

## Processi industriali di distillazione

### Separazione multicomponenti

Come visto in precedenza, una miscela ternaria si può separare molto limitatamente in una colonna singola. In generale, una separazione completa di una miscela multicomponenti nei suoi singoli componenti richiede molti passaggi distinti di distillazione. 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 (Figure 42 A e 42 B). 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*.

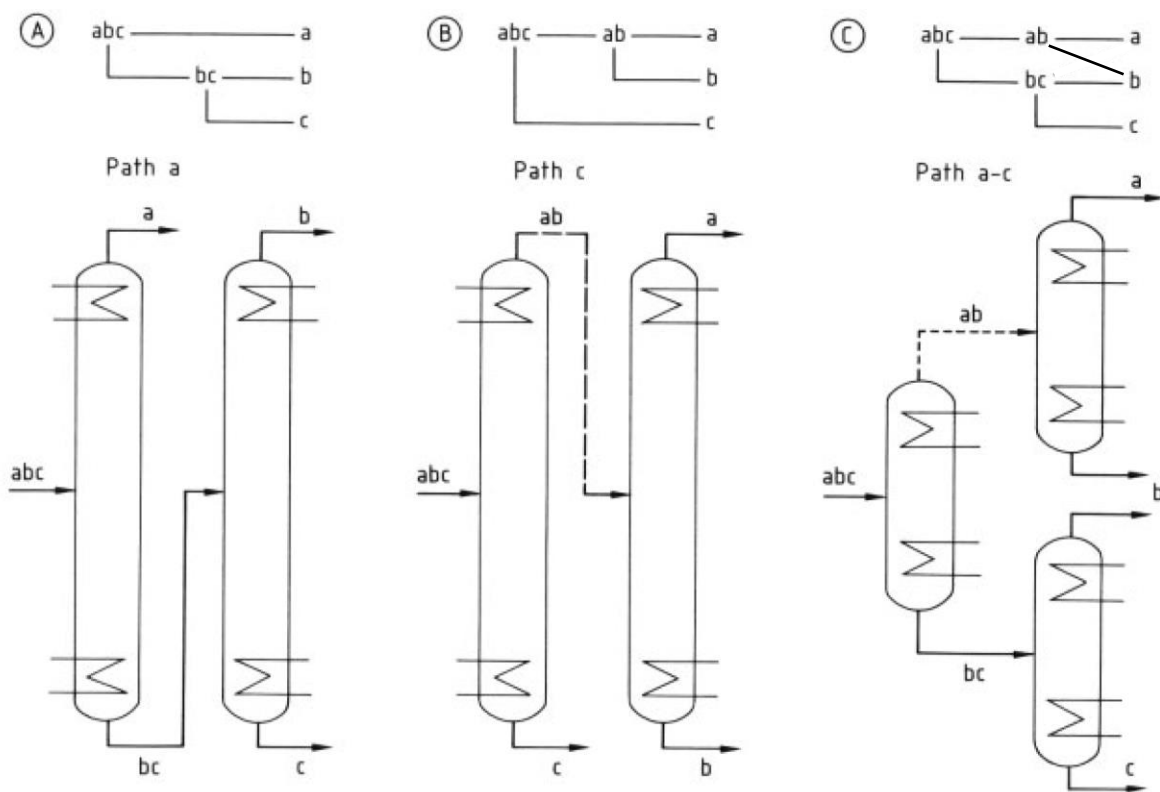
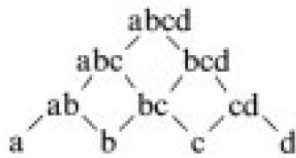


Figure 42. Paths for complete separation of a ternary mixture

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 soluzioni operative. È bene ricordare che per “distillazione azeotropica” si intende una qualsiasi distillazione nella quale sono coinvolti componenti che formano degli azeotropi. Nella pratica industriale, questo avviene in due casi: 1) se la miscela originale che si deve separare è una miscela azeotropica, 2) se la miscela originale non è di per sé azeotropica, ma la si rende deliberatamente tale con l'aggiunta di uno o più componenti. Nel primo caso, si deve trovare una strada per separare i due componenti ed arrivare alle purezze richieste dalle specifiche di processo. Nel secondo caso, si deve selezionare un opportuno componente (detto **entrainer**) che porti alla formazione dell'azeotropo che risulta utile per favorire la separazione desiderata e che poi possa essere facilmente recuperato.

Vediamo quindi alcuni possibili schemi di distillazione azeotropica.

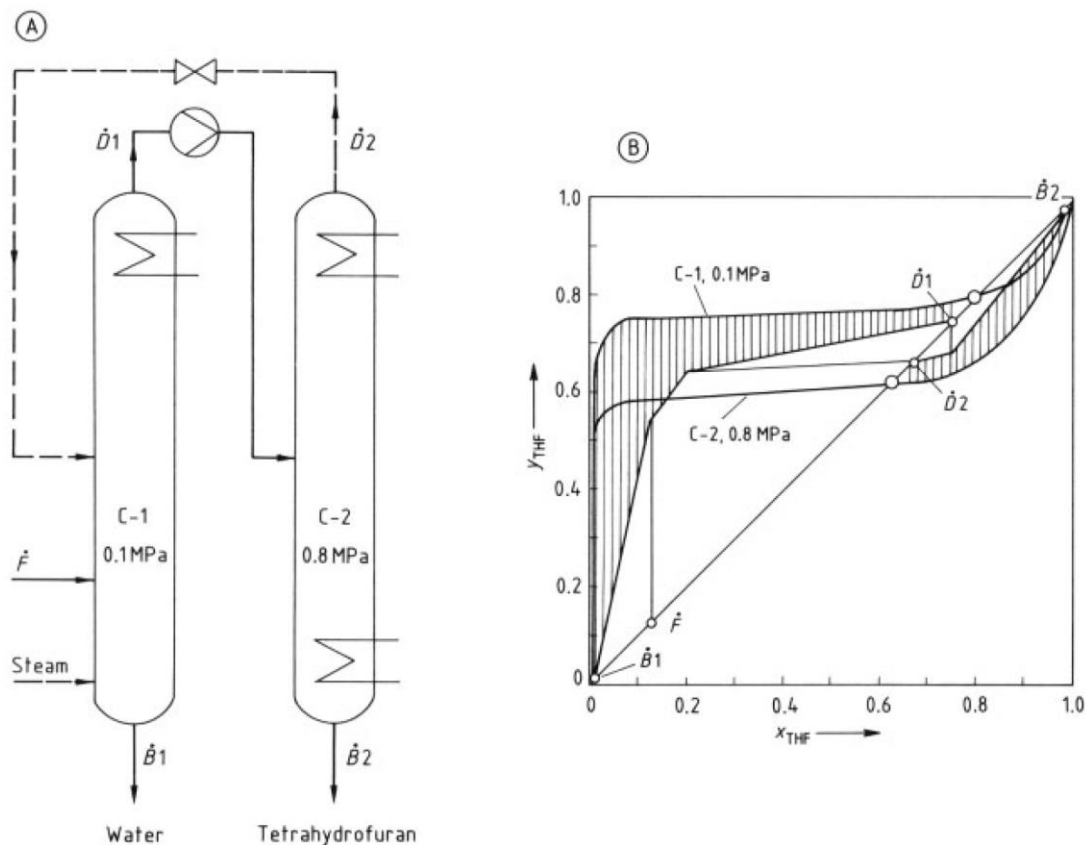
### Separazione di miscele azeotropiche sfruttando variazioni di pressione

Questo schema di distillazione azeotropica, anche detto “*pressure swing*”, è applicabile al caso in cui la posizione dell'azeotropo sia sensibile a variazioni di pressione.

### Sistema binario

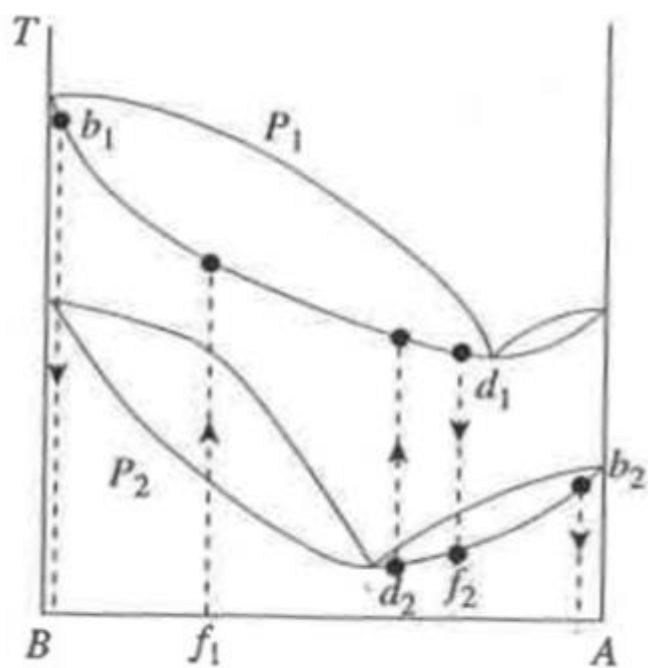
Spesso, ci sono miscele che hanno un azeotropo di minimo la cui posizione può essere spostata significativamente variando la pressione del sistema. Un esempio importante è la miscela tetraidrofurano-acqua (Figura 46). Come si vede nella Figura 46 B, questa miscela forma un azeotropo binario di minimo, che si sposta verso il

bassobollente (tetraidrofurano) al diminuire della pressione. Una possibile strategia per superare l'azeotropo binario è fare una prima separazione della sostanza altobollente (acqua) a bassa pressione (0.1 MPa) nella colonna C-1 (Figura 46 A) per ottenere un prodotto di testa  $D_1$  il più possibile vicina all'azeotropo. Poi si aumenta la pressione a 0.8 MPa, e si alimenta  $D_1$  nella colonna C-2 nella quale questa composizione è maggiore di quella dell'azeotropo. Il tetraidrofurano può quindi essere rimosso come prodotto di fondo ( $B_2$ ) della colonna C-2. La testa di C-2 ( $D_2$ ) preferibilmente allo stato vapore, viene rimandata in C-1 dopo averne ridotto la pressione. Quindi, la colonna C-1 ha una alimentazione liquida ( $F$ ) ed una vapore ( $D_2$ ) e per questo la retta di lavoro presenta due cambi di inclinazione (46 B).

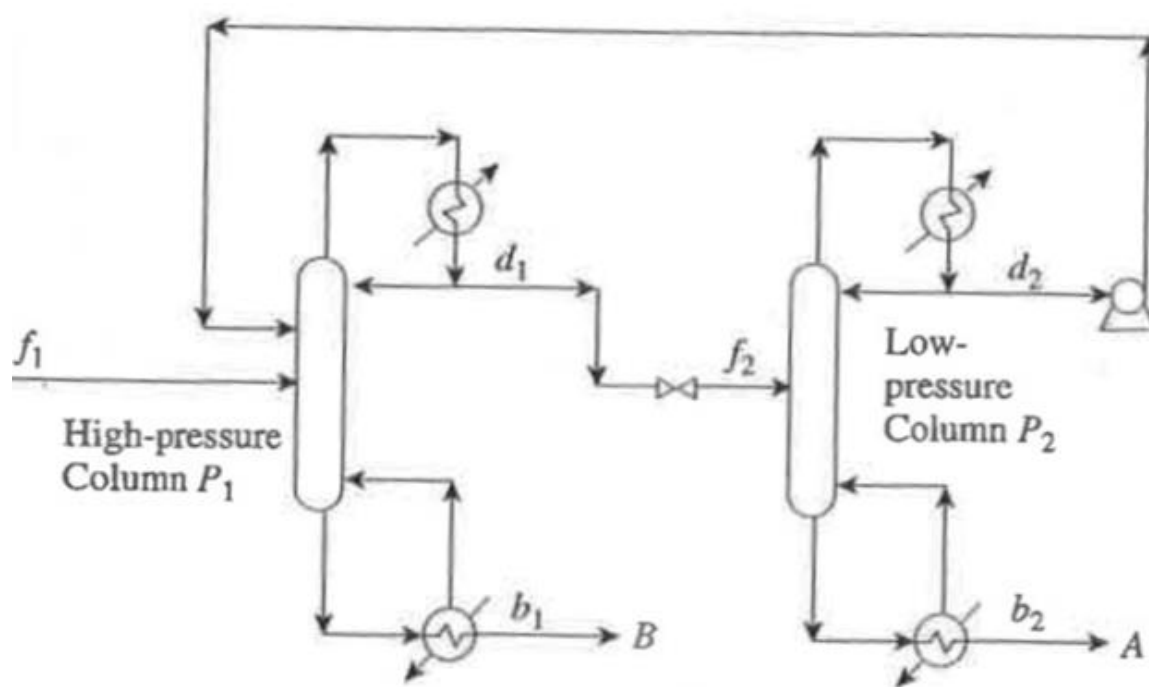


**Figure 46.** Flow diagram (A) and phase diagram (B) for separation of a binary tetrahydrofuran – water mixture in two columns, C-1 and C-2, operating at different pressures  
This mixture contains a minimum azeotrope, whose position can be shifted by changing system pressure. Hatched region represents area between the equilibrium curves and the operating lines in which the number of equilibrium steps  $n$  or transfer units  $N_{OG}$  is determined.

