

Distillazione

Introduzione

La separazione di singole sostanze o di tutti i componenti di una miscela omogenea liquida è un passaggio comune a 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 concetto, 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

In questo caso, 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 altre tecniche di separazione). 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. Il sistema riportato in **Figura 1** è solo un esempio. Si tratta di un distillatore in continuo utilizzato per la produzione di alcool. Il calore era 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.

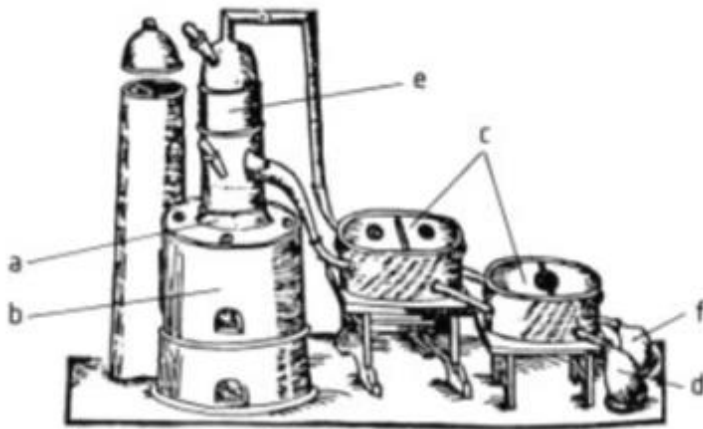


Figure 1. Distillation and rectification equipment taken from "The Alchemy of ANDREAS LIBAVIUS," 1597 [8]
a) Boiler; b) Oven; c) Coolers; d) Receiver; e) Headpiece; f) Receiver

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 in fase liquida. Nella pratica però abbiamo una curva di distribuzione delle energie, 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 quella della miscela liquida di partenza. Rispetto alla composizione iniziale, la fase vapore sarebbe arricchita nel componente 1 e quella liquida nel componente 2.

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:

equilibrio termico	$T''=T'$
equilibrio meccanico	$p''=p'$
equilibrio di composizione	$y_i^*=f(x_i, \dots)$

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. Per esempio, 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 e, a seconda di come sono queste interazioni, si parla della formazione di miscele *ideali*, soluzioni *atermiche semi-ideali*, soluzioni *regolari*, soluzioni *associate* o soluzioni *solvatate*.

Soluzioni ideali

Si parla di soluzioni ideali se l'entalpia di mescolamento e la variazione di volume sono uguali a zero. Questo equivale a dire che nel mescolamento di *a* e *b* non vengono turbati i campi di forza preesistenti, ovvero che le molecole di *a* e di *b* interagiscono le une con le altre in maniera del tutto equivalente. La variazione di entropia associata alla formazione della miscela ideale è quella riportata nella tabella 1. Soluzioni ideali si formano nella miscelazione di omologhi prossimi di una serie di composti organici aventi volumi molari praticamente uguali (per 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 rispetto al caso di soluzione ideale.

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.

Tabella 1

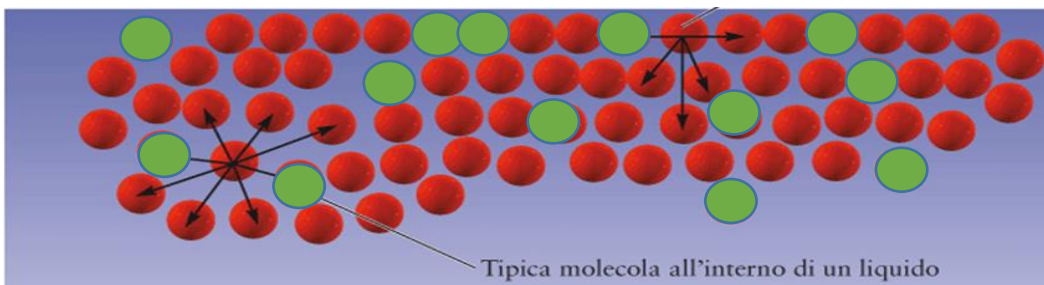
soluzione	ΔH_M	ΔV	ΔS_M
Ideale	0	0	$-R \sum x_i \ln x_i$
Atermica	0	0	$> -R \sum x_i \ln x_i$
Regolare	>0	>0	$-R \sum x_i \ln x_i$
Associata	>0	>0	$> -R \sum x_i \ln x_i$
Solvatata	<0	<0	$< -R \sum x_i \ln x_i$

In una soluzione ideale, ***ogni componente si comporta come se fosse allo stato puro***, ovvero ha la tensione di vapore che gli è propria per quella temperatura ed il cui valore è espresso dalla legge di Raoult (prodotto della sua frazione molare in fase

liquida per la pressione di vapore che il componente puro avrebbe alla stessa temperatura):

$$p_i = x_i p_i^{\circ}$$

La tensione di vapore rappresenta la tendenza del liquido a passare in fase vapore, cioè la tendenza delle 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 nelle soluzioni ideali le attrazioni $a-a$, $a-b$ o $b-b$ di molecole di specie a e b sono del tutto paragonabili. 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, 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:

$$p_i''/p'' = n_i''/n'' = V_i''/V''$$

Dove p'' è la pressione, n'' il numero di moli in 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

$$p''_i = y_i p''$$

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):

$$f''_i = y_i f''$$

La fugacità si può esprimere in termini di coefficiente di fugacità $\phi = f/p$.

Nel caso in cui la legge di Raoult non sia valida, occorre introdurre i coefficienti di attività γ_i :

$$p'_i = \gamma_i x_i p_i^o$$

Il coefficiente di attività è altamente dipendente dalla concentrazione. Questa equazione 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:

$$p'_i = H_{ij} x_i$$

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

$$p'_i = H_{ij} \gamma_i x_i$$

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:

$$K_i = y_i^* / x_i$$

Dove l'asterisco fa riferimento all'essersi stabilito l'equilibrio fra le fasi liquida e vapore. Siccome all'equilibrio di fase devono valere tanto la legge di Dalton quanto quella di Raoult, si ha che 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):

$$p''_i = y_i p''$$

$$p'_i = x_i p_i^o$$

Eguagliando le due espressioni:

$$y_i p'' = x_i p_i^o$$

$$y_i/x_i = K_i = p_i^o/p'' = p_i^o/p$$

Oppure, nel caso non ideale

$$K_i = \frac{p_i^o \gamma_i}{p''} = \frac{p_i^o \gamma_i}{p}$$

Avendo ommesso l'apice " per la pressione totale.

