

Processi industriali di distillazione

Separazione multicomponenti

Una completa separazione di una miscela multicomponenti nei suoi singoli componenti richiede molti passaggi distinti di distillazione. Come visto in precedenza, già una miscela ternaria si può separare molto limitatamente in un singolo passaggio. In casi particolari, si può ottenere un prodotto *a* puro in testa o *c* puro in coda. Resta comunque dall'altra parte una miscela binaria che deve successivamente essere separata nelle sostanze pure in una seconda colonna. Le Figure 42 A e 42 B mostrano i due corrispondenti cammini di separazione (*a* e *c* rispettivamente). In un approccio alternativo (Figura 42 C cammino *a-c*), la prima colonna produce un prodotto di testa senza *c* ed uno di fondo senza *a*. Servono quindi due colonne addizionali per separare queste due miscele binarie. Il prodotto intermedio *b* apparirà quindi in un caso come il prodotto di fondo e nell'altro come il prodotto di testa. Questa soluzione, anche se ha più colonne può rivelarsi energeticamente favorevole quando la alimentazione ha una elevata concentrazione di *b*.

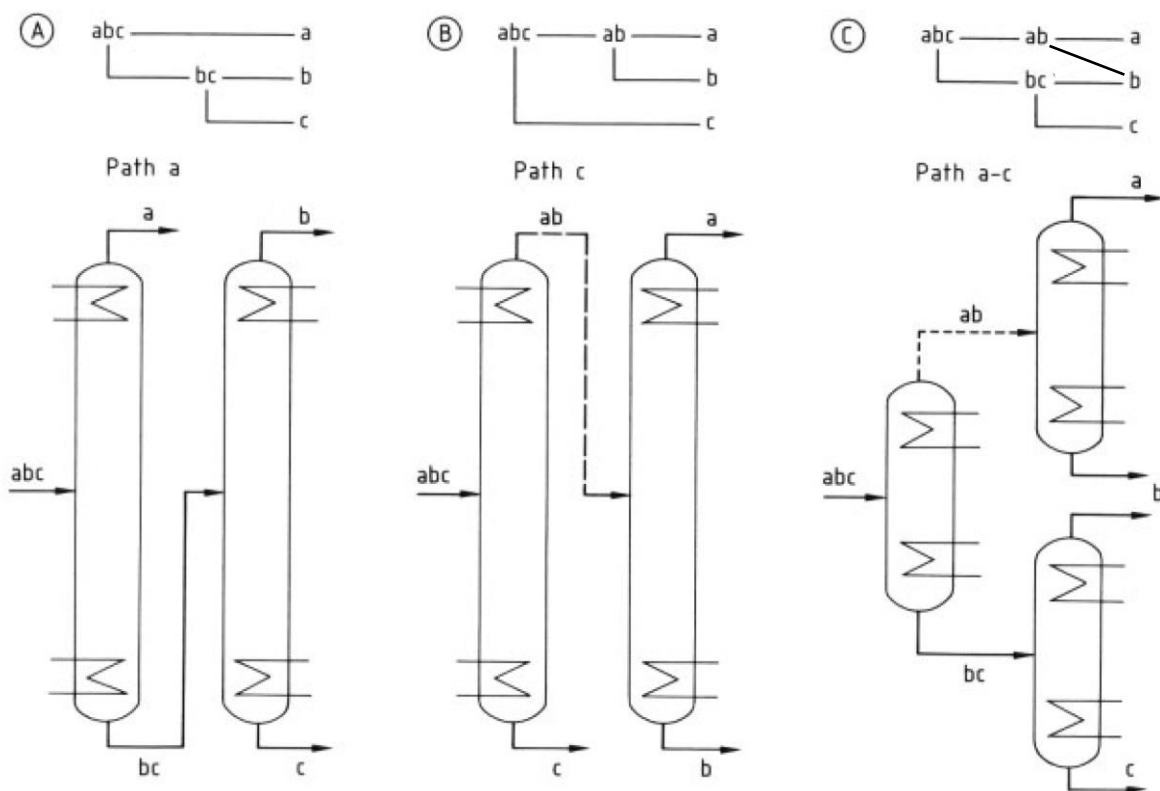
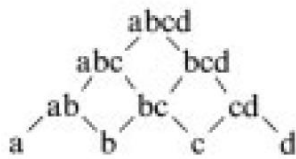


Figure 42. Paths for complete separation of a ternary mixture

Per una completa separazione di una miscela a 4 componenti, si possono prevedere 21 diversi possibili cammini. Però in genere, in base ad un'analisi di tipo energetico, il cammino preferibile è il seguente:



Per una miscela a 5 componenti, le possibilità diventano 651! Ma anche in questo caso il cammino più favorevole si può trovare sulla base di considerazioni di carattere energetico. In pratica, la sequenza di separazione di un sistema multicomponenti è molto spesso determinata da altri fattori limitanti, come per esempio la stabilità o corrosività delle singole sostanze o la loro pericolosità, esplosività etc. Quando c'è una sostanza critica sotto uno di questi punti di vista, questa deve essere separata per prima, se possibile. Quindi l'aspetto energetico è di sicuro importante, ma è solo uno degli aspetti da considerare in sede di progettazione.

Separazione di miscele azeotropiche

Torniamo al caso delle miscele azeotropiche, per le quali esistono svariate altre possibilità, oltre a quella già descritta dell'intervento sulla pressione delle colonne. Vediamo quindi alcune di queste soluzioni, cominciando dal caso in cui la miscela azeotropica sia eterogenea.

Miscele azeotropiche binarie eterogenee

Come detto, i punti azeotropici costituiscono una barriera per la separazione per distillazione ed occorre trovare delle soluzioni alternative alla distillazione con una semplice colonna se si vuole "attraversare" la composizione azeotropica. Un azeotropo *eterogeneo* consiste in un azeotropo alla cui composizione le due componenti non sono completamente miscibili e si separano in due fasi distinte di diversa composizione. Questa tendenza può essere sfruttata proprio per superare l'azeotropo, tramite l'utilizzo di un sistema di separazione delle due fasi. Per esempio, consideriamo il sistema acqua-nitrometano. Il diagramma di fase è riportato in Figura 44 B. La zona in grigio rappresenta la zona di immiscibilità, entro la quale compare l'azeotropo (di minimo). Una miscela azeotropica tenderà a separarsi in due fasi liquide aventi la composizione dei due estremi della zona grigia. Consideriamo lo schema di Figura 44 A nel quale la separazione del sistema è fatto con le due colonne C1 e C2, più il separatore S1. Entrambe le sostanze pure sono recuperate come prodotti di fondo (44 A).

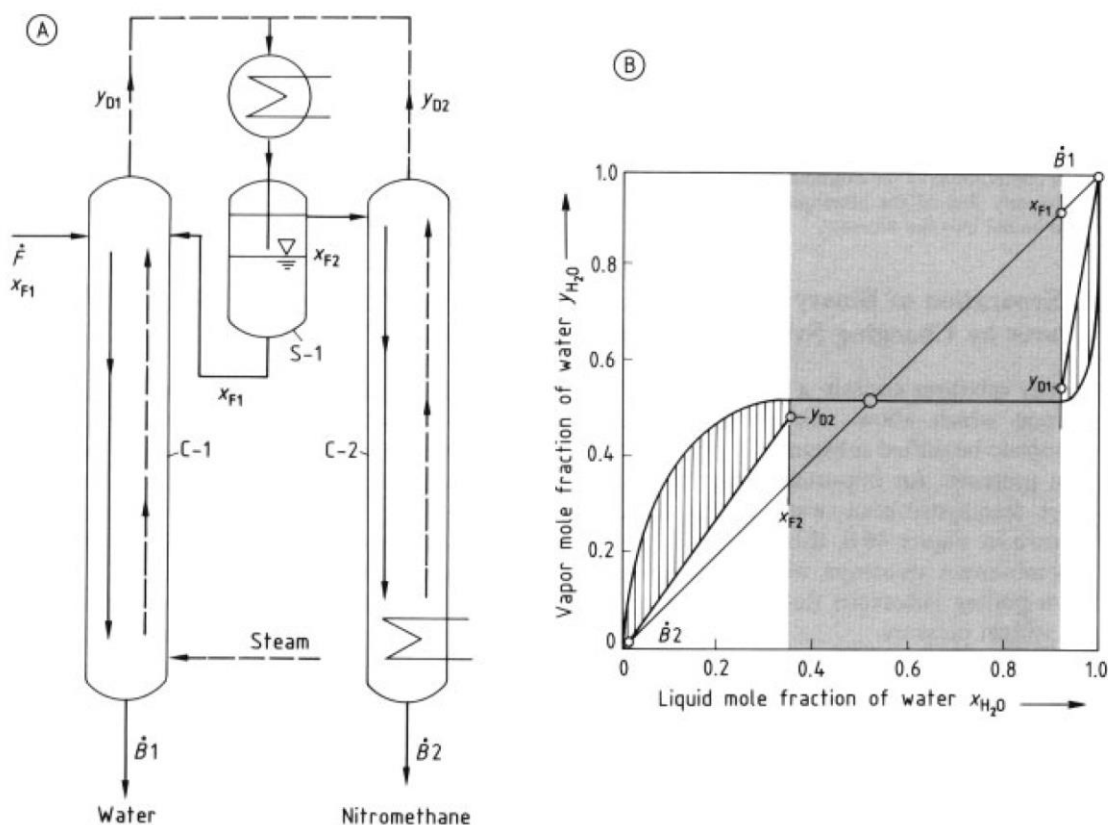


Figure 44. Flow diagram (A) and phase diagram (B) for separation of the binary mixture water–nitromethane. The water–nitromethane mixture forms an immiscibility region (shaded area) with one heterogeneous azeotrope. Complete separation is possible by using two columns C-1 and C-2 and a decanter S-1. The vertically hatched region on the $y-x$ diagram represents the area between the operating line and the equilibrium curve in which the number of equilibrium steps n or transfer units N_{OG} is determined.