Quello che segue è uno schema analogo, ma alimentando prima nella colonna ad alta pressione, sempre per azeotropo di minimo, con rappresentazione nel diagramma isobaro:

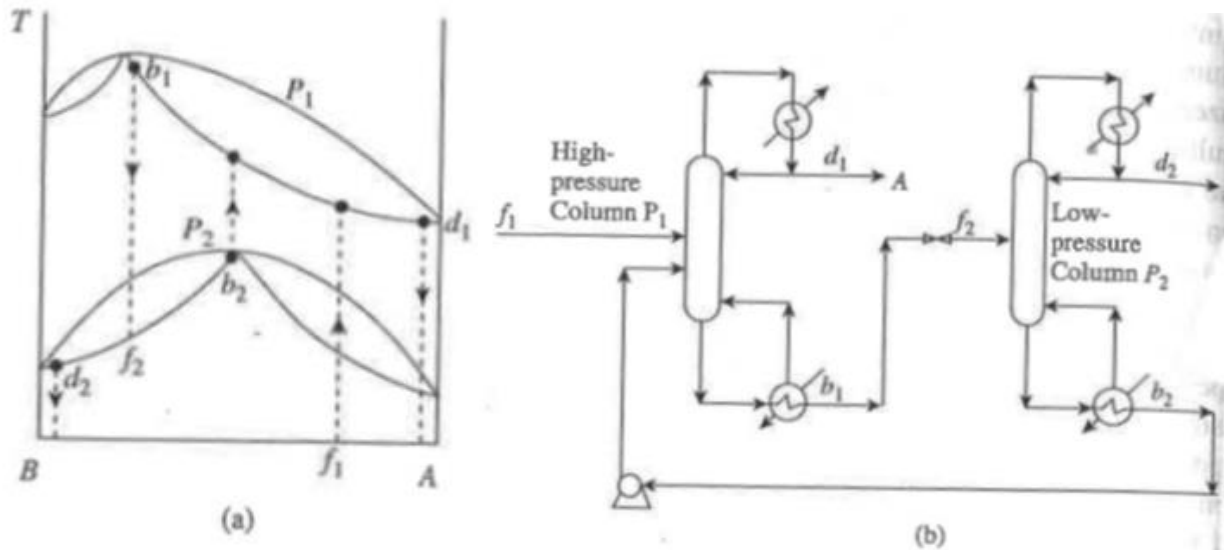


(a)



(b)

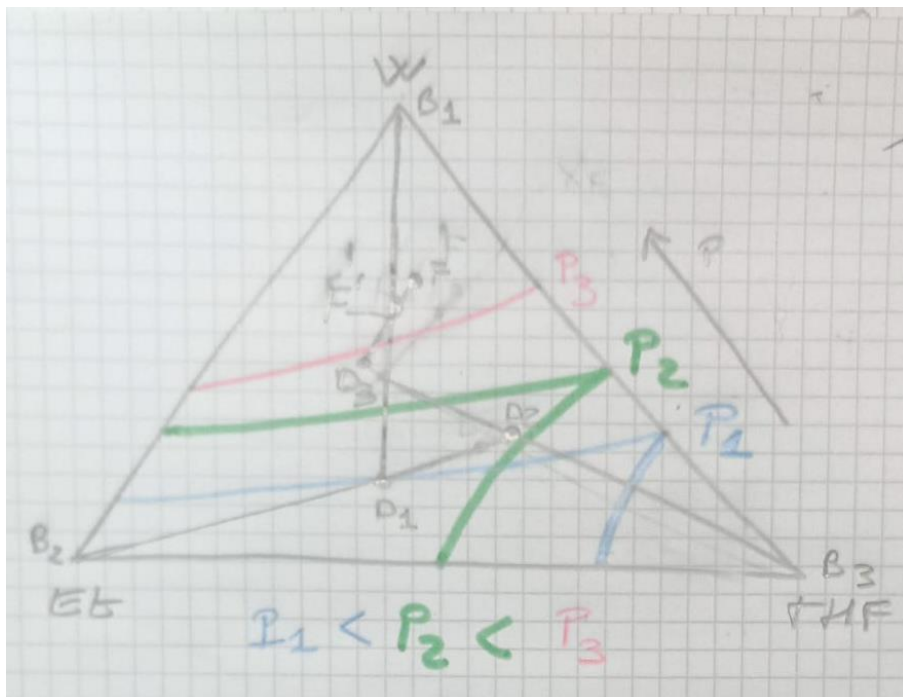
Ed infine uno schema con azeotropo di massimo:



Si vede che in tutti e tre i casi il gioco è quello di fare in modo che nella prima colonna si arrivi ad un prodotto di testa con composizione maggiore di quella azeotropica nelle condizioni di lavoro della seconda colonna.

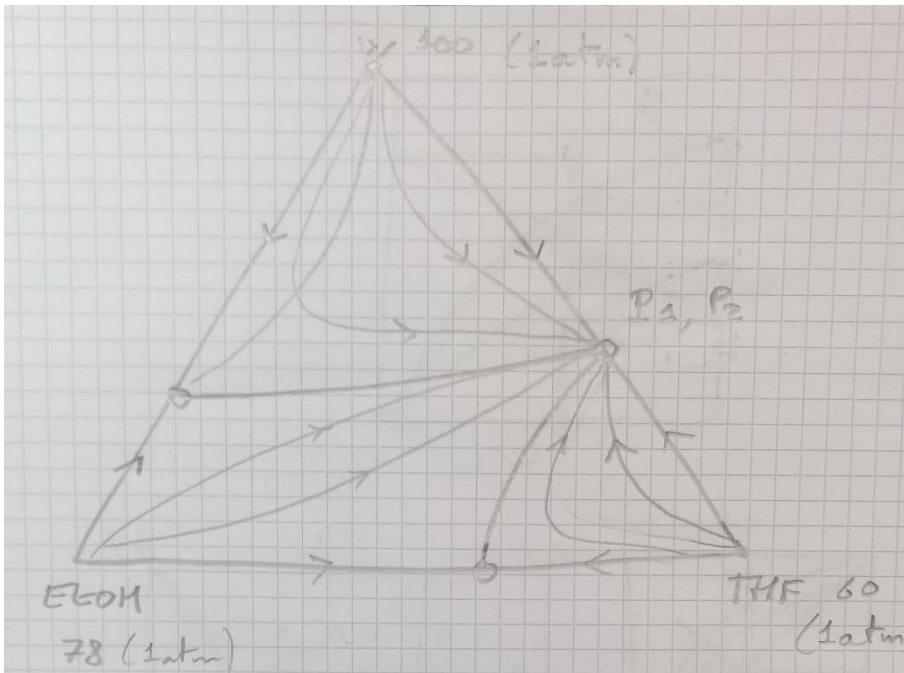
#### Sistema ternario

Nei sistemi ternari, la variazione delle composizioni azeotropiche con la pressione comporta che ci sia anche una corrispondente variazione dei confini di distillazione. Un esempio è mostrato nella figura seguente per il sistema acqua-etanolo-tetraidrofurano (THF). Si osservi che non solo si spostano i confini di distillazione, ma c'è anche la scomparsa di uno dei tre azeotropi alla pressione più elevata ( $P_3$ ).

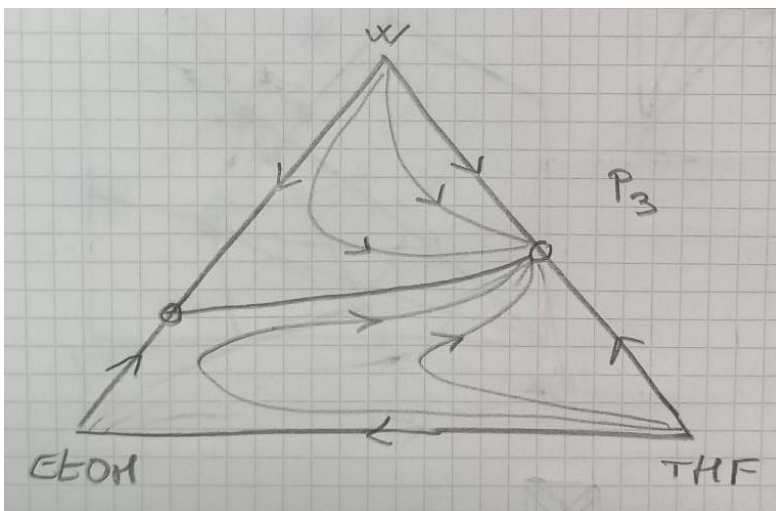


Alle pressioni  $P_1$  e  $P_2$ , le curve dei residui in ognuna delle regioni delimitate dai confini di distillazione, partono da un vertice del diagramma triangolare (quindi dal

componente puro relativo a quella determinata regione) e terminano nell'azeotropo binario acqua-THF.



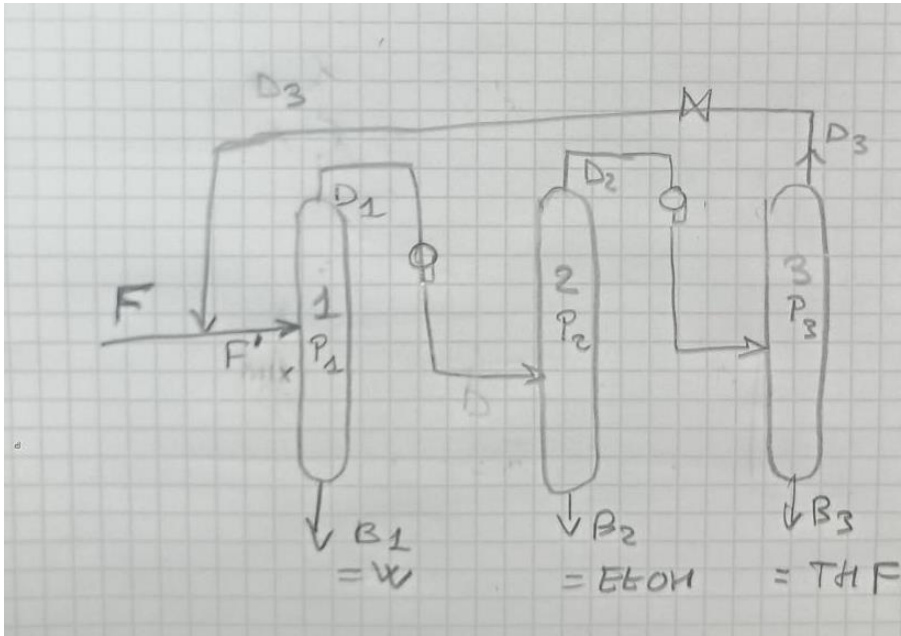
Alla pressione  $P_3$ , invece, il diagramma risulta suddiviso in sole due regioni, una in cui le curve dei residui partono dall'acqua ed arrivano all'azeotropo acqua-THF, ed una in cui partono dal THF ed arrivano all'azeotropo acqua-THF. Si noti che questo avviene perché, alla pressione  $P_3$ , l'etanolo risulta più volatile del THF (fig. 12b), situazione opposta a quanto avviene ad esempio ad 1 atm, pressione alla quale l'etanolo bolle a  $78^\circ\text{C}$ , mentre il THF a  $60^\circ\text{C}$ .



Per una alimentazione di composizione  $F$ , un possibile schema di separazione che prevede l'utilizzo di tre colonne è il seguente. Si mescola  $F$  con  $D_3$  (prodotto di testa della terza colonna) e si ottiene la miscela  $F'$  che si alimenta nella colonna a pressione più bassa ( $P_1$ ). Da questa colonna si recupera dal fondo l'acqua ( $B_1$ ) e in testa la miscela  $D_1$  vicina al confine di distillazione.  $D_1$  viene compresso ed alimentato nella seconda

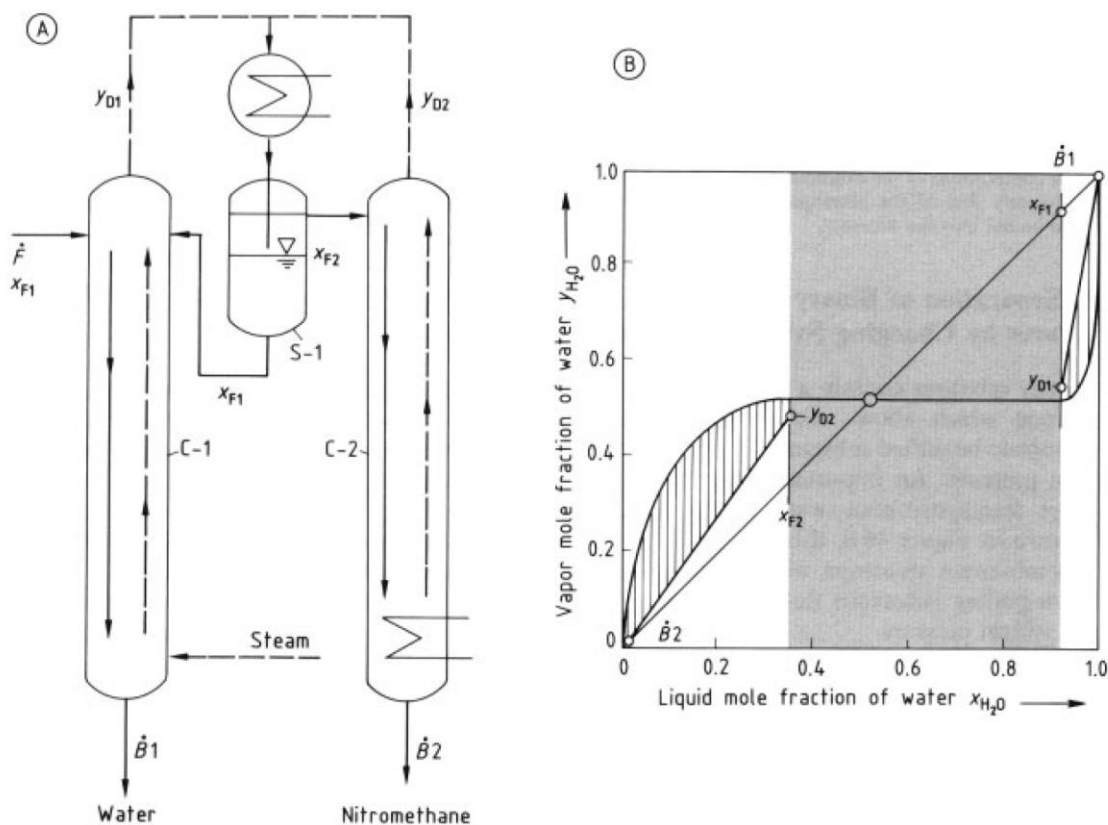


colonna, per la quale si trova oltre suddetto confine di distillazione, per cui dal fondo si ricava l'etanolo ( $B_2$ ) e dalla testa la frazione  $D_2$  vicina al nuovo confine di distillazione.  $D_2$  viene compresso e mandato nella terza colonna, nella quale non c'è più il confine che impedisce di raggiungere il THF che viene recuperato quindi come prodotto di fondo ( $B_3$ ). La testa  $D_3$  viene decompressa e riciclata alla prima colonna.



