trascinarsi verso il basso di vapore da parte del liquido e trasporto di liquido dalla turbolenza dei vapori ascendenti (ingolfamento) o anche per formazione di schiume.

2) Sezione e diametro della colonna

Il diametro della colonna deve essere tale che non deve dare luogo a eccessiva velocità dei vapori che porterebbe a cattivo funzionamento della colonna.

La velocità dei vapori, siano essi di testa che di coda dipende dalla differenza di densità tra il vapore e il liquido.
$$U_v = K \sqrt{\frac{\rho_v - \rho_l}{\rho_v}}$$

Dove ρ_v è la densità del vapore e ρ_l quella del liquido. K è una costante ed è tabulata.

Conoscendo la velocità U_v , la sezione della colonna è uguale a:
$$S = \frac{\text{Portata volumetrica}}{\text{Velocità dei vapori } U_v}$$

Può verificarsi il caso che la colonna presenti due diametri diversi, uno per la zona di arricchimento e uno per quella di esaurimento.

Per risolvere il problema del calcolo del diametro della colonna, si considerano in testa e in coda sostanze pure al 100%. Sono conosciute le temperature di ebollizione della sostanza più volatile di testa e di quella meno volatile di coda: T_1 e T_2 e la densità dei liquidi ottenuti per condensazione dei vapori di testa e di coda: ρ_v e ρ_l .

Le densità dei vapori di testa e di coda:

$$\rho_v = \frac{g}{V}$$

sono rispettivamente: ρ_{v1} e ρ_{v2}

$$\text{e si ottengono da: } P V = * \frac{g}{PM} R T$$

$$\text{Dove } V = \frac{g}{PM} * \frac{RT}{P}$$

$$\text{sostituendo viene: } \rho_v = g / \frac{g}{PM} \frac{RT}{P} \quad \text{dividendo per } g$$

$$\text{si ottiene : } \rho_v = \frac{PM * P}{RT} \quad \text{la temperatura è in Kelvin.}$$

In questo modo si calcolano le due ρ_v relative ai vapori di testa e di coda: ρ_{v1} e ρ_{v2}

A questo punto è possibile calcolare le due velocità dei vapori: U_{v1} di testa e U_{v2} di coda.

$$U_{v1} = K \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_{v1}}{\rho_{v1}}} \quad \text{e} \quad U_{v2} = K \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_{v1}}{\rho_{v1}}}$$

Dalle portate molari dei vapori di testa V_1 e di coda V_2 si calcolano le corrispondenti portate volumetriche:

$$V_1^I = V_1 \frac{R T}{P} \quad \text{e} \quad V_2^I = V_2 \frac{R T}{P}$$

E poi le sezioni: $S_1 = \frac{V_1^I}{U_{v1}}$ $S_2 = \frac{V_2^I}{U_{v2}}$

e $D_1 = \sqrt{\frac{4 S_1}{\pi}}$ e $D_2 = \sqrt{\frac{4 S_2}{\pi}}$

Per semplificare i calcoli si possono considerare uguali le velocità e le densità dei vapori, si avrà così:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{V_1 * T_1}{V_2 * T_2}$$

Con T_1 e T_2 temperature di ebollizione delle due sostanze.

3) Il rendimento di una colonna non è mai teorico, pertanto per la distillazione non basta il numero di piatti teorici. Si definisce efficienza N ideali o rendimento di una colonna il rapporto $\eta = \frac{N \text{ ideali}}{N \text{ reali}}$ con $\eta < 1$

Per cui conoscendo il rendimento η è possibile calcolare il numero di piatti reali. $N \text{ reali} = \eta * N_i$

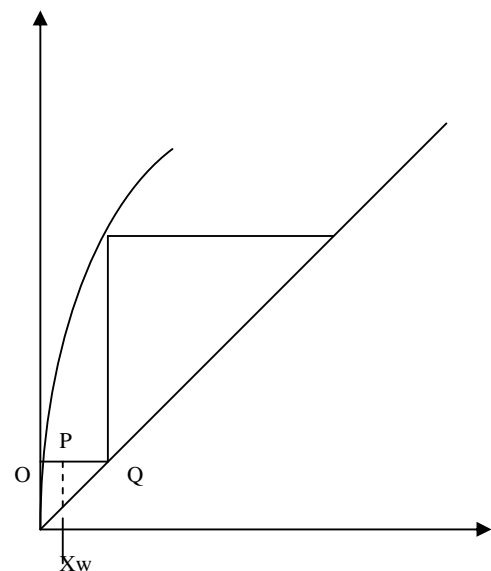
3) Non sempre la costruzione grafica dei piatti fa coincidere l'ultimo piatto (gradino) con X_w , è necessario in questo caso considerare la frazione di piatto.

Si opera nel seguente modo:

a) si costruiscono i piatti sino ad arrivare più vicino possibile a X_w ;

b) si traccia il segmento OQ e si segna il punto P che è la proiezione su di esso di X_w .

La frazione di piatto risulta dal rapporto
Della lunghezza dei due segmenti: $\text{fraz. piatto} = \frac{PQ}{OQ}$



DISTILLAZIONE FLASH O DISTILLAZIONE DI EQUILIBRIO

E' un processo continuo in singolo stadio, impiegato per separare due componenti aventi volatilità sufficientemente diverse.

Consiste nel vaporizzare la carica ottenendo una fase vapore più ricca nel volatile e liquida più povera. La parziale vaporizzazione può essere provocata anche da una caduta di pressione.

Manca il riflusso.

