

Evaporazione e Distillazione

Appunti di lezione

Indice

| | |
|--|----|
| Evaporazione | 2 |
| Equilibrio liquido-vapore. Equazione di Clapeyron | 2 |
| Regola di Trouton | 4 |
| Regola di Dürhing | 5 |
| Distillazione | 6 |
| Metodi di distillazione | 6 |
| Tensione di vapore ed ebollizione | 7 |
| Miscele costituite da liquidi completamente <u>miscibili</u> | 7 |
| Miscele di liquidi assolutamente <u>immiscibili</u> | 8 |
| <u>Frazioni molar</u> del componente più volatile all'equilibrio | 9 |
| Metodo grafico per determinare le <u>frazioni molar</u> | 9 |
| Curve di ebollizione e di rugiada | 12 |
| Principi base dei processi di distillazione e di condensazione | 12 |
| Distillazione semplice o differenziale | 16 |
| Distillazione per rettifica | 17 |
| Teoria della colonna di rettifica | 18 |

Avvertenze:
il presente documento è da intendersi per uso didattico.
E' vietato qualsiasi altro uso senza il consenso scritto dell'autore.

Evaporazione

L'evaporazione è un'operazione che ha lo scopo di portare le **soluzioni** da un valore di **concentrazione** ad un altro valore più elevato, mediante eliminazione di una certa quantità di solvente da queste soluzioni. Per realizzare l'evaporazione si utilizza il **calore** e i relativi apparecchi hanno caratteristiche costruttive simili agli **scambiatori di calore**. Il calore necessario all'operazione di evaporazione può essere fornito per riscaldamento diretto oppure, più frequentemente, riscaldando indirettamente. A questo scopo si sfrutta generalmente il **calore di condensazione del vapore d'acqua**. Per esempio il vapore può essere immesso all'interno di un serpentino o dei tubi di un fascio tubiero e cedere il suo calore alla soluzione che scorre all'esterno. Più frequentemente può investire i tubi dall'**esterno** mentre la soluzione vi circola all'interno. Vediamo cosa accade. All'esterno dei tubi: a) il vapore di riscaldamento che arriva a contatto della superficie dei tubi si condensa e così rende disponibile il suo **calore latente di condensazione**; b) la condensa forma sui tubi una **pellicola** che costituisce un ostacolo alla trasmissione del calore; c) il grosso della condensa scorre verso il basso ed esce infine mediante un'apposita tubazione. Per avere un **coefficiente di conducibilità** (esterno) elevato conviene eliminare la condensa subito dopo che si è formata. All'interno dei tubi: a) si verifica il riscaldamento della soluzione; in questo modo essa passa dalla temperatura iniziale alla temperatura di ebollizione; b) avviene l'**evaporazione** del solvente. In questa seconda fase si formano **bolle** di vapore che salgono verso l'alto, trascinando anche parte del liquido che poi dovrà essere separato mediante dispositivi opportuni.

Durante il **riscaldamento** della soluzione la **trasmissione del calore** si produce tra il vapore che si condensa e il liquido. Ma quando incominciano a formarsi le **bolle**, queste rompono la continuità della colonna liquida e nella zona di contatto bolla-parete lo scambio avviene come se dentro i tubi fosse presente solo vapore, con il conseguente aumento del **coefficiente di conducibilità** esterna. In conclusione il valore del **coefficiente di trasmissione** totale in un **evaporatore** (a parità di caratteristiche dei tubi) risulta più elevato rispetto a quello di uno **scambiatore** di calore.

Equilibrio liquido-vapore. Equazione di Clapeyron

L'ebollizione in un evaporatore provoca produzione di vapore che si trova in **equilibrio** con il liquido non ancora evaporato. La pressione esercitata, in condizioni di equilibrio, dal vapore di un liquido si definisce **tensione di vapore** (o pressione di vapore) di questo liquido. Un vapore che si trova in equilibrio con il suo liquido si dice **vapore saturo**. La tensione di vapore (P) di un liquido è collegata alla variazione della temperatura assoluta (T) e la dipendenza è regolata da una legge, matematicamente espressa dall'equazione di **Clapeyron**. Questa equazione in forma **differenziale** è:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{P}{T^2}$$

R = "costante dei gas". Vale $1.98 \cdot 10^{-3}$ kcal / K · mol

λ = calore latente di vaporizzazione molare del liquido (kcal/mol).

L'equazione di Clapeyron mette in evidenza la dipendenza esponenziale della tensione di vapore dalla temperatura.

Per integrare la forma differenziale di un'equazione come al solito bisogna **separare le variabili**:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Ora si può **integrare** l'equazione tra i punti **P₁, T₁** e **P₂, T₂**. Prima, tuttavia, bisognerebbe sapere come varia con la temperatura il termine λ (il calore latente sicuramente dipende dalla temperatura). Per evitare "complicazioni inutili", per i nostri scopi si può considerare λ costante e

questo e approssimativamente vero se si considerano **piccoli intervalli** di temperatura (cioè estremi di integrazione "vicini"):

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

L'integrazione ci fornisce quindi la forma integrata dell'equazione di Clapeyron:

$$[\ln P]_{P_1}^{P_2} = -\frac{\lambda}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\lambda}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

Ove le tensioni di vapore sono espresse, per esempio, in mmHg e le temperature in gradi kelvin. Questa equazione ci permette, per esempio, di trovare la tensione di vapore **P₂** ad una certa temperatura **T₂**, nota la tensione di vapore **P₁**, alla temperatura **T₁**. Può anche servire per calcolare il **calore latente di vaporizzazione** di un liquido, note le tensioni di vapore a due diverse temperature.

Dal momento che è la prima volta che effettuate l'operazione di integrazione, ecco alcune considerazioni.

L'**integrazione** è un'**operazione**, esattamente come lo sono le operazioni "somma", "radice quadrata", ecc. E' un'operazione che "opera" su delle **funzioni** per trasformarle in un particolare modo. Essa può anche essere considerata l'operazione "inversa" dell'operazione "derivata". L'integrazione è definita (operativamente) nel seguente modo: è quell'operazione che "cerca" le "primitive" di una data funzione e queste primitive sono quelle funzioni che per derivazione forniscono la funzione "integrandata". Con degli esempi su funzioni "semplici" si può capire facilmente.

Di tutte le infinite funzioni, proveremo a "derivare" le seguenti (sette) funzioni di una variabile: x, x², x³, senx, cosx, ln x, costante. Useremo il simbolo "D" per indicare l'operazione di derivazione. Ecco, dunque, le seguenti semplici derivate delle funzioni testé scritte:

| | | |
|---|--|---------------------|
| D x ³ = 3 · x ² | D cosx = senx | D ln x = 1/x |
| D x ² = 2 · x ¹ = 2 · x | D senx = -cosx | D costante = 0 |
| D x = 1 · x ⁰ = 1 · 1 = 1 | D 1/x = D x ⁻¹ = -1 · x ⁻² = -1/x² | |

L'operazione di integrazione si indica con il simbolo: ∫ dx (x nel nostro caso è P o T).

Ora proviamo a fare il seguente esercizio. Se le due operazioni "integrazione" e "derivazione" sono operazioni **inverse**, applicandole successivamente dovrebbero "annullarsi" reciprocamente e lasciare la funzione "invariata". Quindi, per esempio, il primo membro dell'equazione D x³ = 3 · x² dovrebbe dare x³ (basta togliere i simboli ∫ dx e D):

$$\int dx (D x^3) = \int dx (3 \cdot x^2) \quad \rightarrow \quad x^3 = \int dx (3 \cdot x^2)$$

Guardiamo ora il secondo membro: ∫ dx (3 · x²), il quale tra l'altro si usa scrivere con i suoi elementi in quest'ordine: ∫ 3 · x² dx (si osservi la fase di integrazione dell'equaz. di Clapeyron). Dobbiamo integrare, cioè trovare la funzione "primitiva" tale che essa sia uguale alla funzione x³.

Il numero 3 è una costante, per cui esso “esce” dal segno di integrale. Qual è, dunque, l'integrale di x^2 ? Esso è senza dubbio $x^3 / 3$. Si può dimostrare osservando che l'equazione scritta resta sempre vera:

$$\int 3 \cdot x^2 dx = 3 \cdot \int x^2 dx = 3 \cdot x^3 / 3 = x^3.$$

Con questa “scelta” della “primitiva” abbiamo visto che risulta: $x^3 = x^3$.

Per fare un altro esempio utilizziamo le funzioni $\sin x$ e $\cos x$.

$$D\cos x = \sin x \quad \rightarrow \quad \int dx (D\cos x) = \int dx \sin x \quad \rightarrow \quad \cos x = \int \sin x dx$$

Dunque l'integrale di $\sin x$ è $\cos x$.

Gli integrali che effettuiamo con l'equazione di Clapeyron sono i seguenti:

$$\int 1/x dx = \ln x \quad (\text{con } x = P)$$

$$\int 1/x^2 dx = -1/x \quad (\text{con } x = T)$$

Regola di Trouton

Il **calore latente di evaporazione** può essere calcolato anche con una interessante relazione: la regola di Trouton. Essa afferma che il rapporto tra il calore molare di evaporazione di un liquido e la sua temperatura assoluta di evaporazione è costante e vale circa 21:

$$\frac{\lambda_{ev}}{T_{ev}} \cong 21 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Data quindi una temperatura, si può calcolare il **calore latente di evaporazione** (anche di ebollizione) a quella temperatura.

La regola di Trouton si applica bene a **solventi apolari bassobollenti** (benzene, piccoli areni, eteri, esteri, ...). In generale la regola di Trouton fornisce risultati attendibili se applicata a:

- Liquidi con relativamente basso punto di ebollizione (100 °C è un valore limite);
- Liquidi “non associati” per polarità molecolari e/o legami a idrogeno.

Si osservi che il rapporto λ / T rappresenta un'entropia e dunque corrisponde all'indice di aumento di disordine che accompagna il passaggio dallo stato liquido allo stato vapore. La regola di Trouton mostra che per liquidi “non associati” questo incremento di entropia è praticamente costante.

Per l'acqua, che è un liquido “associato” la “costante” di Trouton vale circa 26.

Effetti ebullioscopici nelle soluzioni acquose

E' noto che le soluzioni mostrano sempre **effetti ebullioscopici** e quindi bollono a temperature più alte dei liquidi puri che le costituiscono. Per conoscere il punto di ebollizione di una soluzione, quindi, bisogna tener presenti questi effetti ebullioscopici: essi si verificano in modo proporzionale alla **concentrazione** della soluzione.

Vapore surriscaldato

Da quanto testé detto, risulta che negli impianti di evaporazione la temperatura del vapore che si va formando è superiore alla temperatura di ebollizione dell'acqua **pura** alla pressione esistente nell'ambiente, e questo proprio a causa del fenomeno ebullioscopico (la formazione del vapore dalla soluzione avviene per ebollizione ad una temperatura superiore a quella di ebollizione dell'acqua pura). Si dice quindi che il vapore presente in un evaporatore è “**surriscaldato**” rispetto al punto di

ebollizione del solvente puro. La differenza fra la temperatura del vapore che si forma da una soluzione e la temperatura alla quale questo vapore condensa in acqua pura (alla stessa pressione) misura l'innalzamento ebullioscopico dell'acqua nel sistema solvente-soluto con cui si sta trattando. In un evaporatore dunque si ha un sistema a due componenti (solvente e soluzione), di diverso punto di ebollizione. Un sistema di questo tipo si comporta come un sistema formato dall'insieme di due diversi solventi.

Regola di Dürhing

La corrispondenza del **sistema solvente-soluzione** di un evaporatore con il **sistema di due solventi** diversi è dimostrata anche dal fatto che ad entrambi si può applicare la "regola di Dürhing". Questa regola stabilisce una relazione tra le **temperature di ebollizione** di due differenti componenti liquidi (A e B) di un sistema alla stessa pressione.

$$\frac{T_2^A - T_1^A}{T_2^B - T_1^B} = K = \text{costante}$$

Dove T_1^A e T_1^B sono le temperature a cui i componenti A e B hanno la stessa tensione di vapore P_1 , mentre T_2^A e T_2^B sono le temperature alle quali questi sistemi hanno un'altra (ma uguale) tensione di vapore P_2 . Queste temperature sono quelle di ebollizione dei due componenti del sistema se P_1 e P_2 sono le pressioni ambiente. Il grafico della funzione $T^A = f(T^B)$ è una retta.