### Miscela 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. Questo 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 è fatta con le due colonne C-1 e C-2, più il separatore S-1. 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 S-1. La fase ricca di nitrometano  $x_{F2}$  è alimentata alla colonna C-2 e quella acquosa rimandata in C-1. Siccome l'acqua è il prodotto di fondo di C-1, il vapore usato per riscaldare può essere alimentato direttamente dentro la colonna e non serve un ribollitore.

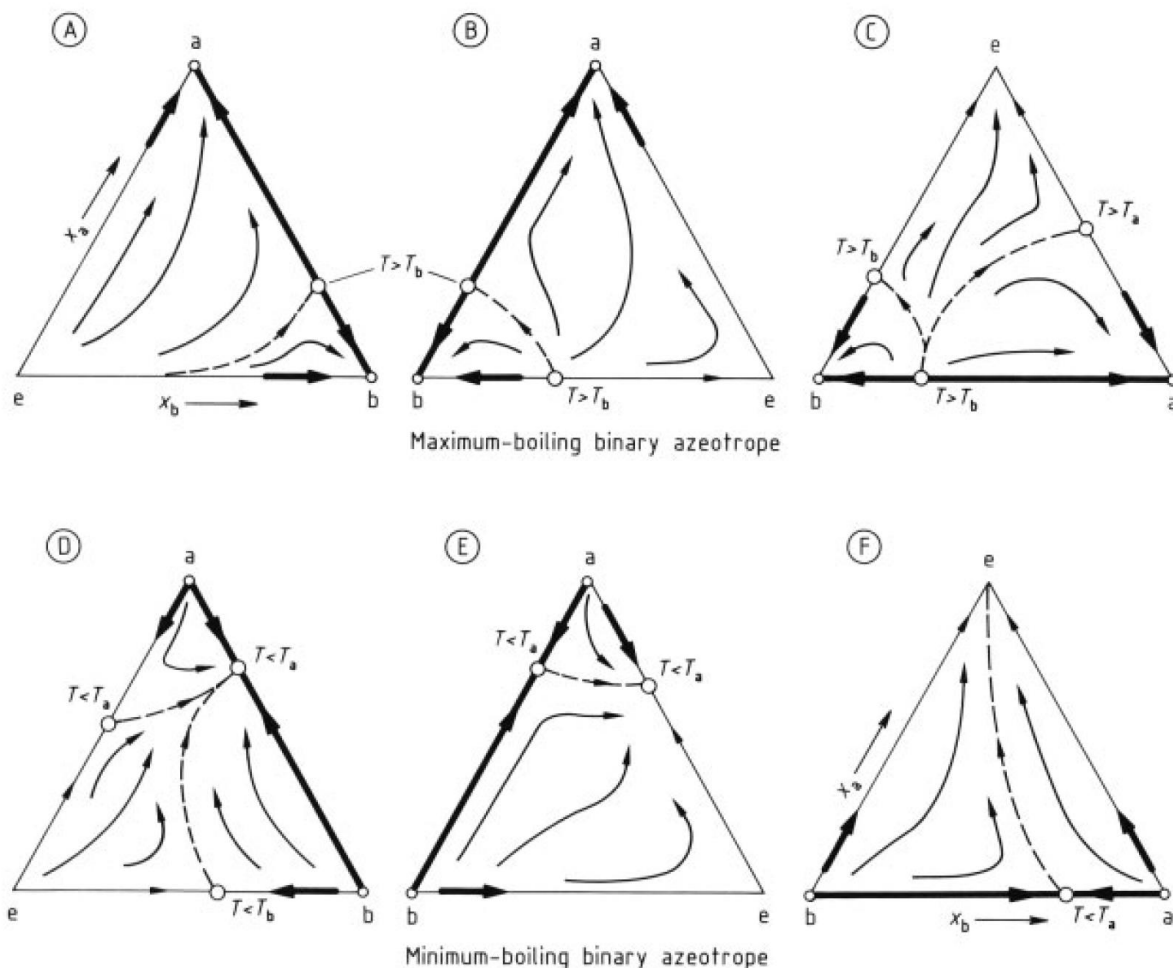
#### Separazione di una miscela azeotropica con aggiunta di un terzo componente (entrainer)

Un'altra possibile soluzione è quella di aggiungere un terzo componente scelto in modo da permettere una facile separazione della miscela ternaria risultante. Il termine anglosassone per il terzo componente è *entrainer* e quindi nel seguito verrà indicato con la lettera  $e$ .



### 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 mostra i 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

***L'entrainer deve assicurare che le curve di distillazione di entrambe le miscele binarie  $a-e$  e  $b-e$  terminino rispettivamente in  $a$  e  $b$ .*** Consideriamo il caso in cui  $a$  e  $b$  formano un azeotrope binario di massimo (48 A-C). L'entrainer può essere più altobollente sia di  $a$  sia di  $b$  sia dell'azeotrope (48 A), senza formare azeotropi nuovi, e siamo sicuri che la condizione suddetta è soddisfatta. Ma non è indispensabile che l'entrainer sia il composto più altobollente. Se  $e$  fosse di temperatura di ebollizione intermedia, fra  $a$  e  $b$ ,  $a$  potrebbe essere separato, ma  $b$  no perché la miscela  $b-e$

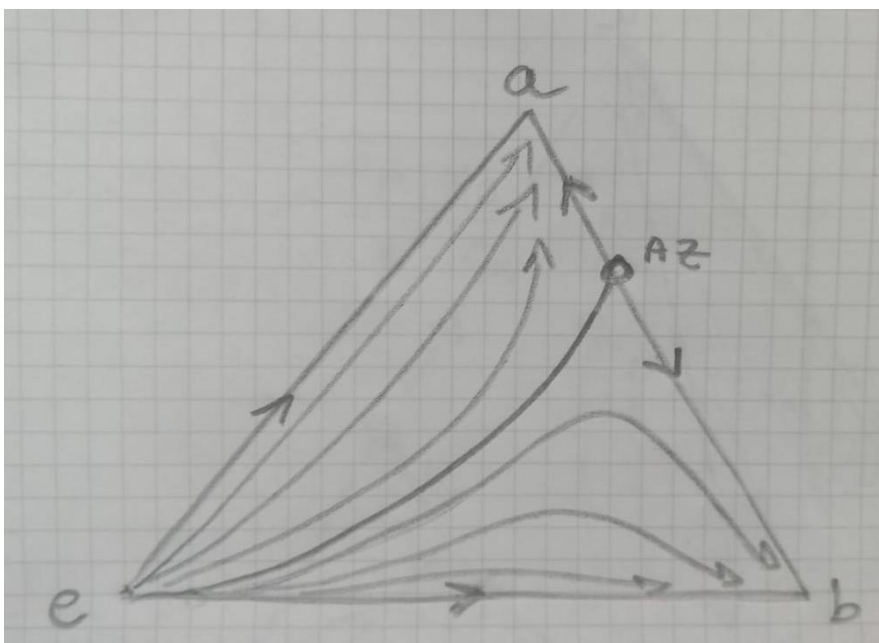
avrebbe curve di distillazione che terminano in  $e$ . Il problema si risolve se la miscela  $b-e$  forma un azeotropo di massimo (48 B). Infine, con un entrainer bassobollente (48 C) entrambe le miscele  $b-e$  ed  $a-e$  devono fare un azeotropo di massimo per rispettare la condizione e allora i prodotti  $a$  e  $b$  lasciano le colonne 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.

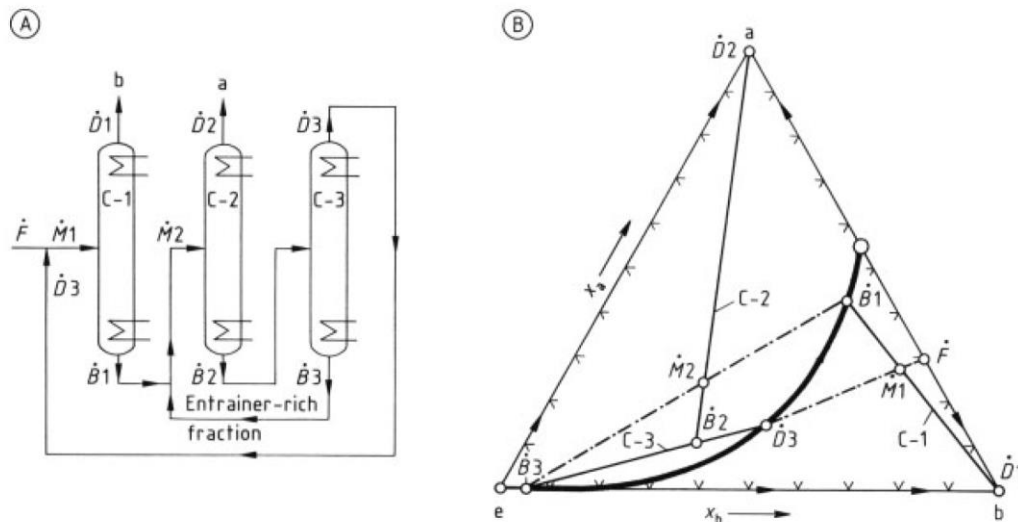
Quindi, una miscela binaria con un azeotropo di massimo può essere separata nei suoi due componenti solo se l'entrainer è più altobollente delle due sostanze oppure se forma azeotropi più altobollenti (cioè di massimo). Viceversa, una miscela che fa azeotropo di minimo richiede un entrainer bassobollente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

### Esempio 1

Consideriamo un sistema nel quale la miscela binaria da separare formi 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 (che corrisponde al caso di Figura 48 A):



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 C-1, 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 C-2. Il fondo di C-2 è  $B_2$ , che viene alimentato alla terza colonna (C-3) dove si recupera l'entrainer che viene riciclato alla colonna C-2 nella frazione  $B_3$ . La testa di C-3 ( $D_3$ ) 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.

## Separazione azeotropica in combinazione con altri metodi di separazione

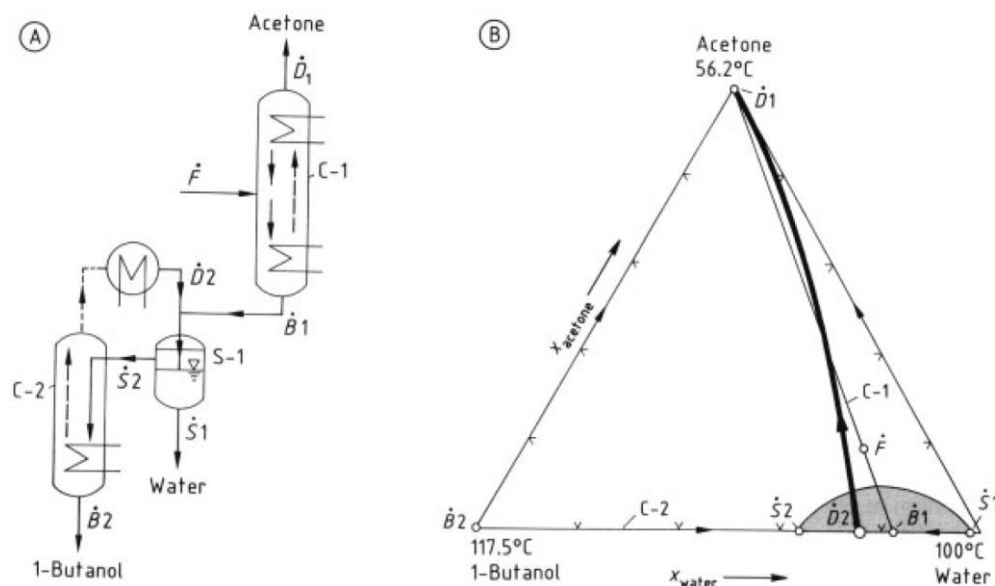
Lo schema generale di Figura 47 richiede tre passaggi in altrettante colonne di rettifica. In qualche caso può essere vantaggioso includere altri tipi di operazioni, come decantazione, desorbimento, assorbimento o estrazione.