Bilancio di materia globale:

$$F = D + W \quad (\text{bilancio al componente più volatile})$$

$$F * z_F = D * y_D + W * x_W$$

Poiché la carica entra parte liquida e parte vapore, q sarà: $0 \leq q \leq 1$ e rappresenta la frazione di carica allo stato liquido. Per questo motivo è giusto scrivere:

$$W = q * F \quad \text{e} \quad D = (1-q) * F$$

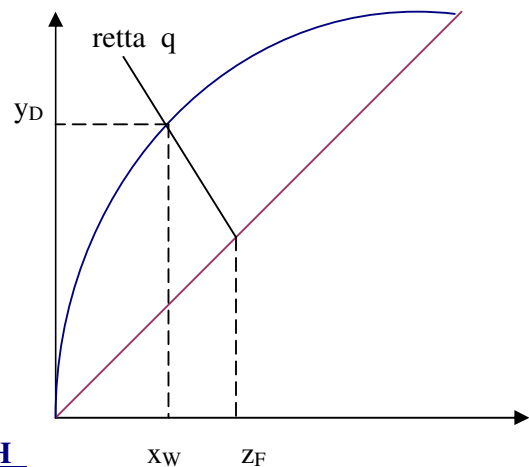
$$\text{Si avrà allora:} \quad F * z_F = (1-q) * F * y_D + q * F * x_W$$

la quale esplicitata rispetto a y_D

$$\text{Diventa: } y_D = \frac{q}{q-1} * x_W - \frac{1}{q-1} * z_F$$

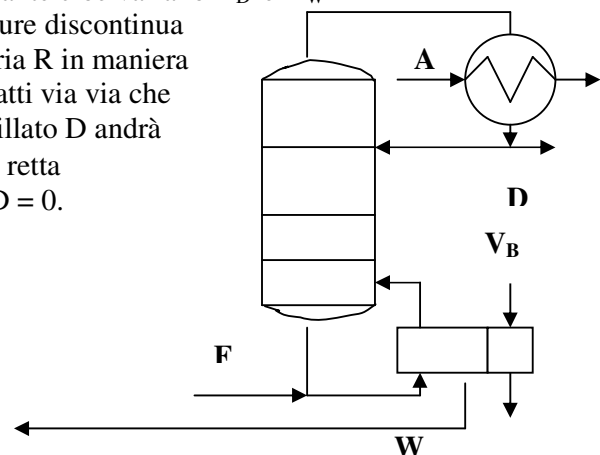
In definitiva le composizioni y_D e x_W si otterranno nel diagramma di equilibrio in funzione della retta q all'intersezione tra questa e la curva di equilibrio.

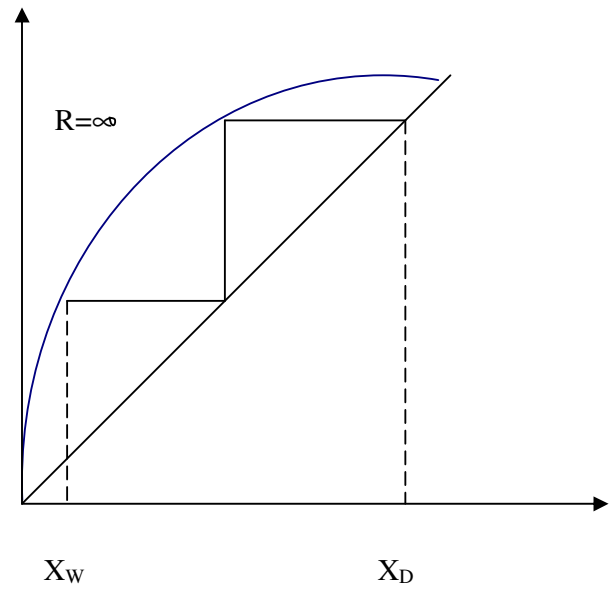
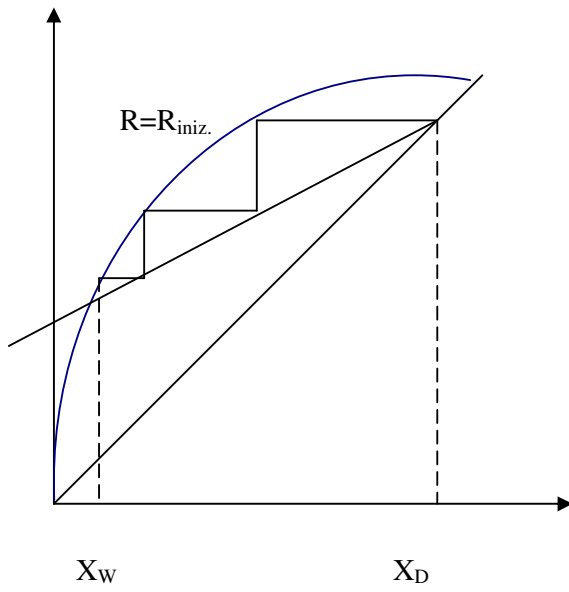
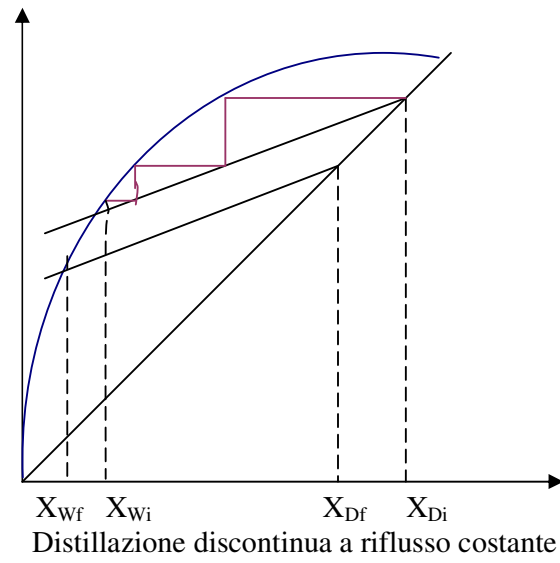
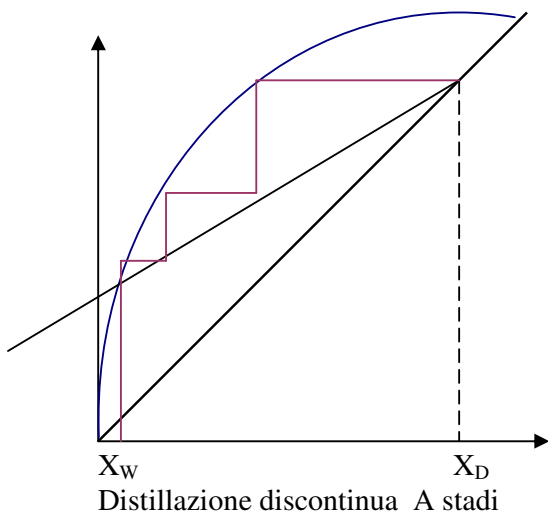
Le portate si determinano facendo sistema tra le due equazioni di bilancio.



