

## Distillazione

### Introduzione

La separazione di singole sostanze o di tutti i componenti di una miscela omogenea liquida è un passaggio importante di moltissimi processi di produzione della chimica industriale e fra le diverse procedure che si possono seguire, di sicuro la *distillazione* è la più importante.

La distillazione si basa sul semplice concetto di carattere generale, comune a tutte le tecniche di separazione, di ***sviluppare un contatto intimo fra la miscela originale ed una seconda fase, in modo da favorire un trasferimento di massa fra le due fasi***. Si devono realizzare le condizioni termodinamiche affinché solo (o prevalentemente) il componente da isolare vada nella seconda fase per poi separare le due fasi in modo che ciascuna contenga i componenti desiderati. Si tratta quindi di un processo in tre passaggi:

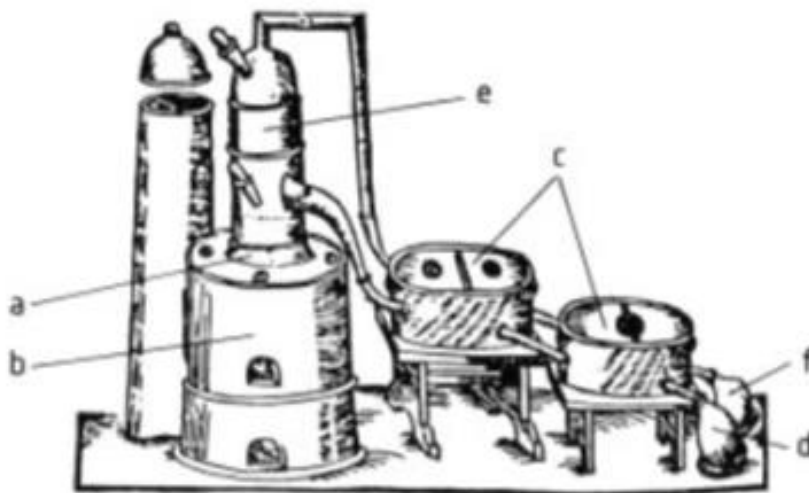
1. Creazione di un sistema bifasico
2. Trasferimento di massa fra le due fasi
3. Separazione delle due fasi

Nel caso di assorbimento/desorbimento, evaporazione, condensazione e distillazione, le due fasi sono una liquida ed una vapore. Nel caso di estrazione con solventi sono due fasi liquide. Nel caso di cristallizzazione, adsorbimento, essiccazione e leaching, ci sono una fase liquida ed una solida. Nel caso della distillazione la seconda fase si forma grazie alla parziale evaporazione della miscela liquida di partenza. Questo comporta il vantaggio che non sia richiesta la aggiunta di una terza sostanza (cosa comune a molte delle sopracitate tecniche) che poi deve essere a sua volta separata e quindi semplifica le operazioni nonché facilita l'ottenimento di prodotti puri. Ovviamente, la distillazione richiede spesa di energia solo sotto forma di calore, il quale a sua volta può poi essere rimosso dal sistema, ovvero parzialmente recuperato (e questo è un ulteriore vantaggio della distillazione).

### Cenni storici

La distillazione è una tecnica di separazione molto antica e ci sono testimonianze del suo uso in ambito chimico già nel I secolo a.C. ad Alessandria. Il primo impiego per la produzione di sostanze alcoliche pare che sia italiano verso l'XI secolo e questo campo di applicazione è poi stato di enorme stimolo per lo sviluppo di nuove apparecchiature. La apparecchiatura riportata in **Figura 1** è solo un esempio. Si tratta di un distillatore in continuo utilizzato per la produzione di alcool. Il calore è fornito nel boiler (a) attraverso la zona (b) ed il vapore formato veniva fatto condensare in due raffreddatori (c). L'acqua di raffreddamento veniva cambiata periodicamente e l'unica parte in vista del processo era il distillato che gocciolava nel contenitore (d). Per questo motivo, la tecnica ha preso il nome di distillazione, che viene dal latino

“destillare” che significa gocciolare. Riguardo alla produzione di bevande alcoliche, quasi subito si scoprì che si poteva ottenere un contenuto alcolico maggiore se si procedeva con una seconda distillazione.



**Figure 1.** Distillation and rectification equipment taken from “The Alchemy of ANDREAS LIBAVIUS,” 1597 [8]  
a) Boiler; b) Oven; c) Coolers; d) Receiver; e) Headpiece;  
f) Receiver

Questa cosa è realizzata anche nell’apparato di Figura 1, col quale si potevano fare i due passaggi di distillazione contemporaneamente. Il condensato che veniva dalla prima distillazione veniva rimesso in (e), ovvero nella zona di testa del boiler, il cosiddetto “*Rectificatorium*” nel quale veniva riscaldato dai vapori che salivano dal boiler. Si produceva quindi altro vapore che andava di nuovo in (c). In questo modo nel secondo condensatore si otteneva un liquido con maggior contenuto alcolico. Il termine “**Rettifica**” deriva proprio da questo processo che soprattutto nella nomenclatura europea è usato per descrivere distillazioni multistadio ed origina dal latino “*recte facere*” che significa correggere o migliorare. Oggi il termine **rettifica** si riferisce al processo nel quale si ottiene un ulteriore arricchimento rispetto al primo stadio di evaporazione. Come vedremo nel seguito, questo è fatto mettendo liquido e vapore in intimo contatto in controcorrente ed il passaggio di materia fra le due fasi si realizza perché queste non sono in equilibrio termodinamico.

Quindi, dal punto di vista qualitativo, possiamo dire che lo scopo della distillazione è quello di separare in modo più o meno spinto i componenti di miscele liquide sfruttando il principio che somministrando calore ad un liquido si allentano progressivamente, fino a spezzarli, i legami intermolecolari (**energia coesiva**) e le singole molecole, sganciate le une dalle altre, riescono a passare in fase vapore. Fornendo ad una miscela di liquidi una quantità controllata di calore (cioè meno di quanto ne serva per fare evaporare tutto il liquido) è possibile spezzare solo alcuni dei legami intermolecolari e fra questi ci sarà prevalenza di quelli più deboli. Poiché le

forze intermolecolari esistenti nei liquidi sono di natura e forza diverse da liquido a liquido, ne consegue che in teoria si dovrebbe poter determinare la evaporazione di una sola specie molecolare (o di specie molecolari aventi caratteristiche chimico-fisiche molto simili). Quando questa dovesse essere evaporata completamente, si passerebbe alla successiva in termini di forza dei legami etc. *Nella pratica però questa separazione perfettamente sequenziale non avviene e questo perché la temperatura di un sistema rappresenta il valore statistico medio delle temperature di ogni singola molecola.* In altri termini, rispetto al valor medio vi saranno molecole a temperatura maggiore e molecole a temperatura minore. Visto che il livello energetico di un legame è strettamente legato alla temperatura a cui si trova, è logico pensare che quando si fornisce calore si possano spezzare anche alcuni dei legami più forti. È per questo motivo che in fase vapore, accanto ai componenti *bassobollenti* (anche detti *leggeri* e caratterizzati da minore energia coesiva) si trova sempre un'aliquota di componenti più *altobollenti* (*pesanti*).

Proviamo a dare una rappresentazione grafica qualitativa di questo concetto. Consideriamo una miscela liquida a due componenti, i quali siano tenuti in fase liquida dalle energie coesive  $E_1$  ed  $E_2$  rispettivamente, con  $E_1 < E_2$  (quindi il componente 1 è quello bassobollente o leggero). Nella rappresentazione che segue riportiamo in ascissa la temperatura ed in ordinata la frazione delle molecole delle sostanze 1 e 2 che sono ad una data temperatura. Poiché la temperatura è una espressione dell'energia cinetica delle molecole, possiamo anche leggere l'ascissa come contenuto energetico. Supponiamo di operare alla temperatura  $T$  alla quale compete un contenuto energetico intermedio fra i valori di  $E_1$  ed  $E_2$ . Nel caso teorico in cui tutte le molecole avessero la stessa temperatura, cioè la stessa energia, il diagramma sarebbe un delta di Dirac (blu nel grafico) ed allora tutte le molecole del tipo 1 avrebbero un contenuto energetico maggiore di quello necessario per vincere l'energia coesiva. Al contempo, tutte le molecole di tipo 2 avrebbero contenuto energetico minore della energia coesiva. In questa situazione, a livello teorico diventa possibile una completa separazione delle due componenti, con il componente 1 che passa completamente in fase vapore ed il componente 2 che resta completamente in fase liquida. Nella pratica però abbiamo una curva di distribuzione delle temperature rappresentata con andamento a campana in modo che le aree delle due campane rappresentino la frazione molare delle molecole dei due tipi (quindi la somma delle aree è uguale ad 1). Se guardiamo la campana nera (componente 1) vediamo che alcune molecole (coda a sinistra) in realtà hanno energia  $< E_1$  e quindi non possono passare in fase vapore. Viceversa, dalla campana rossa (componente 2) vediamo che alcune molecole hanno energia  $> E_2$  e quindi possono riuscire a passare in fase vapore. Supponendo che tutte le molecole con energia maggiore di quella coesiva passino istantaneamente in fase vapore, alla fine ci troveremmo una fase liquida ed una fase vapore contenenti entrambi i componenti, ma aventi composizioni diverse da

MIX LIQ INIZIALE

$A = A_V + A_L$   
 $A = A_L + A_V$

$L_1$  = Residuo (pesante)  
 $V_3$  = Distillato (leggero)  
 $L_2, L_3$  = frazioni intermedie

Le fasi prodotte durante lo schema di rettifica descritto (e schematizzato in Figura), si formano da una serie di parziali evaporazioni e successive condensazioni della miscela iniziale, per cui la separazione dei componenti si controlla solo tramite fornitura di calore dall'esterno. Da queste considerazioni preliminari si comprende come per progettare una separazione per distillazione occorra conoscere l'equilibrio *liquido-vapore* in quanto il grado di separazione che si ottiene dipende principalmente dalla concentrazione delle singole sostanze nelle due fasi. Serve un'analisi TD per trovare le condizioni ottimali per il trasferimento di massa, cioè realizzare le condizioni in cui si massimizza la forza motrice del processo, ovvero la ***differenza fra concentrazioni operative e di equilibrio***. Ed infine occorre fare il dimensionamento delle apparecchiature, per la qual cosa si devono trattare sistemi multifasici con trasferimento di massa. Noi ci occuperemo principalmente della fase di progettazione intesa come individuazione dello schema di distillazione e delle condizioni operative da realizzare, mentre il dimensionamento delle apparecchiature sarà trattato in altri corsi.