### 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 2

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.

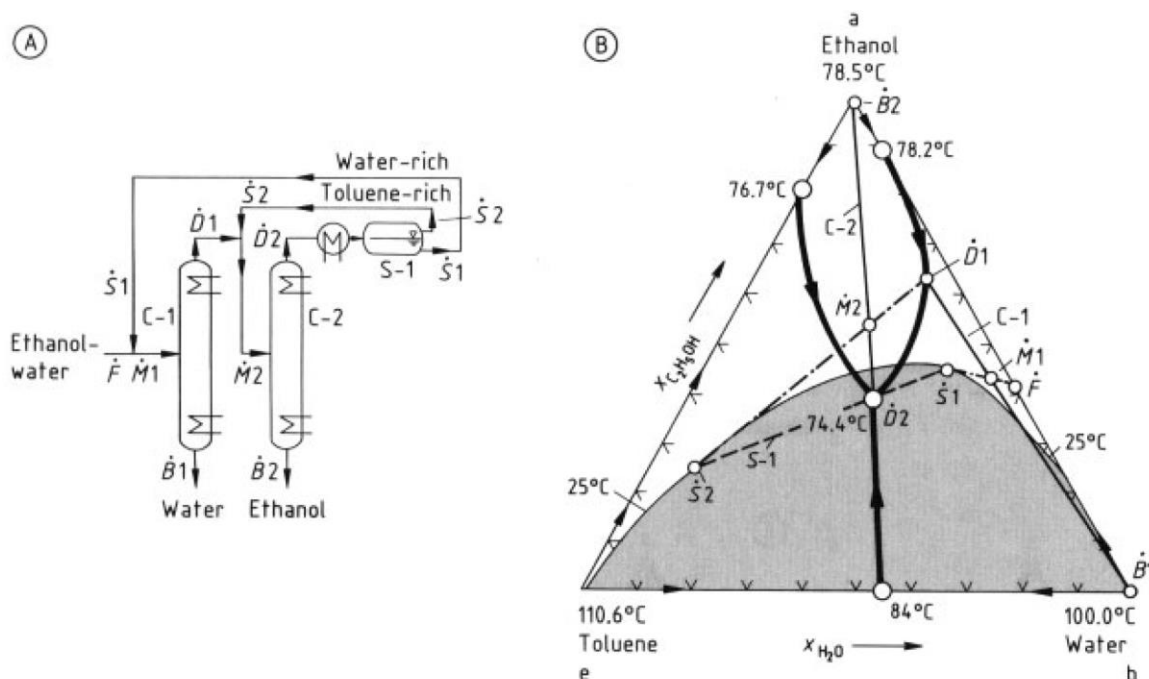
La miscela acqua-butanolo forma un azeotropo eterogeneo. Il confine di distillazione va dall'azeotropo all'acetone che è il bassobollente (Figura 45 B). La separazione è fatta in due colonne (Figura 45 A). L'acetone è rimosso in testa dalla prima colonna (C-1). Osservazione: la linea retta che rappresenta la separazione nella colonna C-1 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 C-2 come prodotto di fondo. La composizione della frazione di testa di C-2 è all'incirca quella dell'azeotropo eterogeneo e può essere rimandata al decantatore.

### Esempio 3

Un altro 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  $25^\circ\text{C}$ .

Poiché l'azeotropo acqua-etanolo è di minimo, servirebbe un entrainer bassobollente. Invece si usa il toluene che fra i tre è il più altobollente, ma forma un azeotropo di minimo con l'etanolo ed uno di minimo eterogeneo con l'acqua, nonché uno ternario, sempre di minimo (assoluto). Si tratta di una situazione che non rientra fra quelle descritte in Figura 48, ma che comunque rispetta i prerequisiti elencati nelle sezioni precedenti in quanto acqua ed alcool sono nodi stabili per i cammini di distillazione.

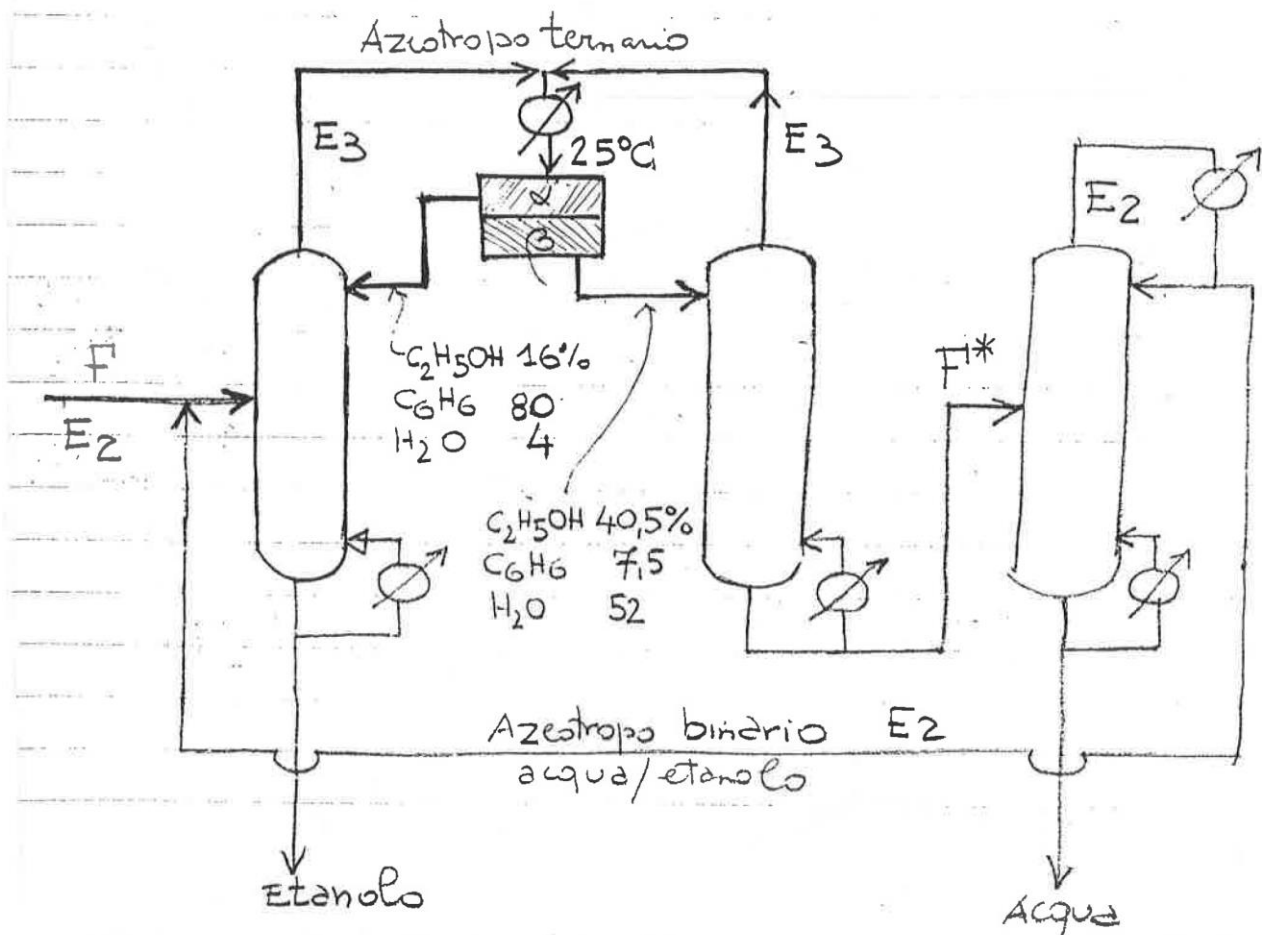
Per prima cosa si separa l'acqua come prodotto di fondo nella colonna C-1. La frazione di testa D1 sta sul confine di separazione, il quale viene oltrepassato tramite mescolamento con una fase ricca di toluene. Nella colonna C-2, l'etanolo è rimosso come prodotto di fondo. La temperatura del prodotto di testa D2 viene portata a circa 25 °C (temperatura alla quale corrisponde la zona di immiscibilità riportata sul diagramma) 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.

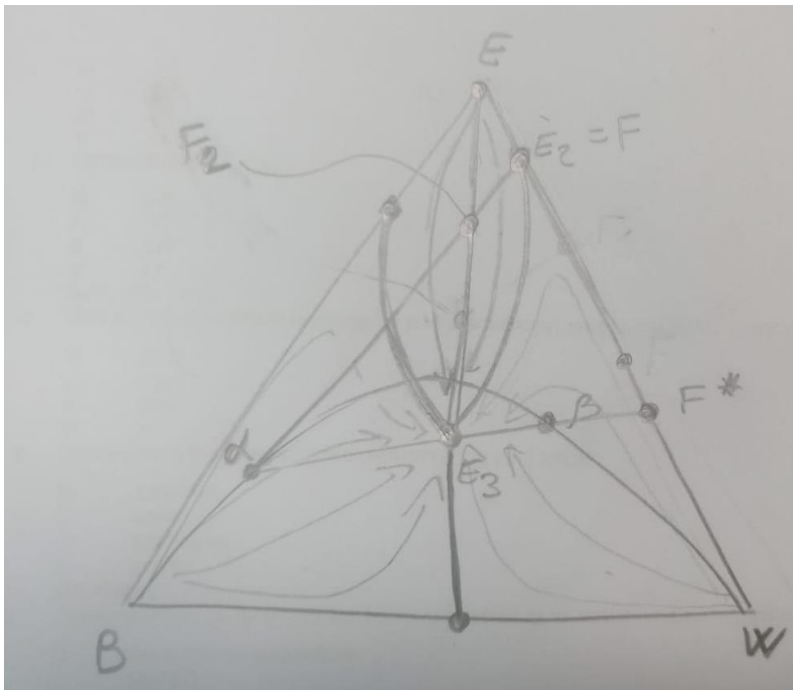
Questo schema che fa uso del toluene sostituisce il precedente che era simile, ma faceva uso di benzene. Anche se è simile, conviene descriverlo per seguire lo schema logico in base alle composizioni delle miscele azeotropiche e anche perché la disposizione delle colonne è leggermente differente. Come 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.

<i>Sostanze pure ed azeotropi</i>	<i>Temperature di ebollizione (in °C)</i>	<i>Composizione degli azeotropi (% in peso)</i>			<i>Composizione delle fasi liquide stratificate dopo condensazione dei vapori (% in peso)</i>		
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	100	—	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,1	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,3	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-H <sub>2</sub> O	78,15	95,6	—	4,4	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> O	69,25	—	90,4	9,6	—	90,4	9,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	68,25	32,41	67,59	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> 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 immessa la frazione  $\alpha$  che proviene dal separatore in modo da passare il confine di distillazione. Dalla testa della prima colonna esce l'azeotropo ternario, 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 esce una miscela acqua-etanolo ( $F^*$ ) che alimenta la terza colonna, dalla quale escono in testa l'azeotropo binario acqua-etanolo (che torna in colonna 1) e in coda l'acqua.

#### Esempio 4

Si fa uso di un decantatore anche per la separazione di una miscela piridina-acqua che forma un azeotropo di minimo. In base alla Figura 48, una miscela con un azeotropo di minimo richiede un entrainer bassobollente. Però anche in questo esempio si usa toluene, che ha un elevato punto di ebollizione (intermedio fra quelli di acqua e piridina) in quanto il toluene forma un azeotropo di minimo con l'acqua e così soddisfa le richieste di Figura 48 E. Inoltre, il toluene forma un azeotropo di minimo anche con la piridina, ma questo non cambia le cose dal punto di vista dei cammini di distillazione in uscita dalla piridina. In base alle temperature di ebollizione dei componenti puri e degli azeotropi, possiamo disegnare qualitativamente gli

[illegible]

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

17

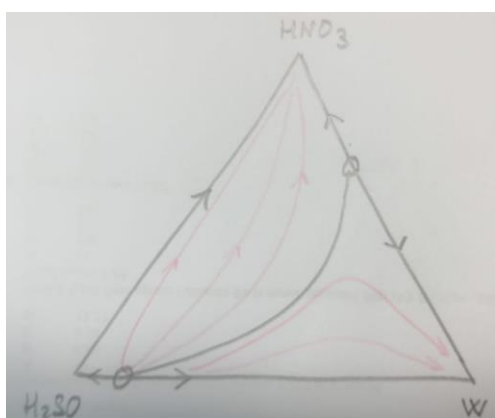
dell'azeotropo eterogeneo acqua-toluene. Questa frazione viene raffreddata a 25 °C e quindi separata in due fasi liquide nel decantatore S-1. La fase pesante (S2) contiene prevalentemente acqua ed è rimossa come prodotto. La fase ricca di toluene (S1) viene usata come entrainer. A differenza dello schema 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 quelli dell'acqua e dell'entrainer.