Analogamente, sopra alla temperatura critica, si avrà

$$K_i = \frac{H_{ij}}{p}$$

$$K_i = \frac{H_{ij} \gamma_i}{p}$$

Sia la tensione di vapore del componente puro p_i^o 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 in condizioni ideali valgono le relazioni:

$$y_a^* = \frac{p'_a}{p'_a + p'_b} = \frac{x_a p_a^o}{x_a p_a^o + x_b p_b^o}$$

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^o/p_b^o è di solito indipendente dalla T*** e quindi spesso gli equilibri liquido-vapore si esprimono in funzione della volatilità relativa α_{ab} :

$$\alpha_{ab} = \frac{p_a^o}{p_b^o}$$

Siccome $x_b = 1 - x_a$, si ricava

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

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 α_{ab} non dipende dalla T, allora la curva di equilibrio si può usare anche ad altre temperature, a pressione costante, e effettivamente rappresenta uno strumento molto importante nella distillazione.

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

$$y_a = \frac{\alpha_{ab}x_a}{1 + (\alpha_{ab} - 1)x_a}$$

Ricavando x_a in funzione di y_a si ottiene:

$$y_a(1 + \alpha_{ab}x_a - x_a) = \alpha_{ab}x_a$$

$$y_a + \alpha_{ab}y_ax_a - y_ax_a = \alpha_{ab}x_a$$

$$y_a = \alpha_{ab}x_a - \alpha_{ab}y_ax_a + y_ax_a$$

$$x_a = \frac{y_a}{\alpha_{ab}(1 - y_a) + y_a} = \frac{y_a}{\frac{p_a^o}{p_b^o}(1 - y_a) + y_a} \quad (1)$$

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

$$y_a^* = \frac{p'_a}{p'_a + p'_b + p'_c} = \frac{x_ap_a^o}{x_ap_a^o + x_bp_b^o + x_cp_c^o}$$

Introducendo le due volatilità relative:

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

E tenendo conto che

$$x_c = 1 - x_a - x_b$$

si ottiene:

$$y_a = \frac{\alpha_{ac}x_a}{1 + (\alpha_{ac} - 1)x_a + (\alpha_{bc} - 1)x_b}$$

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

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

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

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

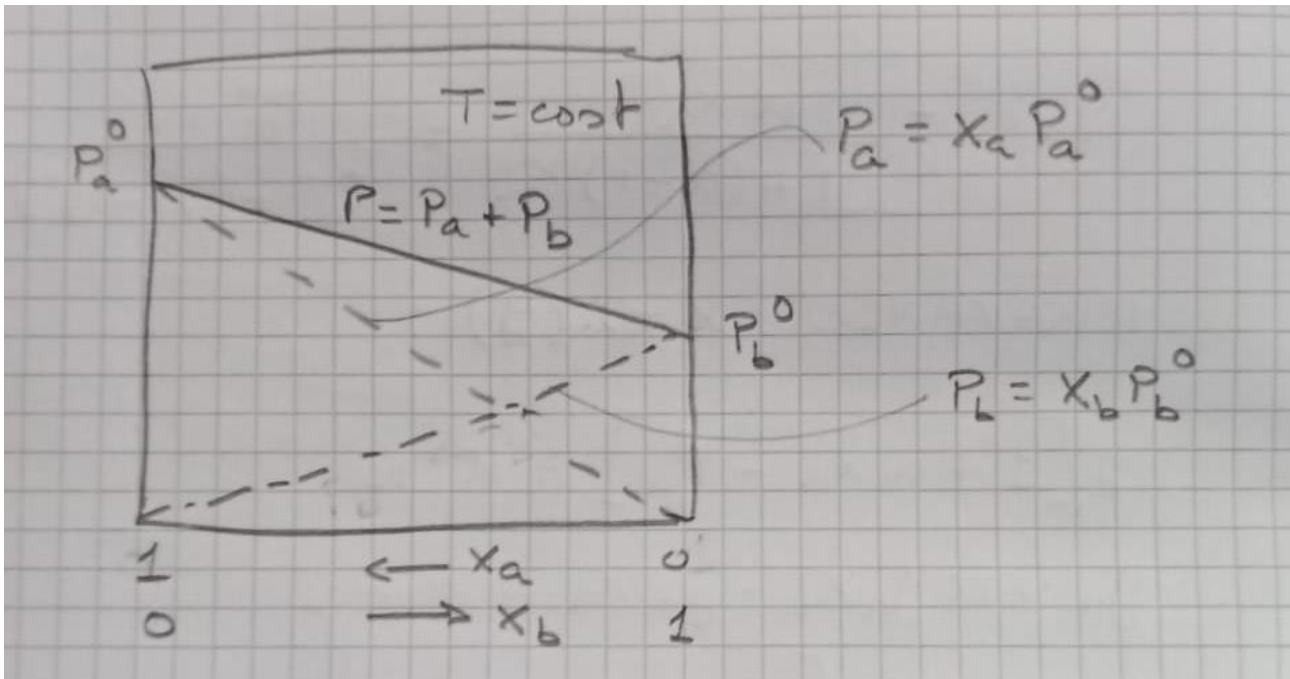
Per una miscela binaria ideale, in base alla legge di Raoult possiamo scrivere:

$$P_a = x_a P_a^o$$

$$P_b = x_b P_b^o$$

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:

$$\begin{aligned} p &= p_a + p_b = x_a p_a^o + x_b p_b^o = x_a p_a^o + (1 - x_a) p_b^o \\ &= x_a (p_a^o - p_b^o) + p_b^o \end{aligned} \quad (2)$$

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

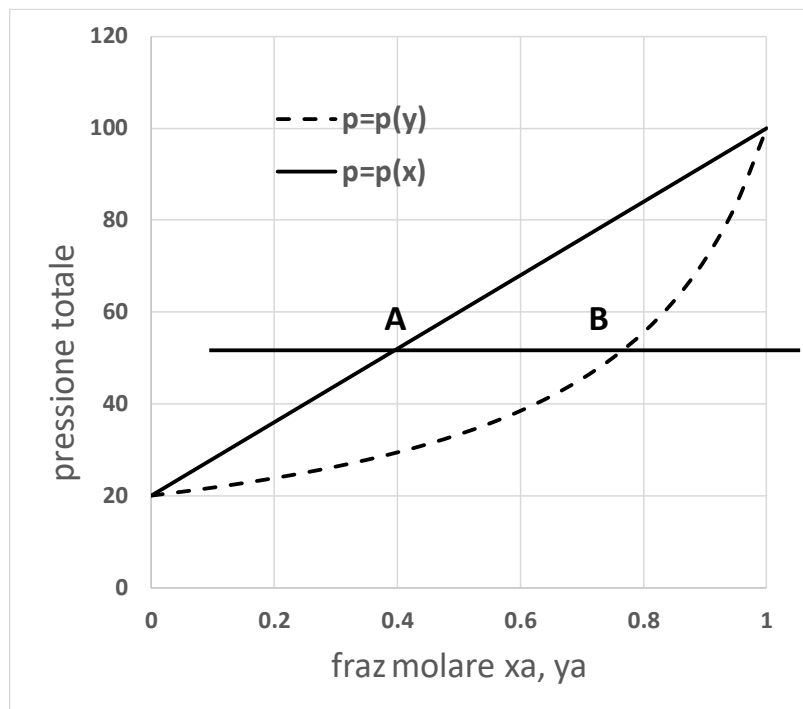
Se invece vogliamo esprimere la pressione totale in fase vapore in funzione della composizione in fase vapore, si combinano le espressioni (1) e (2):

