

Distillazione

Come detto, la composizione del vapore generalmente è diversa da quella del liquido dal quale è generato. Questa differenza di concentrazione è alla base del concetto di distillazione, che è un semplice metodo di separazione delle sostanze. L'idea è quella di provocare una parziale evaporazione del liquido, seguita da condensazione del vapore. Il condensato risultante sarà arricchito nel o nei componenti più volatili rispetto al liquido di partenza, in accordo con gli equilibri di fase del sistema. Si è così divisa la miscela iniziale in due frazioni di diversa composizione.

Distillazione in continuo con singolo passaggio

È schematizzata in Figura 8. La alimentazione (feed F, espressa come flusso molare) è separata in un distillato D (prodotto di testa) ed un prodotto di coda o fondo B (bottom). La differenza di composizione di B e D dipende dall'equilibrio di fase.

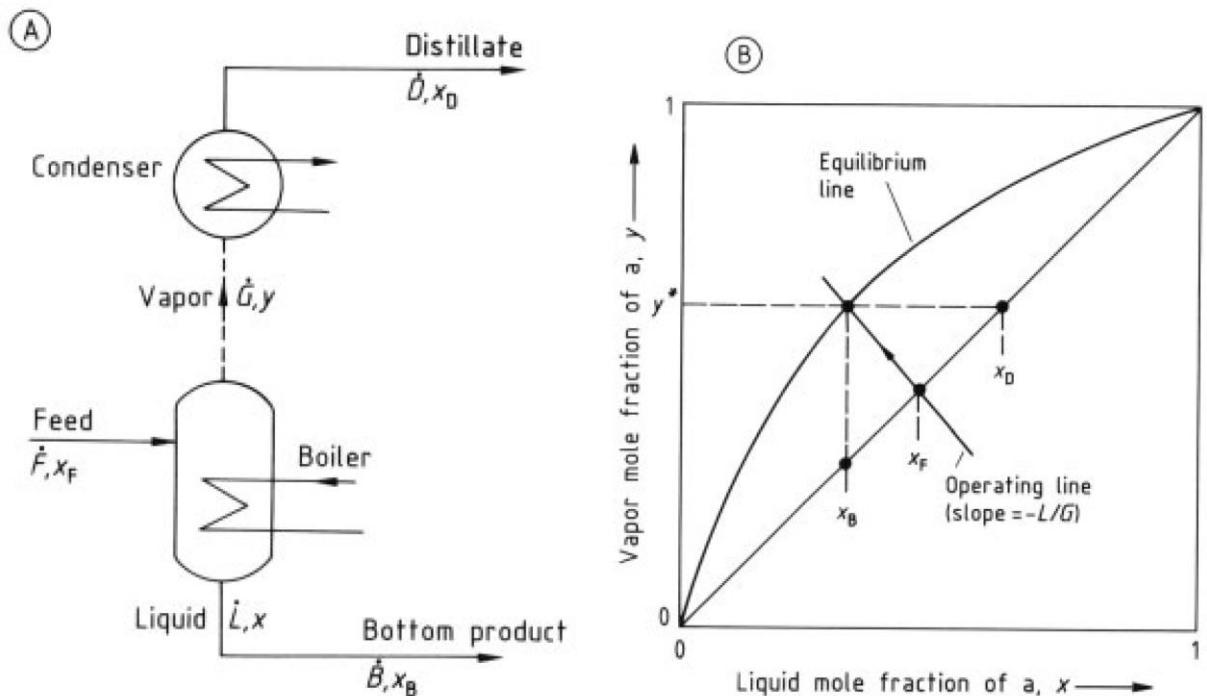


Figure 8. Continuous distillation of a binary mixture a – b
A) Flow diagram showing symbols for total molar streams or flow rates (\dot{F} , \dot{L} , etc.) and mole fractions of the more volatile component a (x_F , x_D , etc.); B) A y – x diagram showing equilibrium and operating lines. The y – x diagram can be used to determine the composition of the overhead and bottom product streams (\dot{D} and \dot{B} , respectively).

Miscele binarie

Il bilancio di materia dell'ebollitore è

$$\dot{F} = \dot{G} + \dot{L} \quad (3.1)$$

Analogamente, il bilancio di materia per il componente più volatile a della miscela $a-b$ è:

$$\dot{F} \cdot x_F = \dot{G} \cdot y + \dot{L} \cdot x \quad (3.2)$$

Dove x_F è la frazione molare di a nella alimentazione, y nel vapore e x nel liquido di coda L. Quindi, combinando la 3.1 e la 3.2 e ricavando y si ottiene:

$$y = -\dot{L}/\dot{G} \cdot x + \left(1 + \dot{L}/\dot{G}\right) \cdot x_F \quad (3.3)$$

Che è l'equazione di una retta con pendenza $-\dot{L}/\dot{G}$. Se rappresentata nel piano x, y è la *operating line (retta di lavoro)*, che interseca la diagonale $y=x$ in corrispondenza di $x=x_F$ (Figura 8 B). Se si fa la approssimazione (molto vicina alla realtà) che le fasi liquida L e vapore G siano in equilibrio, allora nel boiler (dove è $y=y^*$) vale la relazione (2.17):

$$y^* = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x} \quad (3.4)$$

Dove α è la volatilità relativa.

I parametri x ed y si possono determinare usando le due equazioni (3.3) e (3.4), ovvero due equazioni in due incognite. Di solito, però si preferisce ricorrere alla soluzione grafica perché è un metodo visuale, facilmente applicabile anche a miscele non ideali. Le concentrazioni desiderate di vapore (y) e liquido (x) si possono trovare dal punto di intersezione della retta di lavoro e della curva di equilibrio, visto che entrambe le condizioni devono essere soddisfatte. La seguente condensazione di tutto il vapore non porta a variazioni di composizione, ovvero la concentrazione del distillato x_D è la stessa di quella y del vapore. Questa cosa graficamente è rappresentata nel diagramma x-y dalla intercetta fra la linea orizzontale che va da y^* ad x_D (Figura 8B). Dalla figura si vede bene la differenza di concentrazione che c'è fra la testa (x_D) e la coda (x_B). Il fattore decisivo qui è la posizione della curva di equilibrio, ovvero la volatilità relativa per i sistemi ideali. In generale, si può ottenere solo una differenza di concentrazione abbastanza limitata fra le due frazioni in uno schema di distillazione come questo.

Miscele multicomponenti

I calcoli sono identici a quelli visti per le miscele binarie. Il bilancio di materia globale fornisce la linea operativa per ogni sostanza i :

$$y_i = -\dot{L}/\dot{G} \cdot x_i + \left(1 + \dot{L}/\dot{G}\right) \cdot x_{F_i} \quad (3.5)$$

Dove x_{F_i} è la frazione molare di i nella alimentazione. L'equilibrio di fase è definito usando la costante di equilibrio K_i . Quindi:

$$y_i^* = K_i \cdot x_i \quad (3.6)$$

Per miscele ideali la costante di equilibrio è funzione solo della T , che è la prima incognita che abbiamo. Combinando la (3.5) e la (3.6) si ottiene la seguente relazione per ogni componente x :

$$y_i = \frac{x_{F_i} \cdot \left(1 + \dot{L}/\dot{G}\right)}{1 + \frac{\dot{L}/\dot{G}}{K_i(T)}} \quad (3.7)$$

E siccome

$$\sum y_i = 1$$

Si ottiene:

$$\sum_{i=1}^k \frac{x_{F_i} \cdot \left(1 + \dot{L}/\dot{G}\right)}{1 + \frac{\dot{L}/\dot{G}}{K_i(T)}} = 1 \quad (3.8)$$

Questo sistema di equazioni si risolve per via iterativa. Prima si assume un valore di tentativo per la temperatura di ebollizione e quindi si determina K_i per ogni componente i . La stima viene poi corretta usando la (3.8). Le iterazioni sulla temperatura di ebollizione si possono però evitare se invece di K_i si fa uso della volatilità relativa α_{ik} . L'equazione (3.7) si risolve rispetto a K_i per dare:

$$K_i = \frac{\dot{L}/\dot{G}}{x_{F_i}/y_i \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G}) - 1} \quad (3.9)$$

La (3.9) vale per ogni i e quindi anche per la sostanza di maggior punto di ebollizione (sia la k -esima):

$$K_k = \frac{\dot{L}/\dot{G}}{x_{F_k}/y_k \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G}) - 1} \quad (3.10)$$

Usando la definizione

$$\alpha_{ik} = K_i/K_k$$

Si ottiene:

$$\alpha_{ik} = \frac{x_{F_k}/y_k \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G}) - 1}{x_{F_i}/y_i \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G}) - 1} \quad (3.11)$$

Risolvendo rispetto ad y_i ed applicando la relazione

$$\sum y_i = 1$$

Si arriva a:

$$\sum_{i=1}^k \frac{\alpha_{ik} \cdot x_{F_i} (1 + \dot{L}/\dot{G})}{x_{F_k}/y_k \cdot (1 + \dot{L}/\dot{G}) + \alpha_{ik} - 1} = 1 \quad (3.12)$$

Che è equivalente alla (3.8), ma impiega la concentrazione y_k come variabile di iterazione invece della temperatura di ebollizione.