La separazione di una miscela di alcool isopropilico (IPA) ed acqua, che formano un azeotropo, si può fare mediante aggiunta di etere diisopropilico (DIPE) seguendo uno schema di separazione del tutto identico al precedente:

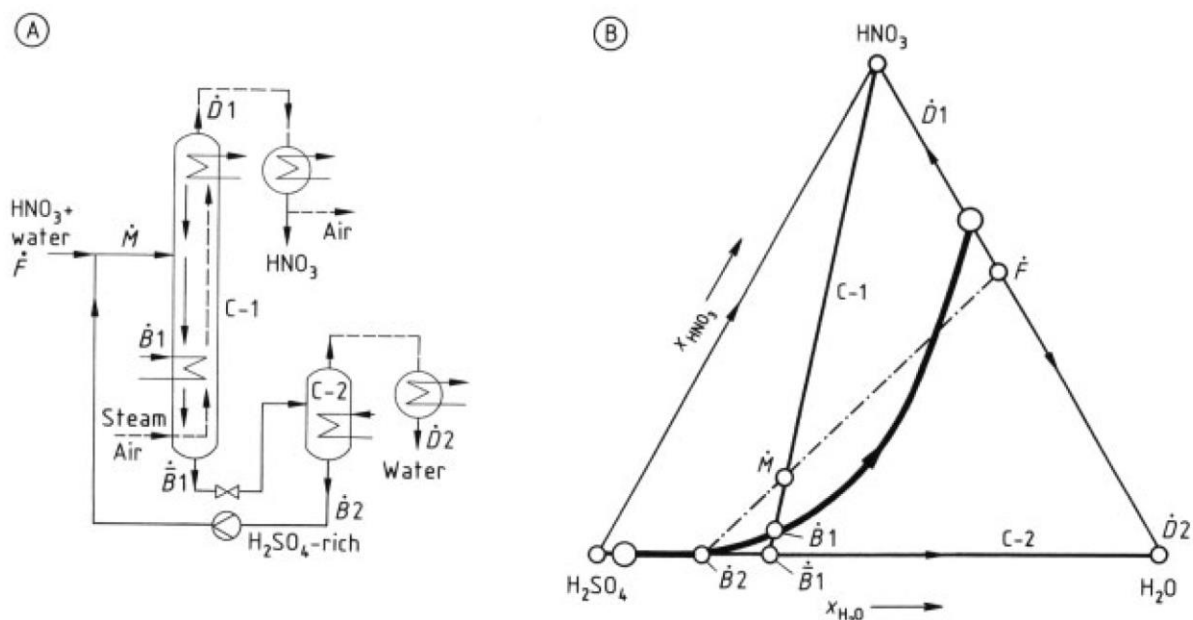
#### Desorbimento

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.

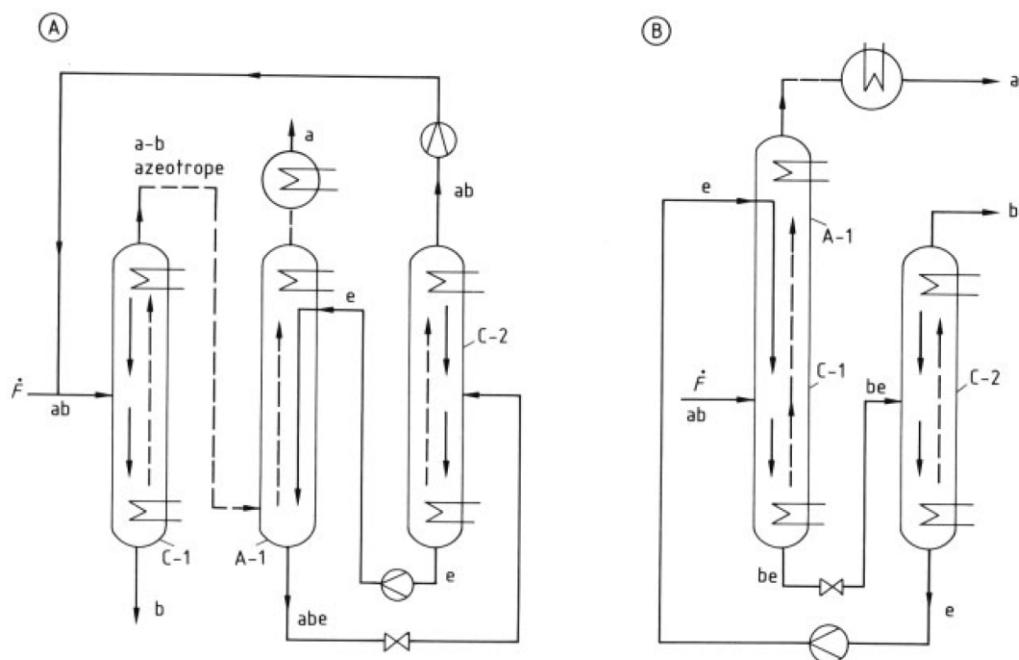


**Figure 51.** Concentration of nitric acid and water by using sulfuric acid as entrainer  
 A) Flow diagram showing one rectification column C-1 and one distillation column C-2  
 B) Triangular phase diagram  
 — Distillation boundary; — Rectification; - · - · Mixing of liquids

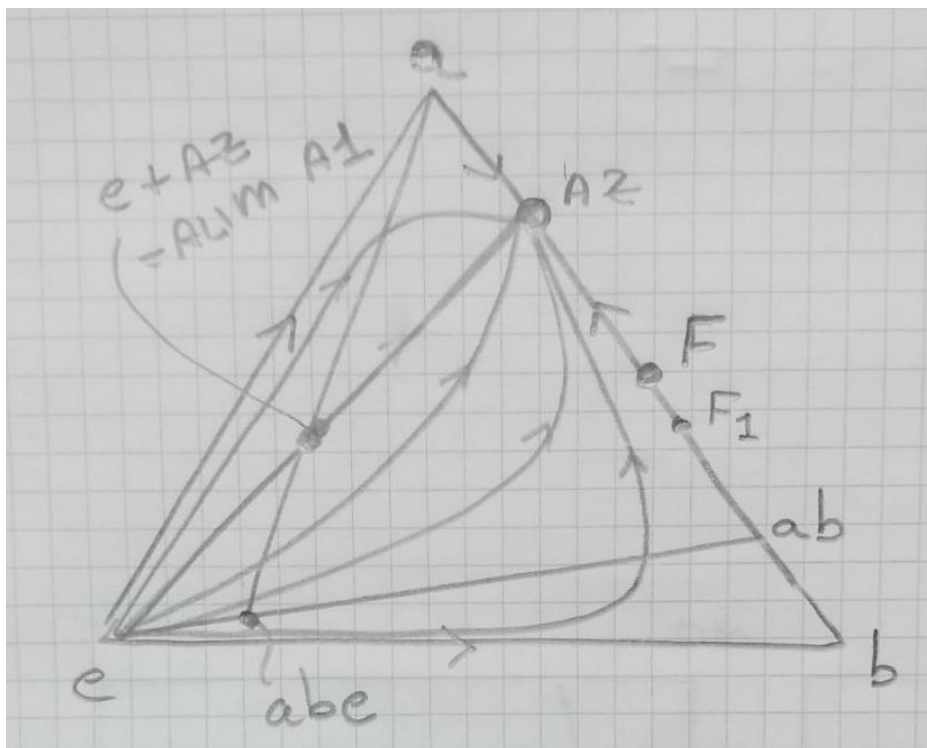
Il confine di separazione è oltrepassato mescolando approssimativamente 46 moli % di acido solforico con la alimentazione in modo da ottenere la composizione M, che si alimenta nella colonna C-1. In questo modo la separazione di acido nitrico come prodotto di testa D1 diventa possibile nella regione 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 B2 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.

### Absorbimento

L'assorbimento può essere sfruttato per esempio nella separazione di miscele con un azeotropo di minimo (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  $b$  è separato dal fondo della colonna  $C-1$  (vedi Figura 52 A) che è alimentata con  $F+ab=F_1$ . La frazione di testa ha circa la stessa composizione dell'azeotropo binario  $a-b$ . La miscela vapore di testa è mandata nell'assorbitore  $A-1$  nel quale l'entrainer è usato per lavare principalmente il componente altobollente  $b$ . La sostanza  $a$  pura si ottiene quindi dalla testa dell'assorbitore. La frazione liquida della colonna di assorbimento è quindi alimentata alla colonna  $C-2$  dove viene

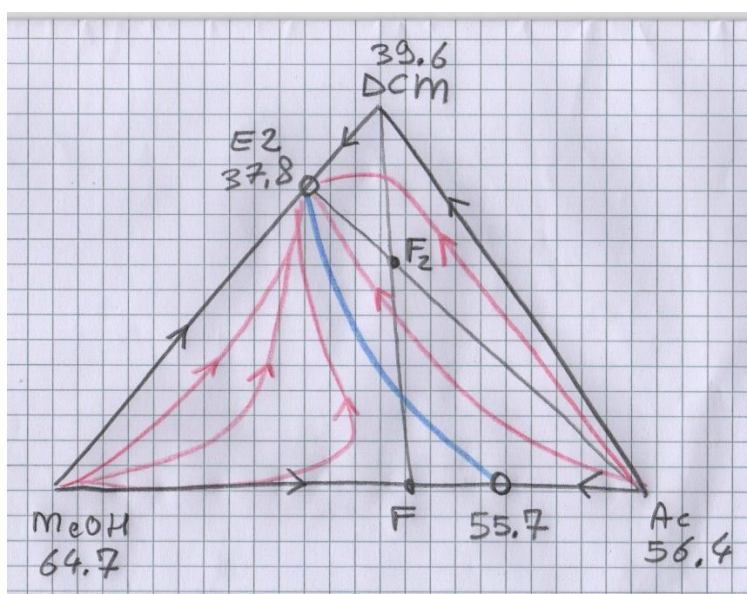


recuperato l'entrainer come prodotto di fondo. La testa di C-2 contiene sia *a* che *b* e viene riciclata a C-1. In questo caso l'entrainer non deve soddisfare i criteri di Figura 48 perché il confine di distillazione azeotropico è oltrepassato nella colonna di assorbimento. Quello che l'entrainer deve 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 (quindi *a*=etanolo, *b*=acqua, *e*=glicol). 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 assorbimento e non una estrazione.

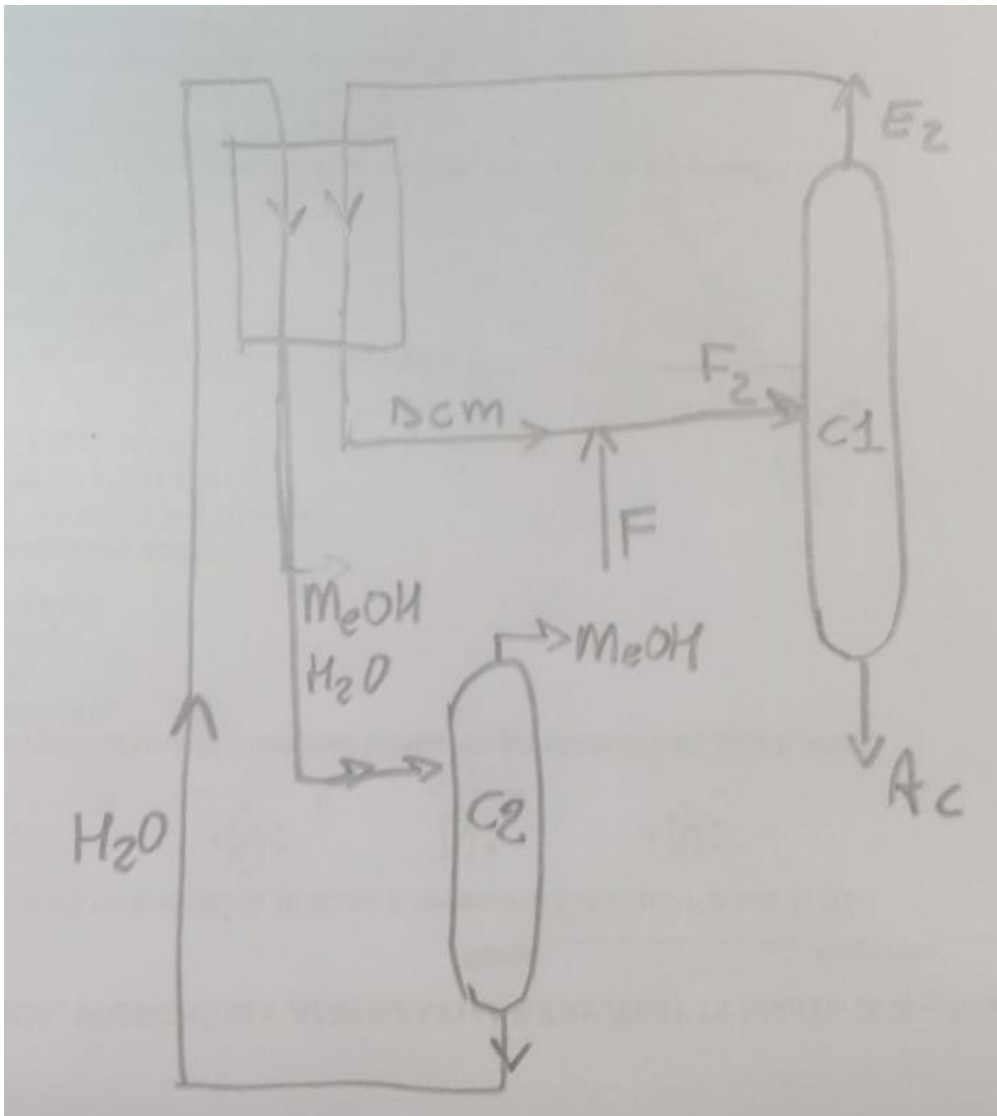
#### *Aggiunta di un terzo componente non solubile in acqua*