### Equilibrio liquido-vapore

Se fase liquida e fase vapore sono in contatto per abbastanza tempo, fra di loro si stabilisce una condizione di equilibrio che deve coinvolgere tutti gli aspetti:

Thermal equilibrium	$T'' = T'$
Mechanical equilibrium	$p'' = p'$
Composition equilibrium	$y_i^* = f(x_i \dots)$

Dove  $T$  è la temperatura assoluta,  $p$  la pressione,  $y_i^*$  la frazione molare del componente  $i$ -esimo in fase vapore in equilibrio con  $x_i$  frazione molare dello stesso in fase liquida. Il singolo e doppio apostrofo indicano rispettivamente le fasi liquida e vapore.

Vediamo quindi gli aspetti principali riguardo a questi equilibri.

### Caratteristiche delle miscele di liquidi

Due o più liquidi possono essere miscibili in tutti i rapporti o possono essere solo parzialmente miscibili o risultare del tutto immiscibili. Così acqua e metanolo sono completamente miscibili, acqua e butanolo solo parzialmente ed acqua e benzene praticamente immiscibili. La miscibilità di due liquidi è in stretta relazione con le loro caratteristiche chimiche. In generale vale la regola empirica “***il simile scioglie il simile***”, dove “simile” indica sostanzialmente la natura polare della molecola. Se due liquidi sono completamente miscibili, vuol dire che le loro molecole hanno caratteristiche chimiche simili. Quando si parte da un liquido A e lo si aggiunge ad un liquido B si possono turbare le forze che agiscono fra le molecole degli uni e degli altri. A seconda di come sono turbati i campi di forze preesistenti fra i due liquidi, si



parla della formazione di miscele *ideali*, soluzioni *atermiche semi-ideali*, soluzioni *regolari*, soluzioni *associate* e soluzioni *solvatate*.

### Soluzioni ideali

Se l'entalpia di mescolamento e la variazione di volume sono uguali a zero. Nel miscelamento di A e B non vengono turbati i campi di forza preesistenti. La variazione di entropia associata alla formazione della miscela ideale è quella riportata nella tabella 1-3. Soluzioni praticamente ideali si formano nella miscelazione di omologhi prossimi di una serie di composti organici aventi volumi molari praticamente uguali (esempio, propano-butano, o eptano-ottano)

### Soluzioni atermiche semi-ideali

Se nel mescolamento alla temperatura e pressione del sistema non si riscontra alcun effetto termico né variazione di volume, ma la variazione di entropia è maggiore che nel caso di soluzioni ideali.

### Soluzioni regolari

Se in conseguenza del mescolamento si riscontra assorbimento di calore, aumento di volume e la variazione di entropia è uguale a quella che si ha per le soluzioni ideali.

### Soluzioni associate

Se in conseguenza del mescolamento si riscontra assorbimento di calore, aumento di volume e la variazione di entropia è maggiore di quella che si ha per le soluzioni ideali.

### Soluzioni solvatate

Se per mescolamento si riscontra sviluppo di calore, diminuzione di volume e la variazione di entropia è minore di quella che si ha per soluzioni ideali.

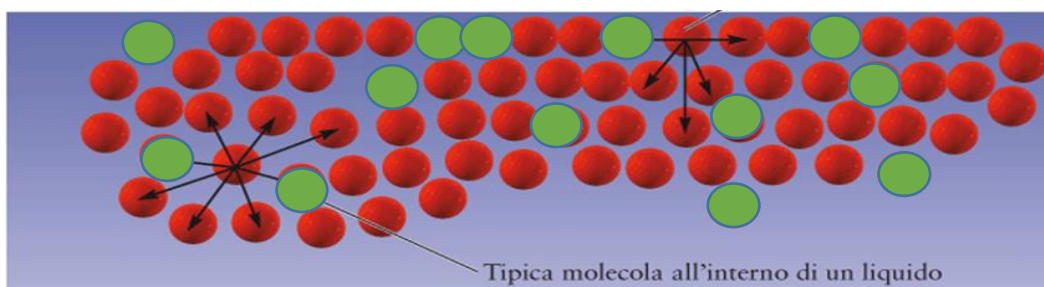
<i>Soluzioni</i>	<i>Variazioni di entalpia</i>	<i>Variazioni di volume</i> ( <sup>2</sup> )	<i>Variazioni di entropia</i> ( <sup>3</sup> )
Soluzioni ideali .....	$\Delta H_M = 0$	$\Delta V = 0$	$\Delta S_M = -R \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i$
Soluzioni semiideali .....	$\Delta H_M = 0$	$\Delta V = 0$	$\Delta S_M > -R \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i$
Soluzioni regolari .....	$\Delta H_M > 0$	$\Delta V > 0$	$\Delta S_M = -R \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i$
Soluzioni associate .....	$\Delta H_M > 0$	$\Delta V > 0$	$\Delta S_M > -R \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i$
Soluzioni solvatate .....	$\Delta H_M < 0$	$\Delta V < 0$	$\Delta S_M < -R \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i$

In una soluzione ideale, ogni componente si comporta come se fosse allo stato puro, ha quindi la tensione di vapore che gli è propria per quella temperatura ed il cui

valore è espresso dalla legge di Raoult come prodotto della sua frazione molare per la pressione di vapore che il costituente puro avrebbe alla stessa temperatura:

$$P_i = x_i P_i^\circ$$

In altri termini, considerando che la tensione di vapore rappresenta la tendenza che ha il liquido a passare in fase vapore, cioè è la tendenza che hanno le molecole a fuggire dalla superficie della fase liquida grazie al fatto che i movimenti termici diventano in grado di vincere le forze di attrazione delle altre molecole, questo vuol dire che la attrazione delle molecole di specie A e B è del tutto paragonabile se consideriamo attrazioni A-A, A-B o B-B. Quindi la capacità di fuggire della specie A dipende solo



dalla quantità di molecole di tipo A che si affacciano sulla superficie della miscela che è occupata dai due tipi di molecole, ovvero dalla loro frazione molare.

Nel caso invece di soluzioni liquide non ideali, ogni componente risente della presenza degli altri, per cui la sua tensione di vapore differisce da quella descritta dalla legge di Raoult. Come per i liquidi, anche per gas e vapori si hanno miscugli ideali e non ideali. Per i primi valgono le note leggi dei gas ideali, mentre per i secondi si deve ricorrere ad equazioni alternative come p.es. la Van der Waals o l'equazione del viriale etc.

Nonostante le differenze di comportamento che ci sono fra sistemi ideale e reali, l'introduzione di grandezze come la *fugacità* e l'*attività* permette di trattare i sistemi reali in maniera formalmente analoga a quelli ideali.

### Leggi empiriche dell'equilibrio liquido-vapore

Gli equilibri liquido-vapore si capiscono meglio con l'aiuto di semplici leggi empiriche che possono, in qualche caso applicarsi solo con certi limiti. Cominciamo dalla legge di Dalton che descrive le pressioni parziali per sistemi vapore:

$$p_i'' / p'' = n_i'' / n'' = V_i'' / V'' \quad (2.4)$$

Dove  $p''$  è la pressione,  $n''$  il numero di moli di una sostanza o dell'intera fase vapore,  $V''$  il volume del vapore ed il pedice  $i$  indica il generico componente. Siccome

$$n''_i/n''=y_i$$

la legge di Dalton si può anche scrivere come

$$p''_i = y_i \cdot p'' \quad (2.5)$$

Che altri non è che la espressione della pressione parziale. Questa espressione in generale vale per basse pressioni (cioè molto inferiori rispetto alla pressione critica del componente  $i$ ) e può richiedere delle correzioni in caso di pressioni maggiori. In questi casi, anziché usare la pressione si usa la fugacità  $f$  (che quindi dimensionalmente è una pressione):

$$f''_i = y_i \cdot f'' \quad (2.6)$$

La fugacità si può esprimere in termini di coefficiente di fugacità  $\phi = f/p$ . Come detto, per la legge di Raoult, la pressione parziale  $p'_i$  di un componente  $i$  di una miscela liquida in equilibrio con la fase vapore è data da:

$$p'_i = x_i \cdot p_i^0 \quad (2.7)$$

E quindi la pressione parziale dipende solo dalla tensione di vapore del composto puro e dalla sua frazione molare in fase liquida, senza essere affetta dalla presenza di altre sostanze. Questo naturalmente è il caso di miscela ideale e la legge di Raoult vale solo se le forze di interazione fra i diversi tipi di molecole si eguagliano.