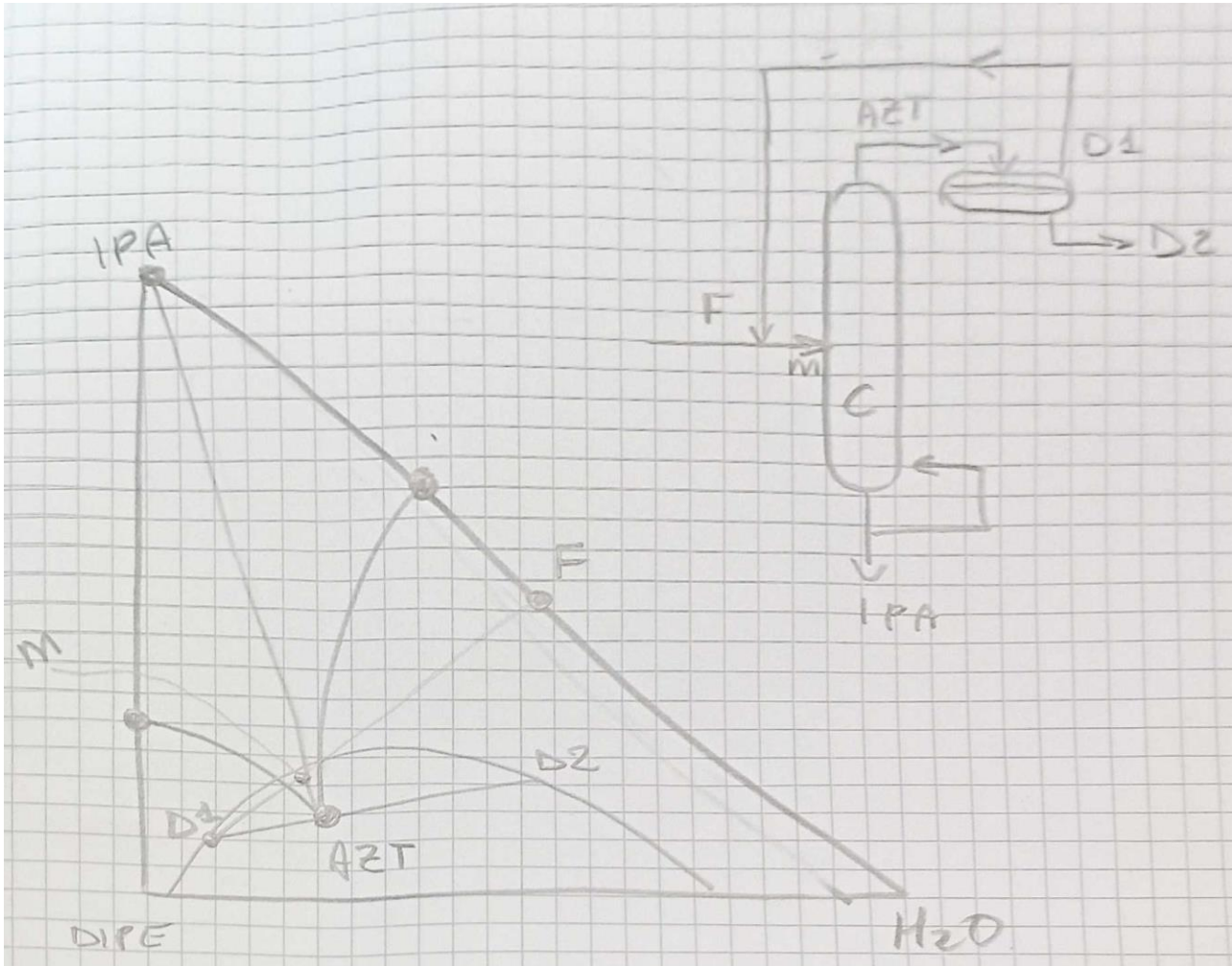
La alimentazione ha composizione F_1 che è molto ricca di acqua ed equivale al limite destro della zona di immiscibilità, quindi è una miscela omogenea satura di nitrometano in acqua. La composizione del vapore in testa di ciascuna delle due colonne è approssimativamente quella dell'azeotropo (Figura 44 B). Quindi i due prodotti di testa possono essere combinati e condensati insieme. La miscela bifasica che ne risulta va in un decantatore S1. La fase ricca di nitrometano x_{F2} è alimentata alla colonna C2 e quella acquosa rimandata in C1. Siccome l'acqua è il prodotto di fondo di C1, il vapore usato per riscaldare può essere alimentato direttamente dentro la colonna e non serve un ribollitore.

Separazione di una miscela azeotropica con aggiunta di un terzo componente (distillazione azeotropica-estrattiva)

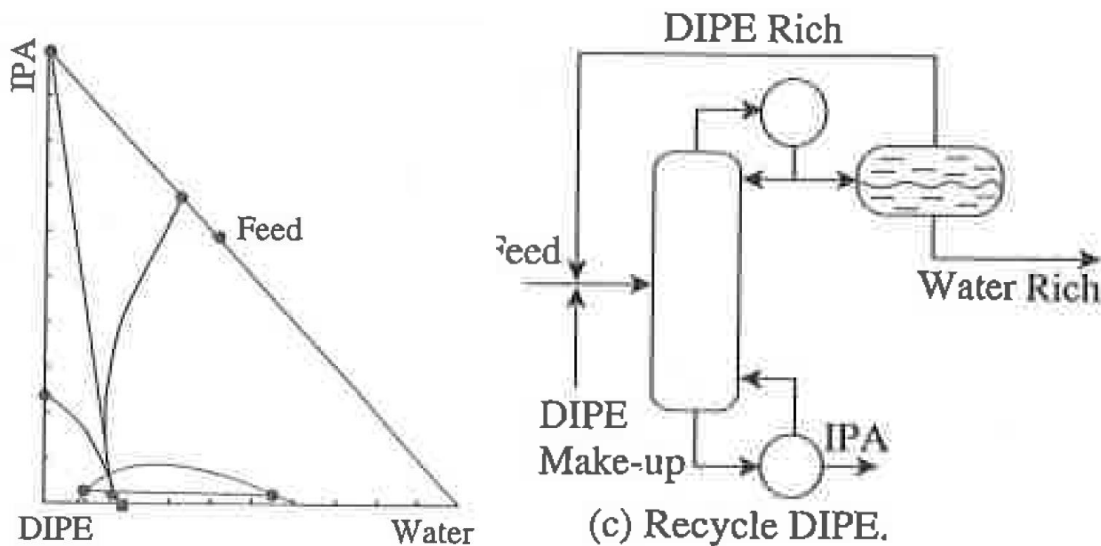
Un'altra possibile soluzione è quella di aggiungere un terzo componente. La scelta del terzo componente deve permettere una facile separazione della miscela ternaria che ne risulta. Questo si riesce a fare se la miscela ternaria risultante ha almeno un confine di distillazione, ovvero diverse zone di distillazione. Il termine anglosassone per il terzo componente è *entrainer* e quindi verrà indicato con la lettera e .

Esempio 1

La separazione di una miscela di alcool isopropilico (IPA) ed acqua, che formano un azeotropo, si può fare mediante aggiunta di etere diisopropilico (DIPE). Si forma un azeotropo ternario eterogeneo di minimo assoluto. Lo schema di separazione è il seguente:



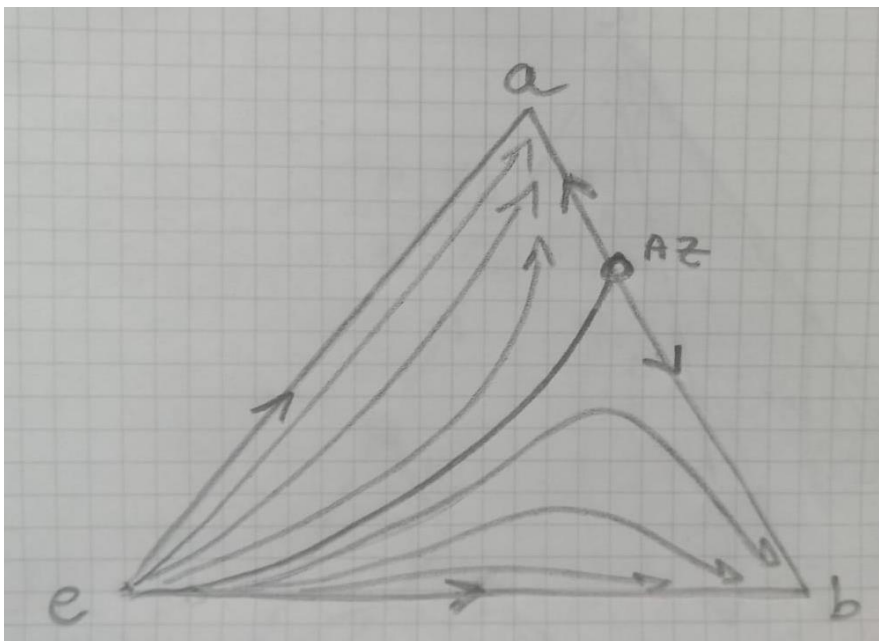
L'azeotropo che esce dalla colonna C si separa nelle frazioni D1 (ricca in DIPE) e D2 (ricca in acqua). La frazione D1 viene mescolata con la alimentazione F in modo da passare il confine di distillazione e finire nel punto M che entra in colonna. M si separa nella colonna in una frazione di testa che è l'azeotropo ed una di fondo che è IPA quasi puro. Il diagramma è cambiato in modo da essere più comprensibile, ma in realtà sarebbe così:



Cioè di IPA in D2 se ne perde poco. Occorre invece poi recuperare il DIPE dalla corrente D2, ma comunque in realtà occorre un po' di reintegro del DIPE nel rientro in colonna (DIPE make up).

Esempio 2

Consideriamo un sistema nel quale la miscela binaria da separare forma un azeotropo di massimo. Supponiamo di aggiungere un entrainer più alto bollente sia di a che di b che dell'azeotropo. Abbiamo quindi un sistema come quello rappresentato nella figura seguente:



La Figura 47 A mostra il diagramma di flusso e la Figura 47 B il corrispondente diagramma triangolare per la separazione.

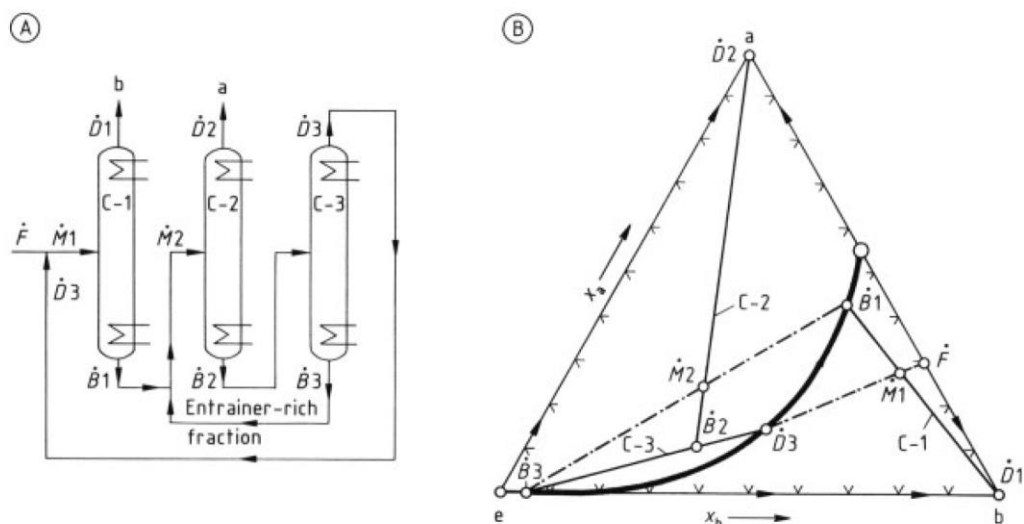


Figure 47. Flow diagram for the separation of binary mixture $a-b$ with a maximum azeotrope by using an entrainer e
 A) Flow diagram: components a and b are obtained as pure overhead products from columns C-2 and C-1, respectively. In mixtures with a minimum azeotrope, pure substances a and b are taken from the bottom of the columns. B) Triangular phase diagram: the ternary mixture is divided into two distillation fields by a distillation boundary running from the entrainer to the maximum azeotrope. Rectification separation is possible only within one distillation field. The distillation boundary is crossed by the admixing of entrainer e .
 — Distillation boundary; — Balance around the rectification column; - - - Mixing of two liquids

Nella colonna C1, la sostanza b viene separata come prodotto di testa ed appartiene alla stessa regione di distillazione di F . Il confine di distillazione è superato con l'aiuto di e che viene aggiunto e miscelato alla frazione di fondo B_1 . Ne risulta la miscela M_2 che appartiene all'altra regione di distillazione e quindi qui si può ottenere a puro come prodotto di testa nella colonna C2. Il fondo di C2 è B_2 , che viene alimentato alla terza colonna (C3) dove si recupera l'entrainer che viene riciclato alla colonna B2 nella frazione B_3 . La testa di C3 (D_3) contiene ancora una considerevole quantità di b , che viene separato rimandando questa frazione insieme ad F nella prima colonna. In pratica il cammino di distillazione che corrisponde alla terza colonna coincide con il confine di separazione. Questo sistema si può usare anche con gli azeotropi di minimo, ma in questo caso le sostanze pure a e b si recuperano come prodotti di fondo delle colonne.

Questo schema generalizzato, contiene tre colonne di distillazione e due passaggi di riciclo. Si ottengono 6 diverse frazioni dalle tre colonne. Tre di queste frazioni sono i due prodotti a e b e l'entrainer e , due frazioni sono sul confine di distillazione (B_1 e D_3), la sesta frazione (B_2) sta nella stessa zona di distillazione dell'entrainer. I due passaggi di riciclo, permettono altrettanti salti del confine di distillazione (da B_1 ad M_2 e da D_3 ad M_1). Questa cosa è possibile solo se l'entrainer e la alimentazione sono in zone diverse. Questo è un altro possibile schema di processo per operare una distillazione azeotropica.