Il caso che interessa maggiormente gli impianti chimici è relativo a **sistemi solvente-soluzione**. In **Fig. 1** sono rappresentate le linee di Dürhing per i sistemi costituiti da soluzioni acquose di soda caustica a diverse concentrazioni di acqua. Si osservi che in ascisse è riportata la temperatura di ebollizione dell'acqua (in °C) ed in ordinate le temperature di ebollizione delle soluzioni. Si ottengono tante rette quante sono le concentrazioni di idrossido di sodio che si considerano.

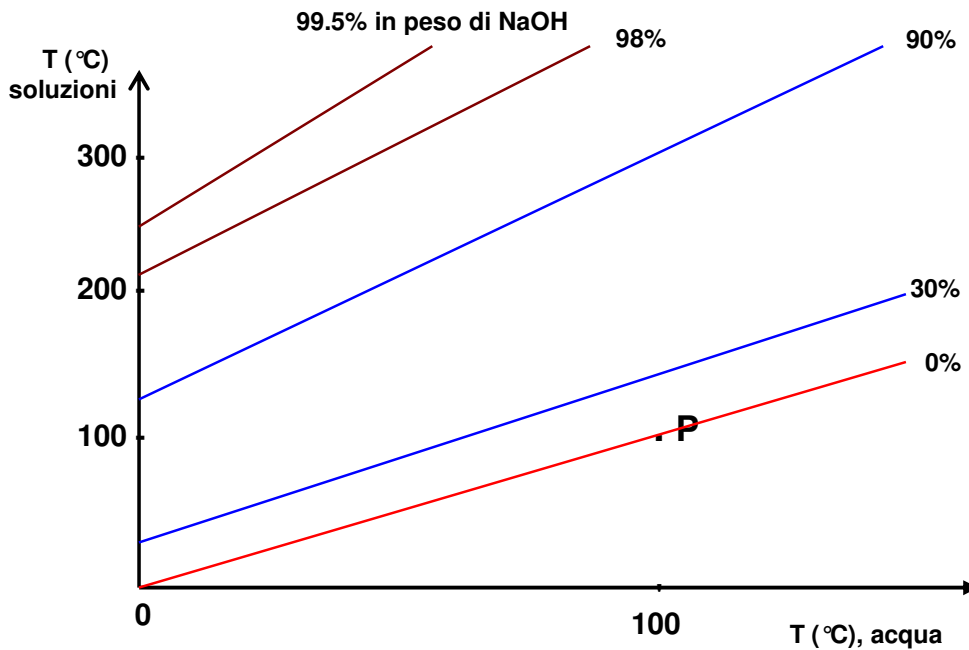


Fig. 1: linee di Dürhing (soluzioni acquose di NaOH)

Dalla **Fig. 1** si osserva che gli innalzamenti dei punti di ebollizione sono molto alti e questo andamento è tipico per tutti i sistemi costituiti da acqua pura e soluti ionici.

Al contrario, gli innalzamenti dei punti di ebollizione sono piccoli per sistemi costituiti da sostanze organiche disciolte e addirittura irrilevanti quando i soluti sono sistemi colloidali. I grafici come

quello rappresentato in **Fig. 1** possono essere utilizzati per ricavare le temperature di ebollizione delle **soluzioni**, note quelle dei solventi e le **concentrazioni** delle soluzioni.

Distillazione

Il termine distillazione sta a d indicare la **produzione di vapore** da un liquido e la successiva **condensazione** del vapore prodotto. La distillazione implica quindi un fenomeno di evaporazione e di condensazione, e non esisterebbe distinzione tra evaporazione e distillazione.

Si riserva, tuttavia, il nome “distillazione” ai processi che comportano la **vaporizzazione** di una **miscela di liquidi** con produzione di una fase vapore **arricchita** del componente (o dei componenti) più volatile che già costituiva la fase liquida. Si definisce, invece, **evaporazione** il processo sfruttato per separare (in modo più o meno spinto) un solvente da un soluto (non volatile) di una soluzione. Lo scopo principale della distillazione è quello di produrre, da un'unica miscela di liquidi, **due fasi** (liquide), diversamente ricche degli originali componenti rispetto alla soluzione madre. Il fine dell'evaporazione è di arrivare a concentrare una soluzione di un soluto non volatile. Poiché l'evaporazione è un processo più semplice e rapido della distillazione, appena possibile le due operazioni vengono abbinate. Per esempio quando si vogliono separare i componenti di soluzioni composte da un liquido poco volatile (glicoli, glicerina, ...) e uno più volatile (acetone, eteri, acqua, ...) si ricorre a questa combinazione. All'inizio il vapore che si forma dal liquido in ebollizione è praticamente costituito dal solo **solvente più volatile puro**, per cui la prima parte del processo di **separazione** comporta un'evaporazione che viene industrialmente attuata in ordinari apparecchi evaporatori. La seconda parte del processo si realizza quando il componente meno volatile, raggiunta un'alta **concentrazione**, comincia a passare in apprezzabili quantità nel **vapore**. In questo caso si utilizzano apparecchiature attrezzate per la “distillazione”.

Equilibrio tra liquidi e vapori

In ogni istante, qualsiasi **miscela di liquidi** tende a produrre per evaporazione un **vapore** che può stare in **equilibrio** con essa in quelle determinate condizioni di temperatura, pressione e concentrazione.

Due fasi diverse “stanno in equilibrio” quando possono sussistere contemporaneamente (l'una in presenza dell'altra) senza modificarsi apparentemente per reciproca interazione.

La **composizione** di un vapore è diversa dalla composizione della miscela liquida con cui esso sta in equilibrio. **Condensando** il vapore prodotto si ottiene un nuovo liquido di costituzione identica a quella del vapore (e quindi di composizione diversa da quella della miscela liquida originale). Questo liquido, ridistillato, permetterà di ottenere un nuovo vapore di costituzione diversa da quella del primo vapore (ancora più ricco del componente più volatile). Sfruttando la diversa composizione dei **vapori** che stanno in **equilibrio** con una **miscela liquida** ed il loro progressivo arricchirsi di componente più volatile, si potrà arrivare ad ottenere praticamente **puro** uno dei due componenti.

Metodi di distillazione

Industrialmente la distillazione può essere condotta in tre modi diversi, a seconda dell'entità della separazione che si vuole ottenere e a seconda della quantità di soluzione che si deve trattare.

1. **Distillazione flash.** bbbbb
2. **Distillazione semplice o differenziale.** La miscela liquida viene scaldata lentamente e i vapori formati vengono separati man mano che si formano. Le temperature sono gradualmente crescenti e sia il liquido che il vapore cambiano continuamente di composizione. Ad ogni istante il vapore prelevato è in equilibrio col liquido sovrastato.
3. **Distillazione per rettifica.** Successione di stadi in equilibrio in controcorrente, in modo tale che ogni stadio successivo contiene, rispetto al precedente, un liquido sempre più arricchito in componente più volatile. La temperatura, costante per ogni stadio, decresce man mano che si passa dal primo all'ultimo stadio. La rettifica è il metodo di **separazione** per

distillazione più usato nell'industria chimica e, in generale, viene attuato in **regime continuo**.

Tensione di vapore ed ebollizione

Il **vapore** che si alza da qualsiasi liquido contenuto in recipiente (non completamente pieno) "fa pressione" sia sulle pareti, sia sulla stessa superficie libera del liquido. Il valore di questa pressione, ad una certa temperatura e all'equilibrio (cioè quando tante sono le molecole che evaporano dal liquido quante sono quelle che dal vapore passano, condensandosi, nel liquido), si dice **tensione di vapore** del liquido alla temperatura considerata.

Dall'equazione di Clapeyron si è visto che la tensione di vapore è funzione della sola temperatura. Variando la temperatura cambia anche la tensione di vapore.

Quando il valore della **tensione di vapore** uguaglia quello della **pressione** esistente sul liquido, questo **bolle** (continuando a scaldare il liquido, dal fondo del recipiente si formano delle bolle di vapore che espandendosi tendono a salire in superficie e a provocare il fenomeno definito "ebollizione". Queste bolle sulla superficie del liquido si disfano).

Modifiche del punto di ebollizione

L'ebollizione si verifica alla **temperatura** alla quale la tensione di vapore uguaglia la pressione che sovrasta il liquido, per cui il punto di ebollizione è funzione di questa pressione: più alta è questa pressione e maggiore è il punto di ebollizione e viceversa. Un modo, dunque, di abbassare la temperatura a cui bolle un liquido è quello di farlo entrare in **depressione** (cioè diminuire la pressione che lo sovrasta). Questo metodo viene utilizzato quando uno dei due componenti di una soluzione può **decomporsi** a temperatura piuttosto alta.

Interessa sapere anche come varia la tensione di vapore (e quindi il punto di ebollizione) quando si trattano **miscele** di liquidi.

Considerando solo **miscele binarie** (a due componenti) si hanno i seguenti casi:

1. miscibilità completa tra i liquidi;
2. immiscibilità completa tra i componenti liquidi del sistema;
3. miscibilità parziale tra i due costituenti della miscela.

Miscele costituite da liquidi completamente miscibili

In questo caso la tensione di vapore di uno dei componenti risulta abbassata dalla presenza dell'altro componente. Questo abbassamento è regolato dalla **legge di Raoult**: la tensione di vapore di un liquido in una soluzione, ad una certa temperatura, è uguale al prodotto della sua tensione di vapore allo stato puro (ed alla stessa temperatura), per la sua concentrazione molare entro la soluzione.

Consideriamo la miscela di due liquidi A e B e definiamo:

p_A = tensione parziale di vapore del liquido A nella soluzione;

p_B = tensione parziale di vapore del liquido B nella soluzione;

P_A = tensione di vapore del liquido A allo stato puro;

P_B = tensione di vapore del liquido B allo stato puro;

x_A = frazione molare del liquido A nella soluzione;

x_B = frazione molare del liquido B nella soluzione.

La **legge di Raoult**, applicata a ciascun **liquido** del sistema, è (osservare che sono equazioni di due rette, nelle variabili p_i e x_i):

$$p_A = x_A \cdot P_A$$

$$p_B = x_B \cdot P_B$$

Tenendo conto che è sempre (per definizione di frazione molare) : $x_A + x_B = 1$, la legge di Raoult per il componente B può essere riscritta nel seguente modo:

$$p_B = (1-x_A) \cdot P_B$$

Riportando in grafico la pressione parziale di ogni componente in funzione della sua frazione molare nella fase liquida (a temperatura costante) si ottengono le **rette** illustrate in figura:

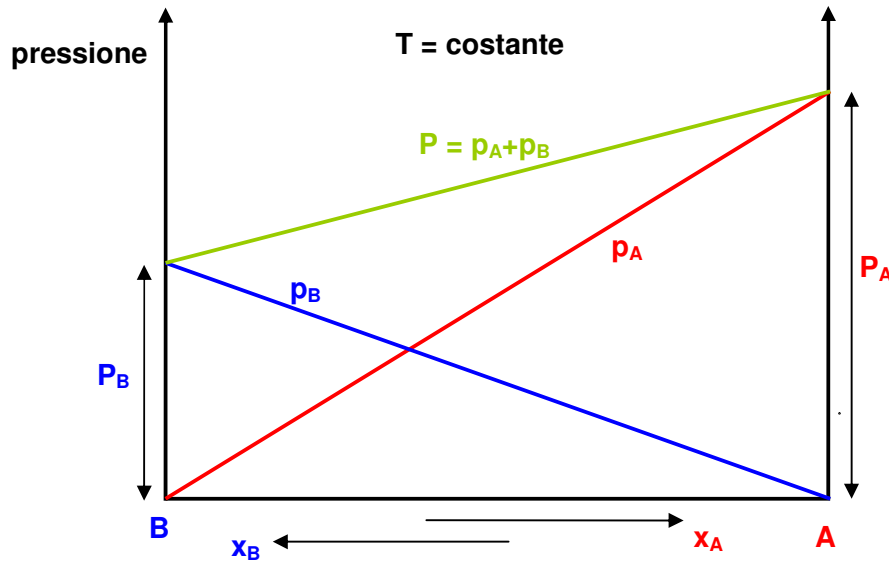


Fig. 2

La retta (in verde) che rappresenta la **tensione totale** di vapore della miscela (a quella temperatura) al variare delle frazioni molari di A e di B ha espressione analitica:

$$P = p_A + p_B = x_A \cdot P_A + x_B \cdot P_B = x_A \cdot P_A + (1 - x_A) \cdot P_B$$

Dunque la tensione totale di vapore varia linearmente con la frazione molare di ogni componente in fase liquida.