Un esempio per un sistema quaternario (a, b, c, d) è riportato in Figura 9. Il rapporto fra la concentrazione nel liquido distillato (D) e quella nella alimentazione x_{Di}/x_{Fi} è graficato in funzione della quantità relativa di distillato (D/F). La miglior separazione è ottenuta per bassi D/F (ed è ovvio che questo rapporto tenda ad 1 se D/F tende ad uno). Si vede anche che entrambi i componenti di volatilità intermedia (b e c) passano da un massimo di concentrazione durante la distillazione.

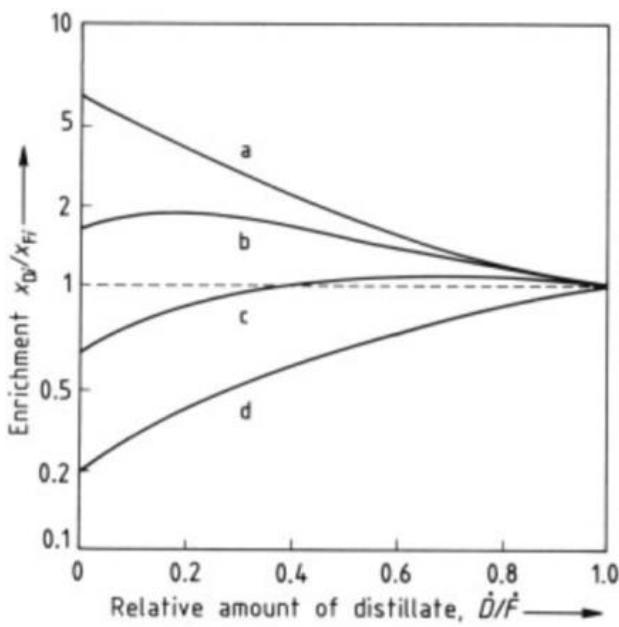


Figure 9. Continuous distillation of a mixture of butane (a), pentane (b), hexane (c), and heptane (d)
 x_{Di} = liquid mole fraction of i in distillate; x_{Fi} = liquid mole fraction of i in feed; D = distillate stream; F = feed stream

Distillazione discontinua (batch)

Lo schema è riportato in Figura 10. Il vapore G prodotto scaldando L moli di liquido è rimosso e condensato in continuo. Il distillato D viene solitamente raccolto in diversi serbatoi.

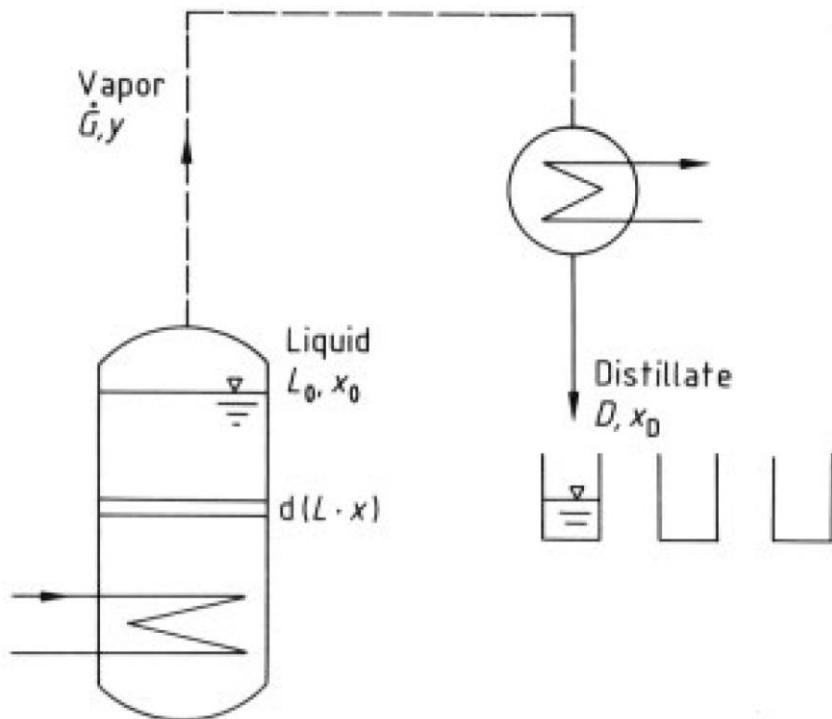


Figure 10. Schematic of batch distillation

Miscele binarie

Il bilancio di materia permette di fare i calcoli per la miscela binaria a, b . Per un intervallo di tempo infinitesimo dt , si ha:

$$\dot{G} \cdot dt + dL = 0 \quad (3.13)$$

e

$$\dot{G} \cdot y \cdot dt + d(L \cdot x) = 0$$

Dove le frazioni molari del vapore e del liquido y ed x sono riferite al componente più volatile (a).

Siccome

$$\dot{G} = dG/dt$$

Si ottiene la equazione di Rayleigh

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y^* - x} \quad (3.14)$$

Nelle miscele ideali, la concentrazione di equilibrio di a in fase vapore (y^*) si può rappresentare come:

$$y^* = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x} \quad (3.15)$$

Ed una soluzione analitica della equazione differenziale che risulta combinando la (3.15) e la (3.14) è:

$$\frac{L}{L_0} = \left[\frac{x}{x_0} \right]^{1/(\alpha-1)} \cdot \left[\frac{1-x_0}{1-x} \right]^{\alpha/(\alpha-1)} \quad (3.16)$$

Dove il pedice 0 rappresenta il liquido al tempo iniziale. Le variazioni di concentrazione del componente a nel vapore e nel liquido si graficano quindi in funzione del rapporto relativo

$D/L_0 = 1 - L/L_0$ (Figura 11).

Col procedere del tempo, entrambe le fasi si impoveriscono di a . La concentrazione riportata nel grafico è quella di liquido e fase vapore per ogni istante, quindi il valore della concentrazione nel distillato è un valore intermedio fra quello iniziale e quello istantaneo. Questo valore medio del distillato x_{Dm} ($= y_m$) è dato da

$$x_{Dm} = x + \frac{x_0 - x}{D/L_0} \quad (3.17)$$

Equazione che si può interpretare graficamente con l'aiuto di Figura 11.

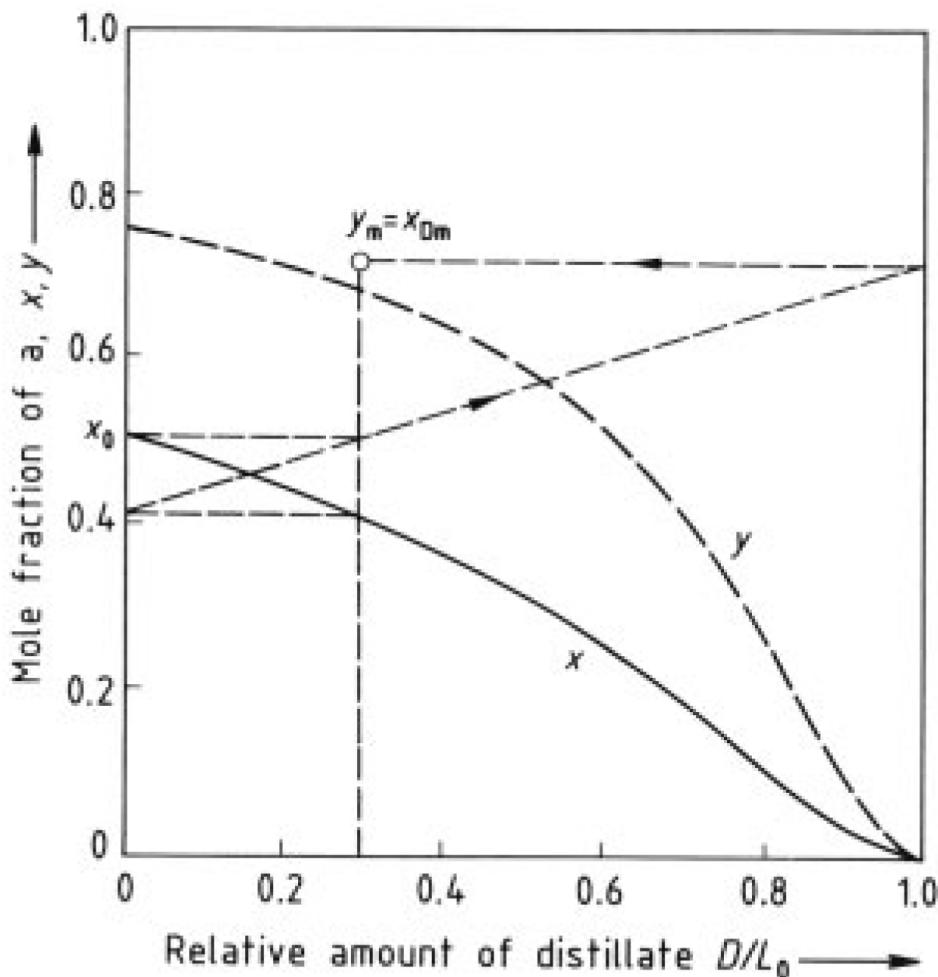


Figure 11. Batch distillation of a binary mixture a – b showing concentrations of the more volatile component a in the boiler (x) and in the vapor or distillate (y) as a function of the relative amount of distillate D/L_0

The intermediate distillate concentration x_{Dm} can be determined graphically (see Eq. 3.17).