In caso contrario, occorre introdurre i coefficienti di attività  $\gamma_i$ :

$$p'_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^0 \quad (2.8)$$

Il coefficiente di attività è altamente dipendente dalla concentrazione. L'equazione 2.8 si può usare solo sotto la temperatura critica perché sopra non ha senso parlare di tensione di vapore. Se  $T > T_{cr}$  allora vale la legge di Henry:

$$p'_i = H_{ij} \cdot x_i \quad (2.9)$$

Dove  $H_{ij}$  è il coefficiente di Henry per la sostanza  $i$  nel solvente  $j$ . Di nuovo, per il caso non ideale, si deve correggere con un coefficiente di attività

$$p'_i = H_{ij} \cdot \gamma_i \cdot x_i \quad (2.10)$$



Questa relazione è analoga alla legge di Raoult, con la sostituzione della tensione di vapore con la costante di Henry.

#### Costante di equilibrio

La costante di equilibrio per il componente  $i$  si indica con  $K_i$  ed è comunemente usata per rappresentare l'equilibrio di fase, soprattutto in sistemi multicomponenti. La sua definizione è:

$$K_i = y_i^* / x_i \quad (2.11)$$

Dove l'asterisco fa riferimento all'essersi stabilito l'equilibrio fra fase liquida e vapore. Siccome all'equilibrio di fase devono valere tanto la legge di Dalton quanto quella di Raoult, ovvero  $p'$  e  $p''$  sono la stessa cosa

$$p_i'' = p_i' \quad (2.12)$$

Detto in altri termini, la pressione parziale del componente  $i$  in fase vapore si può esprimere sia dalla frazione molare rispetto alla composizione complessiva della fase vapore ( $p''$  dalla legge di Dalton), sia in base alla sua tensione di vapore ( $p'$  legge di Raoult). Quindi, combinando le equazioni 2.5 (Dalton) e 2.7 (Raoult) si ottiene

Handwritten derivation on grid paper:

$$\begin{aligned}
 p_i'' &= y_i p'' & p_i' &= x_i p_i^{\circ} \\
 p_i' &= x_i p_i^{\circ} & \rightarrow y_i p'' &= x_i p_i^{\circ} \\
 & & \downarrow & \\
 y_i / x_i &= K_i = \frac{p_i^{\circ}}{p''} = \frac{p_i^{\circ}}{P} \\
 \text{oppure } K_i &= \frac{p_i^{\circ} x_i}{P}
 \end{aligned}$$

Avendo omissso l'apice " per la pressione totale.

Analogamente, sopra alla  $T$  critica, si avrà

$$K_i = H_{ij} / p \text{ or } K = H_{ij} \cdot \gamma_i / p \quad (2.14)$$

Sia la tensione di vapore del componente puro  $p_i^\circ$  sia il coefficiente di Henry sono fortemente dipendenti dalla temperatura e quindi la costante di equilibrio si può usare solo a temperature per le quali siano noti questi dati.

### Curva di equilibrio

Per un sistema binario dei composti a e b:

$$y_a^* = \frac{p'_a}{p'_a + p'_b} = \frac{x_a \cdot p_a^0}{x_a \cdot p_a^0 + x_b \cdot p_b^0} \quad (2.15)$$

Di nuovo, siccome le tensioni di vapore dei due composti puri dipendono molto dalla T, questa espressione si può usare solo a T costante. ***Però il rapporto  $p_a^\bullet/p_b^\bullet$  è di solito indipendente dalla T*** e quindi spesso gli equilibri liquido-vapore si esprimono in funzione della volatilità relativa  $\alpha_{ab}$ :

$$\alpha_{ab} = p_a^0 / p_b^0 \quad (2.16)$$

Siccome  $x_b = 1 - x_a$ , si ricava

$$y_a^* = \frac{\alpha_{ab} \cdot x_a}{1 + (\alpha_{ab} - 1) \cdot x_a} \quad (2.17)$$

Questa espressione è la cosiddetta *curva di equilibrio*, valida a T costante, mediante la quale si collegano i valori delle composizioni in fase liquida e vapore. Se poi  $\alpha_{ab}$  non dipende dalla T, allora si può usare anche ad altre temperature, a pressione costante e questo è molto importante nella distillazione e rettifica.

La 2.17 la possiamo scrivere anche esplicitando le tensioni di vapore dei composti puri, oppure ricavando la x in funzione di y:

$$y_a = \frac{\alpha x_a}{1 + (\alpha - 1)x_a} = \frac{p_a^0 x_a}{p_b^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_a}$$

RICAVANDO  $x = x(y)$ :

$$y_a [1 + \alpha x_a - x_a] = \alpha x_a$$

$$y_a + \alpha y_a x_a - y_a x_a = \alpha x_a$$

$$y_a = x_a [\alpha - \alpha y_a + y_a]$$

$$x_a = \frac{y_a}{\alpha [1 - y_a] + y_a} = \frac{y_a}{\frac{p_a^0}{p_b^0} [1 - y_a] + y_a}$$

Procedendo in maniera analoga per i sistemi ternari a, b, c:

$$y_a^* = \frac{p'_a}{p'_a + p'_b + p'_c} = \frac{x_a \cdot p_a^0}{x_a \cdot p_a^0 + x_b \cdot p_b^0 + x_c \cdot p_c^0} \quad (2.18)$$

Introducendo le due volatilità relative:

$$\alpha_{ac} = p_a^0 / p_c^0, \quad \alpha_{bc} = p_b^0 / p_c^0$$

E tenendo conto che

$$x_c = 1 - x_a - x_b$$

si ottiene:

$$y_a^* = \frac{x_a \cdot \alpha_{ac}}{1 + (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_a + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_b} \quad (2.19)$$

$$y_b^* = \frac{x_b \cdot \alpha_{bc}}{1 + (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_a + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_b}$$

Estrapolando al generico caso di sistema multicomponente con K componenti, si ottiene

$$y_i^* = \frac{\alpha_{ik} \cdot x_i}{1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\alpha_{jk} - 1) \cdot x_j} \quad (2.20)$$

Per i componenti da 1 a k-1 dove k si riferisce alla sostanza con la maggior temperatura di ebollizione. Se il sistema non è ideale, si devono semplicemente aggiungere i coefficienti di attività.

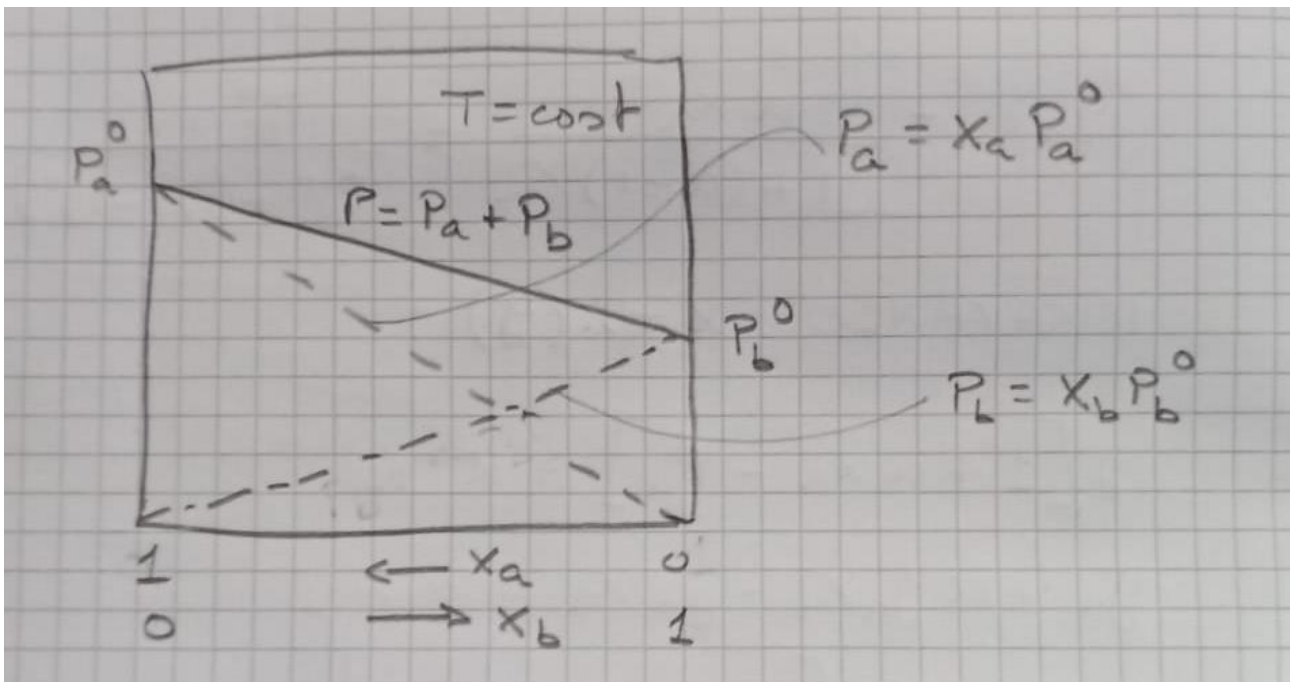
### Proprietà delle soluzioni liquide ideali

Per una miscela binaria ideale, in base alla legge di Raoult possiamo scrivere:

$$P_a = x_a P_a^o$$

$$P_b = x_b P_b^o$$

Che sono le equazioni di due rette nelle variabili  $P_a$ ,  $x_a$  e  $P_b$ ,  $x_b$  rispettivamente. Quindi se si rappresenta in grafico la pressione parziale di ogni componente rispetto alla sua frazione molare in fase liquida, a T costante, si ha una retta che passa per l'origine:



E ovviamente la pressione totale è data dalla somma delle due pressioni parziali:

$$\begin{aligned}
 P &= P_a + P_b = x_a P_a^0 + x_b P_b^0 \\
 &= x_a P_a^0 + (1 - x_a) P_b^0 \\
 &= x_a (P_a^0 - P_b^0) + P_b^0
 \end{aligned}$$