Se uno dei componenti da separare o il solvente, sono immiscibili in acqua, si può operare la distillazione aggiungendo 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:

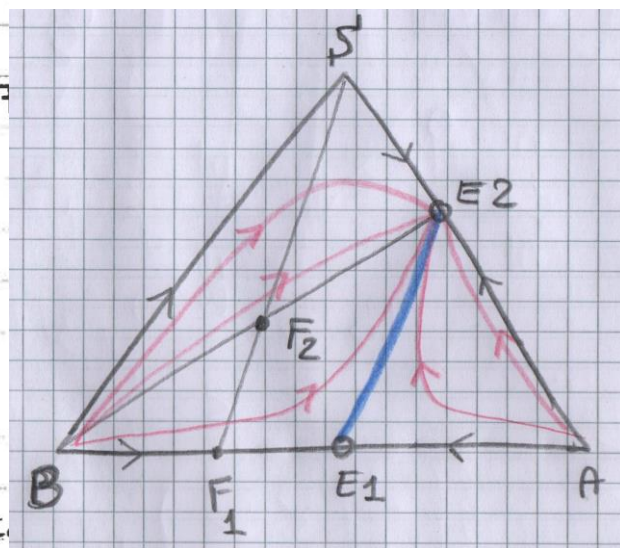


Per la distillazione, si può procedere secondo lo schema seguente:



La alimentazione  $F$  viene mescolata con  $DCM$  in modo da arrivare ad una composizione della miscela ternaria che stia sulla congiungente fra azeotropo di minimo e acetone puro. Quindi nella colonna  $C_1$  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.

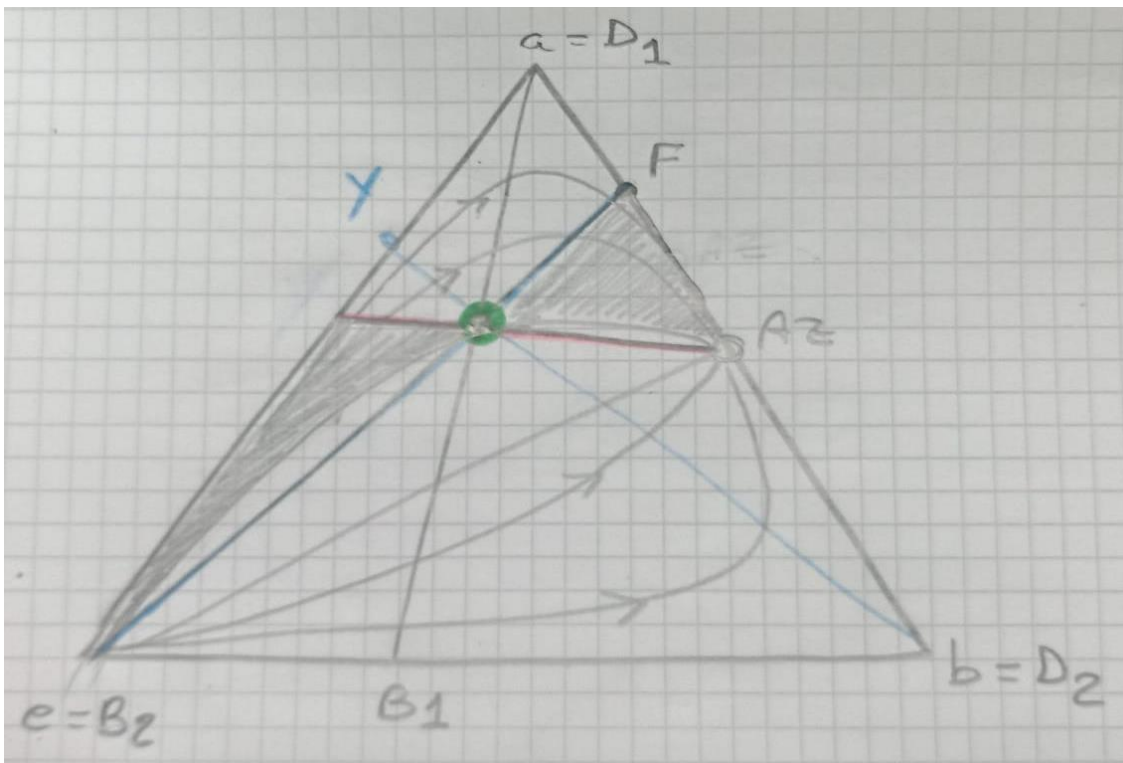


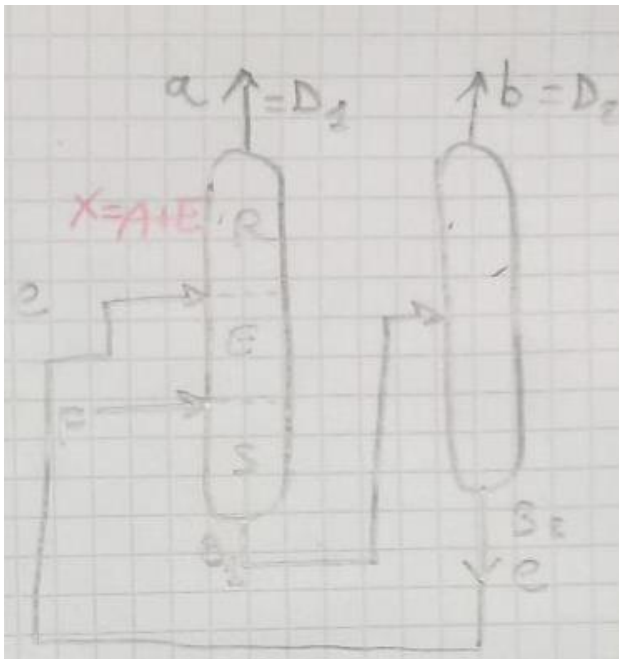
## Distillazione estrattiva

23

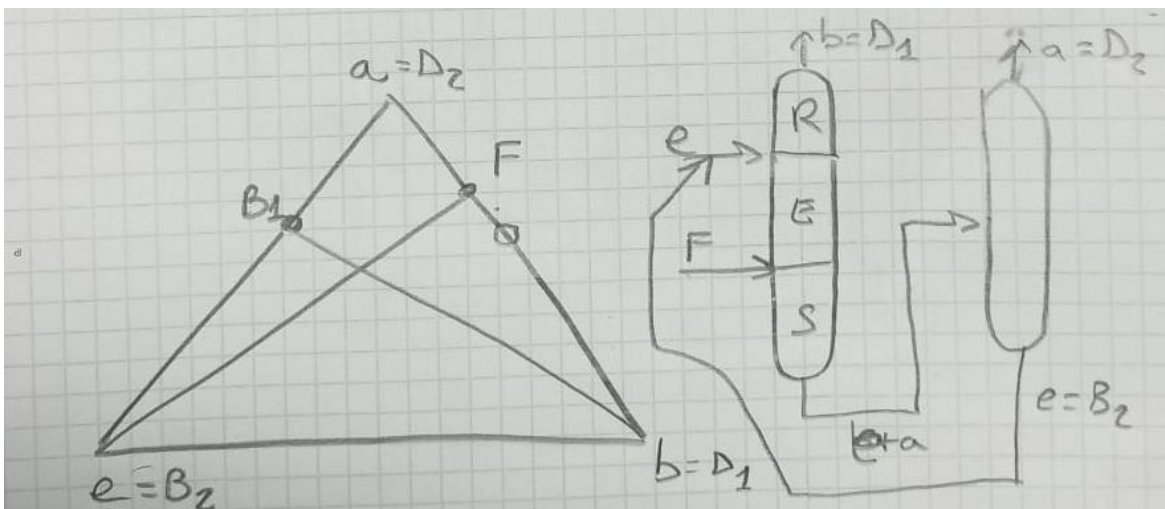
Vediamo di seguito due esempi di distillazione estrattiva di una miscela binaria  $ab$  con azeotropo di minimo utilizzando due entrainer altobollenti differenti per l'affinità che hanno nei confronti di  $a$  e  $b$ .

Nel primo caso, l'entrainer ha maggiore affinità per il composto  $b$  e si ottiene in testa il composto  $a$  ed in coda una miscela  $be$ , inviata ad una seconda colonna per il recupero di  $b$  ed il riciclo di  $e$ . Si noti che la alimentazione complessiva alla colonna è rappresentata dal punto verde e che dal punto di vista dei cammini di distillazione la separazione fatta nella prima colonna sarebbe impossibile. In altri termini, se si alimentasse l'entrainer insieme ad  $F$ , si potrebbero ottenere le separazioni indicate dalla zona grigia, ma certamente non quella indicata in figura. La cosa è possibile invece grazie al fatto che le due correnti sono separate e che  $e$  agisce come solvente di  $b$ . Nella zona centrale della colonna, quella di estrazione (E), l'entrainer scioglie  $b$ , ovvero ne riduce la volatilità per cui è come se nella sezione di rettifica (R) si alimentasse una miscela binaria  $ae$  (punto Y nella figura). Nella sezione di stripping (S) viene rimossa ogni traccia di  $a$  e si recupera la miscela  $eb$  che poi viene separata per semplice distillazione.



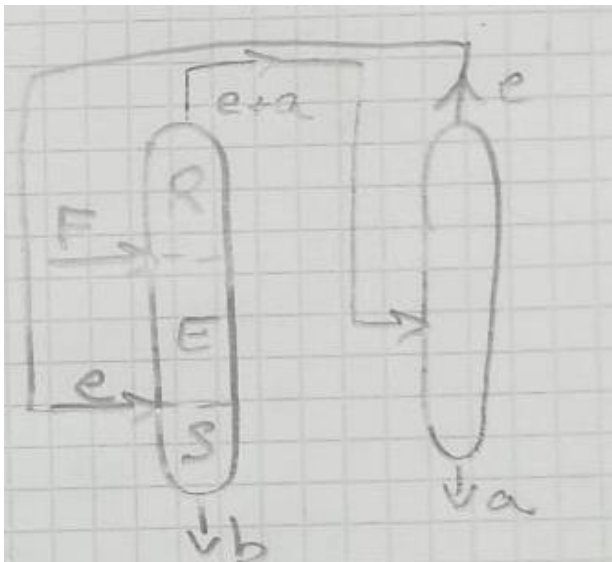


Nel secondo caso, l'*entrainer*, ancora altobollente, ha maggiore affinità per *a* per cui riduce la sua volatilità e lo fa uscire dal fondo della colonna. Lo schema è analogo al precedente.



Si noti che poiché viene impiegato un entrainer altobollente, questo è alimentato nella parte alta della colonna in modo che rimanga preferenzialmente nella fase liquida ed esca dal fondo insieme al composto con cui ha interagito maggiormente. Se invece si usasse un entrainer bassobollente, questo verrebbe alimentato in basso in modo che rimarrebbe preferenzialmente nella fase vapore, ed uscirebbe in testa insieme al composto con cui ha interagito maggiormente. lo schema seguente ipotizza che l'entrainer abbia maggiore affinità per *a*.





### Distillazione "salt effect"

La distillazione ad effetto sale è un tipo di processo concettualmente simile alla distillazione estrattiva, che punta ad agire in modo diretto sulla volatilità relativa dei componenti della miscela da separare. In questo caso però, come agente di separazione, viene utilizzato un soluto non volatile. Il sale viene generalmente immesso in colonna insieme alla corrente di reflusso  $e$ , dal momento che esso non può evaporare, si accumula sul fondo della colonna. In generale, l'effetto che un soluto non volatile ha su un solvente è l'aumento della sua temperatura di ebollizione. Nella distillazione ad effetto sale si verifica quindi una diminuzione della volatilità del componente nel quale il sale risulta essere più solubile, con cui quindi uscirà dal fondo della colonna, ed il conseguente aumento della volatilità dell'altro componente (che prende il nome di *salted out component*), recuperabile in testa alla colonna. Il sale viene recuperato tramite una parziale, o completa, evaporazione del prodotto di fondo. Facendo un confronto con la distillazione estrattiva con solvente, si nota il fatto che, nella distillazione ad effetto sale, non c'è bisogno di una seconda colonna per il recupero dell'agente di separazione, ma basta appunto far evaporare il prodotto di fondo ricavato dalla prima colonna.