DISTILLAZIONE DISCONTINUA O DIST. BATCH

Si utilizza quando si hanno continue fluttuazioni della portata, delle temperature e composizioni. Può essere a singolo stadio (differenziale) o a più stadi. L'alimentazione entra in un Ribollitore dal quale esce vapore che va condensato, oppure la colonna ha in basso la caldaia con serpentina che vaporizza la miscela, i vapori salgono i vari piatti arricchendosi del componente più volatile fino all'apuntovoluto. Una parte del prodotto viene riflussata in colonna. Col passare del tempo il componente più volatile viene allontanato, pertanto la sua conc. diminuisce nel vapore e nel liquido. La dist. Batch si può anche effettuare immettendo i vapori prodotti nel ribollitore in una colonna con riflusso. Il sistema si comporta come il tronco di arricchimento di una colonna di rettifica con la differenza che le composizioni del liquido W e dei vapori variano nel tempo. Questo tipo di distillazione può essere rappresentata nel diagramma X-Y solo dalla retta di arricchimento. Essa può essere condotta a riflusso costante cioè variano X_D e X_W mentre la retta di lavoro conserva la sua pendenza, oppure discontinua a riflusso variabile dove X_D è fissato e costante e si varia R in maniera che la retta di lavoro dia sempre lo stesso numero di piatti via via che X_W diminuisce. Contemporaneamente la portata di distillato D andrà diminuendo sino a quando con $R=\infty$ (coincidenza della retta di lavoro con la retta a 45°) si giungerà a X_W finale e $D = 0$.





Distillazione discontinua a riflusso variabile

DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE:

Si usa per miscele aventi punti di ebollizione elevati con rischi di decomposizione delle sostanze. Le sostanze devono essere immiscibili con l'acqua formatisi per condensazione del vapore. Si sa che la temperatura di ebollizione di una miscela (immiscibili) è inferiore a quella dei singoli componenti $\rightarrow P_t = P_A + P_B$

Per determinare la t° di ebollizione di un componente in presenza di acqua si fa uso del diagramma Di Hausbrand. Ad ogni P_{tot} . È possibile leggere la t° di ebollizione di un sistema acqua/componente, assegnato un P_{tot} . È possibile determinare la t° di ebollizione del sistema Dall'intersezione della curva $P_{tot} - P_V$ e quella della tensione di vapore del componente cercato. Ci poniamo il problema di determinare la t° di ebollizione di una miscela : composto organico /acqua e il loro rapporto.

La t° di ebollizione si legge come intersezione della curva del composto con la curva dell'acqua alla pressione assegnata. Si sa che $P_{tot} = P_{vap} + P_{sost}$. Dove $P^*V = Y_V * P_{tot}$. da cui si ottiene

$$\frac{Y_V}{Y_S} = \frac{P_{tot} - P_S}{P_S} = \frac{\text{massa vapore}/PM_V}{\text{massa sostanza}/PM_S} = \text{da cui} \frac{\text{massa vapore}}{\text{massa sostanza}} = \frac{P_{tot} - P_S}{P_S} * \frac{PM_V}{PM_S}$$

Dove PM_V e PM_S sono i pesi molecolari.

È possibile ricavare in questo modo il rapporto tra i due (conoscendo le pressioni).

Nell'impianto dal basso esce W e entra V^I quindi manca il ribollitore. La retta di esaurimento avrà un andamento diverso dal solito perchè trovando l'intercetta per $X=X_W$ (non si ha $Y=X_W$)

Si ottiene $Y=0$. La retta di esaurimento ha equazione:

$$Y = \frac{L^I}{V^I} * X - \frac{W}{V^I} * X_W$$

Dove nell'ipotesi di portate molari costanti, V^I sarà = alla portata del vapore d'acqua e L^I del residuo W ; per $X=X_W \rightarrow Y=0$; pertanto la retta di esaurimento parte da X_W e interseca la retta di arricchimento sulla retta q a seconda del valore di riflusso utilizzato.

LEGENDA:

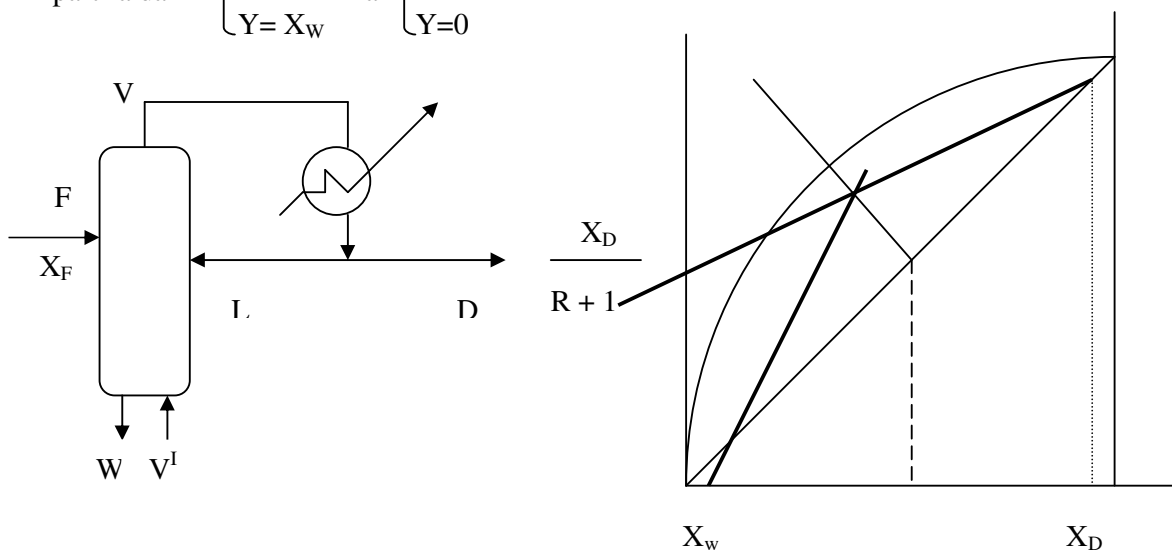
V^I = portata vapore in colonna (vapor d'acqua).