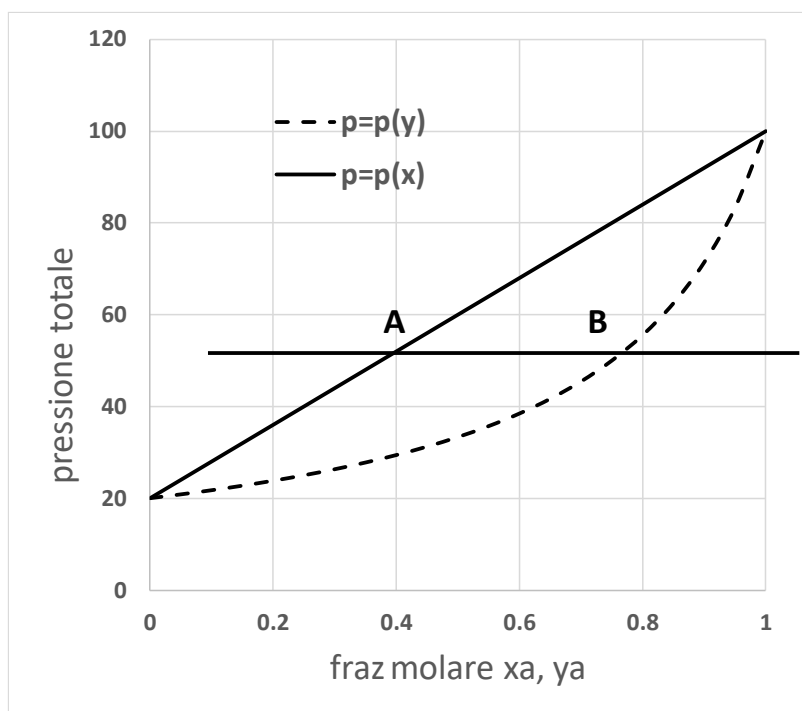
E quindi la pressione totale in fase vapore varia linearmente con la frazione molare di ogni componente in fase liquida.

Se invece vogliamo esprimere la pressione totale in fase vapore in funzione della composizione in fase vapore:

$$\begin{aligned}
 P_{\text{tot}} &= x_a P_a^0 + (1 - x_a) P_b^0 = x_a (P_a^0 - P_b^0) + P_b^0 \\
 &= \frac{y_a (P_a^0 - P_b^0)}{\frac{P_a^0}{P_b^0} (1 - y_a) + y_a} + P_b^0 \\
 &= \frac{y_a P_b^0 (P_a^0 - P_b^0)}{P_a^0 (1 - y_a) + y_a P_b^0} + P_b^0 \\
 &= \frac{y_a P_b^0 P_a^0 - y_a P_b^0^2 + P_a^0 P_b^0 - P_a^0 P_b^0 y_a + y_a P_b^0^2}{P_a^0 (1 - y_a) + y_a P_b^0} \\
 &= \frac{P_a^0 P_b^0}{P_a^0 - y_a (P_a^0 - P_b^0)}
 \end{aligned}$$



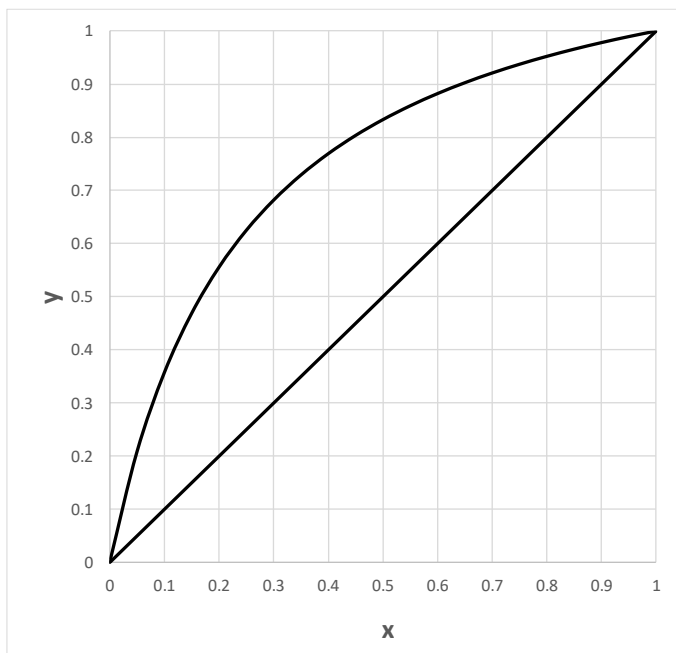
dalla quale si vede che la pressione totale non è funzione lineare della composizione del vapore (a differenza della dipendenza dalla composizione della fase liquida). Riportando in grafico:



La linea continua è la pressione totale in funzione della composizione in fase liquida, mentre la tratteggiata è la pressione totale in funzione della composizione in fase vapore. In questo caso  $p_a^\circ > p_b^\circ$ , cioè il componente più volatile è il componente “a”. Se si traccia una linea orizzontale sul grafico, si vede che ad una data pressione totale corrisponde una frazione molare di *a* in fase vapore (punto B) più grande rispetto a quella dello stesso componente in fase liquida (punto A). Il punto A rappresenta la composizione del liquido che sta in equilibrio con il vapore di composizione B.

Come ovvio, in un sistema liquido ideale, la composizione del vapore è sempre più ricca, rispetto al liquido, del componente più volatile, cioè di quello che a parità di temperatura ha la maggiore tensione di vapore (componente 2 nelle due figure precedenti). E come abbiamo anticipato nella parte introduttiva, è su questo aspetto che si basa il concetto della distillazione.

Dalle relazioni precedenti possiamo anche riportare la composizione del vapore in funzione di quella del liquido con il quale è in equilibrio:

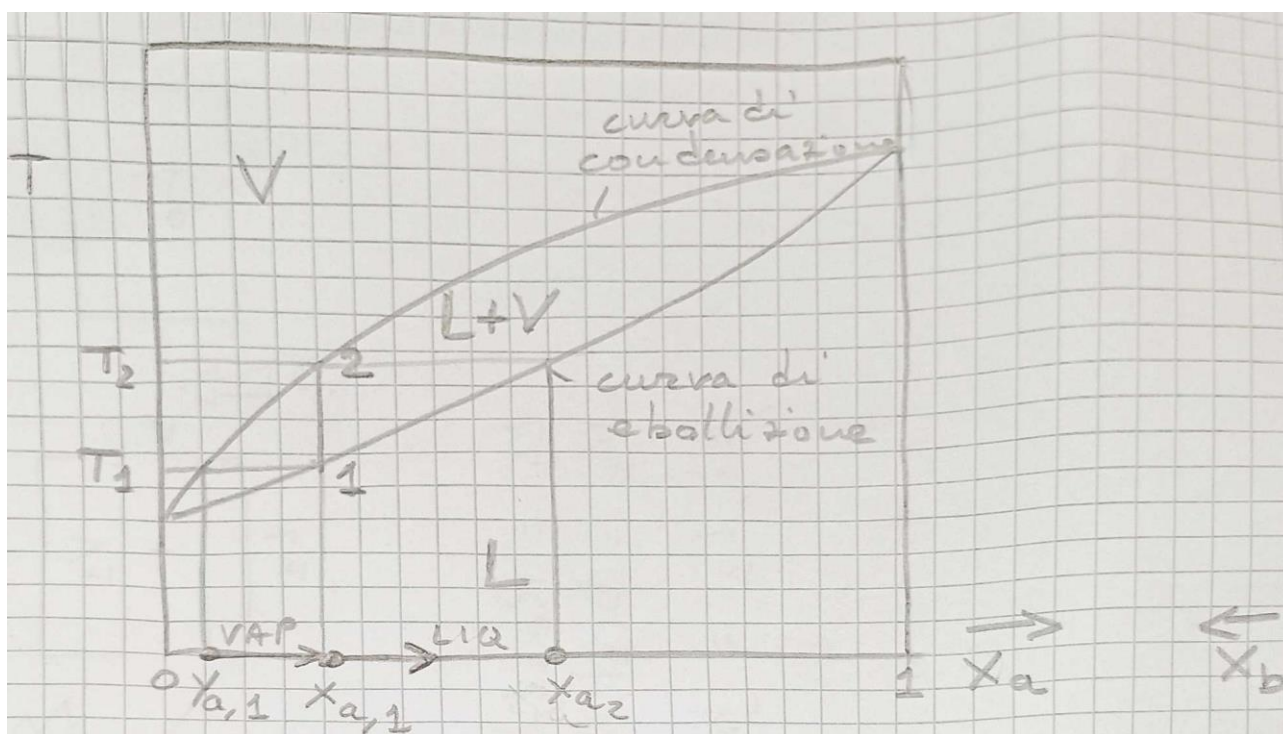


Le due Figure precedenti sono ricavate in condizioni **isoterme**, però bisogna considerare che nella pratica comune è più probabile che anziché variare la pressione si agisca sulla temperatura. Diciamola in maniera diversa. Si ha ebollizione quando la tensione di vapore eguaglia la pressione esterna, cosa che si può ottenere fornendo calore al sistema e lasciando costante la P oppure abbassando la pressione esterna e lasciando costante la T. Fra le due soluzioni di solito si agisce sulla temperatura e quindi più che quello riportata nelle due figure precedenti che sono isoterme, può essere utile ricavare un grafico analogo, ma **isobaro**. Per farlo si parte sempre dalla legge di Raoult e dalla espressione delle pressioni parziali:

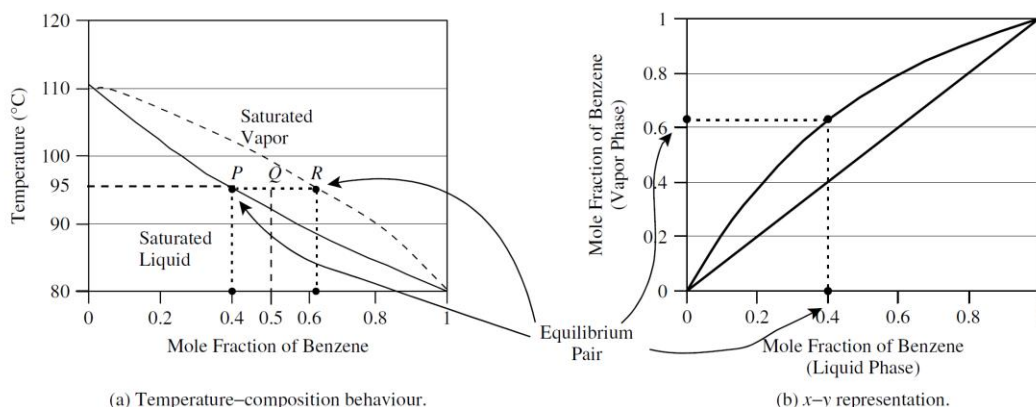
$$P = x_1 P_1^0 + P_2^0 - x_1 P_2^0 = P_2^0 + x_1 (P_1^0 - P_2^0)$$

Noto l'andamento delle tensioni di vapore con la temperatura, si può ricavare l'andamento a pressione costante del diagramma di stato **isobaro**. I diagrammi isobari sono di maggiore utilità perché in effetti le distillazioni si fanno solitamente a pressione costante. Riportando sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le frazioni molari del liquido e dei vapori in equilibrio col liquido all'inizio dell'ebollizione, si ottengono dei grafici nei quali sono riportate due curve. La curva inferiore è la curva di inizio ebollizione per una data composizione del liquido. La curva superiore è quella di inizio condensazione per una data composizione del vapore. Le due curve individuano quindi tre zone nel grafico. Sotto la curva di ebollizione la miscela è allo stato liquido (L), sopra la curva di condensazione tutta la miscela è allo stato di vapore (V), nella zona fra le due curve sono presenti sia la fase liquida sia la fase vapore (L+V). Quindi per esempio una miscela liquida di composizione  $x_{a1}$  inizia a bollire alla temperatura  $T_1$  formando dei vapori di composizione  $y_{a1}$ . Dal grafico si

vede che in questo caso B è il composto bassobollente, per cui è quello più volatile. E infatti la composizione dei vapori è più ricca in B rispetto alla composizione del liquido. Ovvero se si parte da un vapore di composizione  $y_{a1}$  a temperatura elevata e si inizia a raffreddare, raggiunta la temperatura  $T_1$  inizia la condensazione con fase liquida di composizione  $x_{a1}$ . La differenza fra la composizione del vapore e quella del liquido dà un'idea dell'arricchimento nel componente volatile che si può ottenere con una parziale evaporazione del liquido. Questo arricchimento è tanto più significativo, quanto più larga è la lente, ovvero la zona di coesistenza di fase liquida e fase vapore. Viceversa, con lenti molto schiacciate si ottengono piccoli arricchimenti. Torniamo al caso di liquido di composizione  $x_{a1}$ , se dopo l'inizio della evaporazione si continua a fornire calore, la miscela continua ad evaporare con progressivo arricchimento in A ovvero la composizione del liquido si sposta verso destra cioè verso minor concentrazione di B e per questo la sua temperatura di ebollizione continua ad aumentare sino a che si raggiunge il punto di composizione  $x_{a2}$ , con temperatura di ebollizione  $T_2$  alla quale non c'è più liquido ed alla quale ovviamente il vapore ha la composizione del liquido di partenza. Quindi durante l'ebollizione la composizione del liquido si sposta da  $x_{a1}$  ad  $x_{a2}$ , mentre quella del vapore si sposta da  $y_{a1}$  ad  $x_{a1}$ .



La Figura 4.3 mostra un esempio per la coppia benzene-toluene.

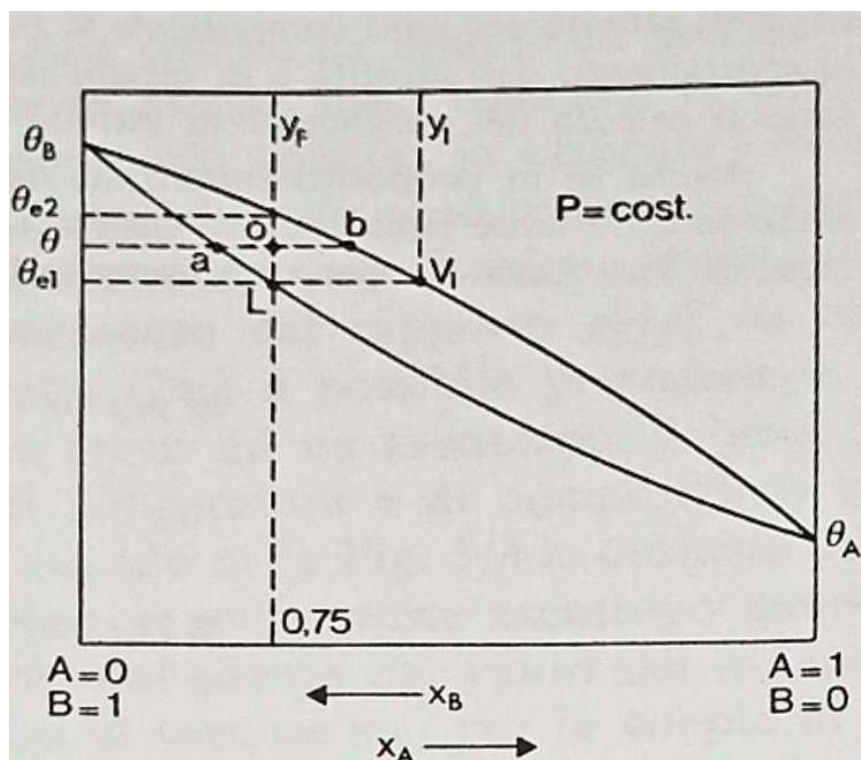


**Figure 4.3** Vapor-liquid equilibrium for a binary mixture of benzene and toluene at a pressure of 1 atm. (From Smith R and Jobson M, 2000, Distillation, Encyclopedia of Separation Science, Academic Press; reproduced by permission).

Dalla figura si vede anche come sia semplice fare una costruzione grafica del diagramma x-y partendo da quello isobaro con la T in ordinata. In questo caso, per frazione molare di benzene pari a 0.4, la corrispondente frazione molare in fase vapore è 0.62 e quindi si ottiene subito il valore di y nella rappresentazione di destra. Il fatto che la curva stia sopra alla diagonale indica che fra i due il benzene è il composto più volatile.

#### Regola della leva

Si supponga di partire da un liquido di composizione  $x_A=0.25$ , ovvero  $x_B=0.75$  (vedi figura sottostante).



Dal diagramma si vede che inizia a bollire nel punto L e che il segmento  $LV_1$  rappresenta l'arricchimento del vapore rispetto al liquido nel componente A. Come visto prima, il liquido si arricchisce quindi in B che è l'altobollente e la temperatura di ebollizione aumenta. Volendo calcolare ad una determinata temperatura compresa fra le temperature di inizio e fine ebollizione, quanta parte di miscela è ancora in fase liquida e quanta parte è in fase vapore, si può applicare la regola della leva. Secondo questa regola si assimila il punto "O" al fulcro di una leva di primo genere per la quale (considerando le masse e le leve rispetto al fulcro rappresentato dalla composizione complessiva) si ha equilibrio quando:

$$L\overline{ao} = V\overline{ob}$$

dove L è la massa di liquido non evaporato alla temperatura data e V la massa di vapore formato. Quindi la lunghezza dei due segmenti  $\overline{ao}$  e  $\overline{ob}$  fornisce i rapporti relativi fra le due quantità. Ovviamente, in corrispondenza delle due curve si hanno le situazioni di 100% liquido (inizio evaporazione) o 100 % vapore (fine evaporazione).

#### Influenza della temperatura sull'arricchimento dei vapori

Al variare della temperatura, la tensione di vapore di un liquido puro varia secondo la legge di Clausius-Clapeyron:

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

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

Tenuto conto che

$$\frac{dP}{P} = d\ln P$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$



Dove P è la tensione di vapore alla temperatura T,  $\Delta H$  è il calore molare di evaporazione ed R la costante dei gas. Questa espressione, può essere applicata anche al caso delle miscele, per le quali si arriva alla espressione (per miscela bicomponenti):

$$\left( \frac{\partial \ln \frac{y_1 \cdot x_2}{y_2 \cdot x_1}}{\partial T} \right)_{P=\text{cost}} = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{R \cdot T^2}$$

Dal punto di vista logico, la connessione fra le ultime due espressioni è la seguente. La prima indica che una medesima variazione di temperatura influenza diversamente le tensioni di vapore (e quindi le loro differenze) in ragione della entalpia di evaporazione e la seconda quantifica il fatto che al variare della temperatura varia la composizione del vapore.