Miscele di liquidi assolutamente immiscibili

Quando due liquidi messi a contatto non si mescolano, ciascuno di essi conserva la tensione di vapore che lo caratterizza allo stato puro e la tensione di vapore totale della miscela è la somma delle singole tensioni:

$$P = p_A + p_B = P_A + P_B$$

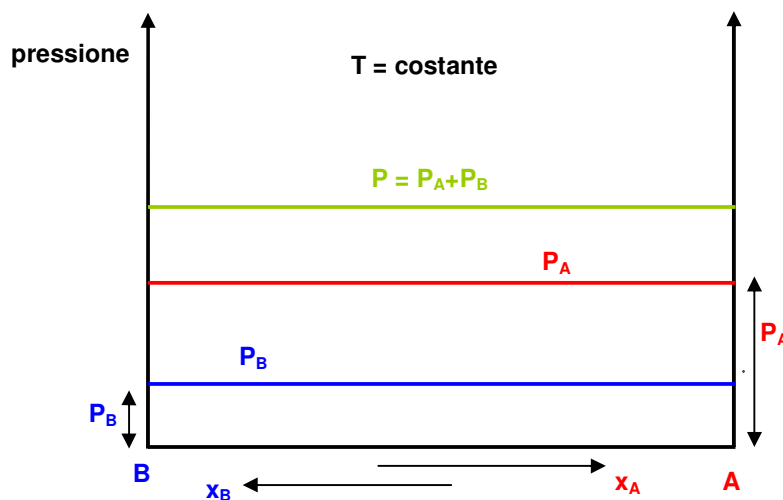


Fig. 3

La distillazione di componenti completamente immiscibili in fase liquida si pratica mediante « **distillazione in corrente di vapore** ».

Frazioni molari del componente più volatile all'equilibrio

Consideriamo una **miscela** costituita da due liquidi A e B, totalmente miscibili.

Alla temperatura T °C la **tensione di vapore** è data dalla relazione già vista più sopra:

$$P = x_A \cdot P_A + (1 - x_A) \cdot P_B$$

Se in queste condizioni la **pressione ambiente** è π , si possono avere i seguenti casi:

- $P > \pi$: la soluzione liquida **bolle**;
- $P < \pi$: una parte del vapore che sovrasta il liquido **condensa** in questo;
- $P = \pi$: condizioni di equilibrio, apparentemente stazionarie.

Per quanto riguarda il **vapore**, indicando con g_A e g_B le **pressioni parziali** rispettivamente del componente A e del componente B, aventi y_A e y_B come frazioni molari, per la **legge di Dalton** sui gas valgono le due relazioni equivalenti:

$$g_A = y_A \cdot \pi$$

$$g_B = y_B \cdot \pi$$

D'altra parte, poiché in condizioni di equilibrio la **tensione di vapore** di un componente in fase **liquida** deve essere uguale alla sua **pressione parziale** nel **vapore**, si può porre:

$$g_A = p_A$$

$$g_B = p_B$$

Si è supposto che il componente A sia il più volatile, per cui limitiamo ad esso le considerazioni che seguono.

Dalle relazioni trovate precedentemente: $g_A = y_A \cdot \pi$ e $p_A = x_A \cdot P_A$ si ottiene:

$$g_A = p_A$$

$$y_A \cdot \pi = x_A \cdot P_A$$

per cui:

$$y_A = \frac{P_A \cdot x_A}{\pi}$$

Deducendo poi dalla relazione $P = x_A \cdot P_A + (1 - x_A) \cdot P_B$ il valore di x_A , si trova:

$$x_A = \frac{P - P_B}{P_A - P_B}$$

Queste due ultime relazioni sono molto importanti poiché ci permettono di determinare le **frazioni molari** sia in fase **liquida** che in fase **vapore** del componente più volatile, noti i valori delle tensioni di vapore dei componenti **puri** ad una data temperatura e valendo per la pressione di esercizio l'uguaglianza: $\pi = P$.

Metodo grafico per determinare le frazioni molari

Diagramma temperatura/tensione di vapore: si può costruire una linea che permette di rilevare la proporzionalità che sussiste tra la **frazione molare** del componente più volatile in fase **vapore** e la **frazione molare** dello stesso componente in fase **liquida**.

Per costruire questa linea consideriamo una miscela binaria di due componenti completamente miscibili (esempio benzene e toluene). Sulla base dei dati trovabili in letteratura costruiamo il grafico rappresentato nella figura sottostante, ove in ascissa sono riportate le **temperature** in °C e sulle ordinate le **tensioni di vapore** in mmHg. Si ottengono in questo modo le due curve M ed N: la curva M rappresenta il variare della tensione di vapore del benzene e la curva N il variare della tensione di vapore del toluene in funzione della temperatura.

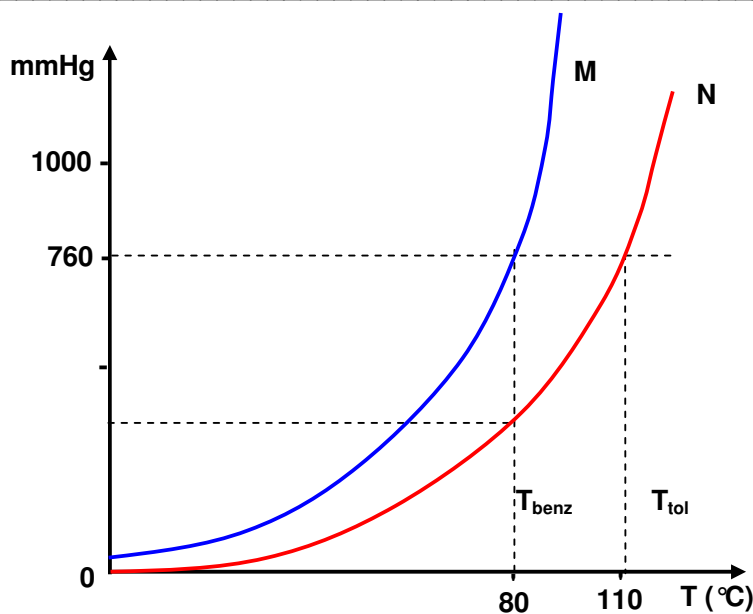


Fig. 4

Fissando il valore della pressione di esercizio, esempio $\pi = 760$ mmHg, dalla parallela all'asse delle ascisse passante per questo valore di pressione, si ricavano le temperature di ebollizione di ciascun liquido. In questo caso la temperatura di ebollizione del benzene vale 80.1°C e quella del toluene vale 110.6°C . Ovviamente, le miscele di varia composizione in benzene e toluene avranno punti di ebollizione compresi nell'intervallo tra T_{benz} e T_{tol} .

Da questo diagramma deduciamo, per i due liquidi e ogni tre gradi (per esempio) di temperatura, i corrispondenti valori di **tensione di vapore**.

Dalle relazioni: $y_A = \frac{P_A \cdot x_A}{\pi}$ e $x_A = \frac{P - P_B}{P_A - P_B}$ calcoliamo i corrispondenti valori y_A e x_A delle

frazioni molari relative al componente più volatile. E' possibile ora costruire una tabella di dati come la seguente:

| T °C | P_A | P_B | x_A | y_A |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 80.1 | 760 | 260 | 1 | 1 |
| 83 | 800 | 280 | 0.91 | 0.94 |
| ⋮ | | | | |
| ⋮ | | | | |
| 110.6 | 1450 | 760 | 0 | 0 |

* errori nel tracciare le curve non permettono di riconoscere tutti i valori della tabella (questi ultimi sono i valori reali!).

Ricavati i valori delle frazioni molari è possibile costruire un altro diagramma riportando in ascisse le frazioni molari del benzene in fase **liquida** (x_A) e in ordinate le frazioni molari del benzene in fase **vapore** (y_A). Si ottiene in questo modo una curva, detta **curva di equilibrio**. Vedere la figura della prossima pagina. Da questo diagramma si vede che se si immagina di distillare una miscela di composizione x_M , le prime goccioline di distillato mostrano una composizione y_M , cioè risultano più ricche di benzene. Nel diagramma stesso è stata tracciata la diagonale, la quale permette di individuare il tratto MN che rappresenta l'arricchimento in benzene. L'andamento di questa curva di equilibrio ha un andamento regolare solo per miscele binarie che si avvicinano al comportamento

ideale. Per molte miscele, invece, lo scostamento dalla regolarità è più o meno accentuato. Vedremo in seguito il comportamento di miscele **non ideali**.

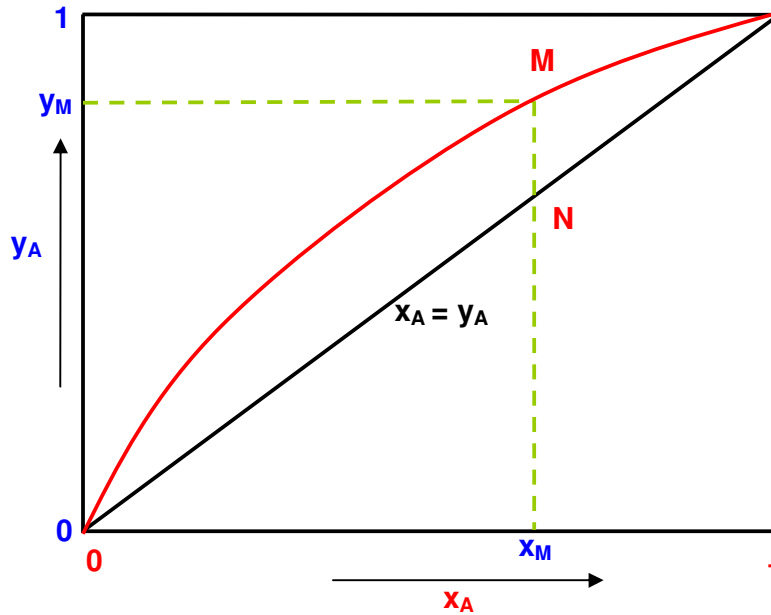


Fig. 5

L'andamento della **curva di equilibrio** varia al variare della **pressione ambiente**. E' possibile verificare questa affermazione anche con il **calcolo**. Infatti dalla

$$y_A = \frac{P_A \cdot x_A}{\pi}$$

si vede che la frazione molare in fase **vapore** di un componente di una soluzione binaria dipende proprio dalla pressione ambiente π .

Nella figura sotto vengono rappresentate tre curve di equilibrio corrispondenti alle pressioni ambiente: $\pi_1 = 1 \text{ atm}$, $\pi_2 > 1 \text{ atm}$, $\pi_3 < 1 \text{ atm}$.

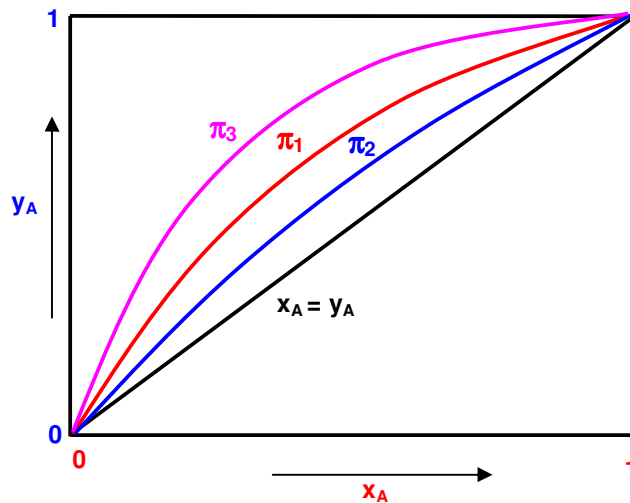


Fig. 6

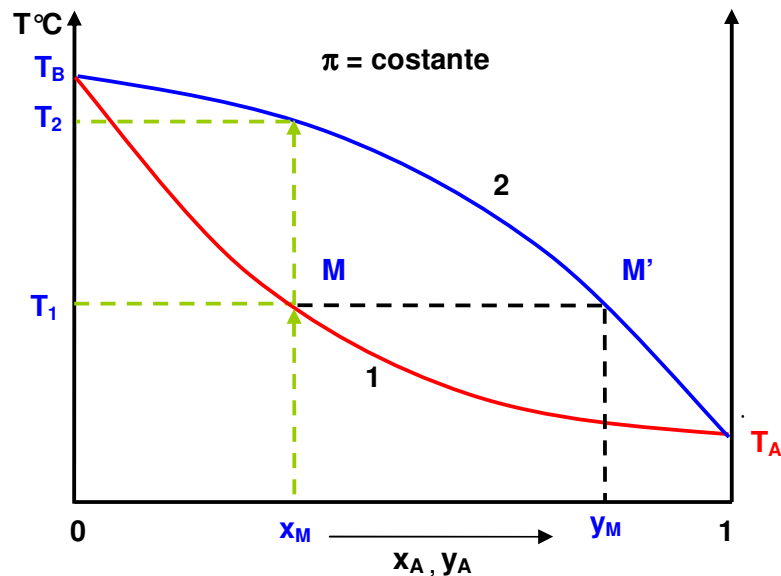
Si osserva che con il crescere della pressione a cui si opera, la curva si avvicina alla diagonale. Ciò significa un minor "arricchimento" in componente più volatile nel distillato. Al contrario, lavorando in "depressione", la curva di equilibrio si allarga e di conseguenza, a parità di x , si rileva un maggior "arricchimento" in componente più volatile nel distillato.