L^I = portata del residuo w

Mentre nella rettifica per $X=X_W \rightarrow Y=X_W$, in corrente di vapore si avrà per $X=X_W$; \rightarrow

$Y = \frac{L^I - W}{V^I} * X_W$ e poichè L^I è uguale a W , sarà $Y=0$ quindi la retta di lavoro di esaurimento

non partirà da $\begin{cases} X=X_W \\ Y=X_W \end{cases}$ ma $\begin{cases} X=X_W \\ Y=0 \end{cases}$

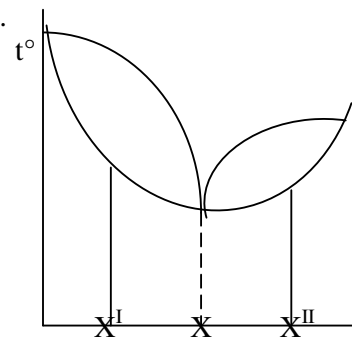


DISTILLAZIONE AZEOTROPICA:

Esistono miscele che formano azeotropi cioè miscele aventi X e Y uguali.

Considerando che la miscela formi un azeotropo basso bollente, si osserva che si distilla una miscela che sta a sinistra dell'azeotropo, es: X^I , si possono separare B puro a fondo e in testa A al massimo con concentrazione dell'azeotropo.

Se si distilla da destra X^{II} , si ha in testa l'azeotropo come miscela al B max e in coda A puro. Molte volte la miscela può essere separata per aggiunta di una terza sostanza la quale a sua volta forma un altro azeotropo con una della due sostanze o con entrambe: azeotropo ternario.



DISTILLAZIONE AZEOTROPICA DELL'ALCOL ETILICO E ACQUA.

$$t^{\circ}_{eb.alcol} = 78,3 \quad t^{\circ}_{eb.acqua} = 100$$

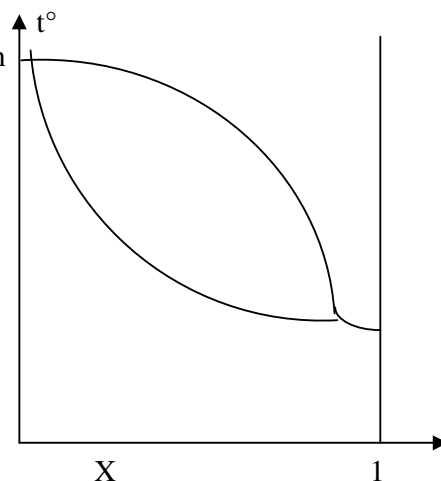
la miscela presenta un azeotropo di minima $t^{\circ} = 78,15$ e composizione $X = 89,4$. La distillazione produrrebbe in coda un residuo vicino all'acqua pura ed in testa un distillato di composizione pari all'azeotropo. Utilizzando benzene si forma un azeotropo ternario a $t^{\circ} = 64,85^{\circ}\text{C}$ inferiore a quello dell'alcol. In queste condizioni in testa uscirà l'azeotropo ternario (che ha t° inferiore) e in basso l'alcol puro. Condensando i vapori di testa si separano due fasi liquide immiscibili una ricca in benzene e l'altra in acqua e alcol:

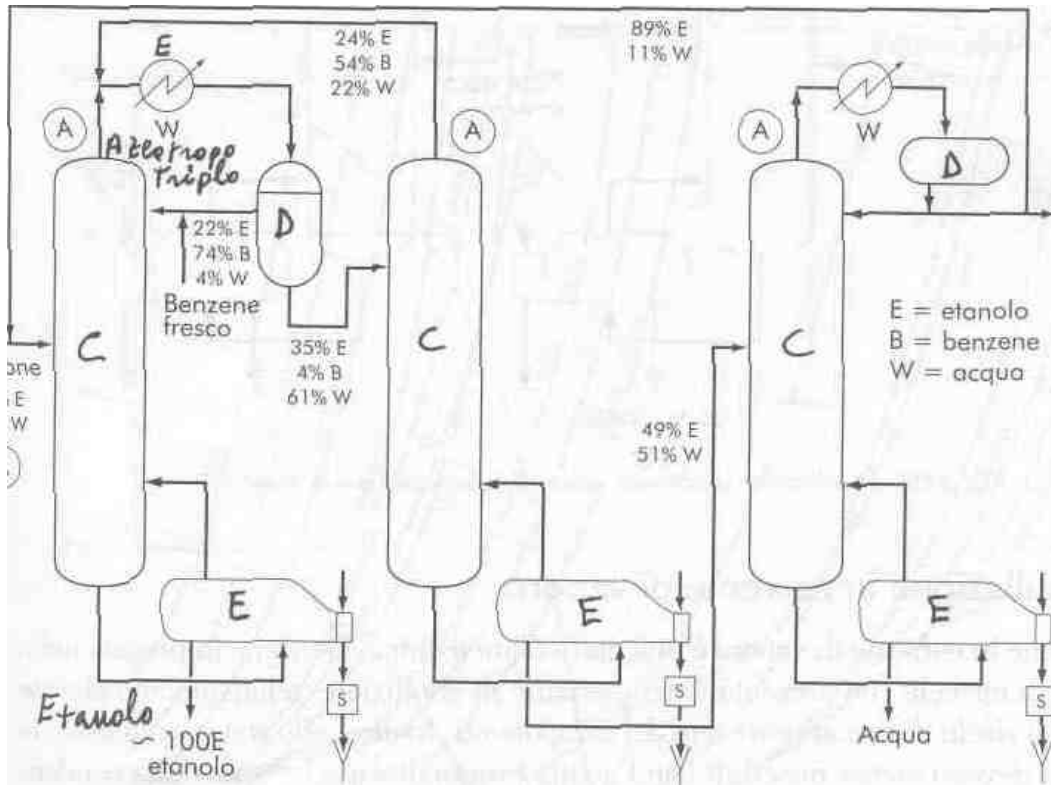
88,7 % benzene; 2,0 % acqua; 9,2 % alcol.