Scelta dell'entrainer

L'entrainer deve permettere il recupero di a e b in testa o sul fondo delle colonne. Questo è possibile solo se le curve di distillazione sul diagramma triangolare cominciano o finiscono da a o da b . La Figura 48 A mostra i minimi requisiti qualitativi per l'entrainer.

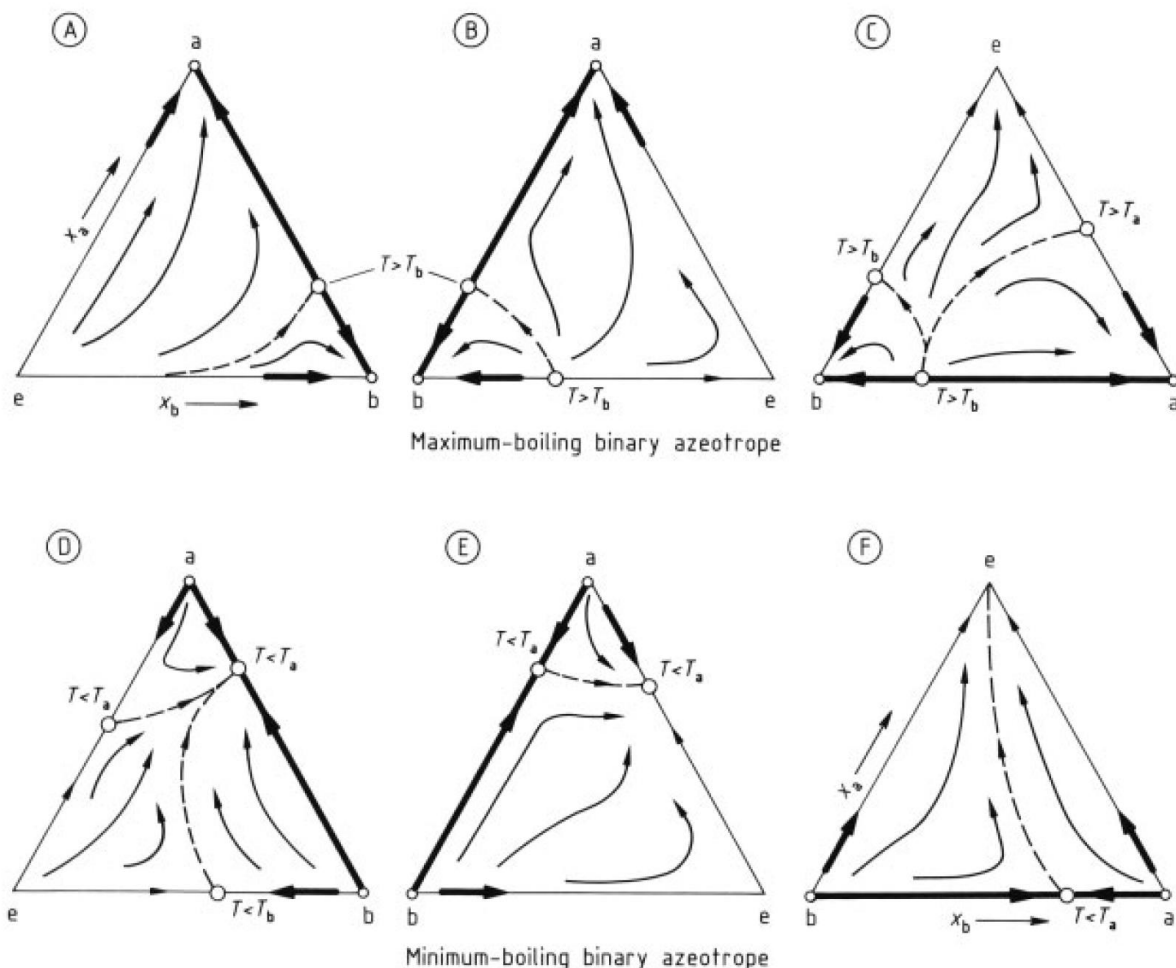


Figure 48. Minimum requirements to be met by entrainer e for separation of binary mixture $a-b$ with a maximum azeotrope (A–C) or a minimum azeotrope (D–F)

Separation into pure a and b is possible only when the distillation curves either start or terminate at a and b . If a maximum azeotrope is present, either the entrainer must be a high-boiling substance (A), or it must form new maximum azeotropes (B, C). If a minimum azeotrope is present, the entrainer must be a low-boiling substance (F) or it must form new minimum azeotropes (D, E).

Azeotropic points are represented by the large open circles.

T = azeotrope boiling point; T_a = boiling point of component a ; T_b = boiling point of b ; --- distillation boundary; — distillation curve

Consideriamo il caso di un azeotropo binario di Massimo (48 A-C). I componenti a , b nella miscela di partenza sono bassobollenti, cioè le curve di distillazione terminano nei punti a e b . **L'entrainer deve assicurare che le curve di distillazione di entrambe le miscele binarie $a-e$ e $b-e$ terminino rispettivamente in a e b .** Questa condizione è verificata se l'entrainer è fra i 3 il più altobollente (48 A che è anche l'esempio visto prima). Se e fosse di temperatura di ebollizione intermedia, a potrebbe essere separato, ma b può essere recuperato solo se la miscela $b-e$ forma un azeotropo di

massimo (48 B). Con un entrainer bassobollente (48 C) le miscele $b-e$ ed $a-e$ devono entrambe fare un azeotropo di massimo e allora i prodotti a e b lasciano la colonna di rettifica in testa.

Se invece c'è un azeotropo di minimo (Figura 48 D-F), a e b sono altobollenti, ***cioè le curve di distillazione partono da a o b e questo deve accadere anche nel sistema ternario***. Cosa che si ottiene se l'entrainer è il più basso bollente (48 F). Se invece l'entrainer è medio bollente, si può separare b puro, ma a si ottiene solo se la miscela $a-e$ fa un azeotropo di minimo (48 E). Infine se l'entrainer è altobollente (48 D), allora a e b si possono separare solo se l'entrainer forma un azeotropo di minimo sia con a che con b e queste due si recuperano come prodotti di fondo.

Quindi, una miscela binaria con un azeotropo di massimo può essere separata nei suoi due componenti solo se l'entrainer è più altobollente delle due sostanze oppure se forma azeotropi più altobollenti (cioè di massimo). Viceversa, una miscela che fa azeotropo di minimo richiede un entrainer bassobollente o che formi azeotropi dello stesso tipo. In altre parole, ci devono essere solo azeotropi dello stesso tipo nel processo globale.

Separazione azeotropica in combinazione con altri metodi di separazione

Lo schema generale di Figura 47 richiede tre passaggi in altrettante colonne di rettifica. In qualche caso può essere vantaggioso includere altri tipi di operazioni, come decantazione, desorbimento, adsorbimento o estrazione.

decantazione

Si può usare al posto di una colonna di distillazione se l'entrainer forma un azeotropo eterogeneo. Si ottiene così una semplificazione dello schema generale. Siccome gli azeotropi eterogenei sono sempre di minimo e siccome abbiamo detto che ci devono essere solo azeotropi dello stesso tipo nel processo, allora il decantatore si può usare solo con miscele che esibiscono un azeotropo di minimo. Come visto per il caso della miscela binaria, la separazione di fase si può sfruttare per passare i confini di separazione.

Esempio 1

La separazione di un sistema ternario acetone, butanolo, acqua illustra questa procedura (Figura 45).

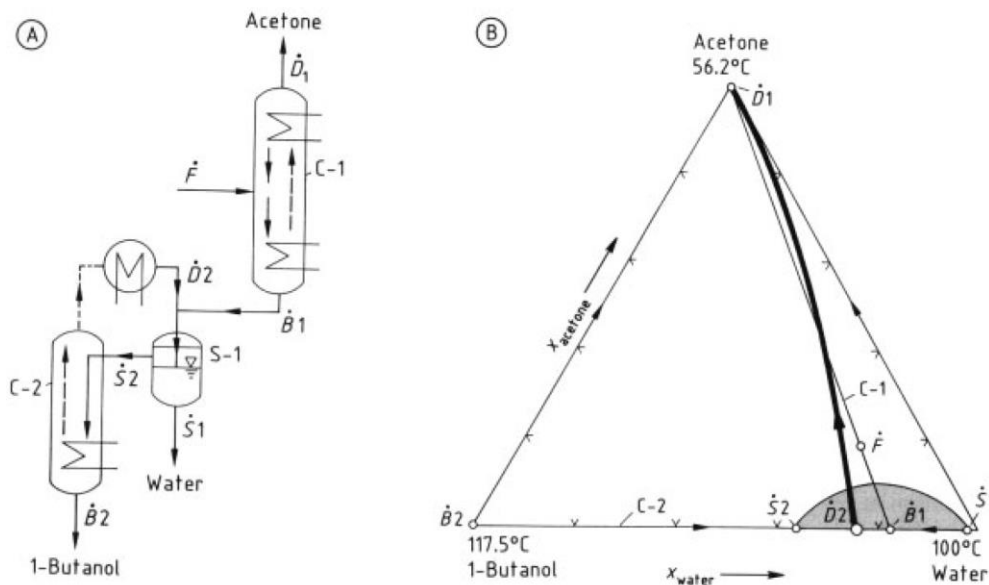


Figure 45. Flow diagram (A) and phase diagram (B) for separation of the ternary mixture acetone–water–1-butanol ($p = 101.3 \text{ kPa}$)
 The existence of an immiscibility region (shaded area) permits complete separation of the mixture in two columns C-1 and C-2 with an intermediate separator S-1.

La miscela acqua-butanolo forma un azeotropo eterogeneo. Il confine di distillazione va dall'azeotropo all'acetone che è il bassobollente (Figura 45 B). La separazione è fatta in due colonne (Figura 45 A). L'acetone è rimosso in testa dalla prima colonna (C1). Osservazione: la linea retta che rappresenta la separazione nella colonna C1 è solo il bilancio di materia, il cammino di separazione sarà tale da non attraversare la linea di confine. La frazione di coda B1 cade nella zona di immiscibilità e si separa in fase ricca di acqua (S1) ed una ricca di butanolo (S2) nel decantatore. Siccome S2 ed S1 cadono nelle due zone separate dalla linea di confine, il butanolo si può ricavare da C2 come prodotto di fondo. La composizione della frazione di testa di C2 è all'incirca quella dell'azeotropo eterogeneo e può essere rimandata al decantatore.

Esempio 2

Un esempio importante è la produzione di etanolo assoluto usando toluene come entrainer (Figura 49). Il sistema acqua etanolo forma un azeotropo di minimo di composizione circa 95% in peso di alcool (90 % in moli) e questa è infatti la composizione delle bottiglie di alcool denaturato o di alcool per usi alimentari. Se però occorre avere alcool super-azeotropico, occorre fare uno schema di separazione più complesso, tipo questo.