Un esempio di applicazione della distillazione ad effetto sale è l'impiego di  $\text{CaCl}_2$  per separare una miscela binaria acqua-etanolo. Il cloruro di calcio è più solubile in acqua che in etanolo e provoca quindi una diminuzione ulteriore della volatilità dell'acqua, ed il conseguente arricchimento in etanolo della fase vapore (salting out dell'etanolo), favorendo così la separazione. I diagrammi isobari dell'equilibrio liquido-vapore mostrano che la presenza del sale comporta la scomparsa dell'azeotropo, per cui diviene possibile ottenere etanolo pressoché puro come prodotto di testa di una semplice distillazione.



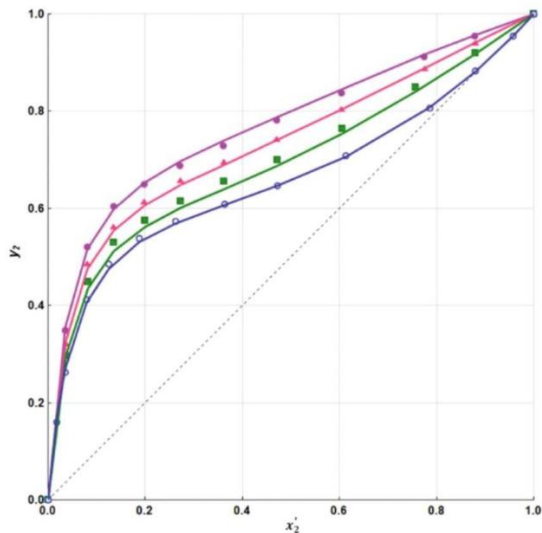
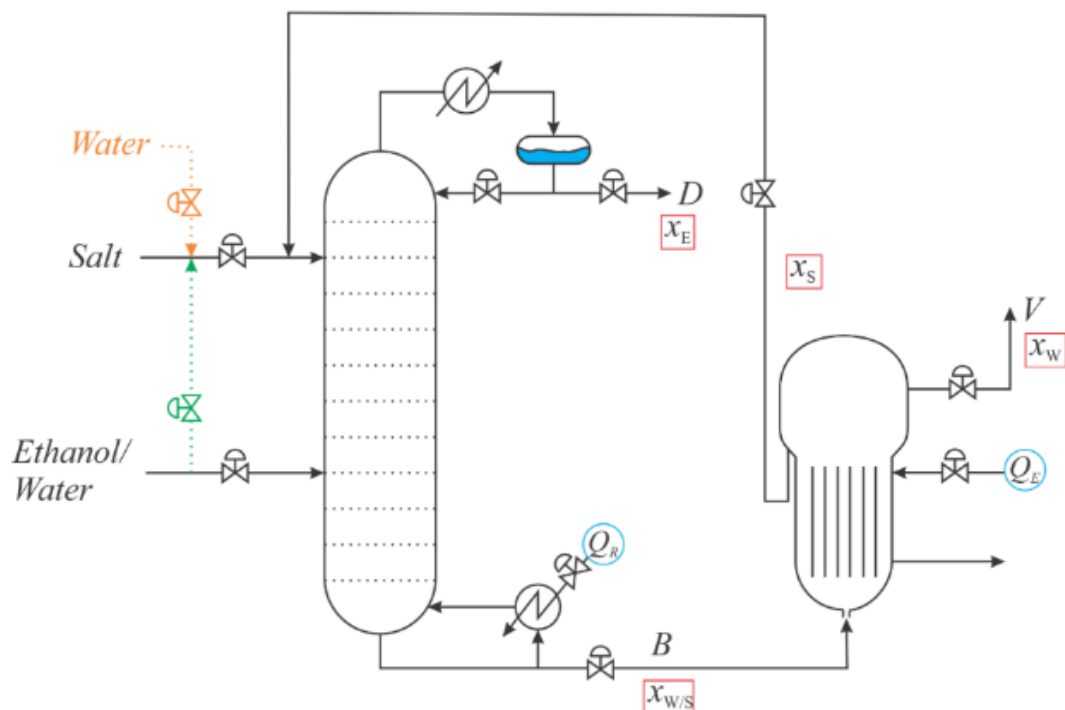


Diagramma isobaro a 94.5 kPa del sistema acqua + etanolo + cloruro di calcio. La curva blu rappresenta la curva di equilibrio in assenza di sale, mentre le curve dalla verde alla viola rappresentano concentrazioni dal 5 al 15%.

Un semplice schema di processo è il seguente, nel quale il distillato è etanolo e l'acqua viene recuperata dal reboiler di destra.



Nei sistemi in cui le condizioni operative permettono l'uso di un sale come entrainer possono essere riscontrati diversi vantaggi rispetto alla classica distillazione estrattiva. Anzitutto, gli ioni di un sale sono solitamente più selettivi e in grado di instaurare dei legami più forti rispetto ad un entrainer liquido. Di conseguenza, per un sistema per cui esiste un sale che è sia solubile che efficace, possono bastare

concentrazioni relativamente piccole di sale per generare la necessaria alterazione di volatilità relativa. Ad esempio, a livello di laboratorio si può produrre etanolo anidro da etanolo acquoso per distillazione estrattiva utilizzando acetato di potassio, in rapporto molare sale/alimentazione = 0.06, ovvero circa un cinquantesimo di quello necessario utilizzando il glicole etilenico come agente separatore. Un altro vantaggio è la possibilità di risparmiare grandi quantità di energia, in particolare nell'operazione di recupero dell'agente separatore per il riciclo dovuta alla non volatilità del sale. Quest'ultimo, a patto che vengano adottate precauzioni contro il trascinamento, risiede interamente nella fase liquida e non nel vapore. Si ottiene quindi un prodotto di testa completamente privo di sale, senza necessità di ulteriori operazioni di purificazione. Per quanto riguarda il prodotto di coda non è necessaria un'ulteriore operazione di rettifica per il recupero dell'agente distaccante in quanto il sale può essere recuperato per essiccamento o per evaporazione. Lo svantaggio è che il numero di sistemi per i quali esiste un sale solubile ed efficace è molto minore rispetto a quelli per cui esiste un agente liquido. Inoltre, lo stoccaggio e il trasporto dei liquidi è più semplice e la loro miscelazione con l'alimentazione è più immediata; al contrario è richiesto un certo tempo per far solubilizzare il sale. Un ulteriore problema è rappresentato dai fenomeni corrosivi e dalle incrostazioni dovute al sale. Nel complesso, al momento il salting out stenta a trovare delle applicazioni valide a livello industriale e rimane una tecnica potenzialmente valida, ma non ancora matura.

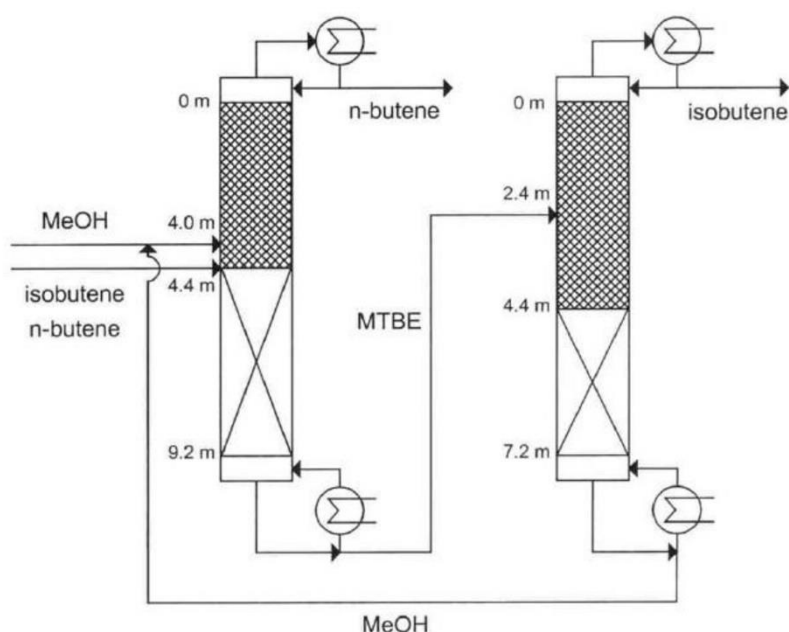
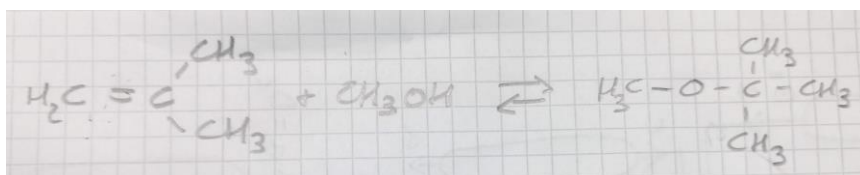
#### Distillazione reattiva

La distillazione reattiva è un processo in cui la colonna di distillazione agisce anche da reattore chimico. L'entrainer viene scelto in modo da reagire preferenzialmente, ed in modo reversibile, con uno solo dei due componenti della miscela da separare, con l'obiettivo di ottenere un prodotto di reazione facilmente separabile per distillazione dal composto che non ha reagito. Una volta separato il prodotto di reazione dal composto inerte, si può, invertendo la reazione, recuperare il secondo componente della miscela binaria di partenza e riciclare l'entrainer alla colonna di distillazione reattiva. Un particolare vantaggio della distillazione reattiva è che il prodotto di reazione viene continuamente separato dal composto inerte nella colonna, e di conseguenza rimosso dal sistema. Questo porta ad un notevole aumento della conversione anche per reazioni con costanti di equilibrio non molto elevate. Nel caso specifico della distillazione reattiva, un aumento della conversione si traduce in un aumento dell'efficienza della separazione della miscela binaria. La distillazione reattiva può risultare utile per separare miscele azeotropiche, se per esempio il prodotto di reazione non forma un azeotropo con il composto inerte, in modo che la loro separazione risulti zeotropica.

La fattibilità di una distillazione reattiva dipende da numerosi fattori, come le volatilità dei reagenti e dei prodotti, ma anche dalle condizioni di temperatura raggiunte durante

il processo, che hanno un impatto diretto sulla costante di equilibrio della reazione. Le strategie di controllo di una distillazione reattiva risultano poi essere più complesse rispetto al caso di una distillazione classica, dovendo infatti controllare determinate variazioni delle variabili di processo che potrebbero inficiare, oltre che sulla separazione tra prodotto di reazione e composto inerte, anche sulla conversione della reazione stessa, e di conseguenza sulla separazione della miscela binaria.

La Figura seguente mostra lo schema tipico di una distillazione reattiva, in cui l'entrainer (metanolo) reagisce con isobutene per formare metil terziario butil etere che viene separato dal composto inerte (n-butene). Invertendo la reazione si recuperano metanolo ed isobutene.



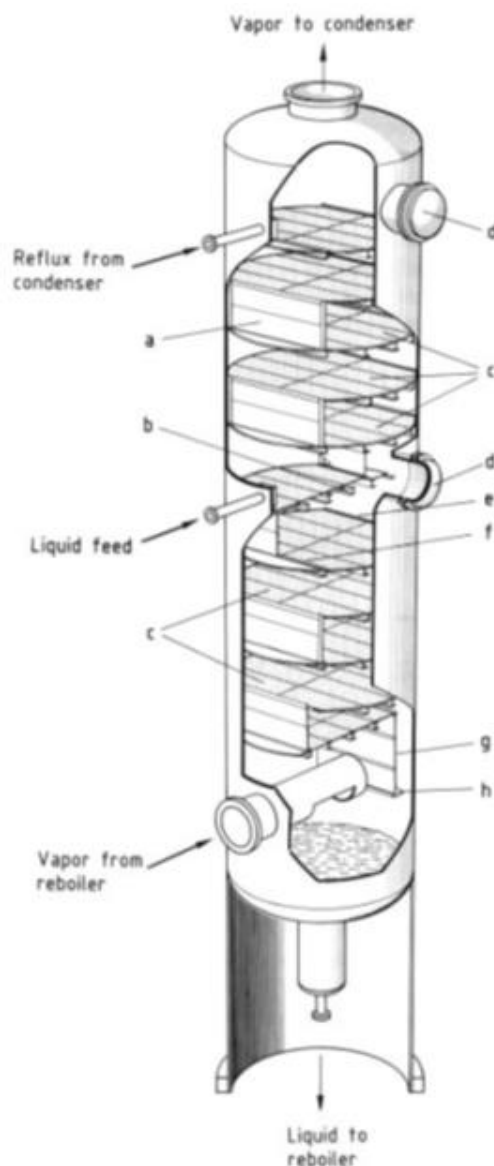
### Apparecchiature

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. Infine, la maggiore 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

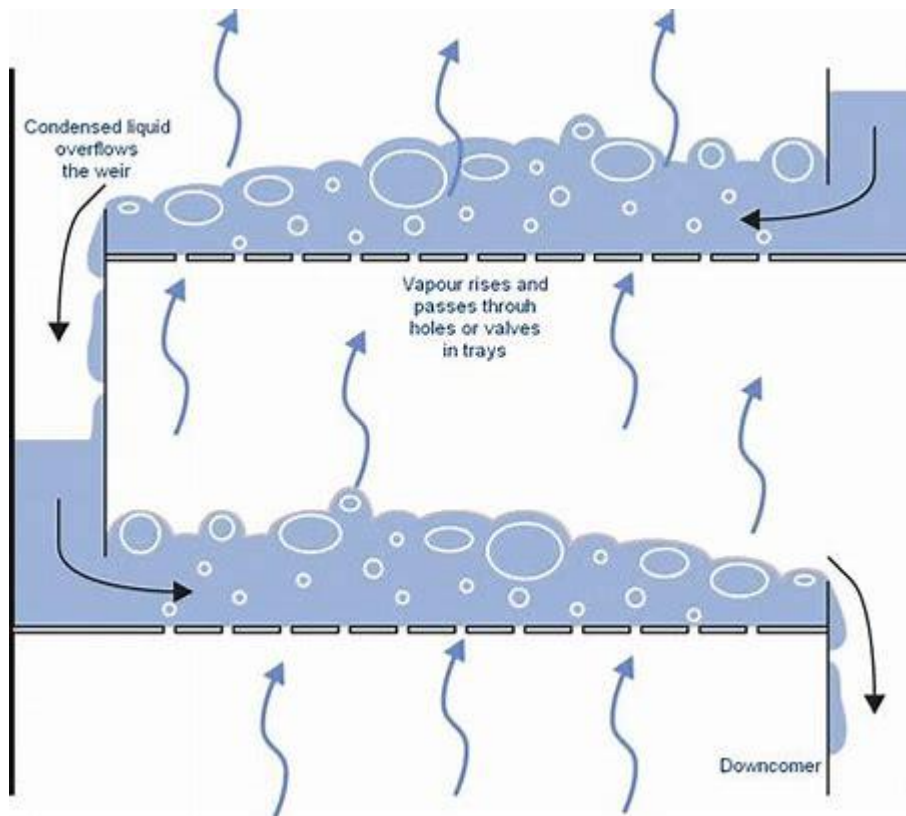
La Figura 66 mostra le caratteristiche principali di una colonna a piatti.