$$p_{tot} = x_a(p_a^o - p_b^o) + p_b^o = \frac{y_a(p_a^o - p_b^o)}{\frac{p_a^o}{p_b^o}(1 - y_a) + y_a} + p_b^o$$

$$p_{tot} = \frac{y_a p_b^o (p_a^o - p_b^o)}{p_a^o (1 - y_a) + y_a p_b^o} + p_b^o = \frac{p_a^o p_b^o}{p_a^o - y_a (p_a^o - p_b^o)}$$

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).

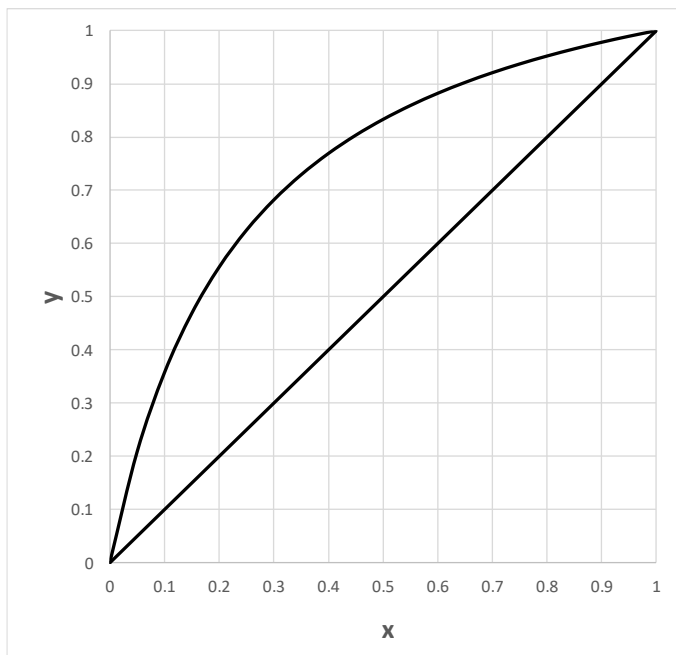
Riportando in grafico:



La linea continua è la pressione totale in funzione della composizione in fase liquida (x_a), mentre la tratteggiata è la pressione totale in funzione della composizione in fase vapore (y_a). In questo caso $p_a^o > p_b^o$, 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. Il segmento che unisce i punti A e B è la cosiddetta “tie-line”.

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. E come abbiamo anticipato nella parte introduttiva, è su questo aspetto che si basa il concetto di distillazione.

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

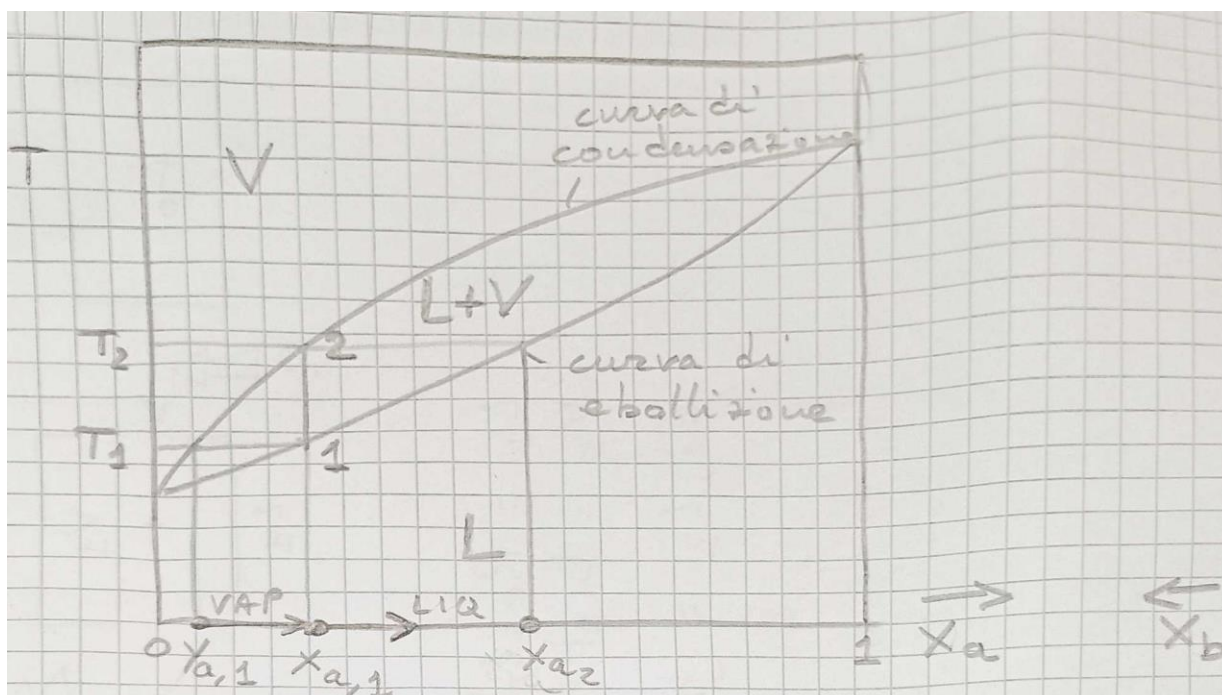


Le due Figure precedenti sono ricavate in condizioni **isoterme**, però bisogna considerare che nella pratica comune è più probabile che anziché variare la pressione si agisca sulla temperatura. Si ha ebollizione quando la tensione di vapore eguaglia la pressione esterna, cosa che si può ottenere fornendo calore al sistema e lasciando costante la pressione oppure abbassando la pressione esterna e lasciando costante la temperatura. 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:

$$p = x_a p_a^o + x_b p_b^o = x_a p_a^o + (1 - x_a) p_b^o = p_b^o + x_a (p_a^o - p_b^o)$$

Noto l'andamento delle tensioni di vapore con la temperatura, si può ricavare il diagramma di stato **isobaro**. 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). Per esempio, una miscela liquida di composizione x_{al} inizia a bollire alla temperatura T_l formando dei vapori di composizione y_{al} . 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_{al} a temperatura elevata e si inizia a raffreddare, raggiunta la temperatura T_l 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.