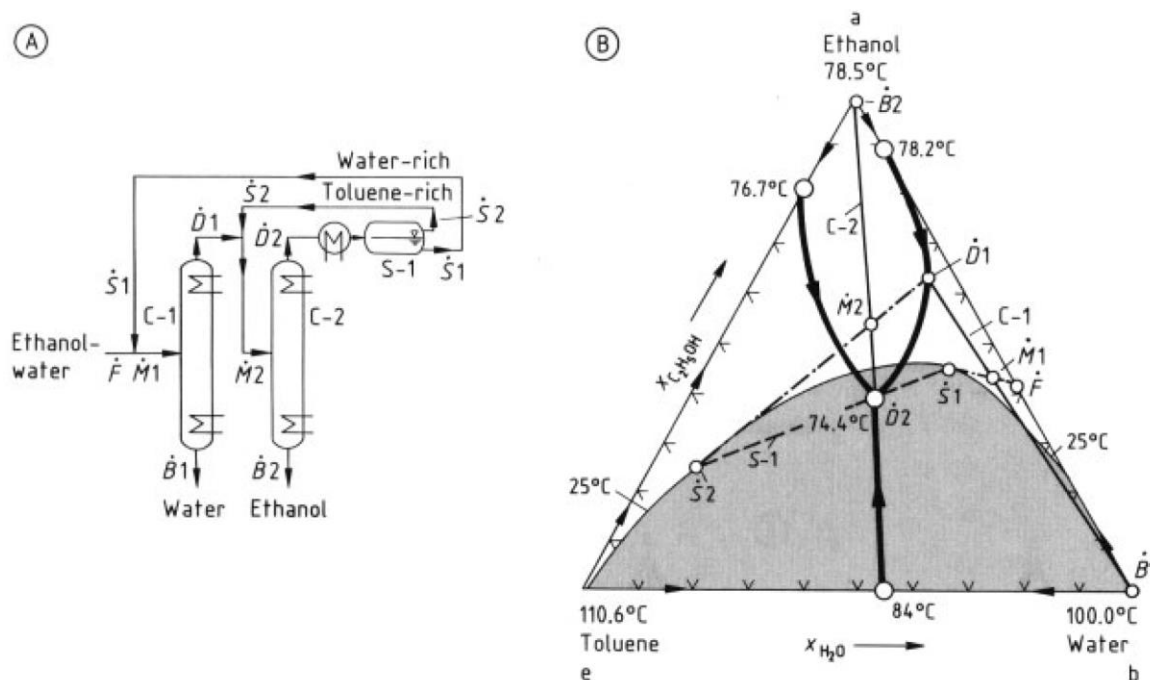


Figure 49. Separation of a binary ethanol – water mixture using toluene as entrainer

A) Flow diagram showing rectification columns C-1 and C-2 and decanter S-1

B) Triangular phase diagram ($p = 101.3 \text{ kPa}$); because the mixture contains three binary minimum azeotropes and one ternary azeotrope, it is divided into three distillation fields. Rectification separation is possible only within a distillation field; distillation boundaries can be crossed by the mixing of different liquids.

— Distillation boundaries; — Balance around the rectification column; - · - · Mixing of liquids; - - - Separation in the decanter. Shaded area represents the immiscibility range at 25°C .

Poiché l'azeotropo è di minimo, con circa 90 % molare di etanolo. Serve quindi un entrainer bassobollente. Il toluene è fra i tre il più altobollente di tutti, ma forma un azeotropo di minimo con l'etanolo ed uno di minimo eterogeneo con l'acqua. Di conseguenza soddisfa ai prerequisiti elencati nelle sezioni precedenti. Inoltre, c'è un azeotropo ternario che ha la minor temperatura di ebollizione del sistema. Per prima cosa si separa l'acqua come prodotto di fondo nella colonna C1. La frazione di testa D1 sta sul confine di separazione, il quale viene oltrepassato tramite mescolamento di una fase ricca di toluene. Nella colonna C2, l'etanolo è rimosso come prodotto di fondo. La temperatura del prodotto di testa D2 è circa 25°C , il che la porta nella regione bifasica. La fase ricca di toluene (S2) è quella che viene usata come entrainer ed è recuperata come la fase leggera nel decanter S-1. La fase ricca di acqua S1 è presa come frazione pesante nel decantatore e combinata con la alimentazione. Il

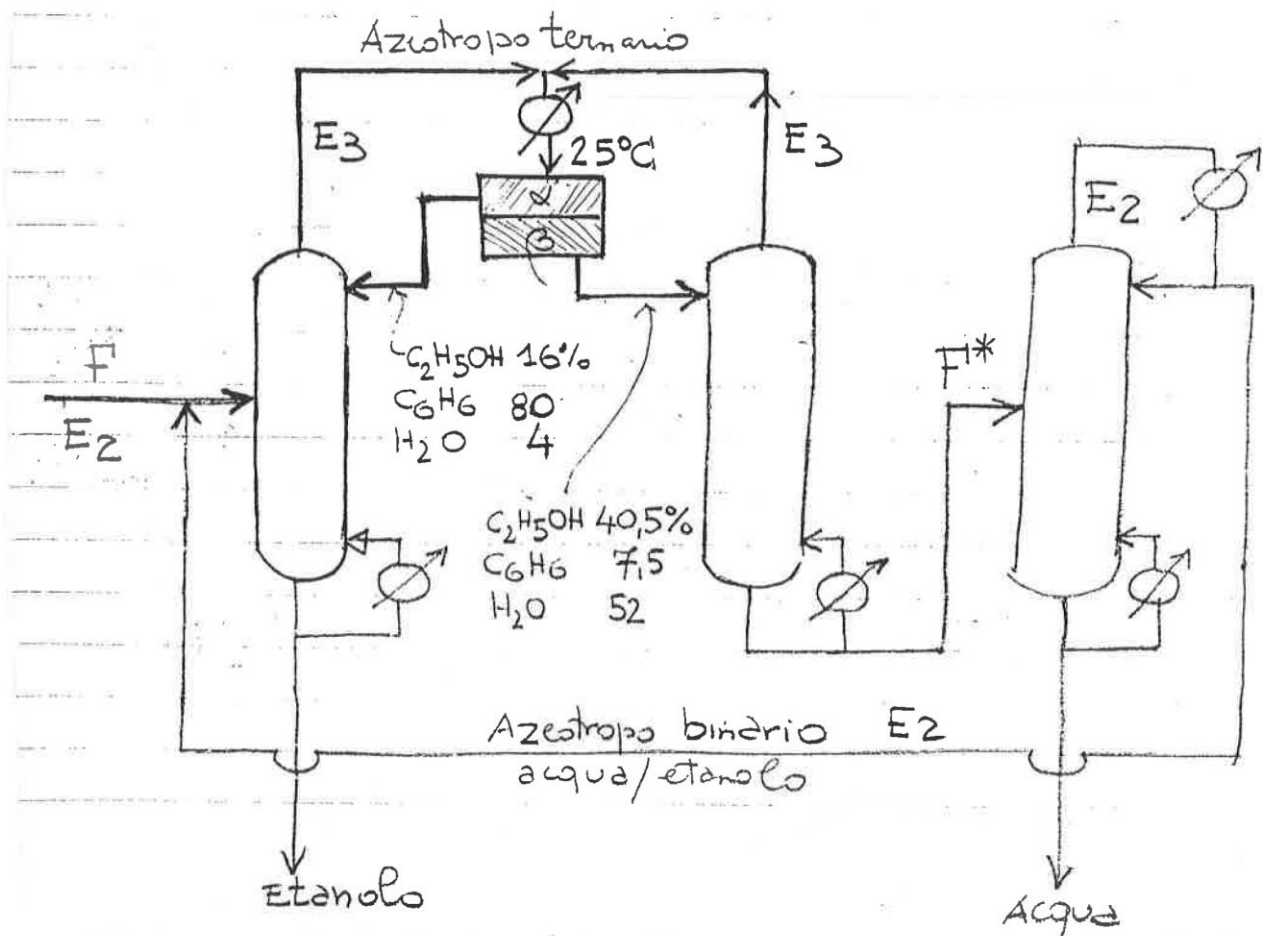
separatore S-1 rimpiazza quella che era la colonna di separazione C3 nello schema generalizzato di Figura 47.

Questo schema che fa uso del toluene sostituisce il precedente che era simile, ma faceva uso di benzene. Anche se è simile, conviene descriverlo per seguire lo schema logico in base alle composizioni delle miscele azeotropiche e anche perché la disposizione delle colonne è leggermente differente. Come si può vedere dalla tabella, il benzene fa esattamente quello che faceva il toluene, cioè se aggiunto al sistema acqua-etanolo forma tre nuovi azeotropi, di cui uno ternario nonché eterogeneo e due binari omogenei. Tutti e tre sono azeotropi di minimo per cui costituiscono la frazione leggera, che sotto forma di vapore, fuoriesce dalla testa della colonna.

Sostanze pure ed azeotropi	Temperature di ebollizione (in °C)	Composizione degli azeotropi (% in peso)			Composizione delle fasi liquide stratificate dopo condensazione dei vapori (% in peso)		
		C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	H ₂ O
H ₂ O	100	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₆	80,1	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅ OH	78,3	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅ OH-H ₂ O	78,15	95,6	—	4,4	—	—	—
C ₆ H ₆ -H ₂ O	69,25	—	90,4	9,6	—	90,4	9,6
C ₂ H ₅ OH-C ₆ H ₆	68,25	32,41	67,59	—	—	—	—
C ₂ H ₅ OH-C ₆ H ₆ -H ₂ O	64,85	18,15	74,1	7,4	6	93,5	0,5
					58	12	30

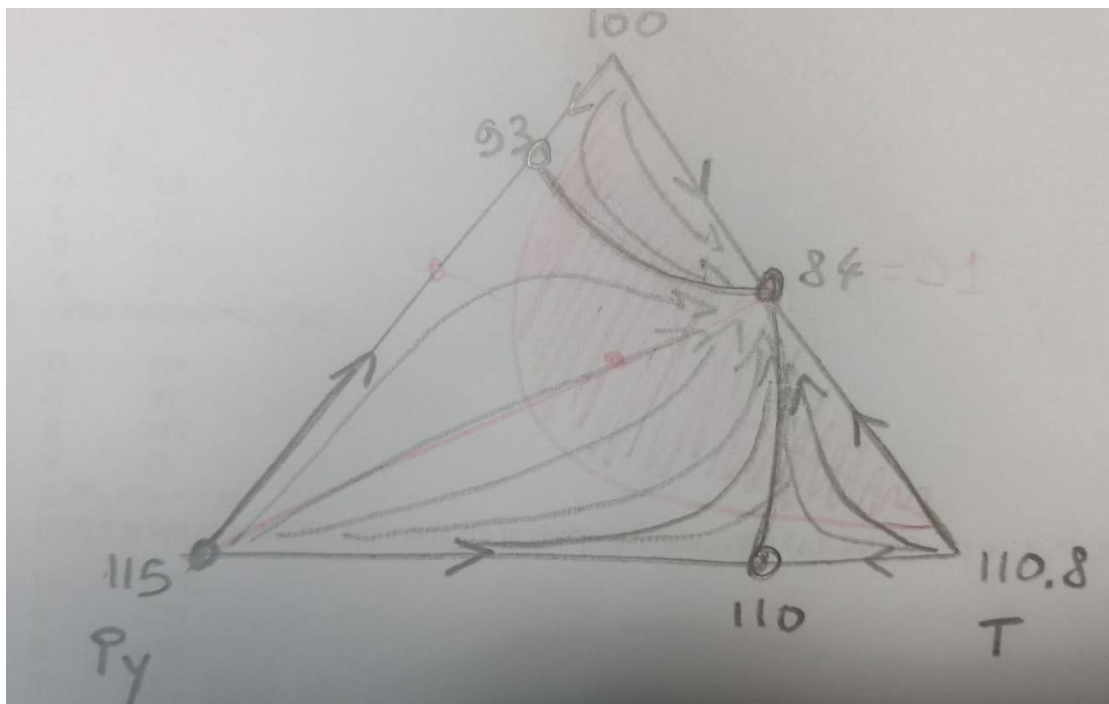
Confrontando la composizione di questi nuovo azeotropi, si nota che in essi l'acqua è presente in percentuale maggiore che non nell'azeotropo acqua-etanolo di partenza dove costituiva solo il 4.4 % in peso, mentre l'alcool è presente in quantità minore. Per questo motivo, tutta l'acqua dell'azeotropo di partenza entra a far parte dei nuovi azeotropi, mentre l'etanolo che nell'azeotropo di partenza si trovava in eccesso rispetto alla quantità richiesta per costituire i nuovi azeotropi, avendo temperatura di ebollizione maggiore di questi, costituisce il prodotto di fondo colonna.