Se il componente 1 è il più volatile, vuol dire che a parità di pressione bolle a T minore rispetto a 2. Per la regola empirica di Trouton

$$\frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} = \text{cost} \approx 88 \left( \frac{J}{\text{mol K}} \right)$$

Si conclude che

$$\Delta H_1 < \Delta H_2$$

E quindi il membro destro è negativo, ovvero se diminuisce la T alla quale si fa avvenire l'evaporazione, allora affinché anche il membro di sinistra risulti negativo occorre che il rapporto nel logaritmo aumenti, cioè vari in senso inverso rispetto a T (visto che  $dT < 0$ ). Per una data coppia di valori  $x_1$  ed  $x_2$  questo aumento del rapporto nel logaritmo si ottiene se aumenta il rapporto  $y_1/y_2$ . Dal punto di vista pratico, questo significa che **si ha maggior arricchimento dei vapori se si lavora a bassa temperatura, ovvero si lavora a bassa pressione**. Quindi per separare bene i due componenti, conviene distillare a bassa pressione, però questo comporta altre difficoltà dal punto di vista operativo, per cui alla fine quella della bassa pressione è una scelta che si fa solo quando i due componenti da separare hanno piccole differenze di volatilità oppure se ci sono problemi di stabilità termica dei componenti. Ci sono poi anche casi in cui addirittura si sceglie di lavorare a pressione superiore a quella atmosferica per avere una temperatura di condensazione superiore a quella del liquido di raffreddamento usato nel condensatore, che di solito è acqua.

### influenza della pressione sull'equilibrio liquido-vapore

La forma della lente nel diagramma liquido vapore è influenzata dalla pressione alla quale il diagramma è costruito e questo si era anticipato quando avevamo concluso che una distillazione è più favorevole se condotta a bassa pressione. Abbiamo anche visto che la larghezza della lente fornisce un'immediata visualizzazione del grado di arricchimento che si può ottenere. Se ne conclude, quindi, che un aumento della pressione comporta un appiattimento della curva di equilibrio. Questa cosa è mostrata nella Figura 16.3, relativamente alla rappresentazione  $x,y$  e nella Figura 3 A per il caso di rappresentazione isobara con gli andamenti delle curve di ebollizione e condensazione.

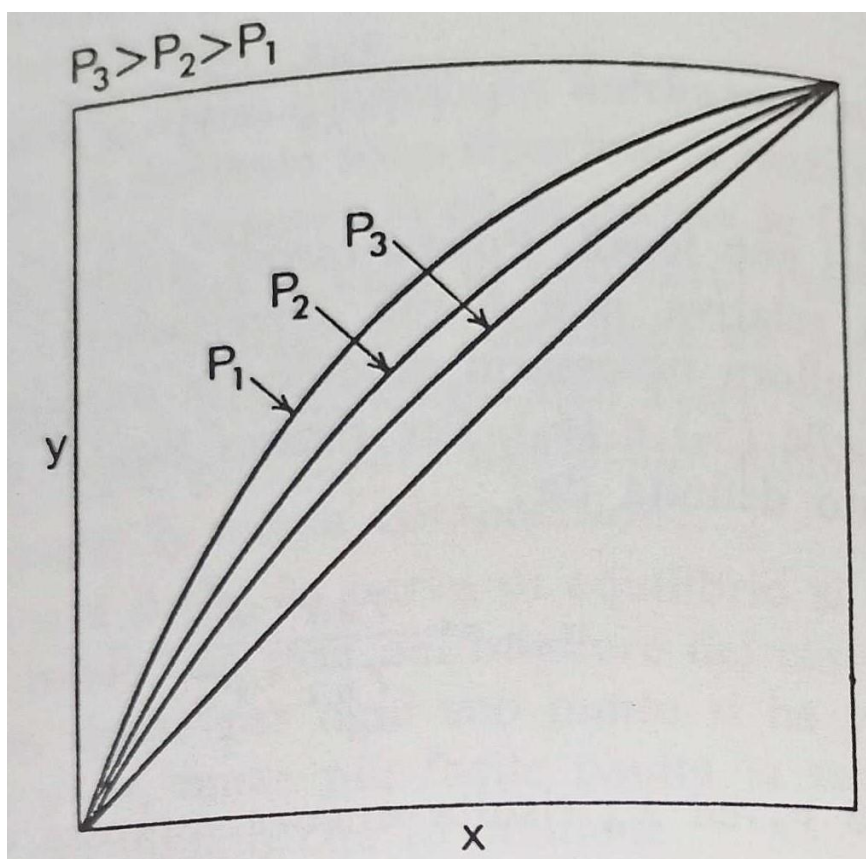
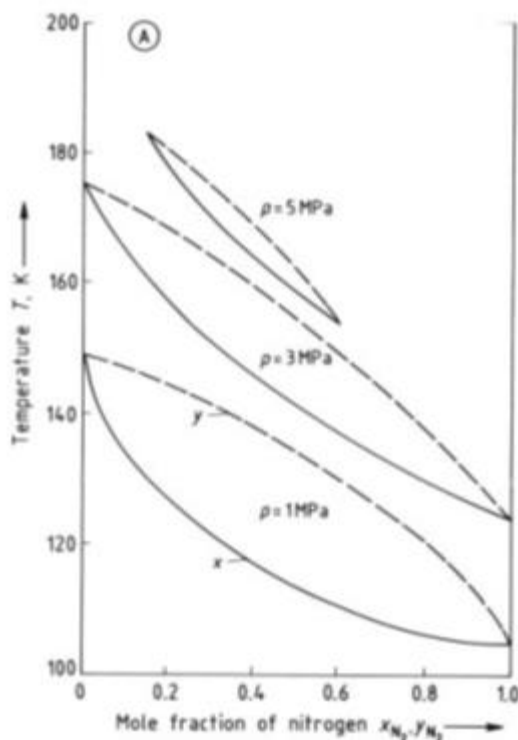


Figura 16.3

L'effetto della pressione sull'equilibrio di fase di una miscela azoto-metano è riportato in Figura 3A. Al crescere della pressione, la differenza nella composizione delle fasi liquide e vapore diminuisce considerevolmente. Addirittura, quando si passa la pressione critica delle sostanze pure, allora queste non possono più liquefare o meglio non è più possibile distinguere lo stato liquido da quello gassoso.



**Figure 3.** Influence of pressure  $p$  on the phase equilibrium of nitrogen and methane  
 A) Boiling point lines (—) and dew point lines (---) of nitrogen–methane mixtures;  $x_{N_2}$  = mole fraction of nitrogen in the liquid phase;  $y_{N_2}$  = mole fraction of nitrogen in the vapor phase; B) Critical points of nitrogen (a), methane (b), and their mixtures (convergence pressure curve - - -)

Nel caso della Figura seguente, che è un diagramma di tipo x,y, si distinguono le seguenti situazioni:

$$1: P < P_{cB} < P_{cA}$$

Cioè la pressione è minore delle pressioni critiche sia di A che di B e si ha la classica lente.

$$2 - P_{cB} < P < P_{cA}$$

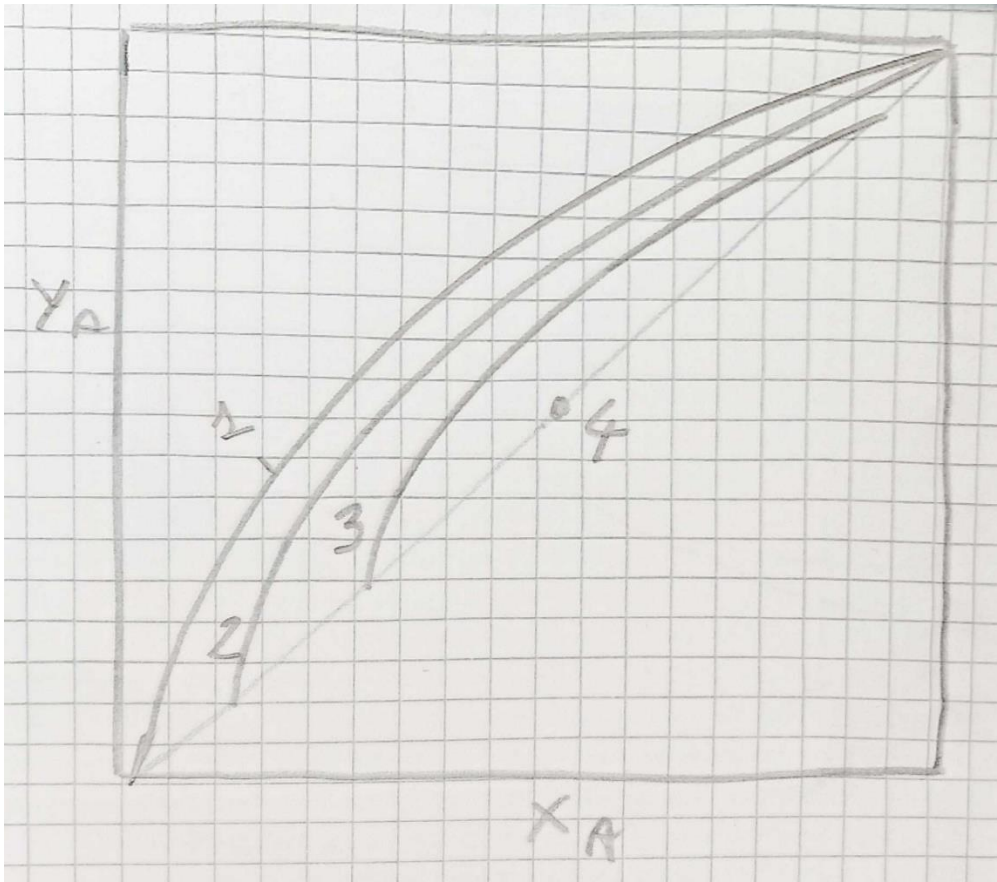
Dal grafico si vede che A è il composto più volatile e quindi quello con la maggior pressione critica. Se  $P$  supera  $P_{cB}$ , allora per bassi valori di  $x_A$ , cioè quasi tutto composto B, non è possibile distinguere fra liquido e vapore, sicché, esistendo un'unica fase, la miscela non è distillabile.

$$3 - P_{cB} < P_{cA} < P$$

Si verifica lo stesso fenomeno anche per alti valori di  $x_A$ .

$$4 - P = P_{c, \text{miscela}}$$

La zona distillabile diventa un singolo punto quando la pressione eguaglia la pressione critica della miscela.