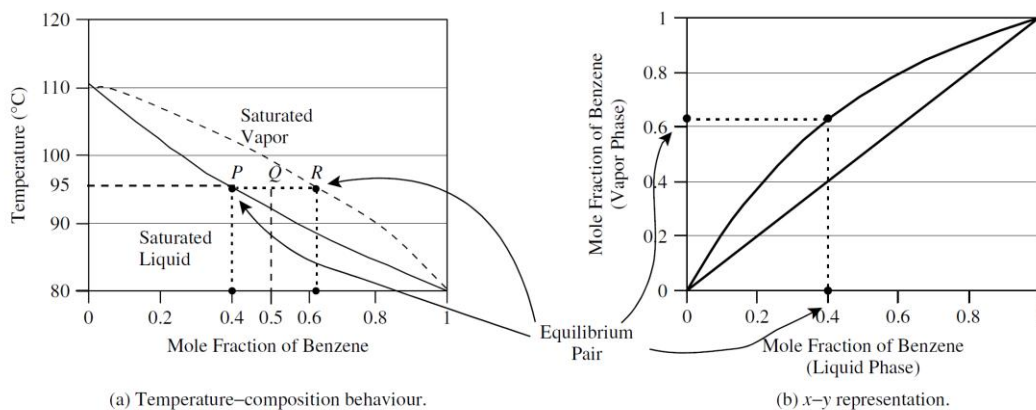
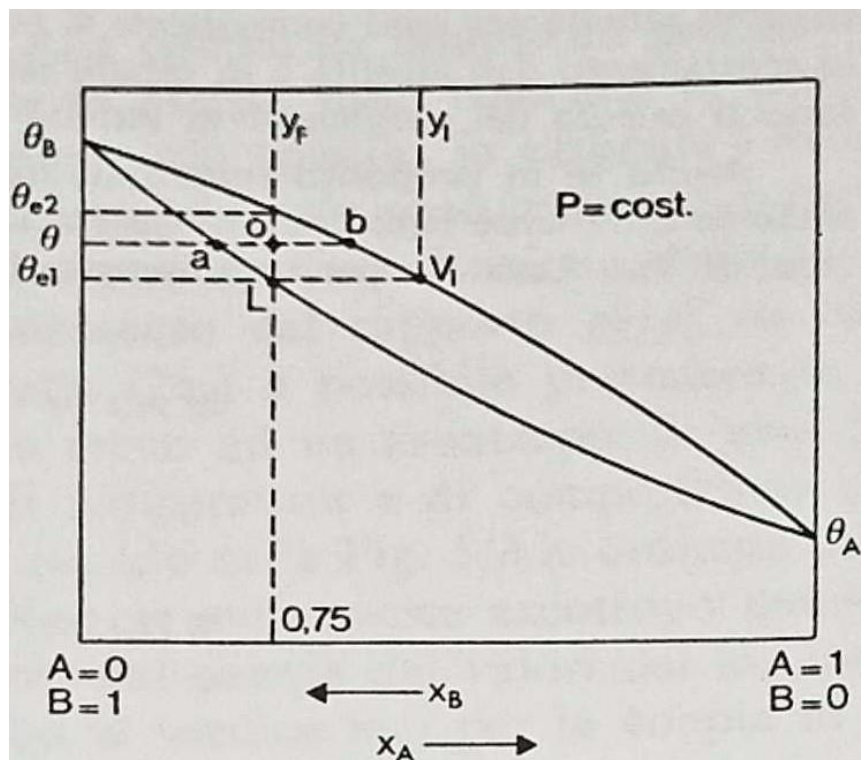


Figure 4.3 Vapor-liquid equilibrium for a binary mixture of benzene and toluene at a pressure of 1 atm. (From Smith R and Jobson M, 2000, Distillation, Encyclopedia of Separation Science, Academic Press; reproduced by permission).

Dalla figura si vede anche come sia semplice fare una costruzione grafica del diagramma x - y partendo da quello isobaro con la temperatura 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 il liquido in questione 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:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2}$$

$$\frac{\frac{dp}{p}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

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 , ΔH 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):

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{y_a x_b}{y_b x_a}}{\partial T}\right)_{p=const} = \frac{\Delta H_a - \Delta H_b}{RT^2}$$

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 a è il più volatile, vuol dire che a parità di pressione bolle a temperatura minore rispetto a b . Per la regola empirica di Trouton

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

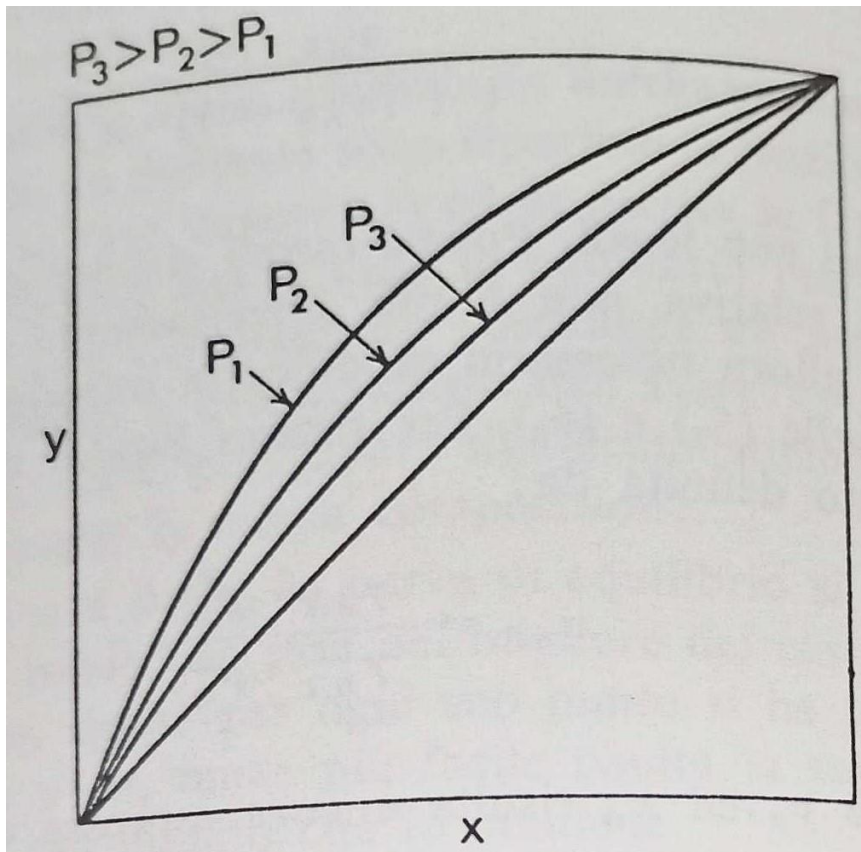
Si conclude che

$$\Delta H_a < \Delta H_b$$

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_a ed x_b , questo aumento del rapporto nel logaritmo si ottiene se aumenta il rapporto y_a/y_b . 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 delle 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 nelle due figure seguenti, relativamente alla rappresentazione x,y ed isobara rispettivamente.