5,1 % " ; 55 % " ; 39,9 % " .

Il benzene viene riintrodotto nella colonna mentre l'altra fase viene inviata in una seconda torre di distillazione.

In questa si ottiene in testa l'azeotropo ternario ed in coda alcol e acqua. L'azeotropo va al condensatore della colonna primaria, il fondo va in una terza colonna che produce acqua in coda ed azeotropo.





Distillazione azeotropica Recupero benzene Rimozione acqua

ASSORBIMENTO

E' una operazione unitaria che consiste nell'assorbimento di un gas, soluto, in un solvente. Si effettua in colonne di assorbimento. Il solvente scende dall'alto mentre la miscela gassosa entra dal basso. Si usano colonne a stadi o a riempimento.

La velocità di assorbimento deve essere elevata.

Solvente e soluto devono avere la stessa natura.

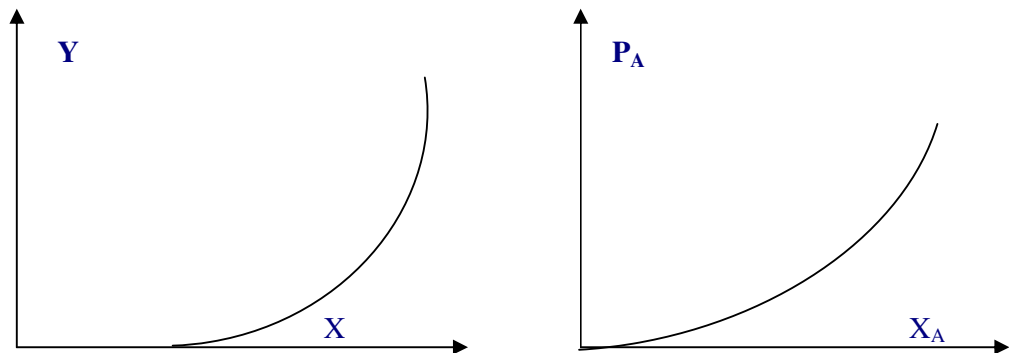
Il solvente deve avere volatilità bassa e bassa viscosità.

La tendenza del sistema delle due fasi è quella di portarsi alle composizioni di equilibrio. La solubilità del gas nel liquido dipende dalla sua natura, dalla t° (diminuisce al suo aumentare) e aumenta all'aumentare della pressione parziale. Per soluzioni diluite vale la legge di Henry:

$P_A = H * C_A$ con C_A concentrazione del gas disciolto (g/l) e H costante di Henry che dipende dalla natura della coppia liq-gas e dalla t° . La P_A è quindi funzione lineare della concentrazione. Ricordarsi che

$P_A = Y * P_{tot}$. Si possono tracciare grafici P_A / X_A

Oppure Y / X .



Le due fasi in contatto tenderanno alle condizioni di equilibrio in modo che alla fine la composizione del soluto in fase liquida e in fase vapore devono soddisfare la legge di Henry.

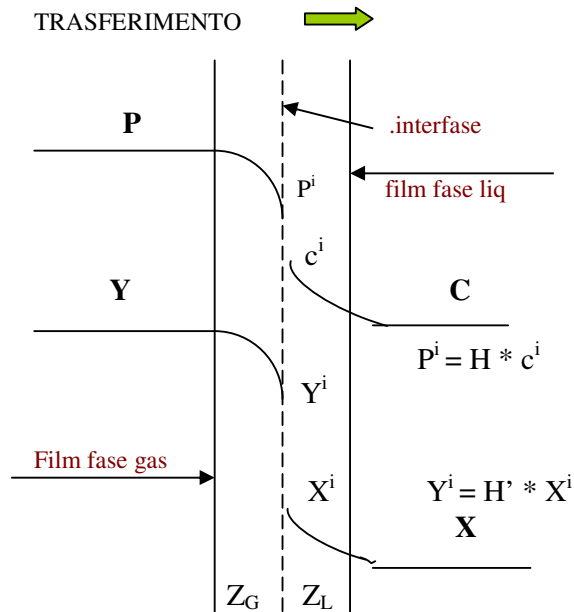
Il problema consiste nel ricavare P_A e C_A e da questi la quantità di gas assorbibile nel tempo τ . Attraverso la superficie di contatto necessaria perché avvenga l'assorbimento di una quantità di gas. Cioè arrivare a dimensionare l'apparecchiatura di assorbimento in funzione della quantità oraria di Gas da assorbire e delle rispettive pressioni parziali e concentrazioni in fase gassosa e in fase liquida. Il dimensionamento di una colonna di assorbimento prevede il calcolo della quantità di solvente per far diminuire il soluto nella miscela gassosa, oltrechè il numero di stadi. Si fa uso pertanto di equazioni di trasferimento di materia e di bilancio.