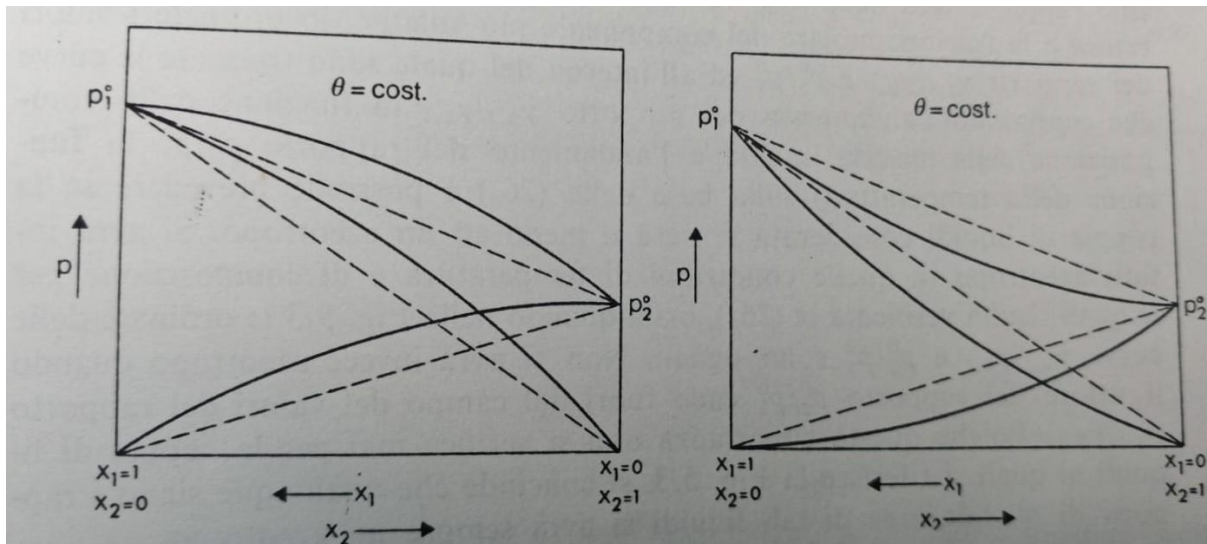


### Soluzioni liquide non ideali

In questo caso le deviazioni rispetto al caso ideale sono più spesso di natura positiva, cioè la pressione di vapore parziale reale (fugacità) di ogni costituente è maggiore di quella che avrebbe allo stato puro alla  $T$  e  $P$  della miscela. Si può dimostrare che se un componente mostra deviazione positiva, allora anche l'altro lo farà e viceversa. Più rare sono le deviazioni negative, che si manifestano quando le molecole esercitano fra loro una forza di attrazione maggiore di quella che le molecole di ogni specie esercitano sulle altre molecole della stessa specie.

Per una soluzione non ideale con deviazione positiva, il rapporto  $a_i = f_i/f_i^\circ$  (cioè la concentrazione attiva di ogni costituente) risulta maggiore della sua frazione molare  $x_i$ . L'entità della deviazione tende però a zero all'aumentare della temperatura in quanto questo tende ad avvicinare al comportamento ideale. Dal punto di vista termico, la formazione di una miscela che mostra deviazione positiva avviene con assorbimento di calore ( $\Delta H_M > 0$ ). Viceversa, per miscele con deviazione negativa l'attività di ogni componente è minore della propria frazione molare e cresce con l'aumentare della  $T$  e inoltre sarà  $\Delta H_M < 0$ .

Le due Figure seguenti mostrano gli andamenti qualitativi per una miscela binaria nel caso di miscela con deviazione positiva (sinistra) o negativa (destra) della pressione a  $T$  costante (linee tratteggiate = andamento lineare delle miscele ideali).



### Miscela azeotropiche

Nel caso in cui i componenti della miscela abbiano tensioni di vapore simili, spesso anche piccole variazioni positive o negative rispetto alla legge di Raoult determinano la presenza di un massimo o un minimo nella curva della pressione totale di vapore. In realtà la presenza di un massimo o minimo si può avere anche per differenze delle tensioni di vapore dei componenti puri non piccole, ma in questo caso occorrono marcate variazioni rispetto all'idealità. Le miscele di liquidi per le quali la curva delle tensioni totali mostra un massimo o un minimo, sono dette miscele *azeotropiche*. La particolarità di questa condizione è che in corrispondenza del massimo o del minimo della curva di pressione totale, il liquido ed il vapore in equilibrio hanno la stessa composizione. L'azeotropo si comporta cioè come un componente puro e quindi la sua temperatura di ebollizione resta costante. Il caso di Figura seguente è con presenza di un azeotropo di massimo (AZ nel grafico). A è il composto altobollente, e se si inizia a riscaldare una miscela di composizione  $x_{a1}$  si possono fare considerazioni analoghe alle precedenti, cioè inizia a bollire alla temperatura  $T_1$  formando dei vapori di composizione  $y_{a1}$ . Se però si parte da una miscela di composizione  $x_{a2}$ , questa inizia a bollire alla temperatura  $T_3$  formando dei vapori di composizione  $y_{a2}$  che questa volta sono più ricchi in *a* rispetto alla miscela del liquido. Il liquido si impoverisce in *a*, ma la sua temperatura di ebollizione cresce anche in questo caso, sino ad arrivare alla temperatura  $T_4$ , alla quale la composizione del vapore è pari a  $x_{a2}$ . Se si considera solo la parte di grafico che va dalla composizione azeotropica verso destra, lo si può vedere come il grafico precedente nel quale *a* è diventato il composto bassobollente, mentre l'altobollente è la miscela azeotropica.

Quando infine si consideri una miscela liquida di composizione azeotropica, i vapori hanno composizione identica a quella del liquido dal quale provengono. Questa



composizione delle due fasi liquida e vapore si mantiene costante per tutta l'evaporazione e così quindi fa anche la temperatura del sistema, a conferma del fatto che l'azeotropo ha un comportamento analogo a quello di un composto puro.

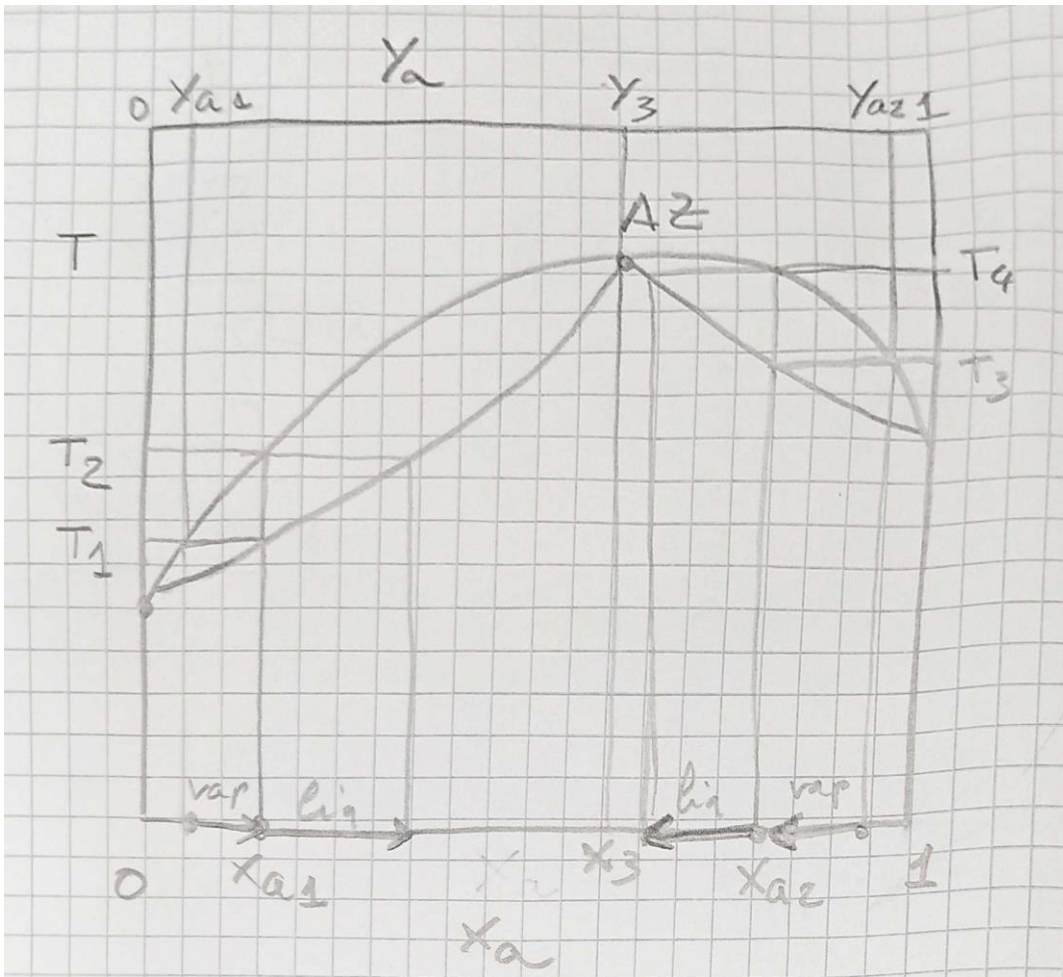
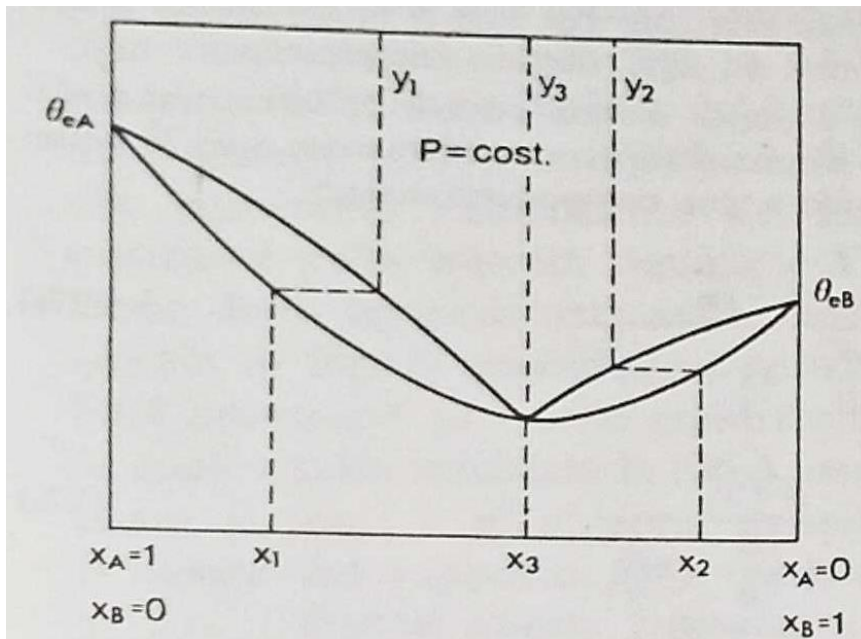