La figura seguente è relativa alla miscela azoto/metano. Al crescere della pressione, la differenza nella composizione delle fasi liquida 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.

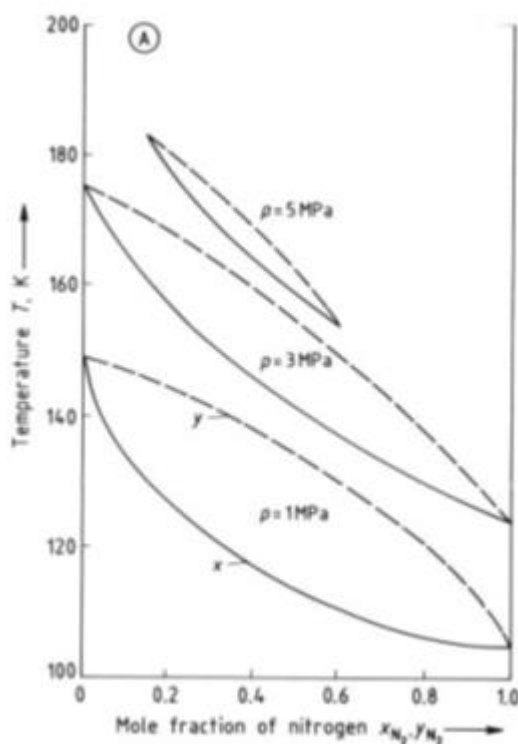


Figure 3. Influence of pressure p on the phase equilibrium of nitrogen and methane

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.

$$2: p_{cb} < p < p_{ca}$$

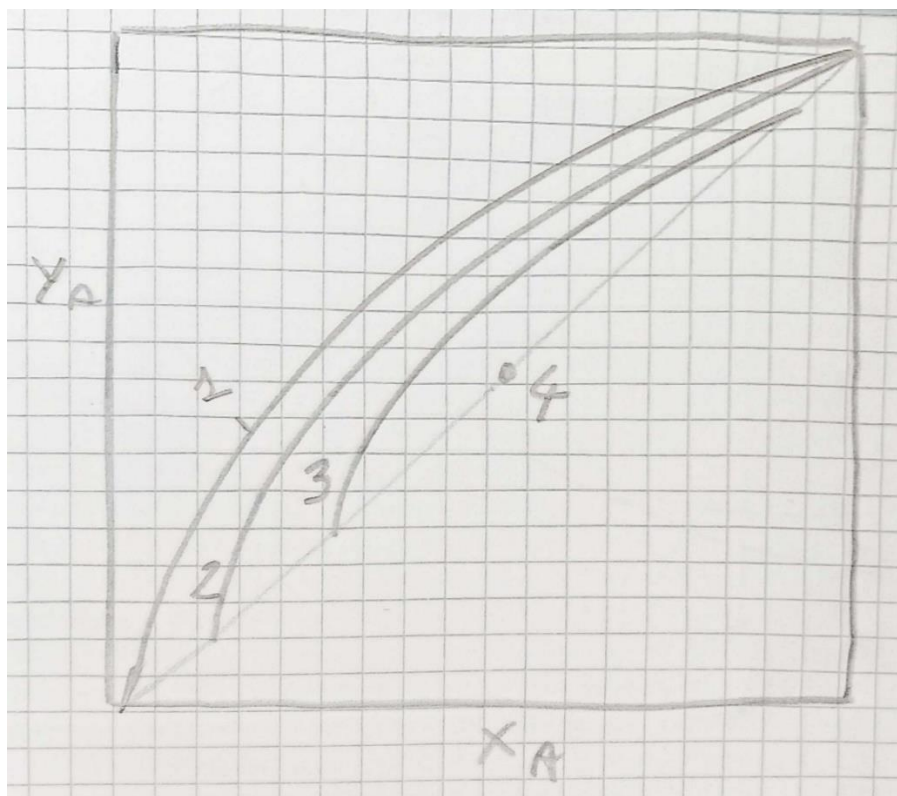
Dal grafico si vede che a è il composto più volatile e quindi quello con la maggior pressione critica. Se p supera p_{cb} , allora per bassi valori di x_a , cioè quasi tutto composto b , non è possibile distinguere fra liquido e vapore, sicché, esistendo un'unica fase, la miscela non è distillabile.

$$3: p_{cb} < p_{ca} < p$$

Si verifica lo stesso fenomeno anche per alti valori di x_a .