Curve di ebollizione e di rugiada

Consideriamo ancora una miscela binaria ideale di due liquidi completamente miscibili, sottoposta ad una pressione ambiente π , quando T_A sia la temperatura di ebollizione del componente A puro e T_B la temperatura di ebollizione del componente B puro. Per ipotesi T_A sia minore di T_B (A il componente più volatile).

Ovviamente il punto di ebollizione della miscela cambia al variare della frazione molare x_A di A in seno ad essa. Riportiamo ora in un diagramma le frazioni molari x_A del componente più volatile in fase liquida e in ordinate le **temperature** alle quali si svolgono le prime bollicine di vapore dalle miscele di data concentrazione. Si ottiene la curva 1 di inizio ebollizione, detta **curva di ebollizione**. Il diagramma viene completato tracciando la curva 2, la quale fornisce le temperature di fine ebollizione, detta **curva di rugiada**.

Fig. 7



Dal diagramma si rileva, ad esempio, che se la miscela ha composizione iniziale x_M , essa inizia a bollire alla temperatura T_1 , mentre le ultime gocce bolliranno alla temperatura T_2 . Il diagramma presenta anche le **condizioni di equilibrio** di una miscela liquida binaria in presenza del suo vapore. Infatti i punti al di sotto della **curva di ebollizione** corrispondono alla **solita fase liquida** e quelli al di sopra della **curva di rugiada** corrispondono alla **solita fase vapore**. Se si riportano in ascisse anche le frazioni molari y_A in fase vapore, e se si distilla alla pressione alla quale è stato costruito il diagramma una miscela di frazione molare x_M , quest'ultimo fornisce la composizione del vapore in equilibrio con la miscela. La frazione molare in fase vapore è y_M , cioè più ricca di A rispetto alla miscela di partenza. I punti che legano tra loro le concentrazioni del liquido e del vapore all'equilibrio sono uniti da segmenti orizzontali, come MM' .

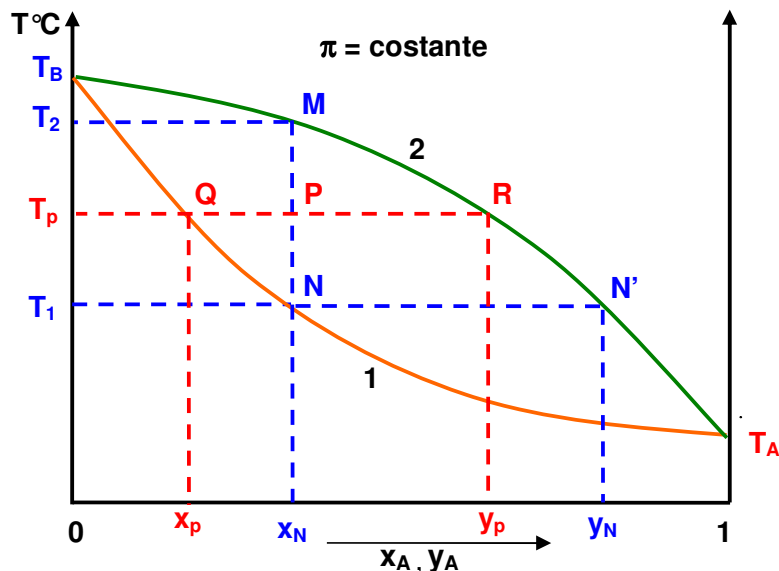
Principi base dei processi di distillazione e di condensazione

Diagrammi come quello di Fig. 7, oltre che fornire le composizioni di equilibrio, ci permette di seguire i processi di evaporazione o di condensazione di una miscela binaria di una determinata composizione.

Si supponga di avere una miscela liquida di composizione x_N . Se si riscalda fino alla temperatura T_1 , alle prime tracce di vapore spetta la composizione y_N . La composizione del liquido perciò si sposterà nel senso di arricchirsi del componente meno volatile B ed aumenterà, di conseguenza,

la temperatura di ebollizione della miscela. Proseguendo in questo modo, cioè continuando a scaldare i nuovi liquidi che si formano, si arriverà alla temperatura T_2 , in corrispondenza della quale distilleranno le ultime gocce di liquido.

Fig. 8



Si potrebbe pensare di **condensare** separatamente le prime dosi di vapore che hanno composizione y_N e di **ridistillarle** a parte. In questo modo si otterrebbero ulteriori frazioni di vapore che, **ricondensate** a loro volta, darebbero soluzioni dalle quali si otterrebbero vapori sempre più ricchi di A. Alla fine si otterrebbe il componente più volatile A **puro**. Questo è il principio della tecnica definita **distillazione frazionata**. Nel modo illustrato, tuttavia, la quantità di prodotto A che si potrebbe ottenere risulterebbe **infinitesima**, sicché ai fini industriali l'operazione non risulterebbe applicabile. Dal punto di vista pratico, invece, si inizia l'operazione alla temperatura T_1 e si prosegue fino ad una temperatura T_p , intermedia tra T_1 e T_2 , ottenendo in questo modo un vapore di composizione media y_p e un liquido residuo di composizione media x_p . Lo stato di equilibrio liquido-vapore viene fatto raggiungere alle concentrazioni relative ai punti Q ed R. Le quantità (esprese in moli) di vapore e di liquido residuo, quindi, stanno tra loro come i segmenti QP e PR:

$$\frac{\text{moli vapore}}{\text{moli liquido}} = \frac{QP}{PR}$$

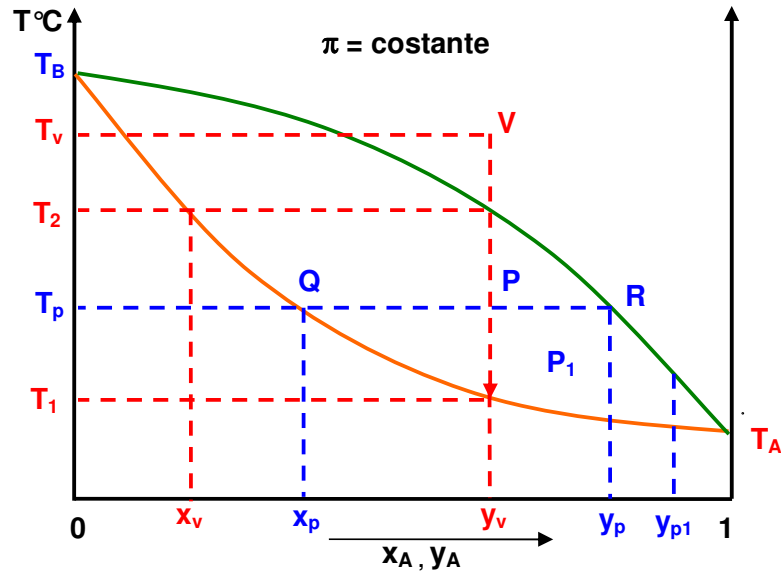
Si osserva che operando in questo modo l'arricchimento in componente più volatile del vapore risulta inferiore al corrispondente arricchimento ottenuto con l'operazione "teorica" precedente. La resa in peso, tuttavia, in questo caso è decisamente superiore. **Condensando** i vapori y_p e **ridistillando** nello stesso modo appena visto e ripetendo in successione queste operazioni più volte, alla fine si arriva ad ottenere il prodotto A **quasi puro**.

Nel caso in cui si abbiano **vapori** di composizione y_v che si trovano alla temperatura T_v , **raffreddando** si osserva che, arrivati alla temperatura T_2 , si formano le prime gocce di **condensato** di composizione x_v . Questo condensato è più ricco del **componente meno volatile** rispetto al vapore di partenza. Raffreddando fino alla temperatura T_1 viene invece provocata la condensazione totale del sistema, il quale perciò si trasforma in un liquido di composizione uguale a quella del vapore iniziale.

Si può però arrestare il raffreddamento a una temperatura intermedia T_p in modo da avere delle condizioni di equilibrio date dai punti estremi del segmento QR: in questo modo si ottiene un liquido di composizione media x_p ed un vapore residuo di composizione media y_p . Condensando separatamente il vapore fino alle condizioni date da un punto P_1 si ottiene un secondo liquido e un

vapore residuo di composizione y_{p1} più ricco del componente A. Alla fine si ottiene il componente A quasi puro (in fase vapore).

Fig. 9



Questo è il principio della tecnica nota come **condensazione frazionata** (essa è complementare alla **distillazione frazionata**).

Nella **distillazione di rettifica** i due processi (distillazione e condensazione frazionata) si realizzano contemporaneamente, in modo da ottenere entrambi i componenti **quasi puri**.

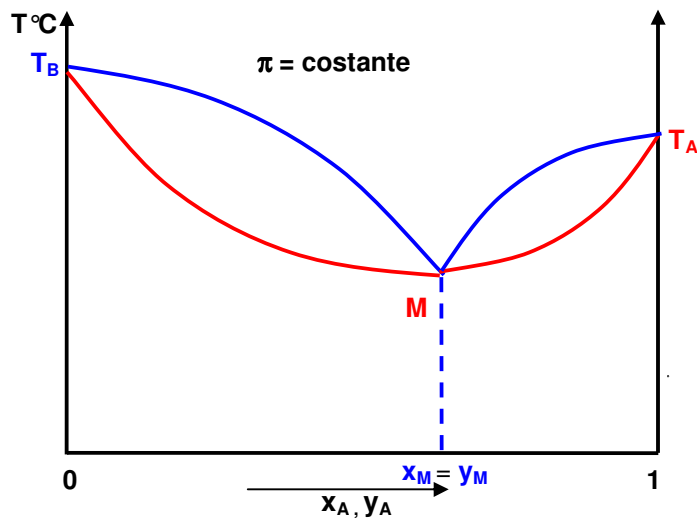
Curve di equilibrio anomale

Non tutte le miscele binarie presentano curve di equilibrio regolari. Tra le miscele che si scostano dal caso ideale considereremo i **sistemi azeotropici**.

Miscela con punto di ebollizione minimo

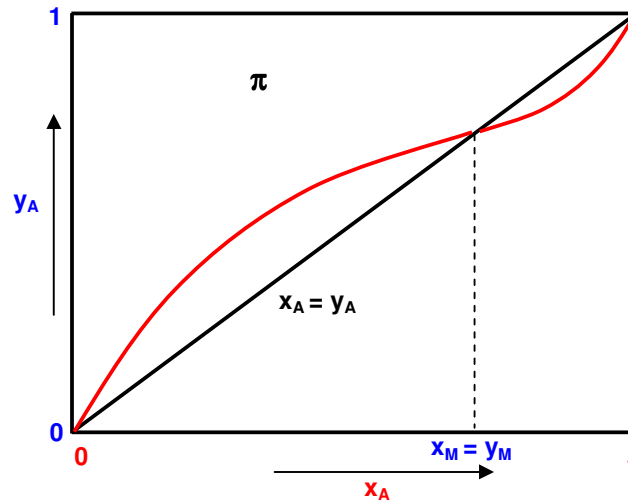
Esistono dei sistemi binari che, per una data composizione, presentano un punto di ebollizione **minimo**, inferiore cioè a quello proprio di ciascuno dei due componenti puri. Un esempio è il sistema **acqua-alcol etilico**.