Miscele multicomponenti

Procedendo in maniera analoga a quanto visto nei paragrafi precedenti, si possono risolvere anche i casi di miscele multicomponenti. Un esempio di risultato è riportato in Figura 12 per un sistema a 4 componenti. Anche in questo caso, il condensato è

raccolto in diversi contenitori ai diversi tempi in modo da ottenere frazioni di composizione variabile.

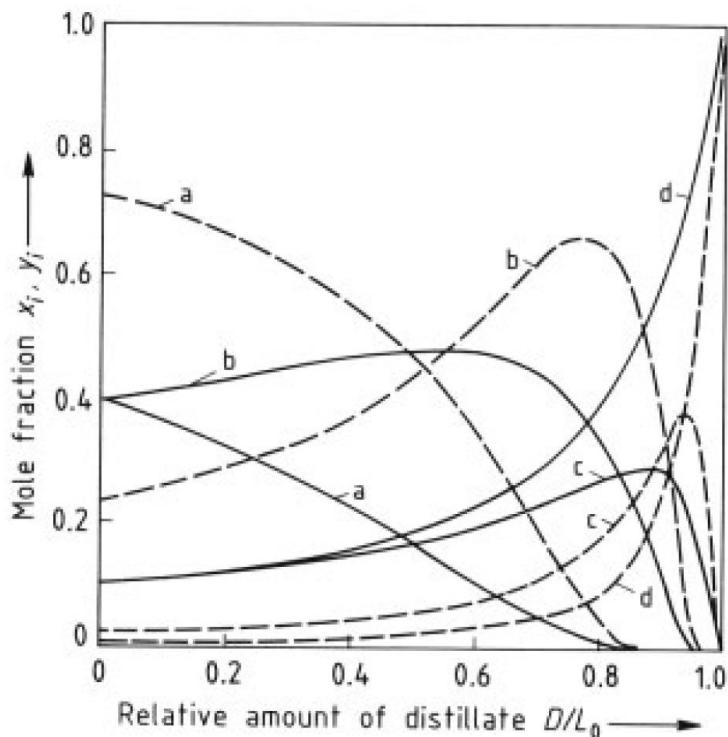


Figure 12. Course of concentration changes during the batch distillation of a mixture of butane (a), pentane (b), hexane (c), and heptane (d)

— Mole fraction of component in the liquid in the boiler, x_i ; --- Mole fraction of component in the distillate, y_i

Distillazione semicontinua

Si usa per esempio quando si hanno liquidi contenenti piccole quantità di impurezze con bassa volatilità. Come schematizzato in Figura 13, la alimentazione è in continuo come corrente F e anche il distillato è rimosso in continuo con portata D . Durante la distillazione, le componenti di bassa volatilità si accumulano nel ribollitore dal quale devono essere rimosse periodicamente tramite apertura della valvola sul fondo dello stesso.

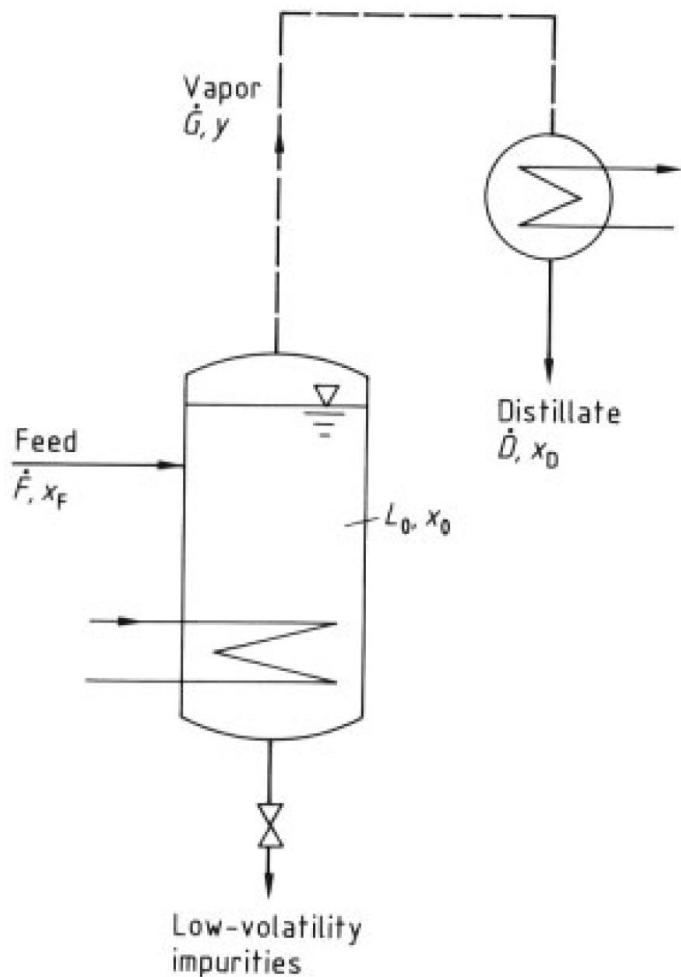


Figure 13. Schematic of semicontinuous distillation

Rettifica in continuo (o distillazione multipla)

Idea di base

Come detto in precedenza, con la distillazione semplice non si ottiene una gran separazione dei componenti e quasi mai si arriva ad avere componenti puri. La Figura 14 mostra una distillazione multipla o rettifica. Il prodotto di testa della prima distillazione viene soggetto ad una seconda distillazione, il cui prodotto di testa a sua volta viene soggetto ad una terza etc. Ognuno di questi stadi corrisponde allo stadio rappresentato in precedenza con la figura 8, relativa ad un singolo passaggio. Come mostrato in Figura 8 B, le concentrazioni di vapore e liquido di ogni passaggio si possono determinare facilmente dal diagramma x-y (Figura 14 B).

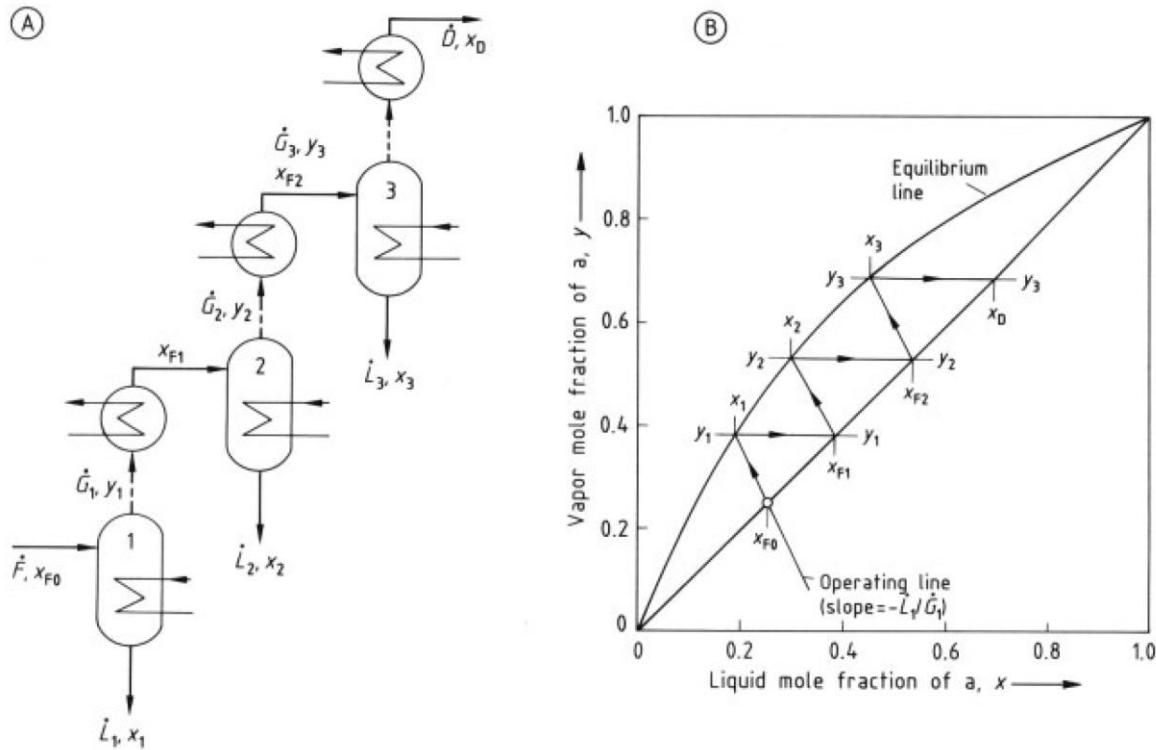


Figure 14. Multiple distillation of a binary mixture a–b

A) Flow diagram; B) Determination of vapor and liquid mole fractions of component a at each stage on a y – x diagram

In questo modo si può arrivare ad avere frazioni molto pure, cosa che si può vedere bene dalla Figura 14 B.