$$4: p = p_{c,miscela}$$

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

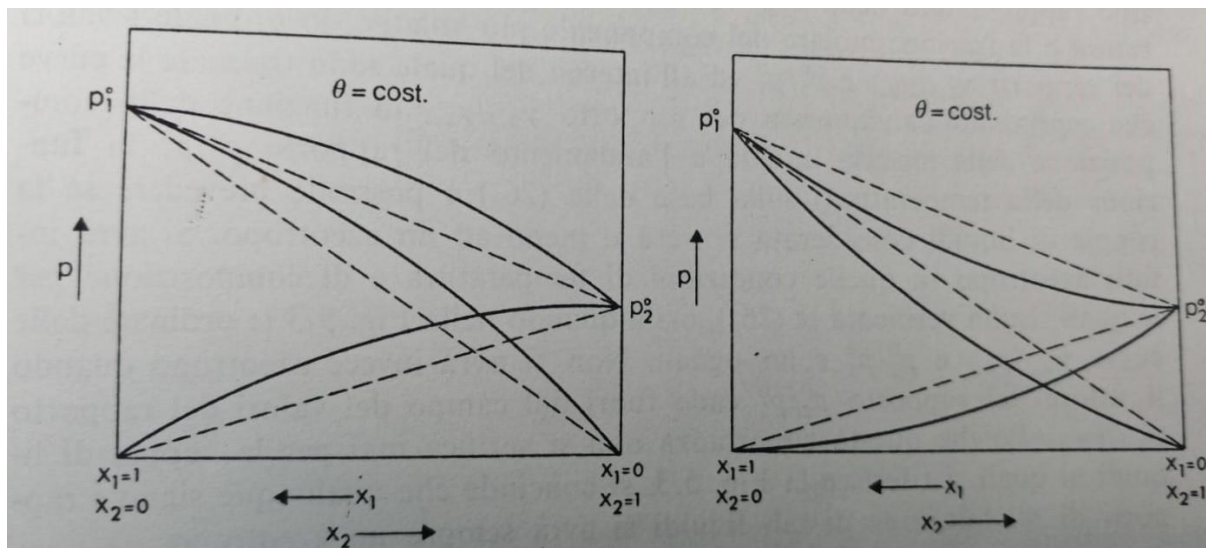


Soluzioni liquide non ideali

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 stessa temperatura e pressione 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 temperatura 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).

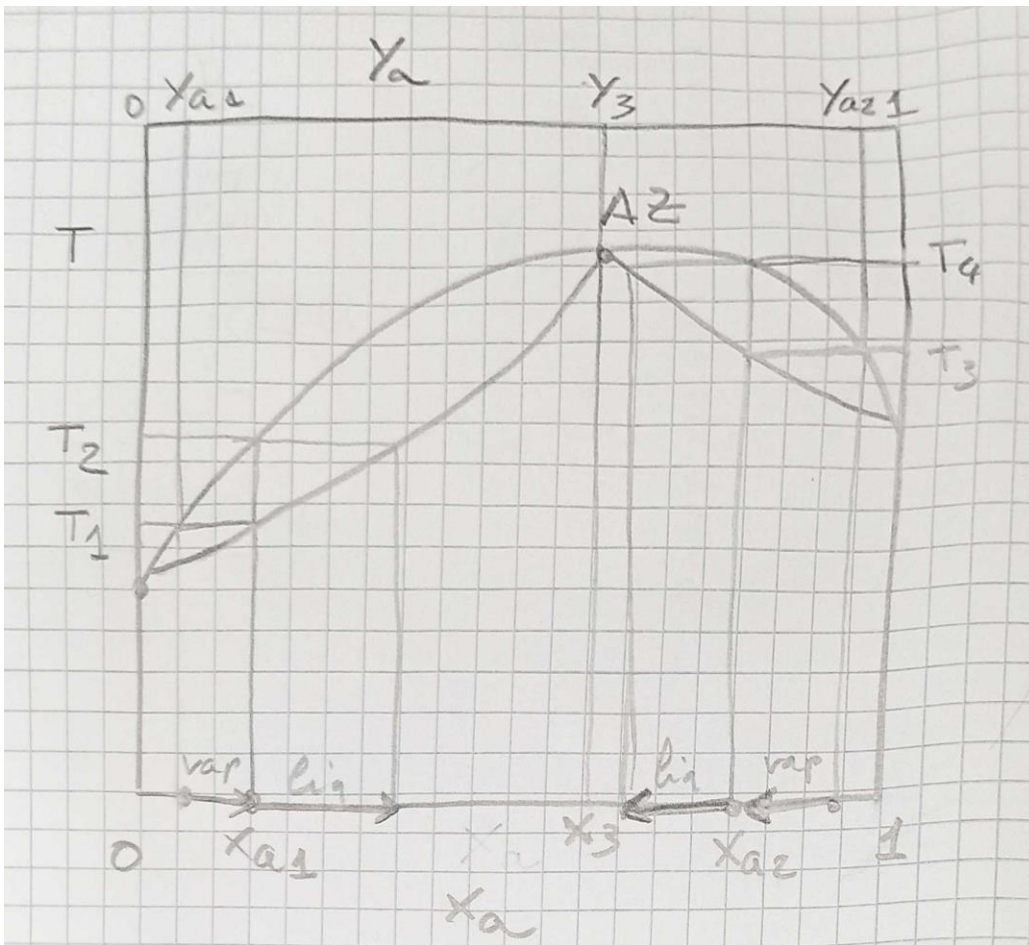


Miscele azeotropiche

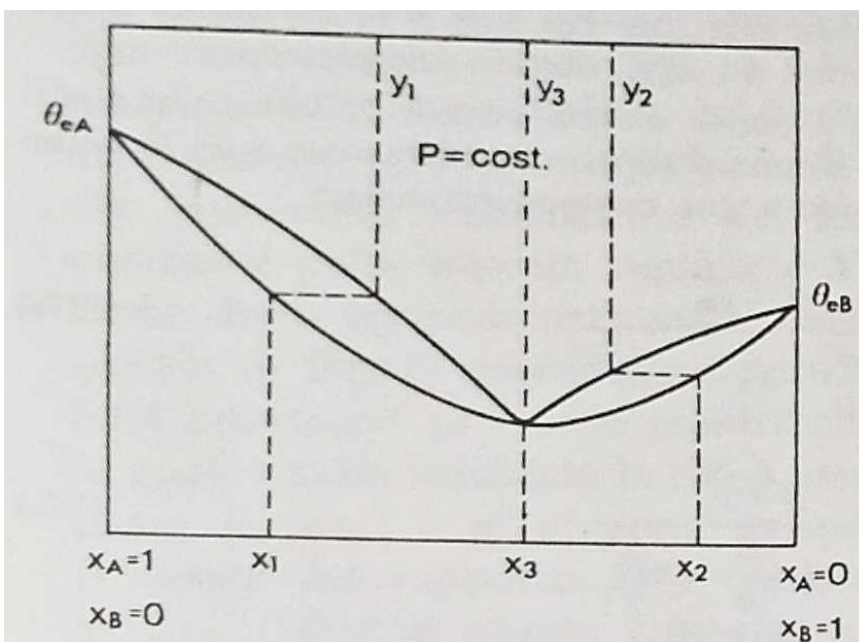
Nel caso in cui i componenti della miscela abbiano tensioni di vapore simili, spesso anche piccole variazioni positive o negative rispetto alla legge di Raoult determinano la presenza di un massimo o un minimo nella curva della pressione totale di vapore. In realtà la presenza di un massimo o minimo si può avere anche per differenze delle tensioni di vapore dei componenti puri non piccole, ma in questo caso occorrono

marcate variazioni rispetto alla 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. È interessante osservare che le miscele per le quali non si verifica presenza di un azeotropo, sono dette “*miscele zeotropiche*”. 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} che sono più poveri di a rispetto alla miscela liquida. 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 liquida. 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. Detta in altri termini, questo grafico può essere visto come la somma di due grafici a forma di lente, nei quali i componenti sono gli stessi, però cambia quale dei due è più volatile. L'asse della composizione è diviso in due parti, nelle quali cambia l'ordine delle volatilità relative. Nella lente di sinistra, il componente a è quello meno volatile ed i vapori si impoveriscono in a rispetto alla composizione del liquido. Nella lente di destra avviene l'opposto, perché a è il componente più volatile. La differenza fra le due volatilità diminuisce man mano che ci si avvicina al punto di composizione azeotropica, dove queste risultano uguali.