Per quanto riguarda il trasferimento di materia si utilizza il concetto di forza spingente e si fa riferimento al modello del doppio film.

All'interfase di separazione liq-gas si viene a formare un film stagnante sia nella fase liquida che nella fase gas dove le concentrazioni soddisfano la legge di Henry.

Lontano dall'interfase, oltre il film stagnante, le concentrazioni sono costanti. Nel caso di assorbimento di soluto gassoso nel liquido si ha una situazione come in figura, dove le composizioni possono essere descritte alternativamente in termini di pressioni parziali o frazioni molari per la fase gas e di concentrazioni o frazioni molari per la fase liquida.

All'interfase $p^i = H * c^i$



Profilo di concentrazione attraverso il doppio film.
Il trasferimento del soluto è descritto dalla legge di Fick,:

$$N_S = -D_L * \frac{dC_S}{dz}$$

dove N_S rappresenta la quantità di soluto che attraversa l'unità di superficie nell'unità di tempo.

dC_S è la variazione infinitesima di concentrazione tra due punti a distanza dz

D_L è il coefficiente di diffusione del soluto gas nella fase liquida.

Applicata al film liquido di spessore Z_L diventa:

$$N_S = D_L \frac{C^i - C}{Z_L}$$

Essendo lo spessore di difficile calcolo si usa $K_L = \frac{D_L}{Z_L}$ = coefficiente di trasferimento di massa. Il calcolo di K_L si effettua

tramite analisi dimensionale o con l'utilizzazione di numeri dimensionali.

Per la diffusione lato gas si ha $N_S = K_G * (p - p^i)$ con K_G coeff. trasf. gas.

Essendo il flusso, a regime, costante, si può definire un coefficiente di trasferimento globale, da sinistra a destra nel doppio film.

Cioè si può scrivere:

$$\frac{1}{U_G} = \frac{1}{K_G} + \frac{H}{K_L}$$

che interessa entrambi i flussi relativi ai film stagnanti fase gas e fase liquida.

Nella legge di Henry la quantità $H * C$ rappresenta la pressione in equilibrio con la concentrazione C , indicandola con p^* (che prende il nome di pressione fittizia), l'equazione di trasferimento si esprime in funzione di U_G e della forza spingente complessiva, data dalla differenza tra la pressione nella massa del gas e la p^* corrispondente all'equilibrio con la composizione C del liquido:

$$N_S = U_G * (p - p^*) = \text{portata gas soluto trasferito (considerando la superficie unitaria).}$$

L'equazione di trasferimento globale riferendoci al lato liquido si può scrivere:

$$N_S = U_L * (c^* - c) \quad \text{dove la differenza di concentrazione rappresenta la forza spingente.}$$

$$\frac{1}{U_L} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{H \cdot K_G}$$

Esprimendo ambedue in frazioni molari o rapporti molari si ottiene:

$$\begin{aligned} N_S &= U_L \cdot (y - y^*) && \text{frazioni molari riferite al gas} \\ N_S &= U_X \cdot (x^* - x) && \text{frazioni molari riferite al liquido} \\ N_S &= U_Y \cdot (Y - Y^*) && \text{rapporti molari riferite al gas} \\ N_S &= U_X \cdot (X^* - X) && \text{rapporti molari riferite al liquido} \end{aligned}$$

Le apparecchiature usate sono colonne a riempimento (anelli raschig) o a stadi. Maggiore è la superficie specifica del riempimento maggiore sarà il trasferimento. Il gas deve avere una pressione sufficiente a vincere le perdite di carico dovute al riempimento.

Dimensionamento delle colonne di assorbimento a stadi

Il dimensionamento delle colonne di assorbimento consiste nella risoluzione delle equazioni di bilancio e nel caso di colonne a stadi nel calcolo del numero di piatti necessari ad effettuare la separazione. Si fa graficamente, analogamente a Mc Cabe, riferendosi ad una retta di lavoro che rappresenta la relazione tra le composizioni delle correnti all'interstadio ed una curva di equilibrio (che può essere una retta) che rappresenta la relazione tra le correnti in uscita da ogni piatto.

Bilanci di materia

A differenza della rettifica continua, nell'assorbimento non vi è costanza tra le portate di vapore e liquido lungo la colonna ma, la portata della fase gas diminuisce dall'ingresso verso l'uscita mentre la portata della fase liquida aumenta. Per questo motivo è opportuno riferirsi alla portata dell'inerte per la fase gassosa e alla portata del solvente per la fase liquida. Utilizzando i rapporti molari. Il bilancio di materia sul soluto è:

$$G_I \cdot Y_{in} + L \cdot X_{in} = G_I \cdot Y_{us} + L \cdot X_{us}$$

Dove: $G_I \cdot Y_{in}$ rappresentano le moli iniziali di A nella fase gas iniziale,
 $L \cdot X_{in}$ rappresentano le moli di A nella fase liquida iniziale

(perché $Y_{in} = \frac{\text{Moli di A}}{G_I \text{ (Inerte)}}$)

Relazioni tra frazioni molari e rapporti molari:

$$X = \frac{x}{1-x} \quad Y = \frac{y}{1-y}$$

dove: G_I è la portata di inerte nel gas;
 L la portata molare di solvente
 Y_{in} e Y_{us} i rapporti molari del soluto in fase gas all'ingresso e all'uscita
 X_{in} e X_{us} i rapporti molari del soluto in fase liquida all'ingresso e all'uscita
 x e y concentrazioni molari

Per capire meglio cosa rappresenta G_I consideriamo per esempio di avere all'inizio HCl gassoso al 30%, in questo caso l'inerte avrà la portata pari al rimanente 70% .