Fig. 10



Le curve presentano un punto di minimo M (“punto azeotropico”) e la miscela di composizione x_M viene detta **miscela azeotropica**. Distillando una miscela di composizione x_M i vapori emessi da tale sistema hanno la medesima composizione del liquido da cui provengono. Dal diagramma in **Fig.10** si rileva che se si distilla una miscela posta a sinistra di x_M i vapori **arricchiscono** di componente più volatile fino a raggiungere l’azeotropo mentre il liquido residuo tende alla composizione di **B puro**. Se, invece, si distillano miscele poste a destra di x_M i vapori si **impoveriscono** di componente più volatile, tendendo ad assumere ancora la composizione dell’azeotropo, mentre il liquido di coda si va trasformando in **A puro**.

Fig. 11



La curva di equilibrio di **Fig. 11** illustra in altro modo quanto appena detto. A sinistra di x_M risulta $y_A > x_A$ (si ha arricchimento dei vapori) e a destra di x_M risulta $y_A < x_A$ (si ha impoverimento dei vapori in componente più volatile).

Miscele con punto di ebollizione massimo

Alcuni sistemi binari si comportano in modo “opposto” a quelli testé analizzati (esempio: miscele binarie acqua-acido nitrico e acqua-acido cloridrico). In **Fig. 12** vengono illustrate le curve di ebollizione e di rugiada di questo tipo di sistemi.

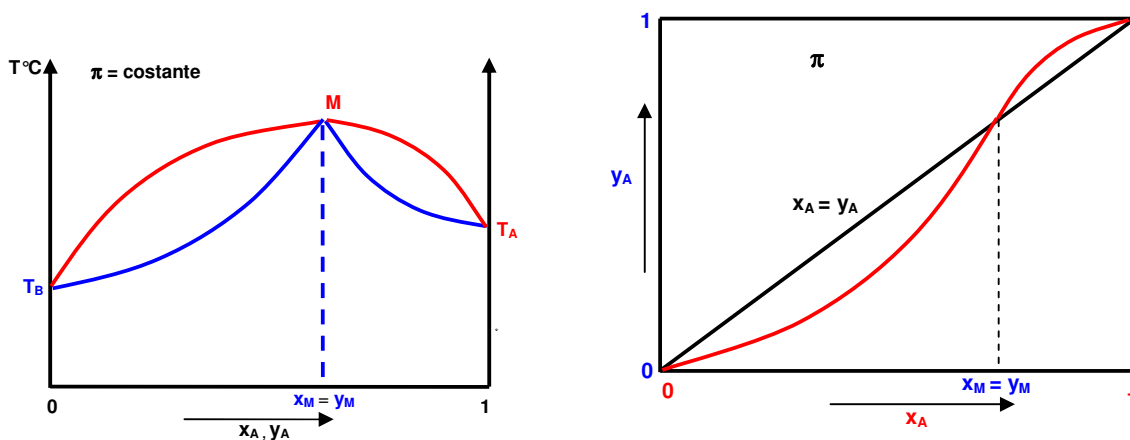


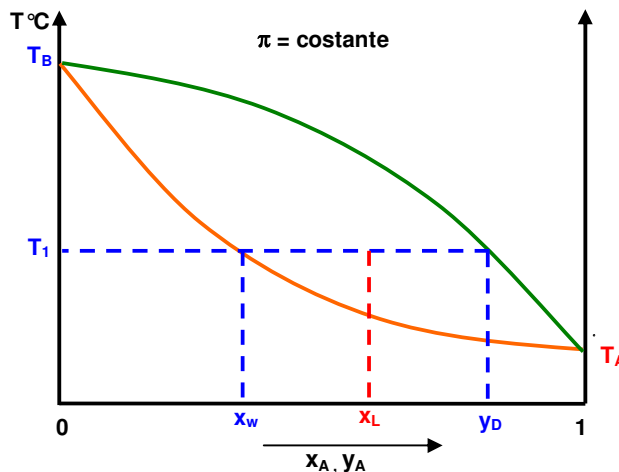
Fig. 12

Le curve presentano un punto di massimo **M** in cui la composizione dei vapori è identica a quella del liquido. La miscela di composizione x_M costituisce un "azeotropo". Distillando invece una miscela di composizione diversa di x_M e a sinistra di questo punto, si ottengono dei vapori del componente meno volatile **B** e poi l'azeotropo come liquido residuo. Per sistemi a destra del punto **M** si ottengono dei vapori del componente più volatile **A** e l'azeotropo come liquido residuo. La **curva di equilibrio**, illustrata nella parte destra della figura, mostra che a sinistra di x_M si ha $y_A < x_A$ (impoverimento dei vapori rispetto al componente più volatile) mentre a destra di x_M si ha $y_A > x_A$ (arricchimento del sistema nel suo componente più volatile). E' evidente, dunque, che distillando miscele con punto azeotropico (di minimo o di massimo) attraverso normale distillazione, non è possibile ottenere contemporaneamente i suoi componenti **A** e **B** allo stato puro.

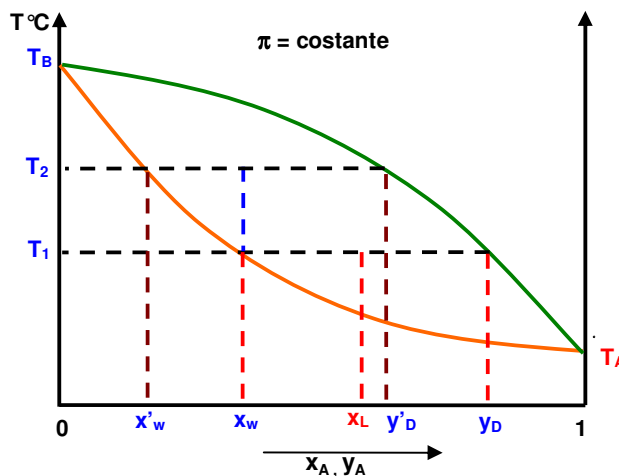
Distillazione semplice o differenziale

La miscela liquida da distillare viene parzialmente vaporizzata, **sottraendo il vapore** dal contatto col liquido il più rapidamente possibile. Dal processo, essenzialmente discontinuo, si ottengono un **liquido di coda** e uno o più prodotti di **testa**. Si hanno due casi.

1. in una caldaia immettiamo la miscela L da distillare, avente frazione molare x_L nel componente più volatile. Scaldando il sistema (esempio per mezzo di un serpentino) fino alle condizioni di equilibrio date dalla temperatura T_1 , si svolgono vapori ricchi del prodotto più volatile di composizione y_D . Questi, condensati in un condensatore, costituiscono il distillato D. Il prodotto di coda sarà un liquido W di composizione x_w .



2. immettiamo in caldaia la miscela L di composizione x_L e scaldiamo fino alla temperatura di equilibrio T_1 .



Si provoca la formazione di vapori di composizione y_D che vengono asportati e totalmente condensati, dando luogo ad un liquido distillato D, con la stessa composizione dei vapori. In caldaia rimane una fase liquida x_W meno ricca del componente volatile. Portiamo questa fase all'equilibrio, ad una temperatura $T_2 > T_1$: si ottengono dei nuovi vapori di composizione y'_D che vengono anch'essi rimossi e condensati, dando luogo al liquido distillato D', che viene raccolto separatamente. Resta, in coda, una nuova fase liquida di composizione x'_W per la quale si possono ripetere le operazioni descritte.

Da questo processo si possono ottenere più prodotti di testa come distillato e un prodotto di coda che tende ad essere il componente meno volatile B quasi puro.

La distillazione differenziale è un processo essenzialmente **discontinuo** e può trovare impiego per piccole portate di alimentazione.

Distillazione per rettifica

La distillazione differenziale non porta alla netta separazione dei componenti della miscela iniziale, a meno di non ripetere più volte le operazioni alla base dei processi stessi. Industrialmente, tra l'altro, si tende a realizzare operazioni **continue**. L'operazione che permette di realizzare un processo continuo con netta separazione dei componenti è detta "**distillazione per rettifica**" (o semplicemente "**rettifica**"). Il processo implica una successione di stadi di equilibrio liquido-vapore in un'unica apparecchiatura in modo che i **vapori** provenienti dal liquido del primo stadio vengano a contatto diretto col **liquido** del secondo stadio che si trova a temperatura inferiore. I **vapori**, cedendo il **calore di condensazione**, vengono parzialmente condensati e il **liquido**, acquistando calore, in parte evapora. A condensare sono i componenti più altobollenti dei vapori del primo stadio, dato che la temperatura del liquido nel secondo stadio è inferiore alla loro temperatura di ebollizione. Il calore di condensazione ceduto dai vapori del primo stadio determina l'evaporazione della parte più volatile contenuta nel liquido del secondo stadio. Di conseguenza i vapori in equilibrio con il liquido nel secondo stadio risultano più ricchi di componente **più volatile** rispetto ai vapori del primo stadio. Se il numero di stadi a temperature man mano **decrementi** è grande, dall'ultimo di questi si liberano **vapori** costituiti dal componente più volatile quasi puro. L'apparecchiatura che realizza questa tecnica è la **colonna di rettifica**.

La colonna di rettifica

Essa è cilindrica a sviluppo **verticale**. Viene costruita con materiali idonei a resistere al contatto con la miscela da separare, tenendo sempre presente il fattore economico. A distanze opportune sono posti i cosiddetti "**piatti**", aventi lo scopo di realizzare il **contatto liquido-vapore**, provocando gli scambi di **energia** e di **materia** sopra descritti. Ogni piatto, quindi, corrisponde ad uno stadio di equilibrio. I piatti possono essere del tipo a "campanelle" o "forati". In entrambi i casi i piatti sono dotati di un tubo che fa scaricare il liquido dal piatto su quello sottostante. Dalle campanelle o dai fori il vapore dal piatto sottostante giunge a quello superiore. L'**alimentazione** della colonna avviene a livello del piatto ove la **frazione molare** in fase liquida del componente più volatile corrisponde, ad esercizio continuo, a quella dell'alimentazione stessa. L'alimentazione giunge nella parte inferiore della colonna che funge da ribollitore. Dal ribollitore si liberano dei vapori che, risalendo la colonna, sono costretti a gorgogliare nel liquido che si trova sul primo piatto. In questo modo condensano parzialmente e cedono il loro calore latente al liquido di questo piatto. La condensazione non risulta mai completa, in quanto condensano solo i vapori meno volatili, mentre le frazioni a p. eb. più basso si associano ai vapori che si sviluppano dal liquido (ovviamente alle frazioni più volatili di questo) e salgono sul secondo piatto. In questo piatto si verifica uno scambio di calore analogo a quello appena descritto, a cui segue la formazione di vapori che salgono sul terzo piatto, ecc.

Sul primo piatto le frazioni meno volatili dei vapori vi condensano fino a che il liquido formatosi, superato il livello del "tubo di troppo pieno" ricade in caldaia. Dai piatti superiori, con meccanismo analogo ricadono sui piatti sottostanti i liquidi che superano i livelli massimi.

I vapori che si sviluppano dal piatto più alto della colonna escono da questa e vengono **condensati**. Una parte del condensato, se ha raggiunto la frazione molare voluta, viene prelevato come distillato D, mentre il resto viene rimandato in colonna per costituire il liquido con il quale i

vapore in risalita possano venire a contatto (questo liquido viene detto “riflusso”). Col termine “rettifica” si intende proprio distillazione con “riflusso”.

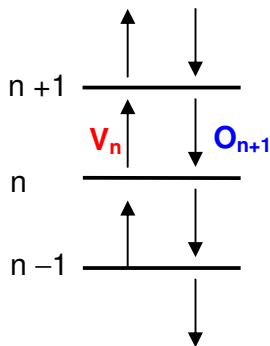
In conclusione all’interno di una colonna di rettifica si stabiliscono due flussi: uno **ascendente** composto dai vapori che si arricchiscono man mano del componente più volatile durante tutta la salita verso la testa della colonna, ed uno **discendente** formato dal liquido che si arricchisce sempre più del componente meno volatile durante la sua discesa verso la base della colonna. Da qui, una volta che ha raggiunto la frazione molare voluta, il liquido che non viene vaporizzato dal ribollitore viene estratto come prodotto di **coda W**.