È anche vero, però, che con questo schema di distillazione ci sono degli **svantaggi importanti**:

1. Solo una piccola parte della miscela iniziale viene alla fine recuperata in uno stato di elevata concentrazione
2. Ad ogni stadio ci sono dei sottoprodoti, che spesso non possono essere sfruttati.

Entrambi questi svantaggi possono essere evitati se il liquido in uscita dal fondo di ciascun passaggio della distillazione viene mandato al passaggio precedente, come mostrato in Figura 15 A. In questo modo, in realtà il vapore non deve essere condensato prima di ogni passaggio e neanche il liquido deve essere rivaporizzato (Figura 15 B). Al contrario, vapore e liquido possono essere messi in contatto diretto e anzi questo è un vantaggio perché un contatto controcorrente garantisce un buon trasferimento di materia fra i due. ***Il calore liberato dalla condensazione di parte del vapore viene sfruttato per la evaporazione di parte del liquido.***

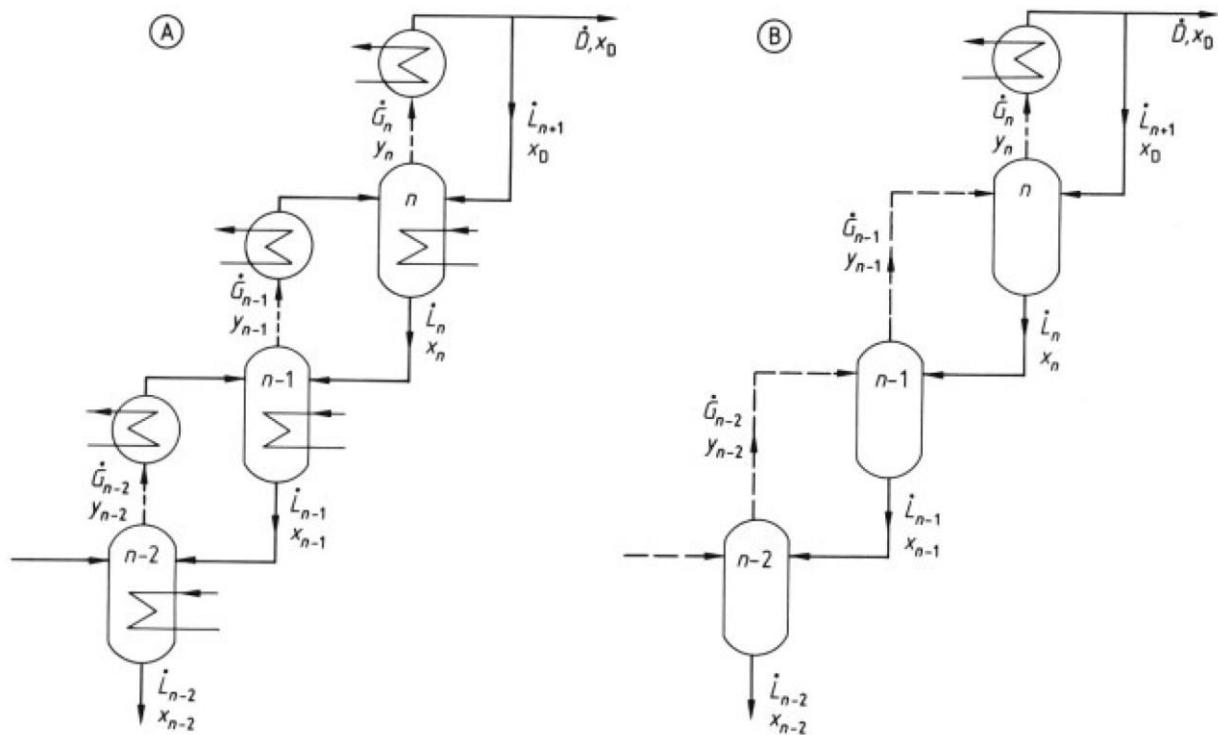


Figure 15. Improvement of multiple distillation by returning liquid from each distillation step to the previous step with (A) or without (B) condensation

Altra rappresentazione:

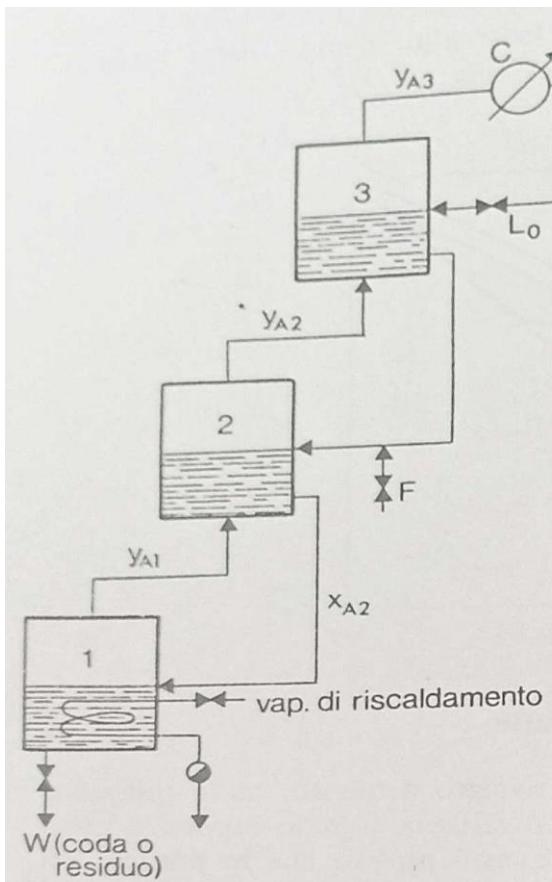


Fig. 18/3

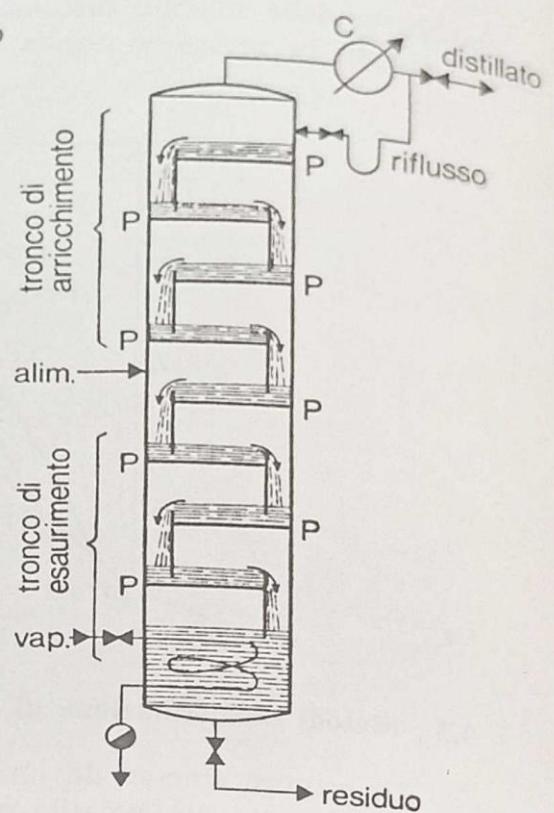


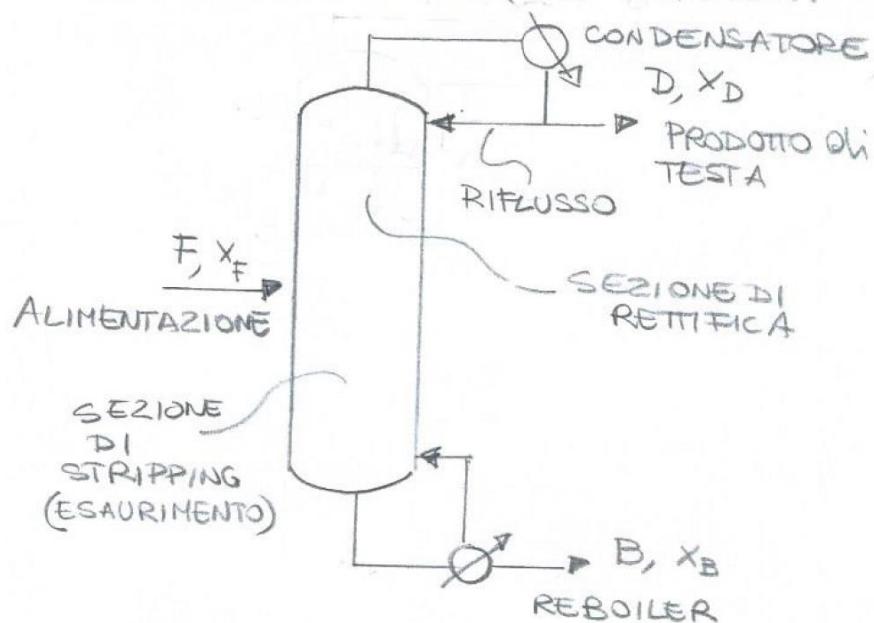
Fig. 19/3

Prendiamo lo schema di Figura 18.3. Si supponga di avere due liquidi, uno bassobollente (A) ed uno altobollente (B) e di miscelarli in rapporti diversi in modo da avere tre miscele con frazione molare $x_{A1} < x_{A2} < x_{A3}$ e quindi temperature di ebollizione $T_1 > T_2 > T_3$. Si supponga inoltre di inviare continuamente nel recipiente 2 nuova miscela da distillare (F) di composizione x_{A2} , in quantità tale da compensare il liquido scaricato dal recipiente 1 (W) e quello (D) estratto dal recipiente 3. Quando per effetto del riscaldamento attuato mediante un serpentino, la temperatura nel recipiente 1 diventa pari a T_1 , il liquido in esso contenuto inizia a bollire e produce vapori di equilibrio di composizione y_{A1} . Questi vapori arrivano nel recipiente 2 ed in parte condensano perché $T_2 < T_1$ e così cedono calore al liquido x_{A2} provocandone l'ebollizione e quindi l'emissione di vapori di equilibrio di composizione y_{A2} . A loro volta questi vapori arrivano nel recipiente 3 e ne fanno bollire il liquido con produzione di vapori di equilibrio y_{A3} . Poiché i vapori che lasciano il liquido in ogni recipiente sono più ricchi di questo nel componente più volatile (A) se non si provvedesse in qualche modo a reintegrare in ciascun recipiente l'aliquota di componente volatile asportata dai vapori, è evidente che questi si impoverirebbero progressivamente del componente A e le loro T di ebollizione aumenterebbero. Ad evitare questa cosa, provvedono da un lato i vapori provenienti dal recipiente inferiore (vapori più ricchi del componente A rispetto al liquido del recipiente superiore) e dall'altra il liquido discendente dal recipiente superiore (anche lui più ricco di componente A rispetto al liquido inferiore). Queste considerazioni giustificano il ritorno di parte del condensato (L_0) nel recipiente 3 e lasciano intuire la grandissima importanza di questa frazione di condensato (detta **Riflusso**) sull'esito della separazione di A e B mediante distillazione. Questa situazione descritta dalla Figura 18.3 si realizza nella pratica mediante una colonna di frazionamento, schematicamente riprodotta in Figura 19.3. Rispetto al punto di alimentazione, la colonna risulta divisa in due sezioni: di **rettifica** (la superiore) e di **esaurimento o stripping** (quella inferiore). La lettera P indica dei piatti che equivalgono ai recipienti dello schema precedente, su ciascuno dei quali si trova una miscela liquida che contiene il componente più volatile in quantità crescente a partire dal piatto di fondo colonna fino a quello di testa colonna. Il vapore passa dal piatto inferiore al superiore attraverso per esempio dei fori ed il liquido scende per troppo pieno.

Per capire come vanno le cose dal punto di vista quantitativo sui vari piatti, si deve ricorrere a dei bilanci di materia e gli andamenti della distillazione si possono seguire piuttosto bene sul diagramma x-y. Le concentrazioni ottenibili ad ogni passaggio si possono trovare facendo dei bilanci di materia in diverse sezioni della colonna. In generale si usano due diversi metodi per calcolare la efficienza della separazione controcorrente e cioè i concetti di 1) stadi di equilibrio e 2) unità di trasferimento. Delle due, vedremo solo la prima, rimandando ad altri corsi per la seconda.

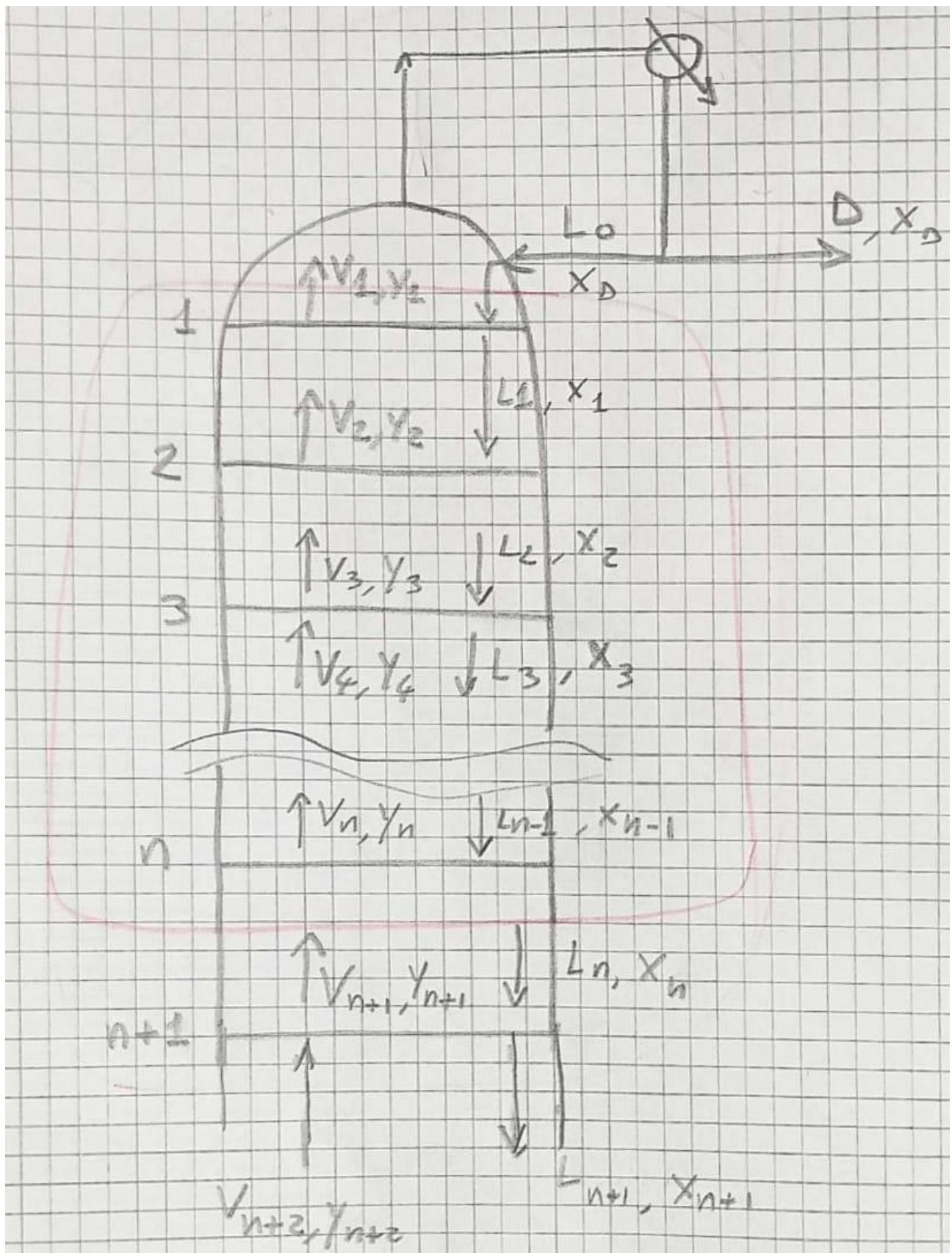
Stadi di equilibrio

Il concetto è quello di assumere che le fasi liquida e vapore siano elementi di trasferimento di materia indistinti che dove vengono in contatto, sono anche in equilibrio. Le fasi sono poi separate; il vapore sale al passaggio successivo ed il liquido scende a quello precedente. Si realizza così il flusso controcorrente mostrato prima e rappresentato nuovamente nella figura seguente:



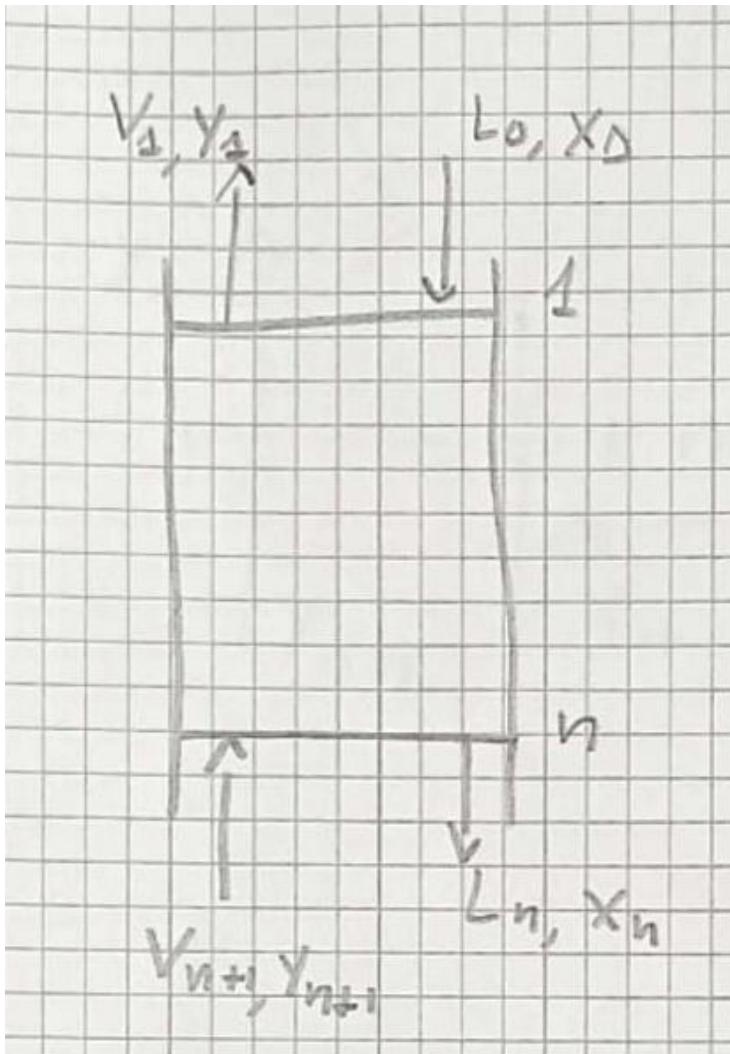
Sezione di rettifica

Come detto, è quella sopra al piatto di alimentazione. Con riferimento alla Figura seguente, da ogni stadio escono una corrente di liquido ed una di vapore che sono collegate fra loro dall'essere in equilibrio TD. Notare che le portate di liquido e vapore in linea di principio sono variabili lungo la colonna e quindi per ogni piatto ci sono delle specifiche composizioni e portate di liquido (L) e vapore (V). I pedici 0, 1, n etc. si riferiscono agli stadi dai quali *originano* le correnti, essendo 0 lo stadio che deriva dal condensatore di testa. Quindi per esempio dal piatto n escono le correnti V_n di composizione y_n di vapore che sale ed L_n di composizione x_n di liquido che scende. Queste due correnti sono supposte essere in equilibrio termodinamico e quindi fra loro valgono le relazioni viste in precedenza relativamente agli equilibri liquido-vapore.



A queste relazioni possiamo aggiungere i bilanci di materia. Facciamo un bilancio di materia sul componente più volatile attorno alla testa della colonna, ovvero sulla

sezione indicata in rosso nella figura precedente i cui contorni sono evidenziati nella figura seguente:



In condizioni di stato stazionario, la quantità di ogni componente che entra sarà uguale a quella che esce:

$$V_{n+1} Y_{n+1} + L_0 X_D = V_1 Y_1 + L_n X_n$$

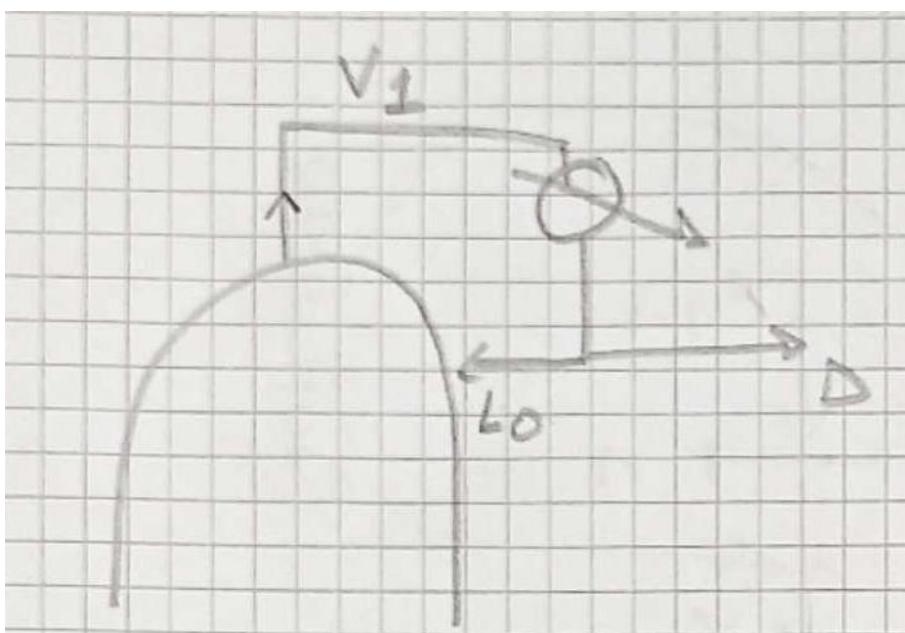
$$Y_{n+1} = \frac{V_1 Y_1 + L_n X_n - L_0 X_D}{V_{n+1}}$$

Ma poiché la corrente V_1 in uscita dal primo piatto è completamente condensata in testa alla colonna, si avrà:

$$Y_1 = X_D \Rightarrow$$

$$Y_{n+1} = \frac{V_1 - L_0}{V_{n+1}} X_D + \frac{L_n}{V_{n+1}} X_n$$

Infine, osservando che nel condensatore la corrente V_1 viene divisa nelle due correnti D ed L_0 , si ha:



$$V_1 = L_0 + D$$

$$V_1 - L_0 = D$$

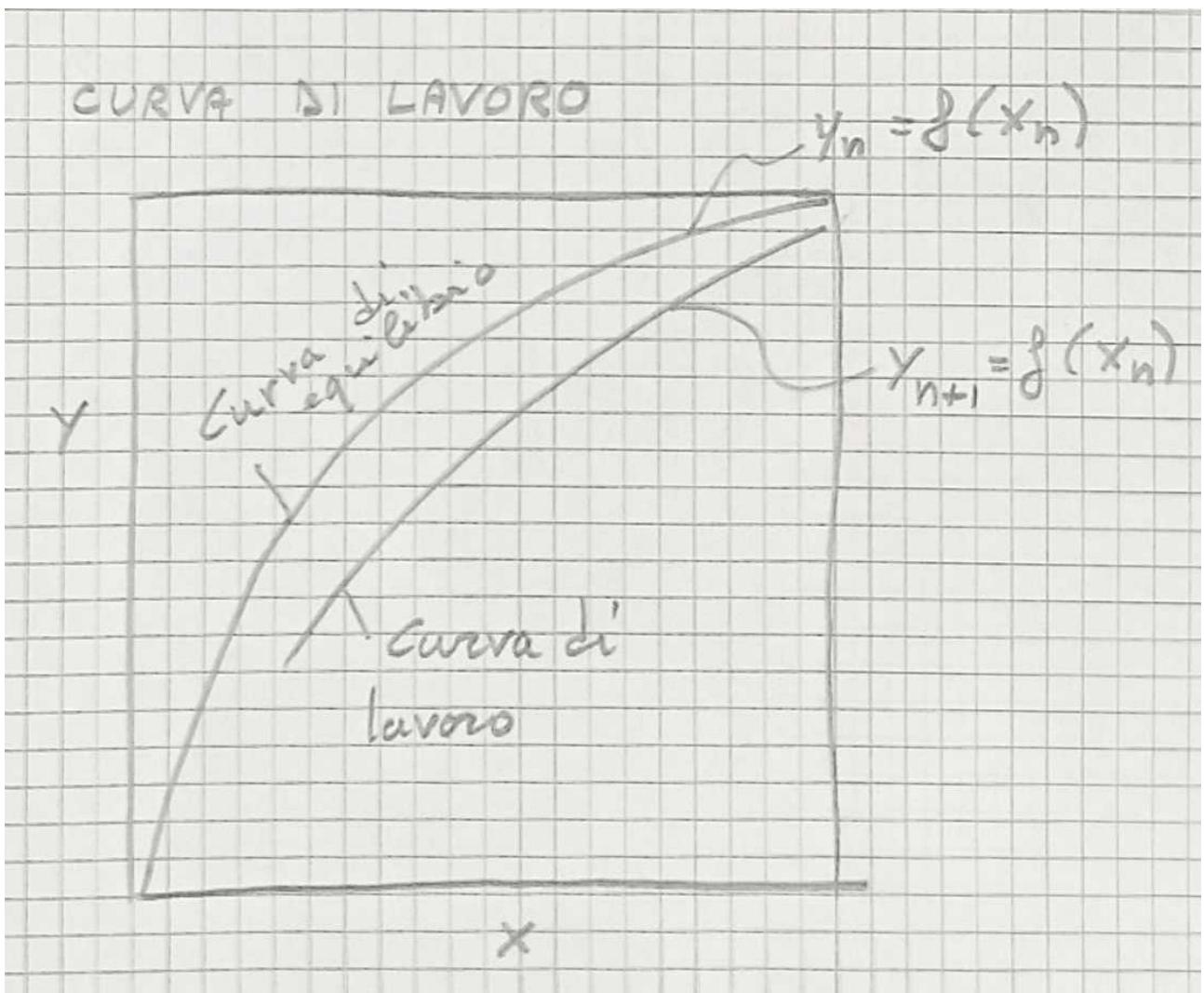
Da cui:

$$Y_{n+1} = \frac{D \times D}{V_{n+1}} + \frac{L_n}{V_{n+1}} X_n$$

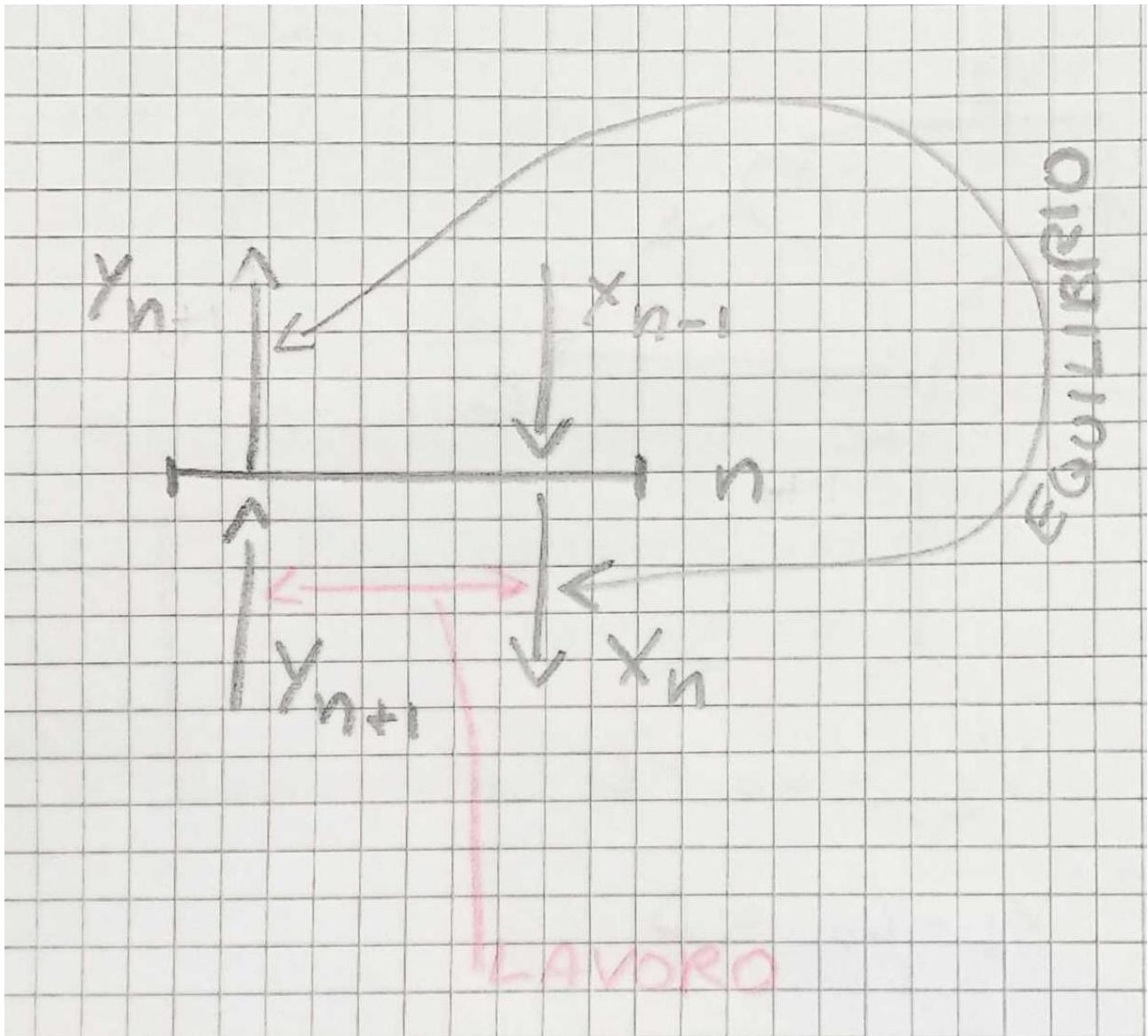
Che è la *operating line* (**linea o curva di lavoro superiore**) che mette in relazione la composizione del vapore in ingresso ad un piatto, con quella del liquido che ne esce.

Quindi ricapitolando:

- le composizioni di fase liquida e vapore che escono da un piatto sono in relazione data dall'equilibrio termodinamico;
- le composizioni di liquido e vapore in una stessa sezione della colonna (vapore che lascia il piatto e liquido che entra nel piatto) sono in relazione data dalla linea di lavoro superiore.

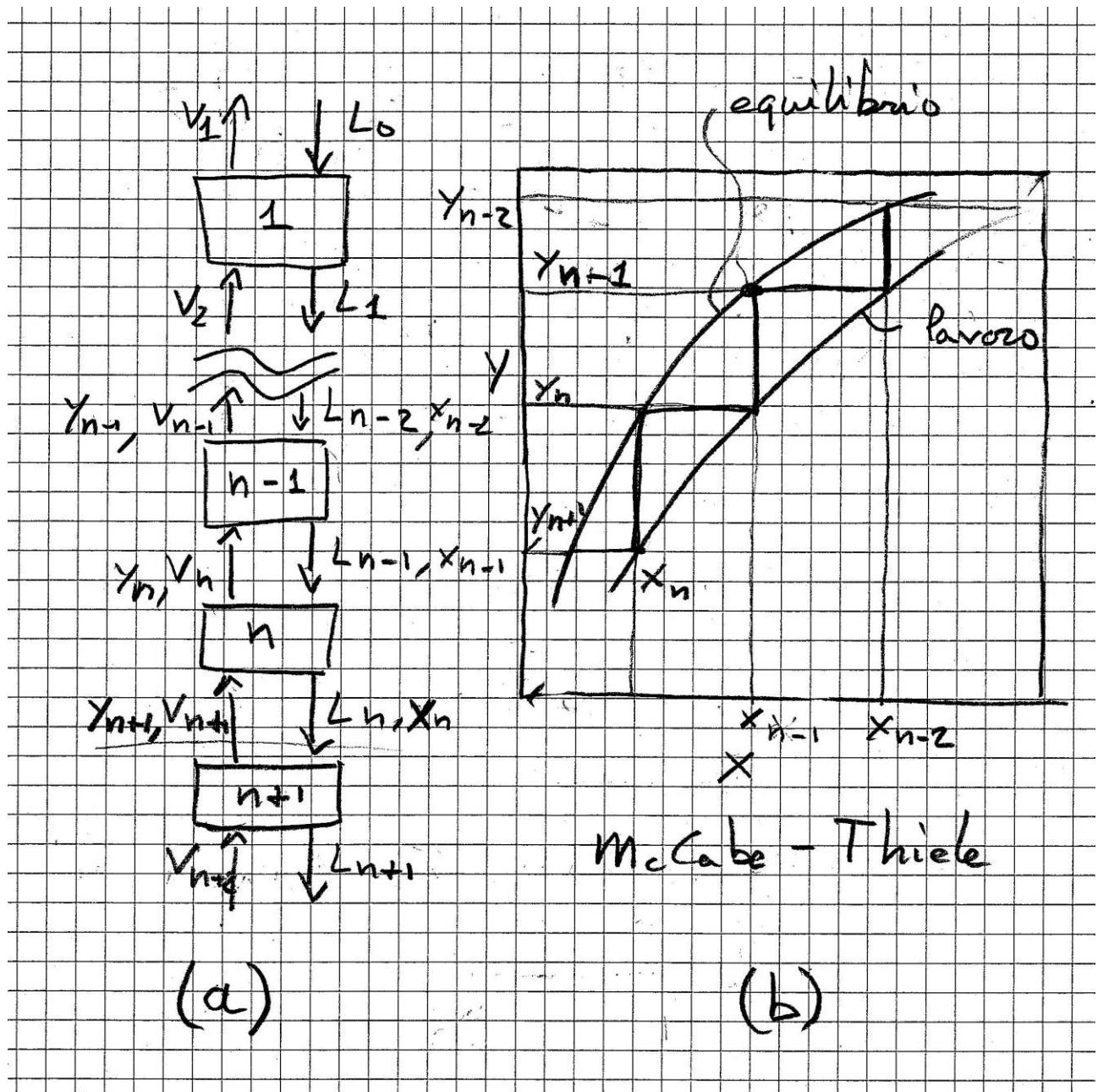


In generale, non è detto che le portate di liquido e vapore si mantengano costanti lungo la colonna, motivo per cui si parla di curva di lavoro (anche curva sembra inappropriato, perché in realtà si tratta di una linea spezzata, per il fatto che il sistema è costituito da piatti, ciascuno dei quali è un'entità distinta).