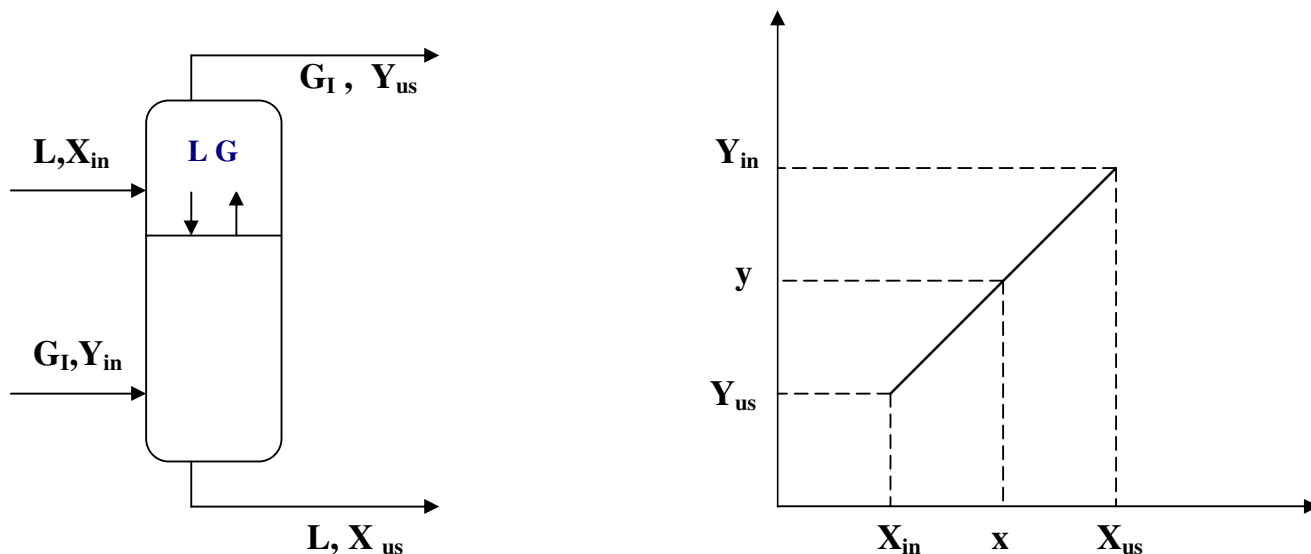
Si può scrivere: $G_I * (Y_{in} - Y_{us}) = L * (X_{us} - X_{in})$ questa equazione rappresenta una retta avente il valore $\frac{L}{G_I}$ come coefficiente angolare e passante per i punti:

$(X_{in}; Y_{us})$ e $(X_{us}; Y_{in})$ che rappresentano le composizioni in testa e in coda alla colonna.

Considerando un piatto generico (Y e X generiche):

$G_I * Y_{in} + L * X = G_I * Y + L * X_{us}$ che può essere scritta come:

$G_I * (Y_{in} - Y) = L * (X_{us} - X)$ la quale rappresenta la retta di lavoro per tutta la colonna di assorbimento.



Rapporto minimo solvente / gas

L'inclinazione della retta dovrà essere in modo che essa non dovrà toccare la curva di equilibrio (almeno nel campo delle concentrazioni considerate).

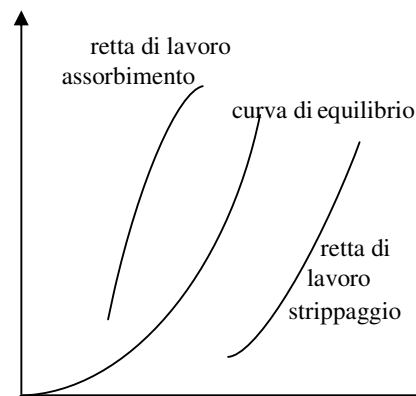
La retta di lavoro deve giacere al di sopra, per il caso dell'assorbimento e al di sotto per lo stripping.

Nel punto $(X_{us}; Y_{in})$ coda e $(X_{in}; Y_{us})$ testa si ha:

$$\frac{L_{min}}{G_I} = \frac{Y_{in} - Y_{us}}{X_{us} - X_{in}} = \text{tg } \alpha$$

Al limite, quando la retta di lavoro interseca la curva

in $(X_{us}; Y_{in})$ corrispondente al fondo della colonna, si ha una condizione di pinch (piatti infiniti). Per avere una retta di lavoro con un numero di piatti ideale si opera con una portata di solvente opportuna.



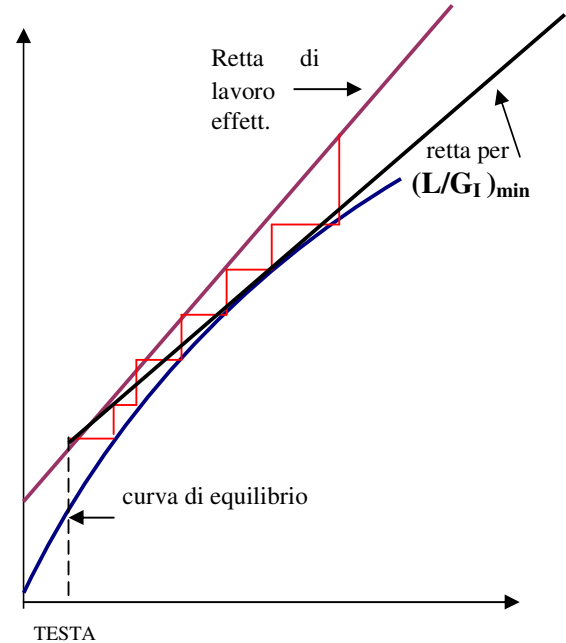
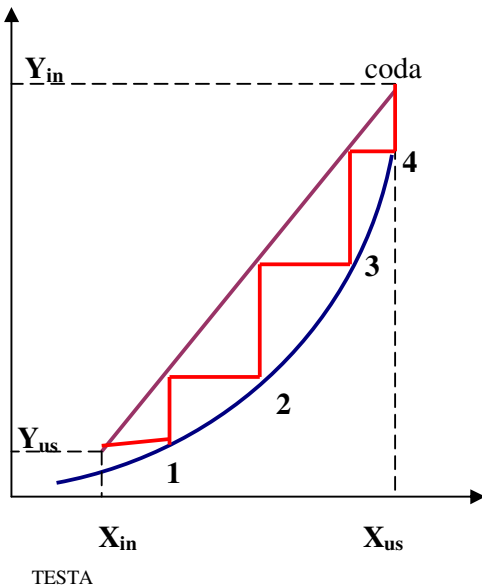
Dalla pendenza della retta

$$\frac{L_{\min}}{G_I}$$

si può calcolare L_{\min} .