Regolando bene il riflusso, il numero di piatti e la velocità degli scambi liquido-vapore su questi, si può arrivare ad ottenere da una miscela binaria i due componenti allo stato quasi puro. Il **più volatile** si preleva in **testa** e il **meno volatile** si raccoglie alla **base** della colonna.

Teoria della colonna di rettifica

Retta superiore di lavoro o di “arricchimento”

Consideriamo la parte superiore della colonna di rettifica (sopra il piatto ove entra l’alimentazione).



Legenda:

- O_{n+1} = liquido (riflusso) che scende dal piatto $n+1$ verso il piatto n
- V_n = vapore che si libera dal piatto n e va verso il piatto $n+1$
- x = frazione molare del componente più volatile nel liquido
- y = frazione molare del componente più volatile nel vapore
- x_D = frazione molare del componente più volatile nel distillato
- D = distillato

In riferimento al piatto n si può dire che i vapori che si alzano da questo piatto devono essere in quantità tale da dare luogo sia al riflusso che al distillato. Deve, dunque, valere la seguente uguaglianza:

$$V_n = O_{n+1} + D$$

(analogo bilancio varrà per qualsiasi altro piatto).

Introducendo le **frazioni molari** relative al componente più volatile (bilancio rispetto a questo componente) si ottiene:

$$V_n \cdot y_n = O_{n+1} \cdot x_{n+1} + D \cdot x_D$$

Sostituendo il valore di V_n in quest’ultima equazione, si ottiene:

$$(O_{n+1} + D) \cdot y_n = O_{n+1} \cdot x_{n+1} + D \cdot x_D$$

e ricavando y_n :

$$y_n = \frac{O_{n+1}}{O_{n+1} + D} \cdot x_{n+1} + \frac{D}{O_{n+1} + D} \cdot x_D$$

si ottiene la relazione tra le **frazioni molari** che interessano la fase vapore e la fase liquida, cioè l’equilibrio tra i vapori che si liberano da un piatto e il liquido che scende dal piatto sovrastante (sempre per la parte superiore della colonna).

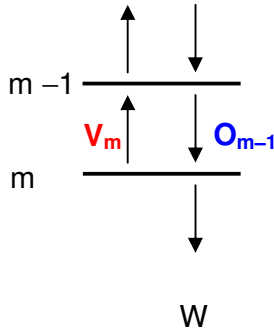
Quest'ultima equazione è l'espressione analitica di **una retta**, che ha come coefficiente angolare e intercetta, rispettivamente i seguenti termini:

$$\frac{O_{n+1}}{O_{n+1} + D} ; \quad \frac{D}{O_{n+1} + D} \cdot x_D$$

Questa retta è detta *retta di lavoro per la parte superiore della colonna* o "**retta di arricchimento**".

Retta inferiore di lavoro o di "esaurimento"

Consideriamo la serie di piatti che sono posti sotto l'entrata dell'alimentazione.



Legenda:

- O_{m-1} = liquido che scende dal piatto m-1 verso il piatto m
- V_m = vapore che si libera dal piatto m
- x = frazione molare del componente più volatile nel liquido
- y = frazione molare del componente più volatile nel vapore
- x_w = frazione molare del componente più volatile nel residuo
- W = residuo che si scarica in modo continuo dalla colonna

Tenendo conto che il liquido O_{m-1} che scende dal penultimo piatto è l'unica sorgente che dà luogo sia al vapore sia la residuo (smistati dall'ultimo piatto):

$$O_{m-1} = V_m + W$$

Introducendo le **frazioni molari** relative al componente più volatile:

$$O_{m-1} \cdot x_{m-1} = V_m \cdot y_m + W \cdot x_w$$

e sostituendo il valore che assume V_m nella relazione precedente:

$$O_{m-1} \cdot x_{m-1} = (O_{m-1} - W) \cdot y_m + W \cdot x_w$$

dalla quale si ricava:

$$y_m = \frac{O_{m-1}}{O_{m-1} - W} \cdot x_{m-1} - \frac{W}{O_{m-1} - W} \cdot x_w$$

Questa equazione rappresenta la relazione che sussiste tra x e y in una sezione della colonna, situata nella parte sottostante il piatto di alimentazione. Essa è l'equazione di una retta che ha per coefficiente angolare e intercetta rispettivamente i seguenti termini:

$$\frac{O_{m-1}}{O_{m-1} - W} ; \quad - \frac{W}{O_{m-1} - W} \cdot x_w$$

Questa retta si chiama *retta inferiore di lavoro* o "**retta di esaurimento**".

Non studieremo il **bilancio termico** e il **bilancio ponderale** per i piatti della colonna (molto complicato: ☺). Di seguito si illustrano, tuttavia, i risultati che si ottengono da questi studi.

Sia per la colonna di arricchimento che per quella di esaurimento si ha:

$$V_{n-1} \cong V_n,$$

cioè il **vapore** che si svolge da un piatto è formato praticamente da un **numero di moli** uguali a quelle del vapore che si svolge dal piatto successivo.

Un altro risultato significativo è il seguente:

$$O_{n+1} \cong O_n,$$

cioè la quantità di **liquido** (espressa in **moli**) che scende da un piatto all'altro è pressoché costante.

La differenza tra colonna di arricchimento e di esaurimento consiste nel fatto che si hanno due coppie diverse di valori di **O** e **V**.

Queste due sostanziali uguaglianze esprimono il fatto che le due correnti (liquido che scende e vapori che salgono) variano di composizione, ma che il **numero** delle loro **moli** non varia.

Queste uguaglianze sono importanti perché consentono di trascurare gli indici delle varie grandezze che compaiono sia nella espressione analitica della retta superiore sia in quella corrispondente della retta inferiore.

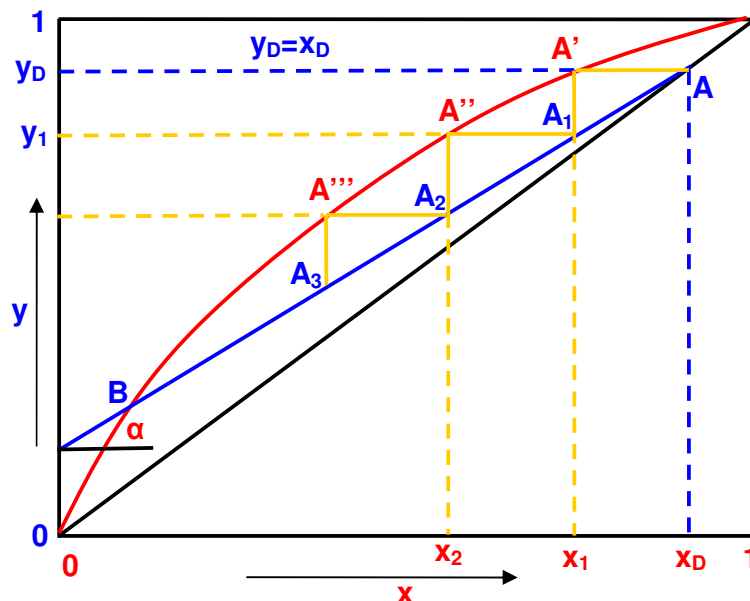
Grafico della retta superiore

L'espressione analitica della **retta superiore** diventa:

$$y = \frac{O}{O+D} \cdot x + \frac{D}{O+D} \cdot x_D.$$

Nella seguente **Fig. 17** sono rappresentate graficamente, in un diagramma x-y, sia la **curva di equilibrio** (in **rosso**) che la **retta superiore** (in **blu**).

Fig. 17



Nell'ipotesi che il condensatore dei vapori che escono dalla **testa** della colonna non abbia azione rettificatrice sui vapori stessi (cioè che tali vapori condensino totalmente), la composizione dei vapori uscenti è identica a quella del condensato e quindi del reflusso. La concentrazione molare

del **distillato** è una condizione posta dal problema e dunque è nota. Sia essa x_D . Inserendo questo valore nell'espressione analitica della **retta superiore** si ottiene (si deve porre $x = x_D$):

$$y = \frac{O}{O+D} \cdot x_D + \frac{D}{O+D} \cdot x_D = x_D.$$

Dunque, se $x = x_D$ si ha anche: $y = y_D = x_D$. Il punto A del diagramma di **Fig. 17** rappresenta questa condizione e da questo punto parte la retta di lavoro superiore. Il punto A esprime le condizioni di equilibrio tra i vapori del **primo piatto superiore** e il **riflusso** che torna in colonna. Dato il significato geometrico del coefficiente angolare, la retta risulta determinata (stabilita la **pendenza** e noto un punto, il punto A). Infatti:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{O}{O+D}.$$

Noti i valori del distillato D , del riflusso O e la frazione molare x_D la retta risulta determinata.

Per determinare il **numero di stadi** della colonna di arricchimento (cioè il suo **numero di piatti**) si procede nel seguente modo.

Punto A (condizioni di testa): coordinate x_D , $y_D = x_D$ (l'ordinata è la frazione molare dei vapori V_{n+1} mentre l'ascissa rappresenta la frazione molare del riflusso O che ritorna in colonna, prima che questo giunga sul piatto $n+1$).

Punto A': ha la stessa ordinata del punto A e ascissa il valore $x_1 < x_D$. Rappresenta l'equilibrio tra il vapore V_{n+1} e il liquido O_{n+1} (condizioni che si hanno sul piatto $n+1$ dopo il contatto).

Punto A₁: ha la stessa ascissa del punto A' ma ordinata $y_1 < y_D$. L'ascissa rappresenta la frazione molare del liquido O_{n+1} mentre l'ordinata la frazione molare del vapore V_n (condizioni tra il piatto $n+1$ e il piatto n).

Punto A'': ascissa x_2 e ordinata y_1 (condizioni sul piatto n).

In generale i punti sulla **retta di lavoro** forniscono la relazione tra la frazione molare del vapore che sale da un piatto e il liquido che scende dal piatto sovrastante (cioè le **condizioni tra i piatti**), mentre i punti che stanno sulla **curva di equilibrio** esprimono la relazione che lega la frazione molare dei vapori che salgono da un piatto e la frazione molare del liquido che scende dallo stesso piatto (condizioni di **equilibrio liquido-vapore su un certo piatto**).

In conclusione, la parte superiore della colonna comprende tanti stadi di equilibrio (**piatti**) quanti sono i **vertici** dei gradini tratteggiati nel grafico curva di equilibrio-retta di lavoro.

Il procedimento illustrato ha termine nel punto B (separazione limite della colonna di arricchimento), raggiungibile solo con un numero di piatti molto elevato (tendente all'infinito).

Prima di esaminare la **colonna di esaurimento** consideriamo l'influenza delle condizioni dell'**alimentazione** sulle correnti di liquido e di vapore all'interno della colonna.

Condizioni termiche dell'alimentazione

L'alimentazione può entrare in colonna in condizioni termiche differenti. In relazione a questo stato termico si riscontrano delle variazioni di portate di liquido e di vapore nella sezione di arricchimento e in quella di esaurimento. Si hanno i seguenti casi (siano O_A e V_A le correnti di liquido e di vapore per la sezione di arricchimento e O_E e V_E le correnti di liquido e di vapore per la sezione di esaurimento):

- **Alimentazione L immessa in colonna allo stato di vapore saturo.** In questo caso l'alimentazione, dirigendosi verso l'alto, si sommerà ai vapori V_E che provengono dalla sezione di esaurimento.
- **Alimentazione L immessa in colonna allo stato di vapore surriscaldato.** L'alimentazione si dirigerà verso l'alto. Essa, inoltre, cedendo il proprio **calore** sensibile di surriscaldamento, potrà vaporizzare parte del liquido O_A (di arricchimento).

- **Alimentazione L immessa in colonna allo stato di liquido alla temperatura di ebollizione.** In questo caso l'alimentazione si dirige verso il basso, sommandosi al liquido O_A proveniente dalle sezioni di arricchimento.
- **Alimentazione L immessa in colonna allo stato di liquido che non bolle.** In questo caso, poiché il contenuto termico dell'alimentazione è minore di quello richiesto dalle condizioni di equilibrio del **piatto di alimentazione**, si verificherà condensazione di parte del vapore V_E proveniente dalla sezione di esaurimento.

Dalle condizioni termiche dell'alimentazione dipende quindi il **rapporto tra le moli** di liquido o di vapore che passano sia nella sezione di arricchimento che in quella di esaurimento.