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.



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



Miscela binarie –riassunto

Naturalmente, al variare delle coppie di sostanze a e b si possono avere diversi tipi di comportamento. La figura seguente riassume quelli principali.

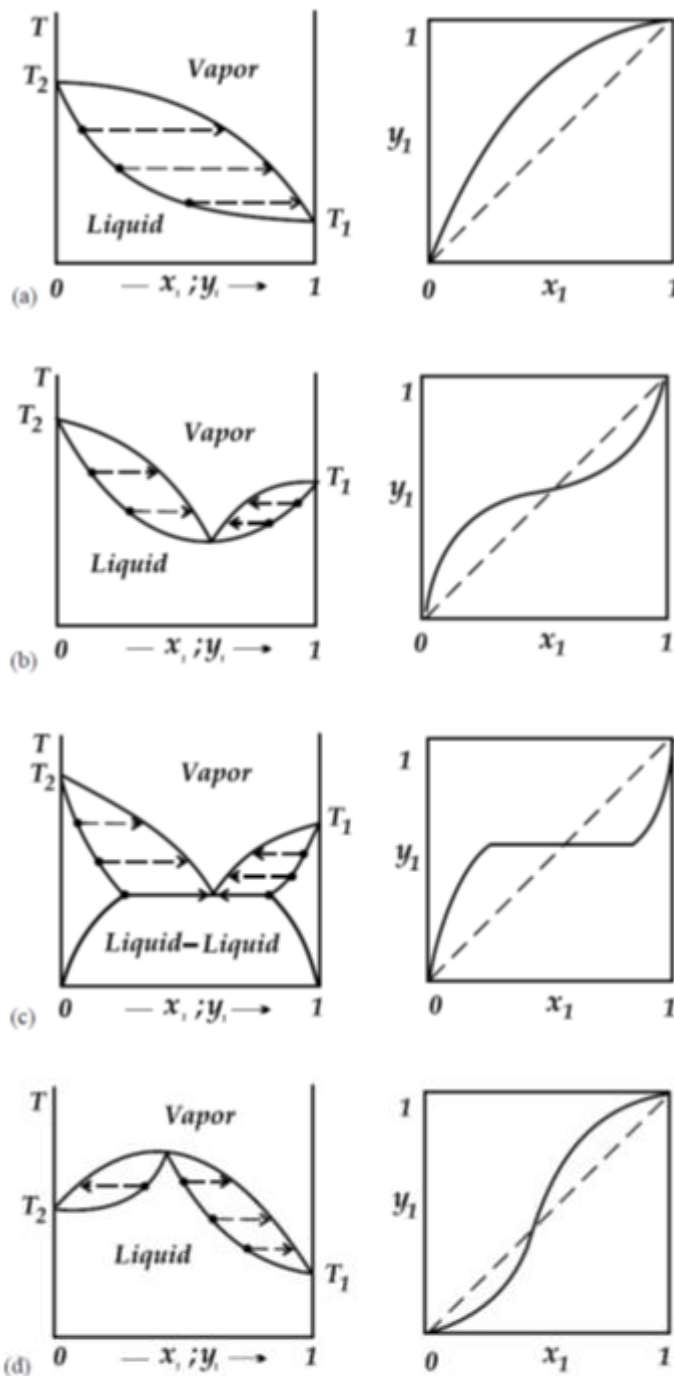
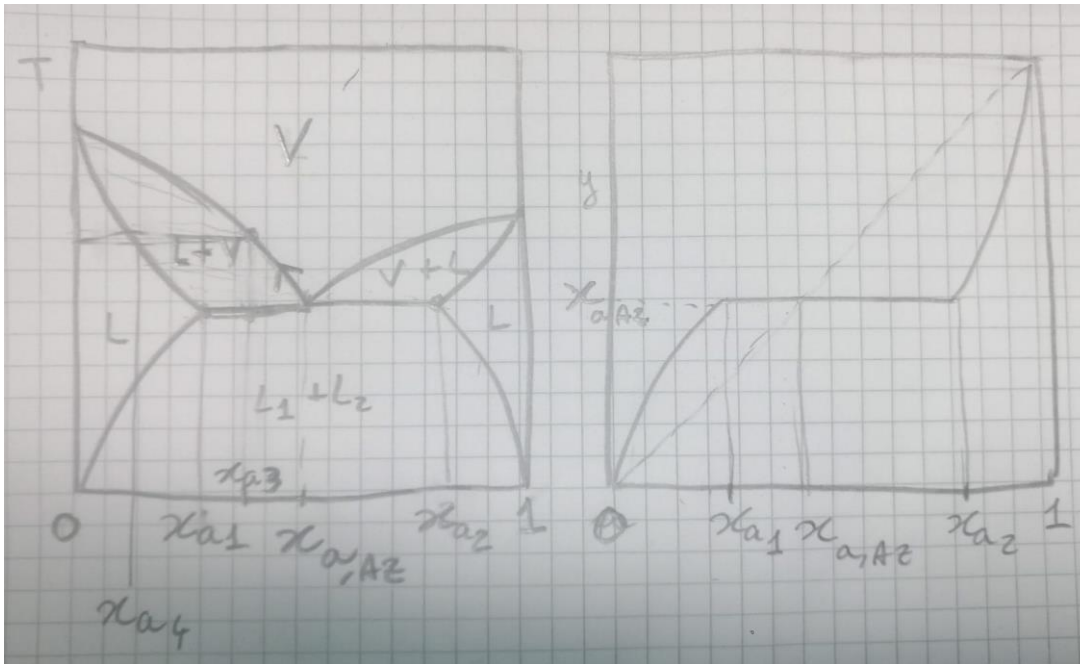


Fig. 1. Graphical representations of the VLE for the most common types of binary mixtures at constant pressure: (a) zeotropic; (b) minimum-boiling homoazeotrope; (c) minimum-boiling heteroazeotrope; (d) maximum-boiling azeotrope. Left: boiling temperature T_{bp} and condensation temperature T_{dp} and the equilibrium mapping vectors in $T-x, y$ space. Right: $x-y$ relationship (equilibrium line).