Normalmente si determina la portata minima di liquido e poi si opera una maggiorazione in modo da avere un numero di piatti sufficientemente basso e evitare rischi di ingolfamento.

La retta di lavoro si traccia considerando in genere il 40% in più del valore di L_{\min} / G_I . Questo in base a considerazioni economiche (crescendo questo valore cresce il diametro della torre diminuisce l'altezza e cresce il costo totale).



Si opera nel seguente modo: **DATI:**

- 1) y_{IN} e quindi Y_{IN} , si conosce pure la % C di gas da recuperare rispetto a quanto ne era presente G_{soluto} . Inoltre nel solvente L la $x_{IN} = 0$. Il Liquido L e l'inerte G_I escono inalterati.
- 2) portata G (Inerte + soluto gas). Da questi è possibile determinare:
- 3) La portata di soluto presente inizialmente: $G_{\text{soluto}} = G * Y_{IN}$
- 4) Portata Inerte: $G_I = G - G_{\text{soluto}}$
- 5) Portata gas rimosso che esce con il liquido: $G_R = \%C * G_{\text{soluto}}$
- 6) Portata gas che esce non assorbita nel gas di testa G_I^1 ; $G_{\text{soluto}} - G_R$

$$7) \text{ calcolo di: } Y_{US} = \frac{G_I^1}{G_I} = \frac{\text{soluti non rimosso che esce in testa}}{\text{inerte che esce non alterato in testa}}$$

- 8) Conoscendo Y_{IN} , l' X_{us} si legge graficamente sull'ascissa, scendendo la verticale dal punto di incontro di Y_{IN} con la curva, che è anche l'intercetta della retta di lavoro considerando L_{\min} . La retta di lavoro si traccia da $(X_{in}=0, Y_{us})$ al punto (X_{us}, Y_{IN})

$$9) \text{ Con la formula } \frac{L_{\min}}{G_I} = \frac{Y_{IN} - Y_{us}}{X_{us} - 0} \quad \text{è possibile determinare la portata minima di solvente.}$$

- 10) Normalmente L_{\min} va aumentato di una % data. E' possibile determinare così L_{eff} e l' $m = \frac{L_{\text{eff}}}{G_I}$ che rappresenta la pendenza della retta di lavoro effettiva sulla quale è possibile determinare il numero di piatti teorici. Si parte con i gradini dal punto: $(X_{in}=0, Y_{us})$ cioè dalla situazione in testa della colonna.

N teorici

$$\text{Poi per il numero di piatti reali si calcola: } N_{\text{reali}} = \frac{N_{\text{teorici}}}{\eta}; \quad \text{con } \eta \text{ rendimento dato.}$$

STRIPPING

Si usa per eliminare un componente più leggero e ottenere un liquido puro. Si utilizza una colonna di solo stripping alimentata in testa, senza riflusso, senza condensatore e ribollitore e facendo uso di una corrente dal basso di un inerte. In questo caso la portata molare totale non resta costante (manca l'equilibrio liquido - vapore). Si opera pertanto non con le frazioni molari ma con i rapporti molari:

$$Y = \frac{\text{moli di A (più volatile) in fase vapore}}{\text{moli di B (meno volatile) in fase vapore}};$$

$$X = \frac{\text{moli di A in fase liquida}}{\text{moli di B in fase liquida}}$$

Il bilancio di materia al componente più volatile, considerando anche il vapor d'acqua viene:

$$F * X_i + V * Y_i = F * X_u + V * Y_u \quad \text{dove:}$$

$F * X_i$ = moli di A entranti con l'alimentazione

$F * X_u$ = moli di A uscenti con il liquido

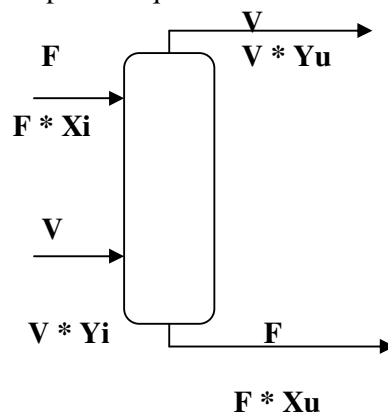
$V * Y_i$ = moli di A entranti con il vapore

$V * Y_u$ = moli di A uscenti con il vapore

F = moli di B entranti = moli di B uscenti

V = moli di vapore entranti = moli di vapore uscenti

(essendo: $X = \frac{\text{n.moli di A}}{\text{n.moli di B}} \Rightarrow \text{n.moli di A} = \text{n.moli di B} * X$)



Si può scrivere l'equazione di una retta

$$Y = \frac{F}{V} * X - \frac{F}{V} X_u$$

Passante per $\begin{cases} Y_i \\ X_u \end{cases}$ di coefficiente angolare $\frac{F}{V}$

La retta di lavoro rappresenta la relazione espressa in rapporti molari delle correnti all'interstadio

Con: $x = \frac{X}{1-x}$ e $y = \frac{Y}{1-y}$ dove x e y sono le frazioni molari. Y_u

E' posto $Y_i = 0$ con X_i e X_u dati del problema

La retta si traccia da $\begin{cases} Y_i = 0 \\ X = X_u \end{cases}$

Scegliendo un valore opportuno per $\frac{F}{V}$ similmente al riflusso.

Per determinare il numero di stadi si opera con metodo grafico Partendo da X_u