Evidentemente il **bilancio di massa** per il **piatto di alimentazione** fornisce la seguente equazione (moli totali in entrata = moli totali in uscita):

$$L + O_A + V_E = V_A + O_E .$$

Eseguendo anche il bilancio termico e combinando le due equazioni si trova, infine, la seguente relazione:

$$q = \frac{O_E - O_A}{L} = \frac{Q_{VE} - Q_L}{Q_{VE} - Q_{OA}} ,$$

ove q rappresenta il **rapporto** tra le moli di **liquido** che si formano sul **piatto di alimentazione** e le moli di **liquido** introdotte. Con Q sono indicati i **contenuti termici** delle varie correnti.

Evidentemente il valore di q dipende dalle **condizioni termiche dell'alimentazione** prima descritte. Si ha:

- Per alimentazione allo stato di vapore saturo, risulta $Q_L = Q_{VE}$ e quindi $q = 0$.
- Per alimentazione allo stato di vapore surriscaldato, $Q_L > Q_{VE}$ e quindi $q < 0$.
- Per alimentazione alla **temperatura di ebollizione**, $Q_L = Q_{OA}$ e quindi $q = 1$.
- Per alimentazione a temperatura minore di ebollizione, $Q_L < Q_{OA}$ e quindi $q > 1$.

Dalla espressione di q scritta sopra risulta che le quantità di liquido O_E e O_A (nella sezione di esaurimento e in quella di arricchimento) dipendono da q . Si può anche scrivere:

$$O_E = O_A + q \cdot L .$$

Analogamente, la **variazione del vapore** tra le due sezioni della colonna in funzione di q è data dalla seguente:

$$V_E = V_A + L \cdot (q - 1) .$$

Rappresentazione grafica della retta q

Abbiamo visto le espressioni analitiche delle **rette di lavoro**:

$$y = \frac{O_A}{O_A + D} \cdot x + \frac{D}{O_A + D} \cdot x_D$$

$$y = \frac{O_E}{O_E - W} \cdot x - \frac{W}{O_E - W} \cdot x_W$$

Tenendo conto del **bilancio complessivo della colonna**: $L = D + W$,
e del bilancio relativo al **componente più volatile**: $L \cdot x_L = D \cdot x_D + W \cdot x_W$,

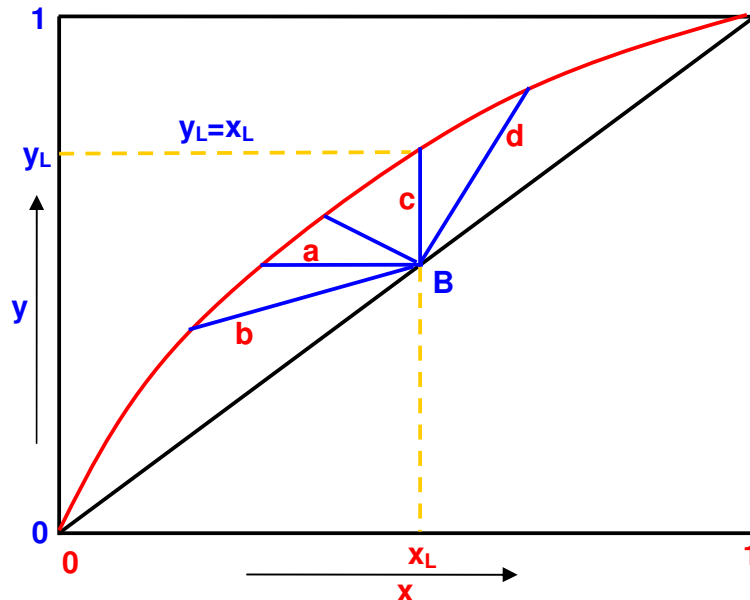
si ottiene la seguente equazione di una retta (espressa in funzione della composizione dell'alimentazione x_L e delle condizioni termiche dell'alimentazione stessa, ossia di q), detta retta q : (luogo dei punti di intersezione delle due rette di lavoro, superiore ed inferiore):

$$y = \frac{q}{q-1} \cdot x - \frac{1}{q-1} \cdot x_L .$$

Anche questa retta, ovviamente, si può rappresentare nel diagramma x-y, accanto alla curva di equilibrio. Ponendo in questa equazione $x = x_L$, si ottiene $y = y_L$. La retta q passa quindi per il punto B della diagonale, di coordinate (x_L, y_L) . Per definire una retta, tuttavia, abbiamo bisogno di un'altra condizione: o un altro punto o la sua pendenza. Osservando il **coefficiente angolare** della retta q , cioè " $q / (q-1)$ ", si nota che la sua **inclinazione** dipende proprio dalle **condizioni termiche** dell'alimentazione. Si osservi la **Fig. 18**. Si possono avere i seguenti casi:

- Segmento **a**: alimentazione allo stato di vapore saturo ($q = 0$);
- Segmento **b**: alimentazione allo stato di vapore surriscaldato ($q < 0$);
- Segmento **c**: alimentazione alla temperatura di ebollizione ($q = 1$);
- Segmento **d**: alimentazione a temperatura inferiore a quella di ebollizione ($q > 1$);
- Segmento **e**: alimentazione mista, costituita da liquido e da vapore ($0 < q < 1$).

Fig. 18



La condizione termica di alimentazione più frequente è quella "allo stato liquido alla temperatura di ebollizione" (segmento **c**).

Una volta tracciate la retta superiore di lavoro (sezione di arricchimento) e la retta q , si potrà tracciare la retta inferiore di lavoro (sezione di esaurimento). La retta q infatti congiunge le due rette di lavoro.

Rapporto di riflusso

Nella rettifica è importante stabilire il "**rapporto di riflusso**", definito nel seguente modo:

$$R = \frac{O}{D} .$$

(rapporto tra le moli di liquido che tornano in colonna come **reflusso** per ogni mole prelevata come **distillato**).

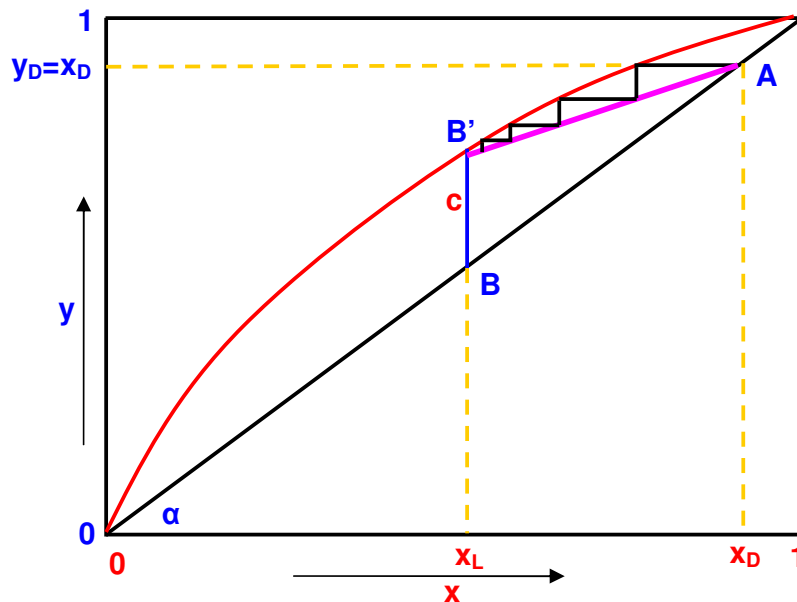
Si può esprimere la **retta superiore di lavoro** in funzione di **R**:

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{1}{R+1} \cdot x_D$$

Come già detto, la retta superiore di lavoro risulta determinata dal punto A (di coordinate $x_D = y_D$) e dal valore del coefficiente angolare. L'inclinazione della retta varia, dunque, al variare di **O** e **D**, cioè di **R**.

Si possono avere tre casi (i primi due sono casi limite, mentre l'ultimo è il caso reale).

Fig. 19



- **Condizioni di massimo riflusso:** significa che tutto il distillato viene fatto ritornare in colonna come riflusso (**D** = 0). In questo caso si ha $\text{tg}\alpha = 1$, cioè $\alpha = 45^\circ$. La retta di lavoro coincide con la diagonale del diagramma x-y. A questa condizione corrisponde il **numero minimo di piatti**, ma rappresenta ovviamente una condizione **non accettabile per il processo di rettifica**. La condizione di massimo riflusso si realizza quando si distilla "a ricadere". Il metodo è inservibile per la risoluzione di miscele liquide.
- **Condizioni di minimo riflusso:** a parità di **O**, se il valore di **D** aumenta, il valore di **R** diminuisce. Si ha $\text{tg}\alpha < 1$, cioè $\alpha < 45^\circ$ (pendenza retta superiore inferiore al caso precedente). Se l'**alimentazione** avviene in fase liquida alla temperatura di ebollizione (segmento **c**), la retta di lavoro superiore dovrà terminare lungo il segmento **BB'** (retta **q**). Evidentemente il punto **B'** rappresenta le **condizioni di minimo riflusso**. Vedere **Fig. 19**. Un valore della quantità di riflusso minore di quello così definito non è possibile: significherebbe passare con la retta di lavoro al di sopra della curva di equilibrio (condizioni fisicamente impossibili). La retta di lavoro per **O** minimo è dunque **AB'** (in rosa). In questo caso si ha un **numero infinito di piatti**. Anche questa è una condizione limite **non accettabile ai fini della separazione** nei loro componenti delle miscele liquide.
- **Condizioni di riflusso effettivo:** per avere l'inclinazione effettiva della retta superiore e quindi il valore del **riflusso effettivo**, si deve prima calcolare il valore minimo del rapporto di riflusso (il rapporto di riflusso effettivo viene solitamente espresso in funzione del rapporto di riflusso minimo). Per calcolare **R_{min}** utilizziamo l'equazione della retta superiore di lavoro (segmento **AB'** di **Fig.19**), sostituendo in essa $x = x_L$, $y = y_L$ e $R = R_{\text{min}}$. Si ottiene:

$$y_L = \frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} \cdot x_L + \frac{1}{R_{\min} + 1} \cdot x_D$$

Da cui, riarrangiando, si può ottenere il valore di R_{\min} :

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_L}{y_L - x_L}$$

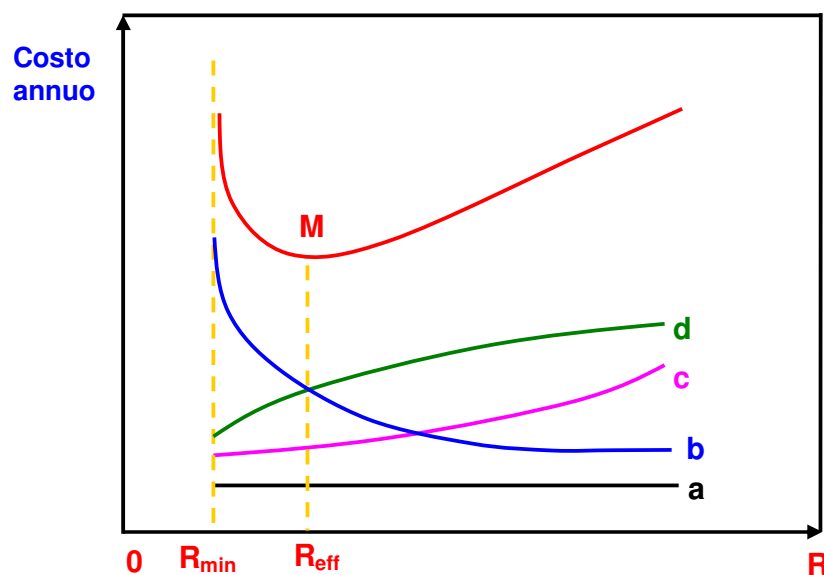
Al rapporto di riflusso minimo corrisponde un **numero di piatti infinito** (inaccettabile come soluzione pratica), ossia un'altezza infinita della colonna di rettifica. Questo valore, tuttavia, viene utilizzato per fissare dei rapporti di riflusso più elevati, come quello pratico o effettivo, R_{eff} .

La determinazione del rapporto di riflusso effettivo riveste grande importanza nella **tecnica** della distillazione per rettifica.