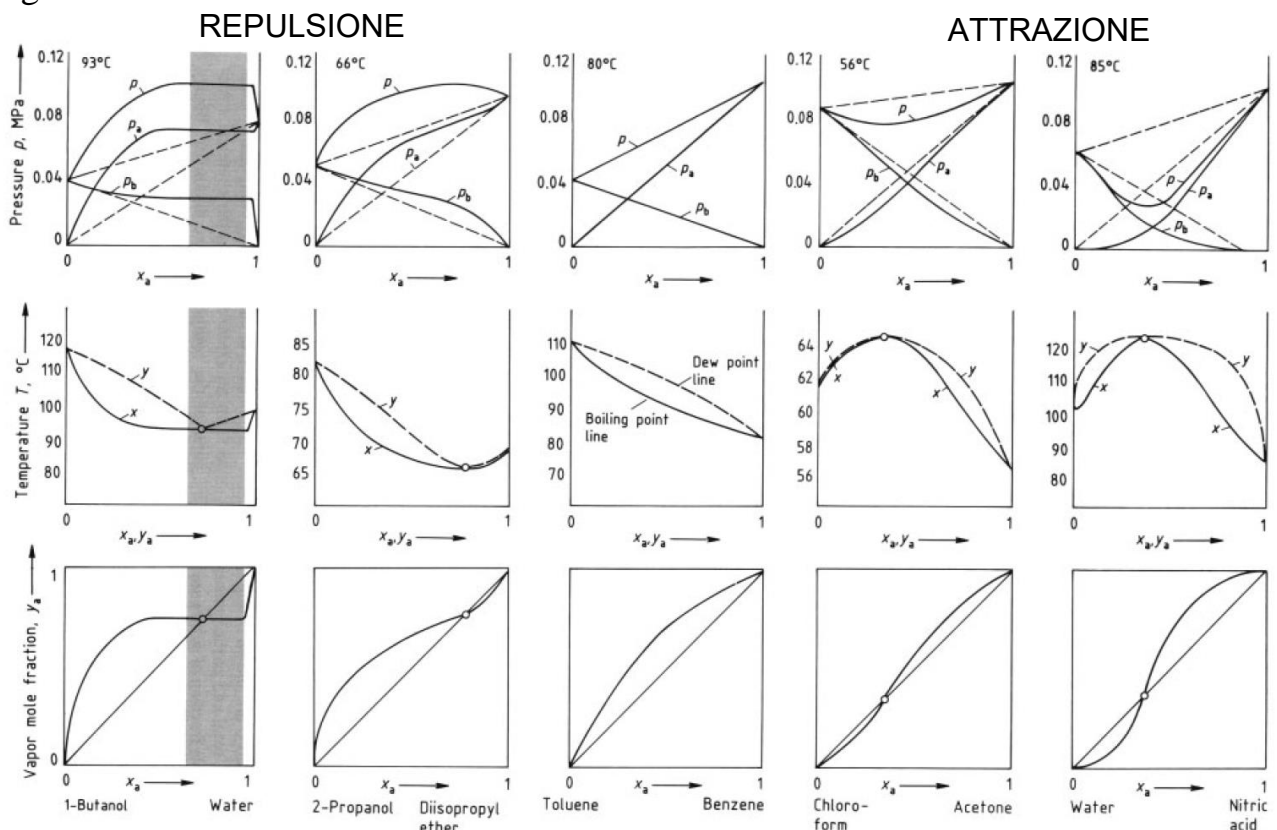
Figura 7.3

La figura seguente riporta un azeotropo di minimo, sul quale si possono fare considerazioni analoghe.



### Miscela binarie –riassunto

Naturalmente, al variare delle coppie di sostanze  $a$  e  $b$  si possono avere diversi tipi di comportamento. Una lista di alcuni classici esempi di equilibri sperimentali, misurati a pressioni moderate per sistemi binari composti dalle sostanze  $a$  e  $b$  sono riportati in Figura 2.



**Figure 2.** Phase equilibria of five binary mixtures composed of substances  $a$  and  $b$  [9]. Substance  $a$  is more volatile than substance  $b$ . The dashed lines in the upper row represent ideal behavior. Temperature and vapor concentration equilibria (middle and bottom rows) were measured at constant pressure (0.1 MPa). Shaded area represents the liquid immiscibility composition range. Azeotropic points are indicated by open circles.  $p_a$ =partial pressure of  $a$ ;  $p_b$ =partial pressure of  $b$ ;  $x_a$ =mole fraction of  $a$  in liquid phase;  $y_a$ =mole fraction of  $a$  in vapor phase

In tutti i casi, il componente  $a$  è quello più volatile, ovvero con la minor temperatura di ebollizione e la maggior tensione di vapore. Il grafico riporta tre diverse rappresentazioni per cinque diversi tipi di equilibrio liquido vapore. Quindi va letto in verticale per avere le diverse rappresentazioni di ogni tipo. Nella prima riga sono graficate le pressioni totale e parziale in funzione della frazione molare di  $a$  nel liquido ( $x_a$ ) a temperatura costante. Nella seconda riga si vedono i punti di ebollizione (boiling point o bubble point line) e condensazione (dew point line) in funzione della composizione della fase liquida o vapore a pressione costante. Nella terza e più bassa riga, si riporta la concentrazione di  $a$  in fase vapore (ordinata) in funzione della sua stessa concentrazione in fase liquida (ascissa) a pressione costante. Si vede che per questi sistemi binari ci sono delle differenze significative nel comportamento all'equilibrio. Queste differenze derivano dal diverso modo di interagire dei due componenti. In Figura 2, queste interazioni passano dalla repulsione alla attrazione spostandosi verso destra. Quindi la prima colonna riguarda miscele nelle quali  $a$  e  $b$  tendono a respingersi. La repulsione fa in modo che le molecole dei due tipi tendano ad allontanarsi le une dalle altre e per questo si osserva un aumento della tensione di vapore rispetto al caso ideale rappresentato dalle linee tratteggiate. Per la relazione di Clausius Clapeyron, questo corrisponde ad una diminuzione della temperatura di ebollizione (seconda riga). Nel sistema acqua-butanolo (colonna di sinistra), le forze repulsive fra le due molecole sono così forti che in un intervallo intermedio di composizione non si ha completa miscibilità e si verifica separazione di fase (zona in grigio). Se invece ci si sposta nella colonna tutta a destra, si ha il comportamento opposto. Le molecole delle due sostanze si attraggono reciprocamente e tendono a formare dei complessi. Questo porta ad una riduzione della pressione parziale rispetto al caso ideale e quindi ad un aumento della temperatura di ebollizione.

Nella miscela benzene-toluene (colonna centrale) le forze di interazione fra specie  $a$  e  $b$  sono confrontabili con quelle che si hanno fra molecole della stessa specie, ovvero una molecola di tipo  $a$  non sa se sta collidendo con un'altra molecola di tipo  $a$  o con una di tipo  $b$ . Questa è la condizione che realizza il caso di *miscela ideale*. Tutte le miscele di Figura 2, eccezion fatta per la miscela benzene-toluene, presentano una composizione azeotropica, per la quale, come detto, le composizioni della fase liquida e di quella vapore coincidono ( $x=y$ ). Le miscele *azeotropiche* corrispondono ad un minimo o ad un massimo nella temperatura di ebollizione. Si avrà il minimo quando c'è repulsione (prima e seconda colonna) ed il massimo in caso di attrazione (quarta e quinta colonna). Se l'azeotropo cade in un intervallo di composizione dove c'è immiscibilità (prima colonna) allora si ha separazione di fase e si forma un azeotropo eterogeneo (che quindi è per forza di minimo). Una miscela binaria di composti con temperatura di ebollizione simile, tende a formare un azeotropo se le strutture chimiche dei due sono dissimili.