Rispetto alle situazioni già descritte, quella di Figura 1c è nuova e corrisponde alla formazione di una miscela azeotropica la cui composizione cade in una zona di

immiscibilità fra i due componenti (zona nella quale si formano due fasi liquide distinte). Nel grafico di sinistra si vede che la lacuna di miscibilità diminuisce di ampiezza al crescere della temperatura, per cui partendo da composizioni comprese fra 0 ed x_{a1} o fra x_{a2} ed 1 (vedi figura seguente) si può tornare alla situazione di miscela omogenea, per poi arrivare, a temperature ancora maggiori, nella zona mista liquido-vapore dove si ragiona come prima.



Invece, le miscele di composizione compresa fra x_{a1} ed x_{a2} , per le quali il sistema rimane bifasico sino all'inizio della evaporazione, sono tali per cui alla temperatura di evaporazione (isoterma) le due fasi liquide hanno composizione x_{a1} ed x_{a2} rispettivamente e portano ad una composizione del vapore sempre uguale e pari ad x_{aAZ} . Questo è vero sino a che ci sono due fasi liquide. Quando una delle due si esaurisce, si torna ad un sistema come quelli visti prima e la fase vapore si sposta come composizione verso il valore della composizione iniziale del liquido. Se per esempio si parte dalla composizione x_{a3} , ad inizio evaporazione si ha vapore azeotropico e sistema isoterma sino a che la fase liquida di composizione x_{a2} è completamente evaporata. Da quel momento, la temperatura del sistema ritorna a crescere e la fase vapore si sposta dal valore x_{aAZ} verso x_{a3} che raggiunge quando tutto il sistema è evaporato (la composizione del liquido nel frattempo si è spostata da x_{a1} ad x_{a4}). Il lettore potrà comprendere più facilmente questo caso dopo aver familiarizzato con la regola delle fasi (vedi capitolo sulla cristallizzazione).

Una osservazione molto importante, relativamente a questi grafici, è che per sapere la loro forma qualitativa ci basta sapere i punti di ebollizione e di azeotropo (se ci sono) oltre alle eventuali zone di immiscibilità. Questo è importante, perché come vedremo in seguito, la conoscenza di questi grafici (che poi estenderemo al caso di miscele

multicomponenti) permette di fare previsioni sulla fattibilità delle separazioni per distillazione dei componenti.

Alcuni classici esempi reali di equilibri sperimentali, misurati a pressioni moderate per sistemi binari composti dalle sostanze *a* e *b* sono riportati in Figura 2.

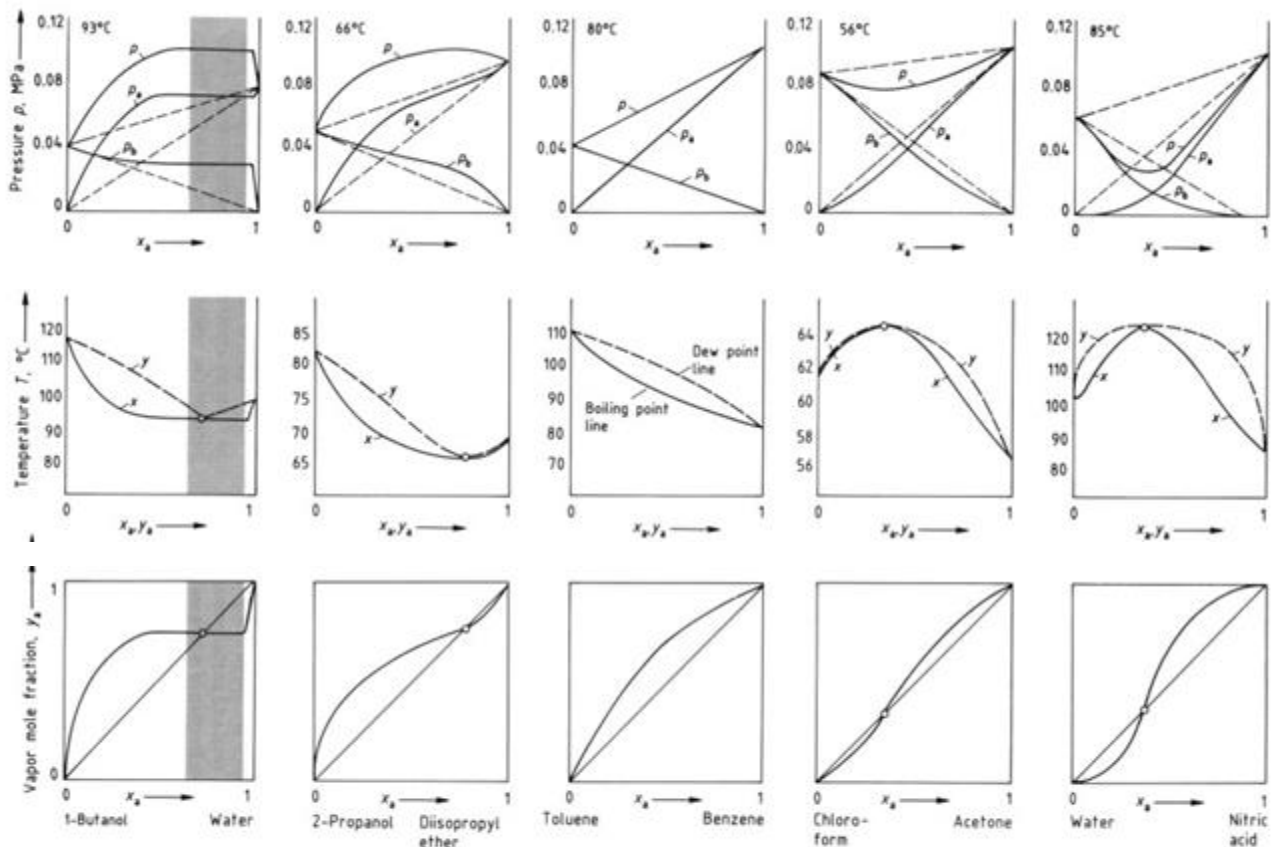


Figure 2. Phase equilibria of five binary mixtures composed of substances *a* and *b* [9]
 Substance *a* is more volatile than substance *b*. The dashed lines in the upper row represent ideal behavior. Temperature and vapor concentration equilibria (middle and bottom rows) were measured at constant pressure (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 particolare, 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 rappresentate, eccezion fatta per la miscela benzene-toluene, presentano una composizione azeotropica che corrisponde 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.