Si può procedere per via analitica o attraverso considerazioni pratiche di ordine economico. Procedendo per tentativi, si fissano dei valori arbitrari di R (superiori a R_{\min}) e per tali valori si **calcola il numero di piatti e il loro diametro** (cioè si stabilisce l'altezza e il diametro della colonna). Per ogni valore fissato di R si esegue quindi il **bilancio termico**, calcolando come variano le calorie da somministrare alla colonna al variare di R . Ogni bilancio termico va riportato all'esercizio **annuo** dell'impianto. Si riportano quindi in grafico (vedere **Fig. 20**) i **vari costi** in funzione del rapporto di riflusso. I diversi fattori che incidono sul costo dell'impianto sono indicativamente i seguenti:

- Spese di **manutenzione** dell'impianto (circa costanti al variare di R). **Curva a**;
- **Costo dell'impianto**, cioè interessi e ammortamento della **colonna** (costo infinito per R_{\min} e in diminuzione all'aumentare del rapporto di riflusso). **Curva b**;
- **Costo dell'impianto**, cioè interessi e ammortamento per il **ribollitore** e il **condensatore** (costo che aumenta all'aumentare di R). **Curva c**;
- **Spese di esercizio**: costo del combustibile per il ribollitore, dell'acqua per il condensatore e dell'energia richiesta dalla pompa di circolazione del riflusso (aumentano all'aumentare di R). **Curva d**.

Fig. 20



Il costo complessivo è rappresentato dalla **curva M** (somma per punti dei costi delle diverse variabili). Questa curva presenta un **minimo M** che viene assunto come costo più conveniente dal

punto di vista economico. A questo minimo corrisponde un valore di R da prendere come valore effettivo per l'esercizio (R_{eff}). Il valore di R_{eff} risulta un multiplo di R_{min} e si può indicare nel seguente modo:

$$R_{eff} = k \cdot R_{min} ,$$

ove $k > 1$ è la risultante di tutti i fattori economici sopra elencati (dipende quindi soprattutto dal tipo di **miscela** da distillare: infatti, cambiando questa cambia anche la quantità di combustibile necessaria per il ribollitore, l'energia richiesta dalla pompa di circolazione, ecc.).

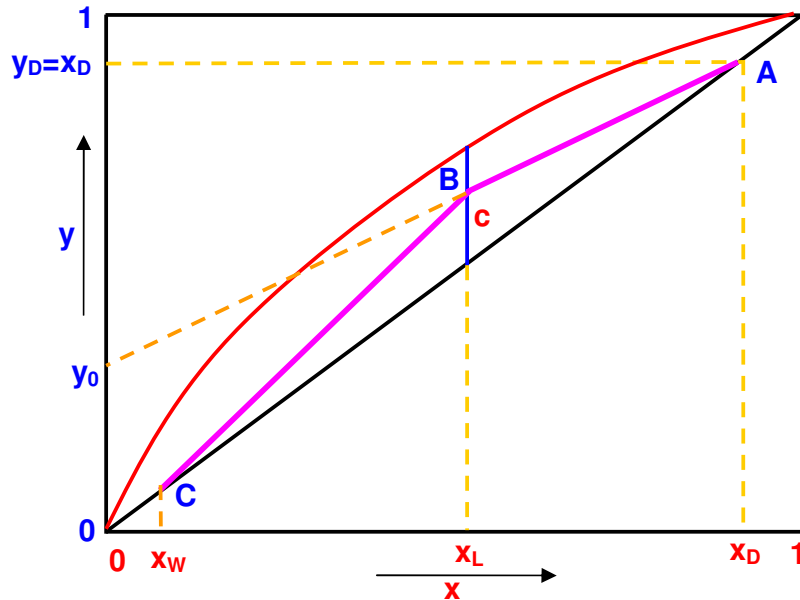
Disegno delle rette effettive di lavoro

Le relazioni analitiche delle rette superiore ed inferiore sono le seguenti:

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{1}{R+1} \cdot x_D$$

$$y = \frac{O}{O-W} \cdot x - \frac{W}{O-W} \cdot x_w$$

Fig. 21



- **Retta effettiva superiore:** le condizioni di testa sono rappresentate dal punto **A**. La posizione della retta si può trovare determinando la sua intercetta sull'asse delle y (ponendo $R = R_{eff}$). Per $x = 0$ quindi:

$$y_0 = \frac{1}{R_{eff} + 1} \cdot x_D .$$

La retta superiore deve intersecare la retta **q**. Se il tipo di **alimentazione** è quello considerato (tipo **c**), tracciando da x_L la verticale rimane individuata la retta AB, la quale sarà la retta effettiva superiore.

- **Retta effettiva inferiore:** si può tracciare a partire dalla conoscenza della retta superiore. In questo caso è evidente che il punto **B** sarà il punto iniziale della retta effettiva inferiore (le due rette si devono intersecare su un punto della retta **q**). L'altro punto si può ottenere ponendo nell'equazione della retta inferiore $x = x_w$. Si ottiene $y = x_w$.

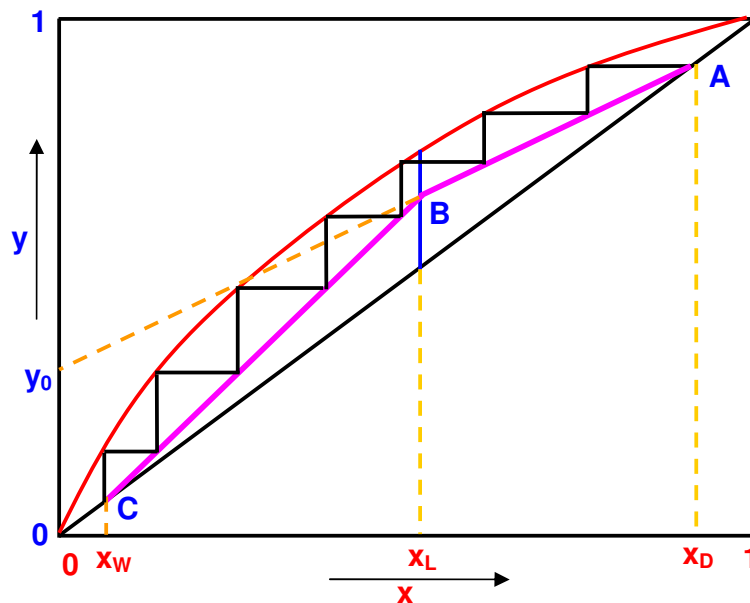
$$y = \frac{O}{O - W} \cdot x_w - \frac{W}{O - W} \cdot x_w \Rightarrow y = x_w$$

Il punto **C** rappresenta le **condizioni di fondo** della colonna e costituisce il punto finale della retta effettiva inferiore. Vedere grafico di **Fig. 21**.

Individuate le rette superiore ed inferiore, partendo dal punto **A** si può costruire il tracciato a gradini procedendo verso sinistra, come illustrato in **Fig. 22**. Si contano i punti sulla **curva di equilibrio** per ottenere il "**numero teorico di piatti**". E' probabile che l'ultimo gradino non finisca esattamente in x_w . Ciò significa che, una volta fissato x_D , non sarà possibile disporre di un **residuo** della composizione voluta. Costruendo, invece, il tracciato a partire da sinistra (punto **C**) non si sarebbe potuto ottenere un **distillato** della composizione voluta. In pratica, a seconda che il prodotto che più interessa ottenere sia quello di **testa** o quello di **coda**, la costruzione del diagramma a gradini viene iniziata a partire dal punto **A** oppure dal punto **C**.

Siamo finalmente giunti alla fine del calcolo del numero teorico di piatti della colonna di rettifica.

Fig. 22



Riassumendo, il metodo di calcolo utilizzato (metodo di McCabe-Thiele) prevede i seguenti stadi:

- Data la miscela da separare, si costruisce la **curva di equilibrio** per le condizioni di esercizio prefissate;
- Si considerano le **condizioni termiche** dell'alimentazione (in modo da tracciare la retta **q**);
- Si calcola il valore di R_{min} e si risale a quello di R_{eff} ;
- Si tracciano le **rette effettive** di lavoro;
- Si esegue la costruzione grafica degli **stadi di equilibrio**.

In pratica, poiché le condizioni ideali di equilibrio raramente verranno raggiunte, si adotterà sempre un numero di piatti **superiore** al teorico, così valutabile:

$$N_{eff} = \frac{N_{teor}}{\eta}$$

dove η indica il **rendimento medio dei piatti** o "**efficienza della colonna**" (nessun piatto ha comportamento ideale, in quanto non si verifica mai la condizione di effettivo equilibrio tra i vapori che abbandonano un piatto ed il liquido su di esso presente). I valori di η variano indicativamente da 0.6 a 0.75.

Altezza e diametro della colonna

Il calcolo dell'altezza e del diametro della colonna dipende principalmente dal **tipo** di piatto e dai valori da assegnare alla **distanza** tra i piatti e alla **velocità** dei vapori.

Nelle pubblicazioni tecniche specifiche del campo, si trovano elencate delle **formule empiriche** che permettono di stabilire quale deve essere la **distanza** tra i piatti e la **velocità** dei vapori. Il valore della velocità dei vapori si mantiene normalmente tra i 20 e i 90 cm/s. La distanza tra i piatti è di solito numericamente uguale alla velocità dei vapori.

Per i vapori è bene mantenere delle velocità **non troppo alte**, perché queste fanno aumentare il pericolo di **trascinamento del liquido** da parte del vapore. Questo inconveniente è molto grave: sia perché sul piatto non resta tempo sufficiente al realizzarsi degli scambi liquido-vapore, sia perché gli spruzzi che arrivano al piatto superiore turbano l'equilibrio che su questo deve esistere perché il funzionamento del sistema possa considerarsi regolare. D'altra parte non conviene nemmeno tenere velocità troppo basse perché ciò comporterebbe un **diametro troppo elevato** per la colonna. Per ovviare agli inconvenienti di una velocità troppo alta dei vapori si potrebbe **aumentare la distanza** tra i piatti, ma in questo modo la colonna diventa troppo alta e non conveniente. Per aumentare la velocità dei vapori, senza dover aumentare la distanza tra i piatti, si può introdurre tra un piatto e l'altro un dispositivo **frangispruzzi** (sottile rete metallica). Con un tale dispositivo si possono mantenere delle velocità dei vapori di 1-2 m/s, mantenendo tra i piatti solo una distanza di circa 40 cm.

In genere, per normali distillazioni operate a pressione atmosferica, tra i piatti deve sussistere una **distanza da 30 a 40 cm** (senza dispositivo frangispruzzi).

Noto il **numero effettivo dei piatti** e la loro **distanza** reciproca, tenuto conto dell'altezza occupata dal ribollitore di base e dalla testa della colonna, si risale facilmente all'**altezza totale della colonna**.

Se si tiene conto della **portata dei vapori** che giungono in testa alla colonna e della loro **velocità**, si risale alla **sezione** che deve avere la colonna di rettifica.

Indicando al solito modo con $R = O / D$ il rapporto di riflusso effettivo, si ha:

D = distillato (kmoli / h);

$(RD + D)$ = vapori che a 0°C e pressione π mmHg si svolgono dalla testa della colonna (kmoli / h).

La **portata** volumetrica Q_v dei vapori in m^3/s risulta quindi:

$$Q_v = \frac{(RD + D) \cdot 22.4}{3600} \cdot \frac{(273 + T)}{273} \cdot \frac{760}{\pi}$$

Spiegazione della formula:

è noto che **1 mole** di gas occupa, in condizioni standard, **22.4L**. Per cui **k moli** occuperanno un volume, in condizioni standard, di **k · 22.4L**.

Se le condizioni non sono standard, bisogna tenerne conto. Per esempio se la temperatura, anziché 273K, è di (273 + T) K, allora il volume occupato dalle k moli di gas sarà:

$$k \cdot 22.4L \cdot (273 + T) / 273.$$

Analogamente, se la pressione non è di **1 atm** (760 mmHg) bensì di π mmHg, allora il volume occupato dal gas sarà (si ricordi che sussiste proporzionalità diretta tra volume e temperatura di un gas ma **inversa** tra volume e pressione):

$$k \cdot 22.4L \cdot (273 + T) / 273 \cdot 760 / \pi.$$

Infine, per esprimere in "portata" bisogna dividere per il **tempo** (3600 secondi in un'ora).

Se v è la velocità dei vapori in m/s , la **sezione** della colonna è data da:

$$S = \frac{Q_v}{v}$$

espressa in m^2 .