L'eliminazione dell'acqua viene poi fatta in altra parte dell'impianto, secondo lo schema seguente:



Nella colonna di sinistra viene introdotta la miscela azeotropica acqua-etanolo in prossimità della testa. Alcuni piatti più sopra viene invece immesso il benzene in modo che si formi l'azeotropo ternario che poi esce dalla testa della colonna, mentre dal fondo si recupera l'etanolo assoluto. I vapori di testa vengono condensati in uno stratificatore dove si separano le due frazioni. Quella più ricca di benzene costituisce l'80 % del volume totale del sistema ed è la più leggera e viene riciclata in testa alla colonna stessa (insieme ad un pochino di benzene fresco per compensare le perdite che comunque ci sono sempre). La frazione pesante alimenta la seconda colonna dalla cui testa escono di nuovo i vapori dell'azeotropo ternario acqua-alcool-benzene che ritornano allo stratificatore esaurendo così il ciclo del benzene. Dal fondo della colonna 2 escono acqua ed etanolo che vanno ad alimentare la terza colonna, dalla cui testa esce l'azeotropo binario acqua-etanolo che torna in colonna 1 e dalla cui coda esce l'acqua.

Seguiamo lo schema sul diagramma ternario:



Lo schema di separazione è riportato in Figura 50 e si vede che è particolarmente semplice (una colonna ed un decantatore).

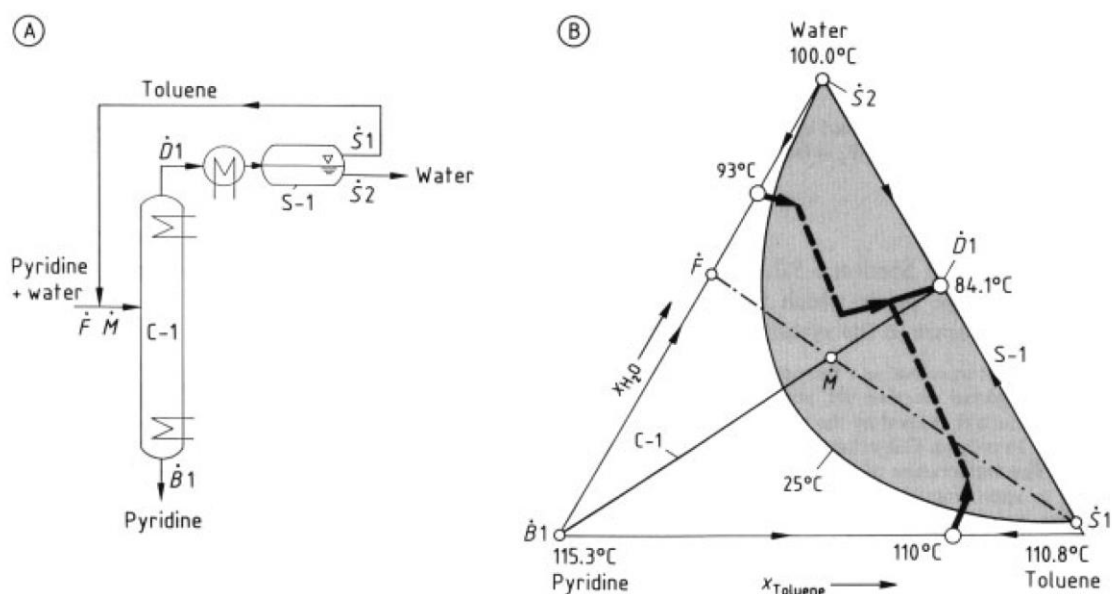


Figure 50. Separation of a water–pyridine mixture by using toluene as entrainer

A) Flow diagram showing rectification column C-1 and decanter S-1

B) Triangular phase diagram ($p = 101.3 \text{ kPa}$)

— Distillation boundary; — Rectification; - · - · Mixing of liquids. Shaded area represents the immiscibility range at 25°C.

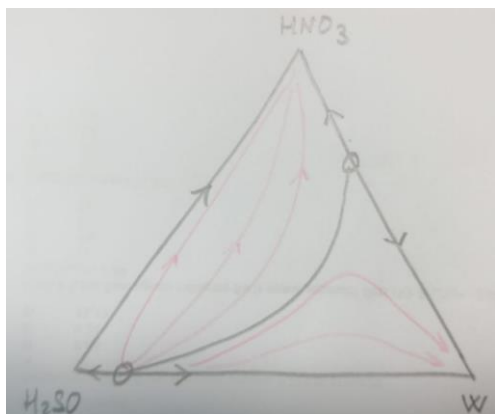
La alimentazione F è mescolata con l'entrainer ed introdotta nella colonna C-1. Dal fondo si recupera piridina pura (B1), mentre la testa (D1) ha circa la composizione dell'azeotropo eterogeneo acqua-toluene. Questa frazione viene raffreddata a 25 °C e quindi separata in due fasi liquide nel decantatore S-1. La fase pesante (S2) contiene prevalentemente acqua ed è rimossa come prodotto. La fase ricca di toluene (S1)

viene usata come entrainer. A differenza dello schema generalizzato di Figura 47 A, in questo caso ci sono solo una colonna di distillazione ed un decantatore per separare una miscela azeotropica. La posizione favorevole della zona di immiscibilità consente di operare in un colpo due passaggi di separazione e cioè quella dell'acqua come prodotto ed il recupero dell'entrainer.

Desorbimento

Il desorbimento si usa per il recupero dell'acido nitrico da una soluzione acquosa. Il sistema acido nitrico-acqua forma un azeotropo di massimo con concentrazione di acido nitrico di 39 moli %. Quindi, occorre selezionare un entrainer altobollente. Anche se l'acido solforico forma un azeotropo di massimo con l'acqua a 96.8 moli % di acido ed è usato come entrainer, questa cosa non influenza la procedura di separazione.

Al solito, dalle temperature di ebollizione dei componenti puri e sapendo che i due azeotropi sono di massimo, possiamo ricavare gli andamenti qualitativi delle curve dei residui e la presenza di un confine di distillazione:



Il processo è mostrato in Figura 51.

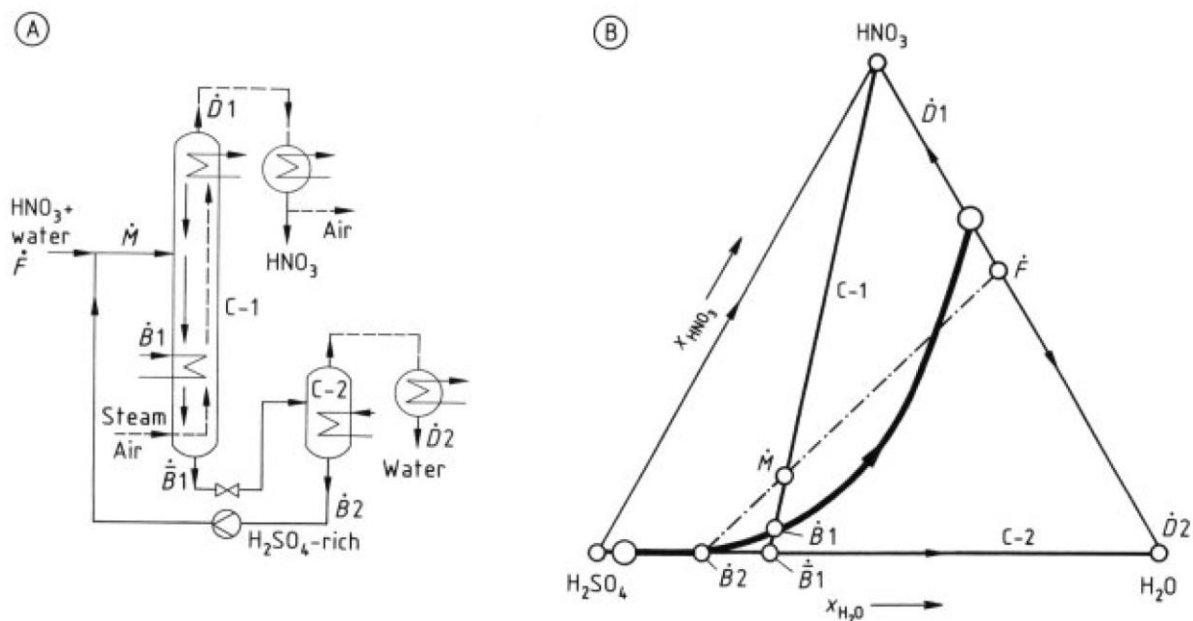


Figure 51. Concentration of nitric acid and water by using sulfuric acid as entrainer
 A) Flow diagram showing one rectification column C-1 and one distillation column C-2
 B) Triangular phase diagram
 — Distillation boundary; — Rectification; - - - Mixing of liquids

Il confine di separazione è oltrepassato mescolando approssimativamente 46 moli % di acido solforico con la alimentazione in modo da ottenere la composizione M, che si alimenta nella colonna C-1. In questo modo la separazione di acido nitrico come prodotto di testa D1 diventa possibile nella regione dove casca la miscela M. Dal fondo di C-1 si mandano aria e vapore d'acqua per fare **stripping** dell'acido nitrico e così si ottiene un prodotto di fondo $\overline{B1}$ quasi privo di questo acido (per sola distillazione si otterrebbe B1) e si è superato il confine di distillazione. La frazione B2 ricca di entrainer è recuperata da $\overline{B1}$ rimuovendo l'acqua come frazione D2 in una colonna di distillazione sotto vuoto (C-2). La particolarità di questo processo è il desorbimento che avviene nella parte bassa di C-1, il quale permette di passare il confine di separazione fra due campi di distillazione, come mostrato in Figura 51 B. Di conseguenza, diventa possibile fare contemporaneamente la separazione dell'acqua ed il recupero dell'entrainer. Quindi c'è un solo passaggio di riciclo e due colonne di distillazione. Inoltre, l'entrainer e la alimentazione sono nella stessa regione di distillazione, cosa non permessa dallo schema generale. Però il confine di separazione ha una curvatura tale che la miscela fra B2 ed F permette comunque di passare il confine. Questa cosa richiede che la composizione della alimentazione sia prossima a quella dell'azeotropo binario.

Adsorbimento

L'adsorbimento può essere sfruttato per esempio nella separazione di miscele con un azeotropo di minimo, tipo acqua-etanolo (Figura 52).

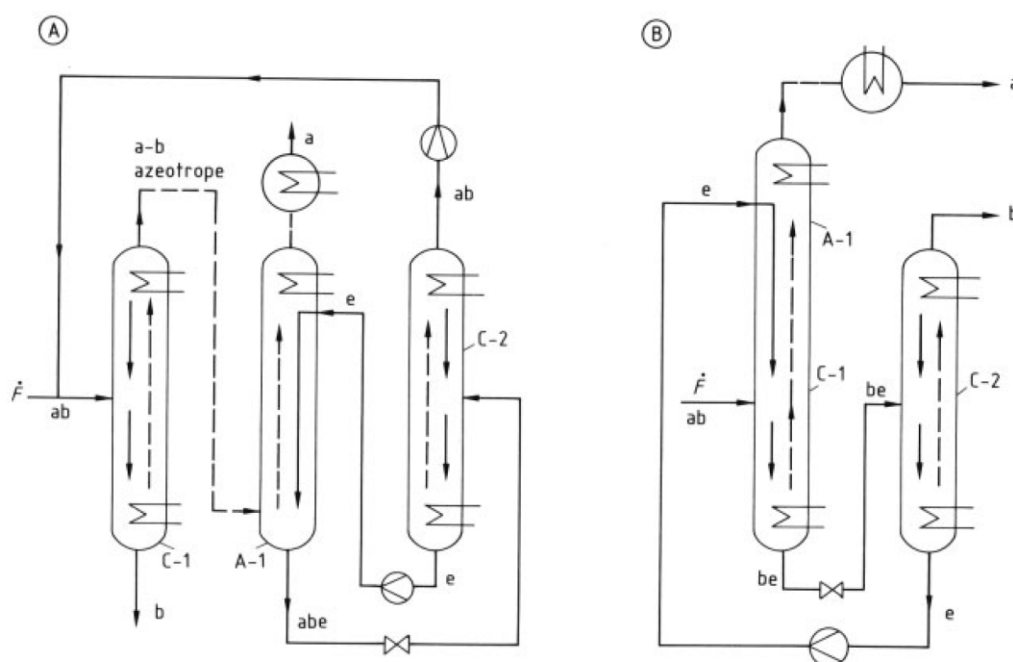
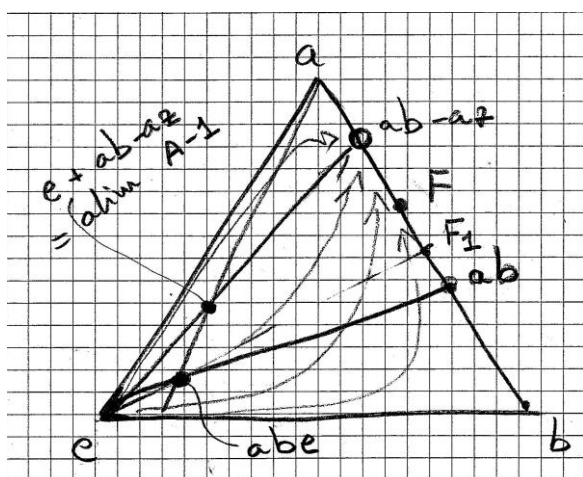


Figure 52. Separation of binary mixture a–b with one minimum azeotrope by using an absorption step
A) Flow diagram showing two rectification columns C-1 and C-2 and an absorption column A-1
B) Flow diagram showing the absorption column A-1 on top of the rectification column C-1 This process is generally known as extractive distillation although it really involves absorption and not extraction.