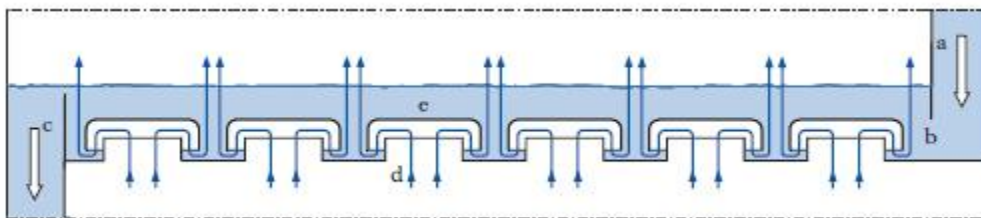
**Figure 66.** Cutaway section of a plate column  
a) Downcomer; b) Tray support; c) Sieve trays; d) Manway;  
e) Outlet weir; f) Inlet weir; g) Side wall of downcomer;  
h) Liquid seal

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.

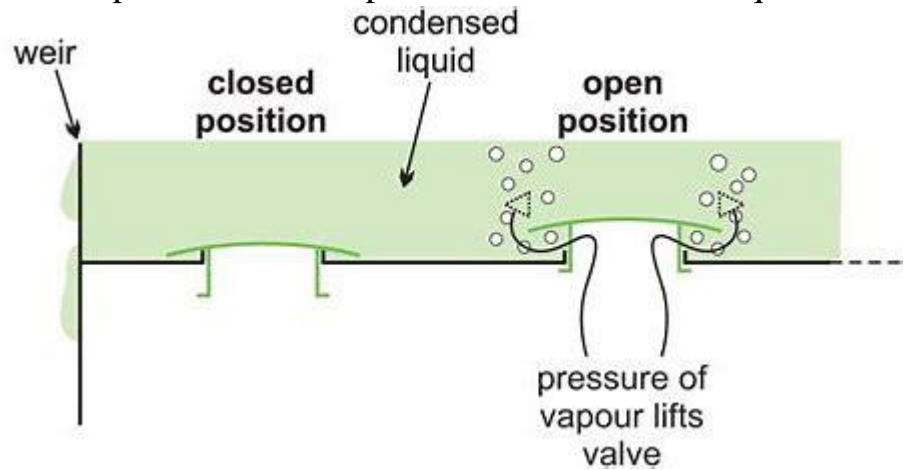


I fori possono avere varie geometrie e tutto il sistema va progettato in modo che dai fori passi il vapore, ma non il liquido. Una soluzione adottata quasi esclusivamente per molti anni è quella dei piatti a campanella che hanno il vantaggio di eliminare il rischio di discesa del liquido dai fori, ma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

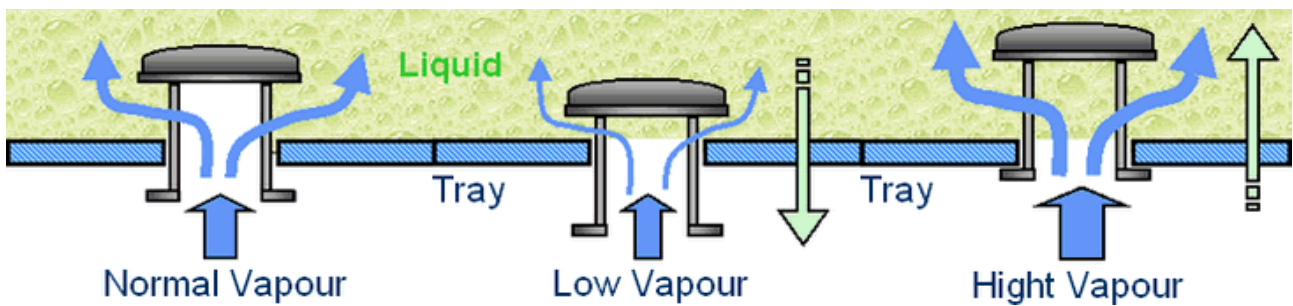


Oggi giorno, i piatti più usati sono quelli forati, che sono economici, hanno un'ottima efficienza di separazione e modeste perdite di carico. Prima, si usavano piatti con fori di circa 1 mm, che potevano essere facilmente occlusi di particelle di sporco, adesso si usano fori anche di 12 fino a 25 mm.

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.

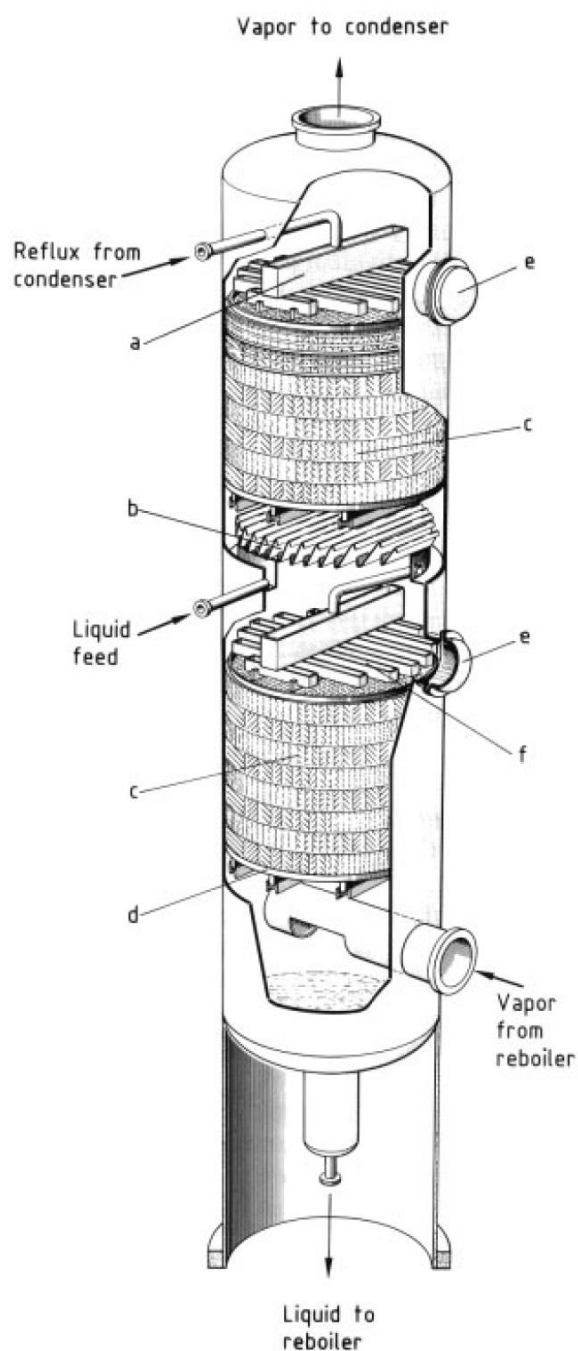


Questi sono gli esempi più comuni, ma esistono svariate altre forme e possibili soluzioni.

#### 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.

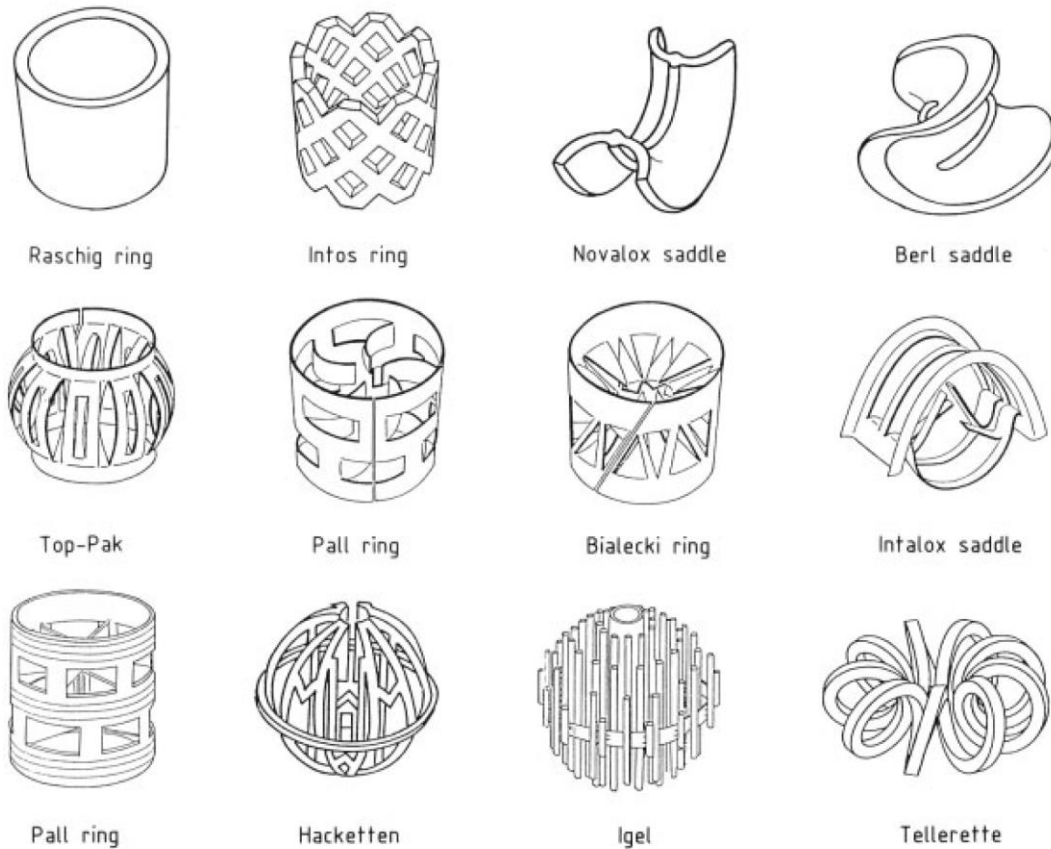




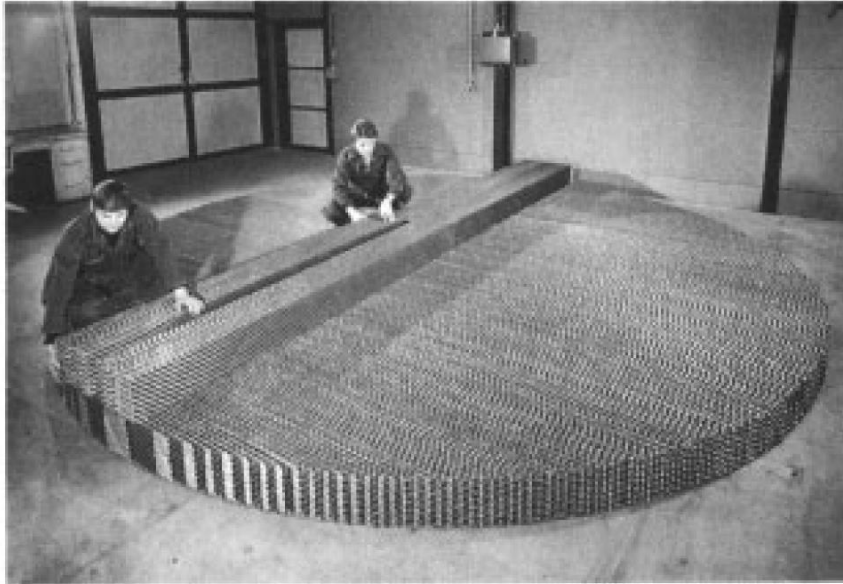
**Figure 67.** Cutaway section of a packed column with a structured wire gauze packing (Sulzer) [64]  
a) Liquid distributor; b) Liquid collector; c) Structured packing; d) Support grid; e) Manway; f) Liquid redistributor

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