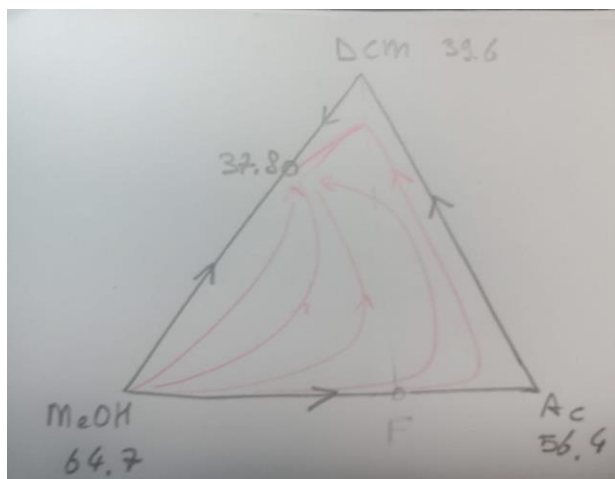
Il prodotto altobollente (acqua) è separato dal fondo della colonna C-1 (vedi Figura 52 A). La frazione di testa ha circa la stessa composizione dell'azeotropo binario. La miscela vapore di testa è mandata nell'adsorbitore A-1 nel quale l'entrainer è usato per lavare principalmente il componente altobollente b . La sostanza a pura si ottiene quindi dalla testa dell'adsorbitore. L'agente di lavaggio è quindi alimentato alla colonna C-2 dove viene recuperato l'entrainer come prodotto di fondo. La testa di C-2 contiene sia a che b e viene riciclata a C-1. In questo caso l'entrainer non deve soddisfare i criteri di Figura 48 perché il confine di distillazione azeotropico è

oltrepassato nella colonna di adsorbimento. Quello che l'entrainer deve avere è una affinità maggiore con il composto altobollente che con quello bassobollente. Nel caso della disidratazione dell'etanolo, si usa un liquido igroscopico come il glicol etilenico a questo scopo. Lo schema complessivo può anche essere semplificato, come mostrato in Figura 52 B, piazzando la colonna di assorbimento sulla testa della colonna di distillazione C-1, eliminando così un condensatore di riflusso. In questo modo anche l'entrainer pesante fluisce nella colonna C-1. Il prodotto altobollente *b* si recupera questa volta dalla testa di C-2. Questo è uno schema utilizzato in un buon numero di casi di interesse industriale. Esempi importanti sono la separazione di acqua ed etanolo usando glicol dietilenico, del benzene e cicloesano usando anilina e di butadiene-butene usando N metil-2 pirrolidone. Il processo illustrato in Figura 52 B è generalmente noto come distillazione estrattiva, anche se in realtà involve un adsorbimento e non una estrazione.

Aggiunta di un terzo componente non solubile in acqua

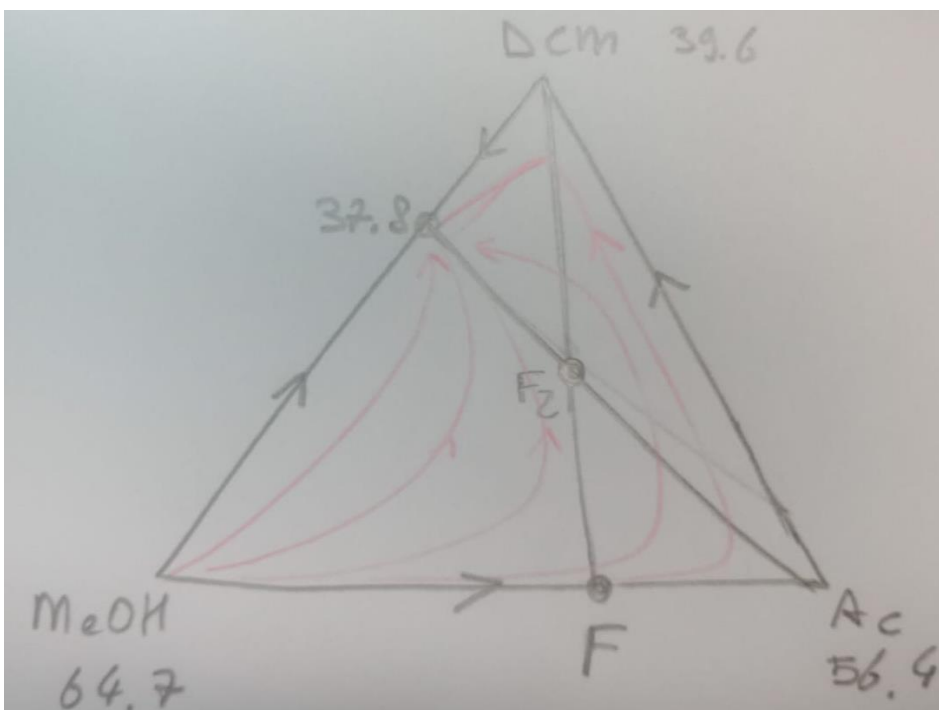
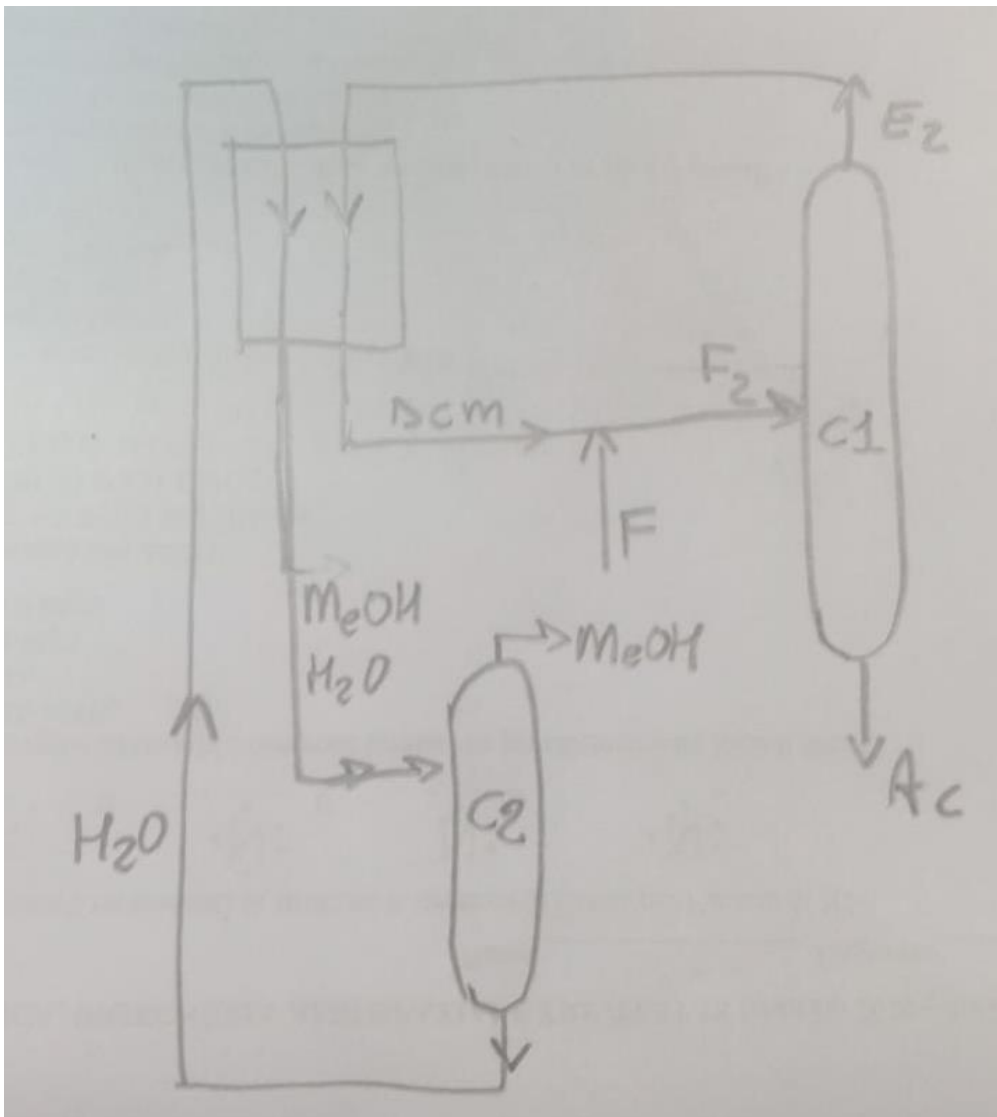
Se uno dei componenti da separare o il solvente, sono immiscibili in acqua, si può operare la distillazione integrando alla distillazione uno stadio di estrazione con acqua. Per esempio, consideriamo la separazione di metanolo ed acetone. Si può aggiungere diclorometano che è solubile in entrambi in tutte le proporzioni, ma insolubile in acqua e forma un azeotropo di minimo con il metanolo.

In base alle temperature di ebollizione, come sempre, partiamo ricavando lo schema qualitativo del diagramma ternario con le sue curve dei residui:



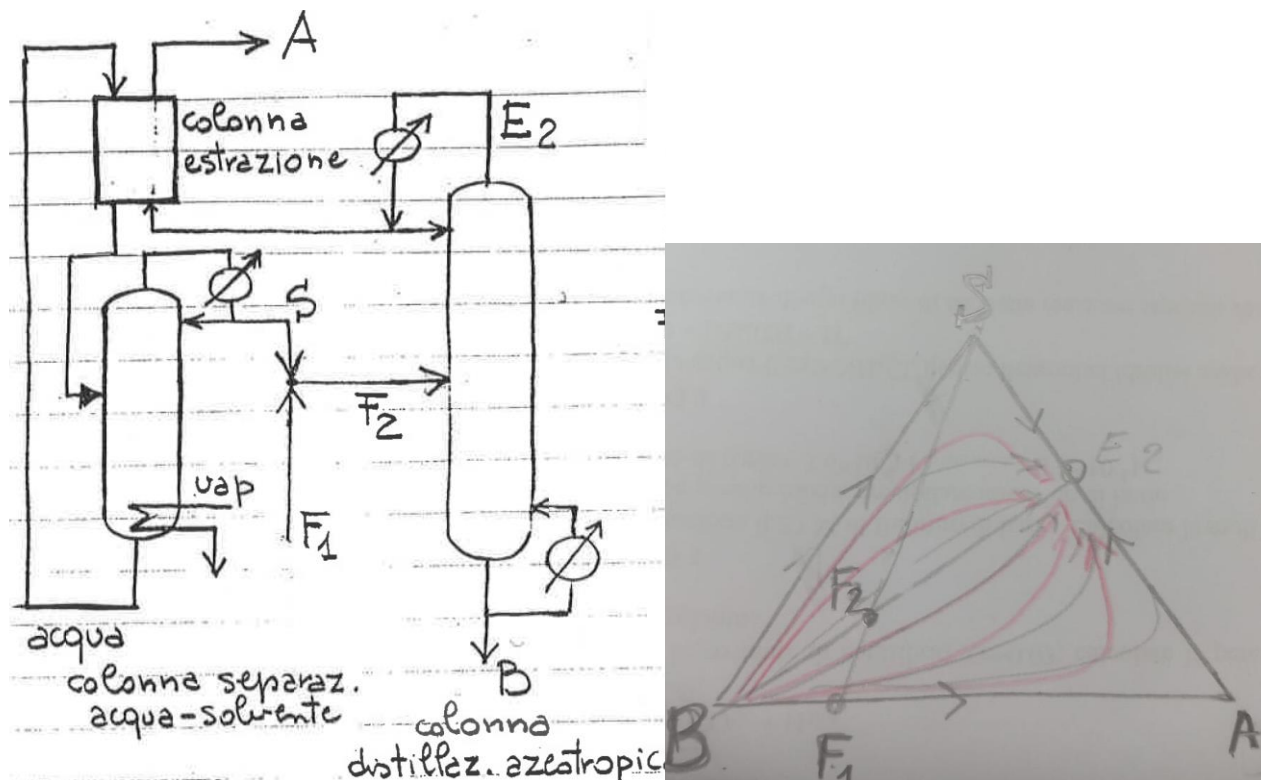
Notare che azeotropo di minimo e componente più altobollente sono sullo stesso lato del diagramma e quindi non si hanno confini di distillazione in questo caso.

Si può allora procedere secondo lo schema seguente:



La alimentazione F viene mescolata con DCM in modo da arrivare ad una composizione della miscela ternaria che stia sulla congiungente fra l'azeotropo di minimo e acetone puro. Quindi nella colonna $C1$ si recupera acetone puro di fondo e azeotropo di testa. Il metanolo viene tolto dall'azeotropo mediante estrazione con acqua. Se ne ricava una miscela binaria acqua metanolo che poi va in una seconda colonna e DCM puro che torna nella prima colonna.

Oppure: separazione dei componenti A e B mediante un solvente che forma un azeotropo di minimo con A ed è miscibile sia con A che con acqua, mentre A non è miscibile con acqua.



Apparecchiature

Il trasferimento di massa fra fase liquida e fase vapore, come tutti i trasferimenti, è direttamente proporzionale ad un coefficiente di trasferimento, all'area interfacciale ed alla differenza di concentrazione (forza motrice) fra le due fasi. Il coefficiente di trasferimento è ottimale se si riesce a fare in modo che ci siano continuamente nuovi elementi fluidi che raggiungono l'interfaccia fra le due fasi. Quindi le colonne che consentono un continuo rinnovo dell'area di contatto fra le fasi sono particolarmente efficaci. L'area di contatto per il trasferimento di materia dipende dalla geometria della colonna e dalle velocità locali delle fasi. È un parametro molto affetto dalla geometria interna della colonna. Infine, la più grande possibile forza motrice si ha quando si riesce a garantire flusso controcorrente fra correnti di liquido e vapore, senza remix o backmixing. Bisogna quindi fare in modo di distribuire uniformemente le due fasi su tutta l'area di contatto. Le *colonne a piatti ed a riempimento* sono le più usate per la distillazione perché permettono un ottimo flusso controcorrente e grandi altezze complessive. La parte interna permette una grande interfaccia di contatto, la quale è continuamente rigenerata (soprattutto nelle colonne a piatti).

Colonne a piatti

La Figura 66 mostra le caratteristiche principali di una colonna a piatti.

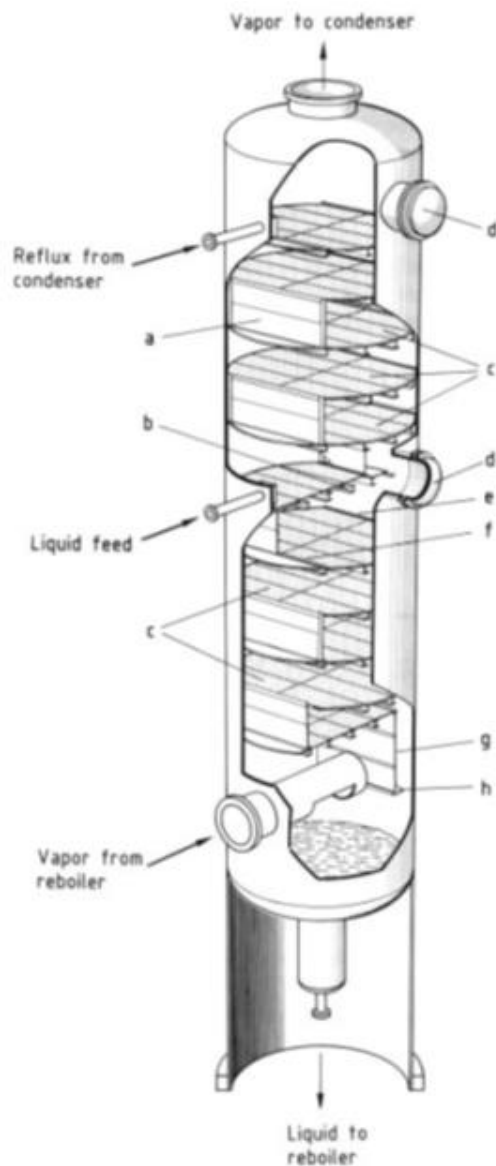
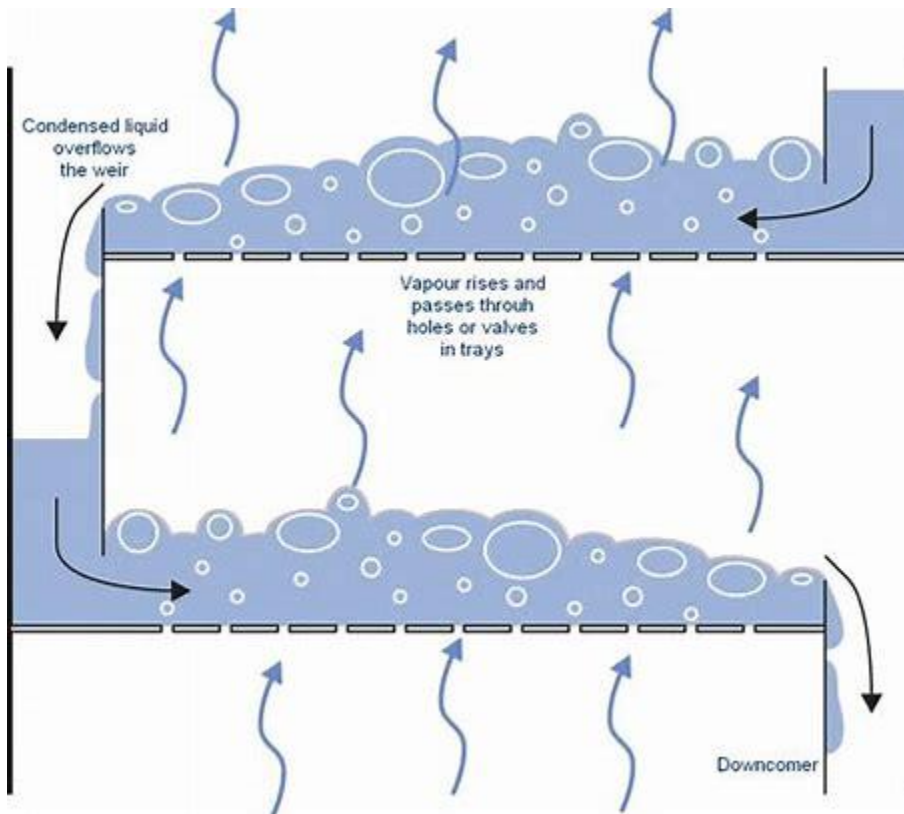
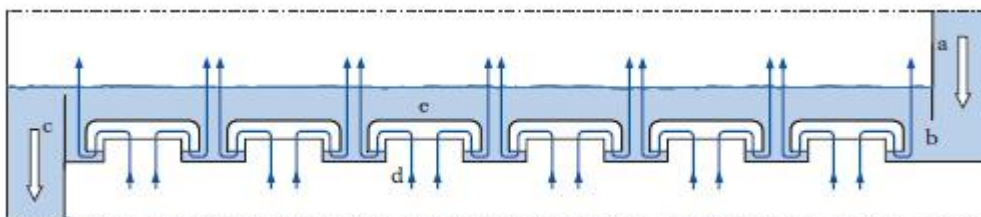


Figure 66. Cutaway section of a plate column
a) Downcomer; b) Tray support; c) Sieve trays; d) Manway;
e) Outlet weir; f) Inlet weir; g) Side wall of downcomer;
h) Liquid seal

Il vapore sale verso l'alto attraverso i fori che ci sono nei piatti ed il liquido condensato fluisce verso il basso in controcorrente. Le due fasi però non sono proprio in controcorrente sul singolo piatto, ma piuttosto in flusso incrociato (ortogonale). Il vapore sale dai fori ed attraverso il liquido formando così una grande interfaccia fra i due, poi le due fasi si separano: il vapore sale verso il piatto sovrastante mentre il liquido scende nel piatto sottostante attraverso un apposito passaggio.

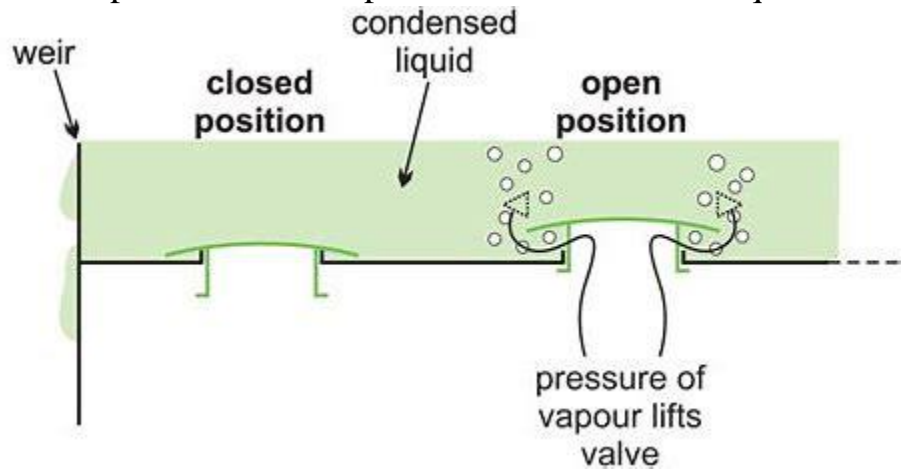


I fori possono avere varie geometrie e tutto il sistema va progettato in modo che dai fori passi il vapore, ma non il liquido. Una soluzione adottata quasi esclusivamente per molti anni è quella dei piatti a campanella che ha il vantaggio di eliminare il rischio di discesa del liquido dai fori, ma al tempo stesso sono costosi ed hanno maggiori perdite di carico.

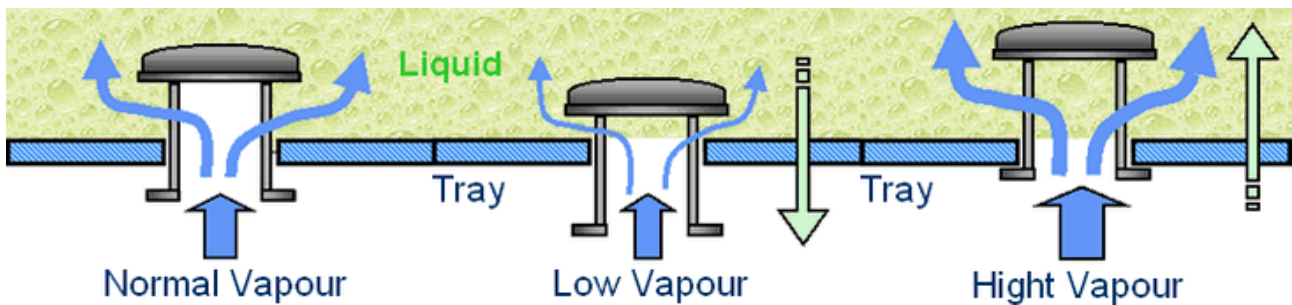


Oggigiorno, i piatti più usati sono quelli forati, che sono economici, hanno un'ottima efficienza di separazione e modeste perdite di carico. Prima, si usavano piatti con fori di circa 1 mm, che potevano essere facilmente occlusi di particelle di sporco, adesso si usano fori anche di 12 fino a 25 mm.

I piatti a valvola sono relativamente nuovi, ma in rapido sviluppo. La sezione del foro si aggiusta in base al flusso di vapore in modo da prevenire la discesa del liquido



quando questo è basso.



Valve plates

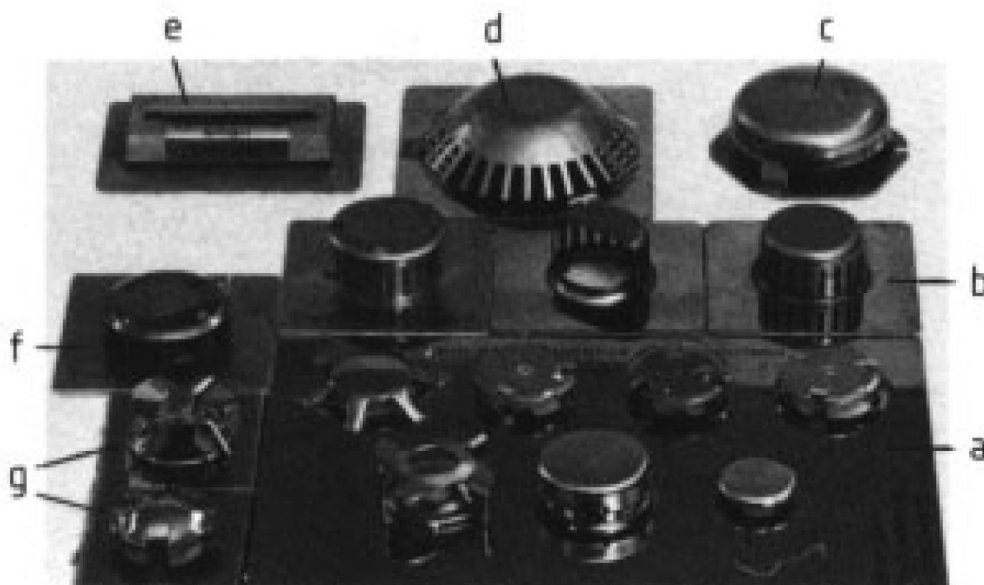


Figure 69. Typical bubble-caps and valves

a) Glitsch valves; b) Bayer bubble-cap; c) Linde bubble-cap; d) ACV bubble-cap; e) Montz KSG bubble-cap; f) Stahl valve; g) Koch valves

Questi sono gli esempi più comuni, ma esistono svariate altre forme e possibili soluzioni.

Colonne a riempimento

La Figura 67 ne mostra le caratteristiche principali. Il vapore entra dal fondo della colonna e sale attraverso la colonna in controcorrente al liquido che scende.

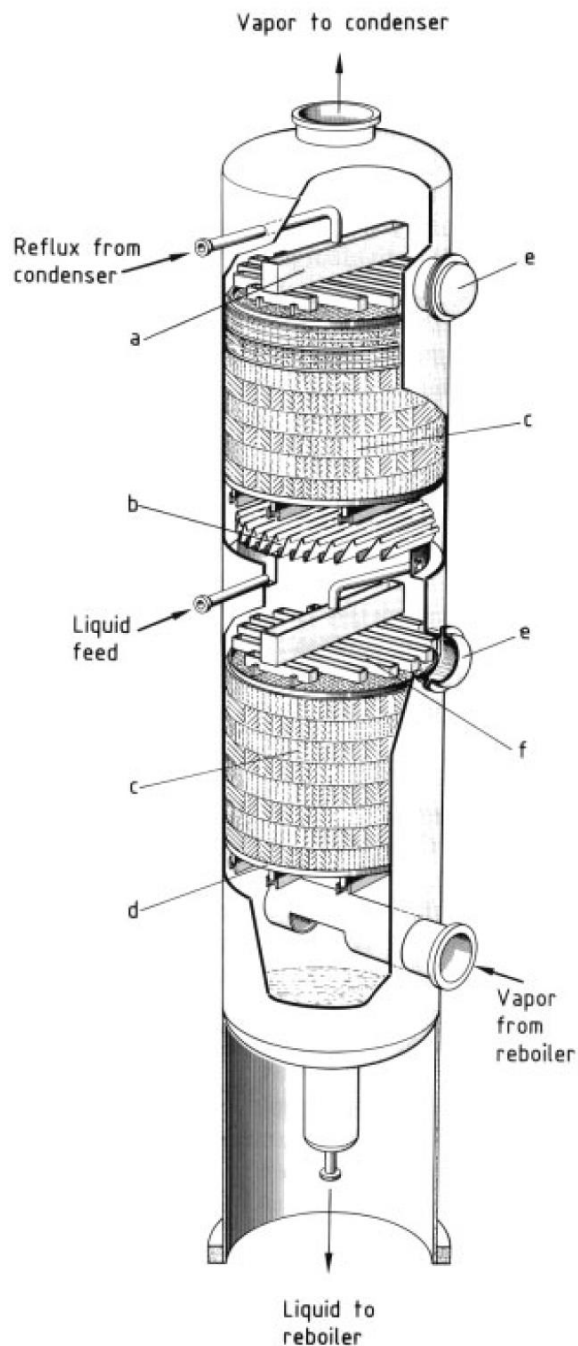


Figure 67. Cutaway section of a packed column with a structured wire gauze packing (Sulzer) [64]
a) Liquid distributor; b) Liquid collector; c) Structured packing; d) Support grid; e) Manway; f) Liquid redistributor

Al posto dei piatti ci sono dei riempimenti di varie geometrie che garantiscono una elevata interfaccia fra le due fasi. In questo modo le due fasi sono effettivamente in controcorrente, il che è di importanza cruciale per aver un buon trasferimento di materia. Il liquido deve bagnare il riempimento (random o strutturato) della colonna il più possibile in modo da massimizzare l'area di interfaccia fra le fasi. Il tipo di riempimento influenza in maniera enorme la efficienza della colonna e c'è una gran varietà di soluzioni adottate e studiate. La Figura 80 mostra qualche esempio di riempimenti random (ovvero tanti elementi con quella forma messi casualmente nella colonna). I riempimenti devono essere pensati in modo da avere la maggior area specifica possibile, ma al tempo stesso non devono dare perdite di carico troppo grandi e si devono distribuire uniformemente lungo la colonna (non lasciare vuoti che poi diventano punti di passaggio preferenziale). In questo senso i riempimenti strutturati forniscono maggiori garanzie e vengono quindi usati molto comunemente.

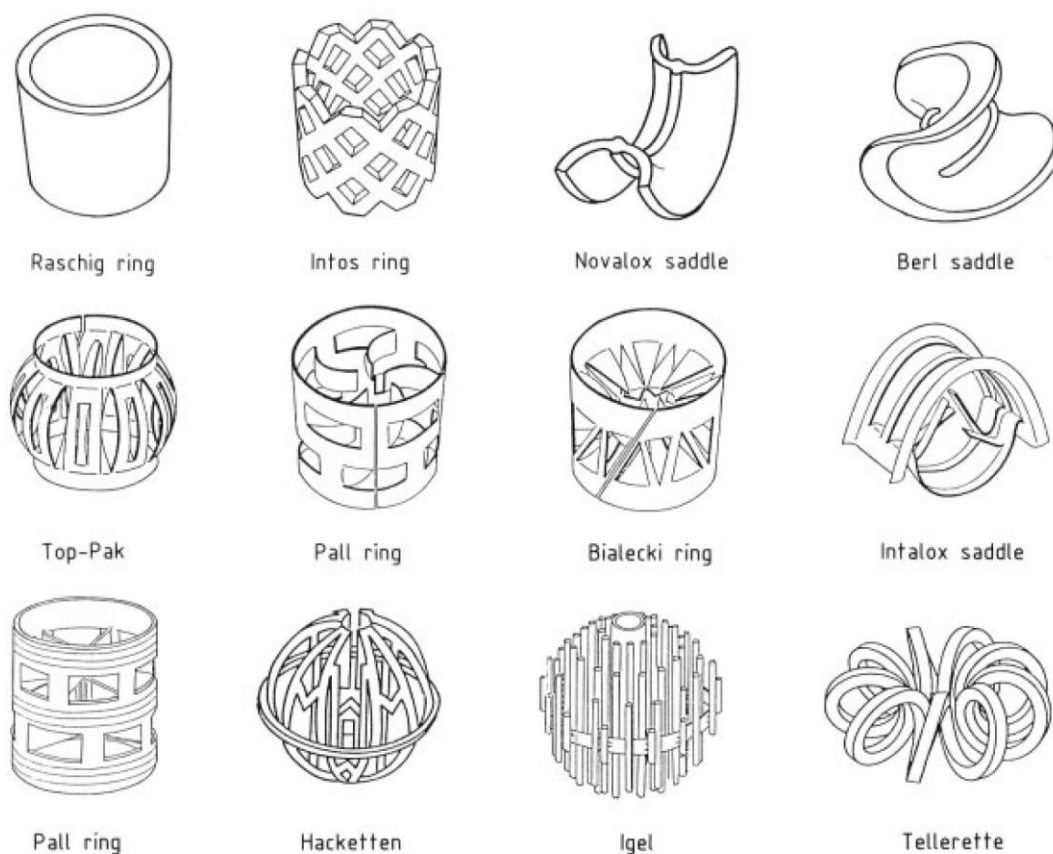


Figure 80. Common random column packings

Ceramic packings are shown in the top row, metal packings in the middle row, and plastic packings in the bottom row.

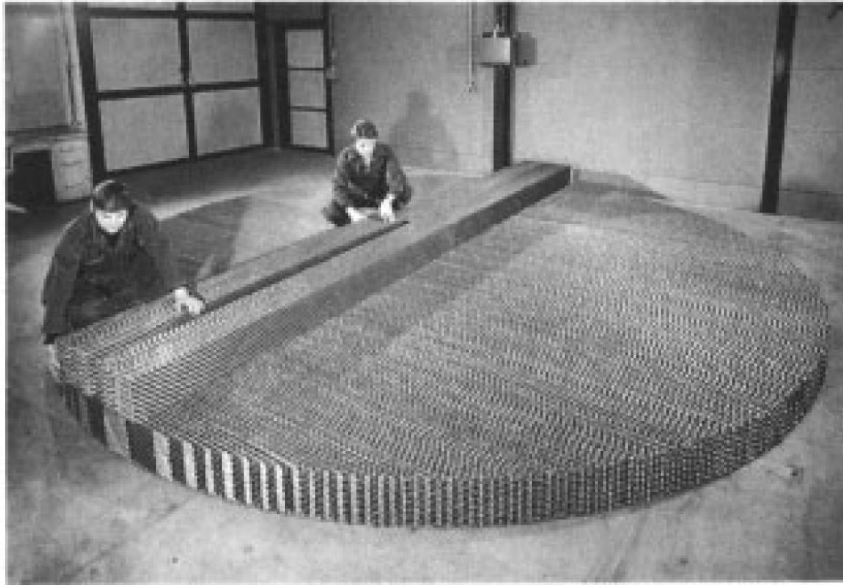


Figure 81. Element of a structured packing (Sulzer Mellapak) constructed to fit through the manway of a large-diameter column