La concentrazione del liquido x_n è legata alla concentrazione del vapore y_{n+1} da una linea di bilancio di materia, cioè le concentrazioni x_n ed y_{n+1} definiscono un punto della linea di lavoro superiore. Al tempo stesso c'è equilibrio fra y_n ed x_n che sono dello stesso stadio. Quindi una linea verticale alla concentrazione x_n deve intersecare la curva di equilibrio in corrispondenza di y_n . Analogamente, una linea orizzontale al livello della concentrazione del vapore y_n deve passare dal punto x_{n-1} sulla linea di lavoro. Il punto di intersezione di x_{n-1} con la curva di equilibrio fornisce la concentrazione del vapore y_{n-1} dello stadio successivo e così via. L'uso alternato della curva di equilibrio e della linea di lavoro per passare da uno stadio di equilibrio all'altro è mostrato nella figura seguente. La linea di lavoro è il luogo degli stati fra i

piatti. Il numero n di stadi di equilibrio necessari per raggiungere una desiderata concentrazione è facilmente ricavabile dal grafico ed è un buon indice della difficoltà della separazione.



Predizione della rettifica in base al bilancio di materia

Il grado di rettifica si può predire facilmente con l'aiuto dei bilanci di materia, assumendo che le correnti V ed L non cambino lungo la colonna. Questa assunzione equivale a supporre che le moli complessive che evaporano da un piatto siano uguali alle moli che condensano su quel piatto, ovvero che:

$$\Delta H_{v,A} = \Delta H_{v,B}$$

La curva di lavoro diventa:

$$y_{n+1} = \frac{D}{V}x_D + \frac{L}{V}x_n$$

Che è una retta, per cui sotto questa ipotesi di costanza delle portate L e V la linea di lavoro è una retta di lavoro nel piano x,y. Il rapporto L/V è detto *rapporto di riflusso interno*, però l'uso del *rapporto di riflusso esterno* (R) è più vantaggioso:

$$R = \frac{L}{D}$$

Poiché

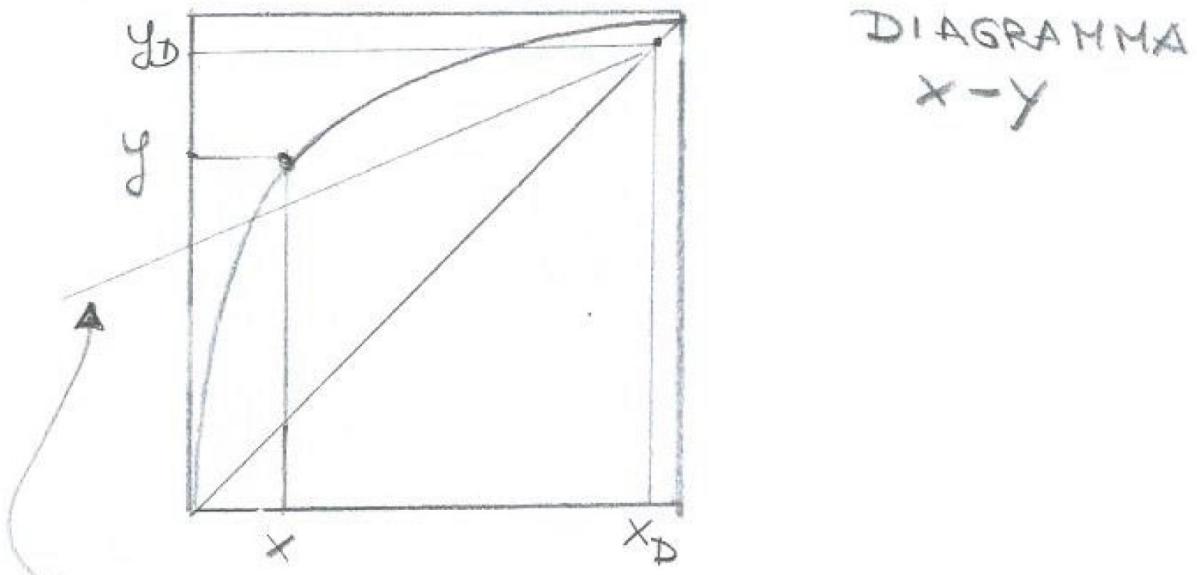
$$V=L+D = RD+D = D(R+1)$$

la retta di lavoro diventa:

$$y_{n+1} = \frac{1}{R+1}x_D + \frac{R}{R+1}x_n$$

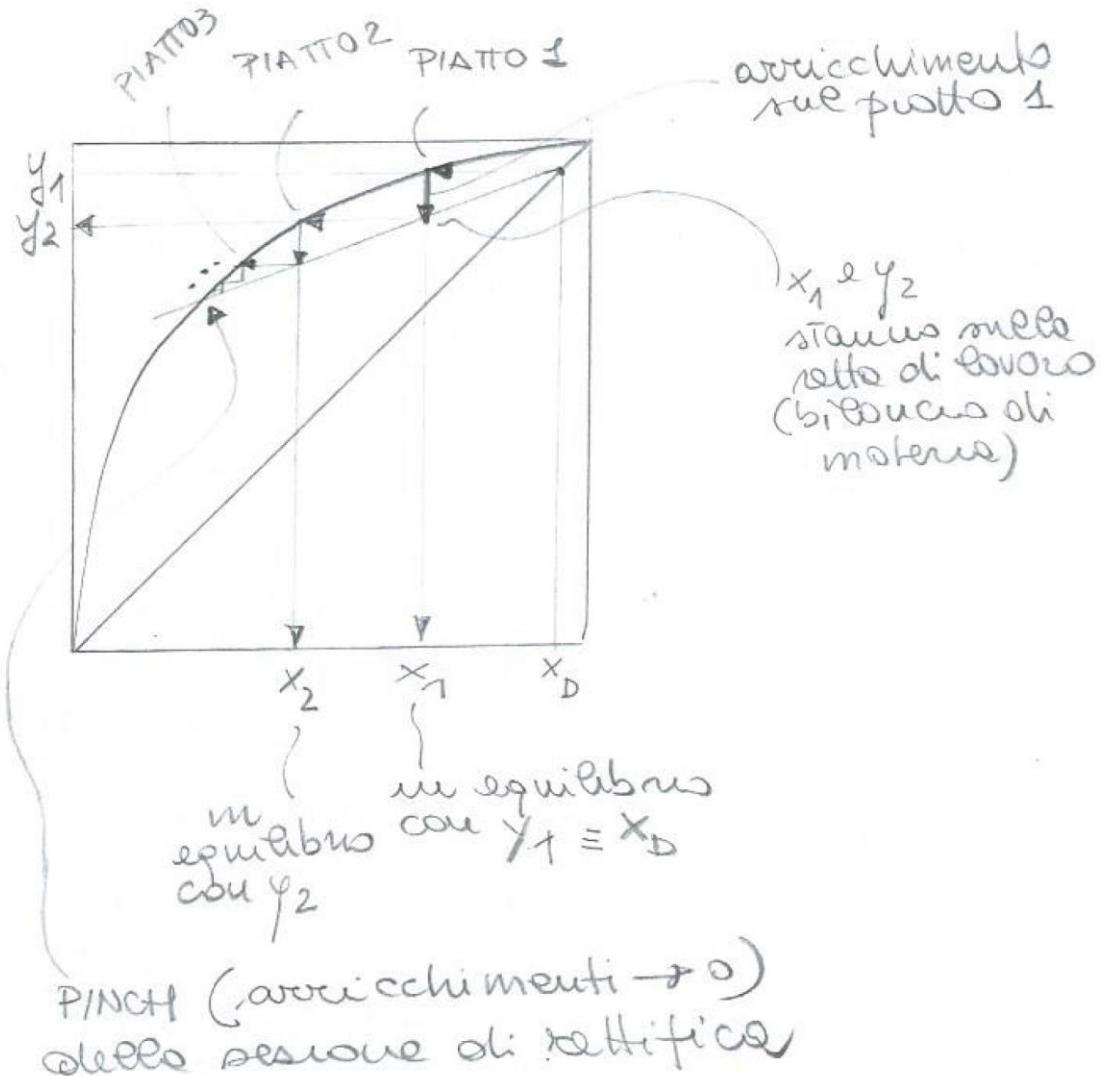
Retta di pendenza R/(R+1)

Per $D=0$, cioè nessun distillato, tutto il vapore condensato e rimesso in colonna, $R=\infty$ e la retta ha pendenza unitaria, nonché intercetta pari a zero, per cui coincide con la diagonale del diagramma x,y. In questo caso limite si parla di rapporto di riflusso infinito o riflusso totale. Per valori finiti di R, si ha una retta che passa per il punto x_D , y_D .



Ma il vapore y_D (che coincide con y_1) arriva dal primo piatto ed è in equilibrio con il liquido x_1 , quindi percorrendo in senso inverso la tie line si trova x_1 che scende dal

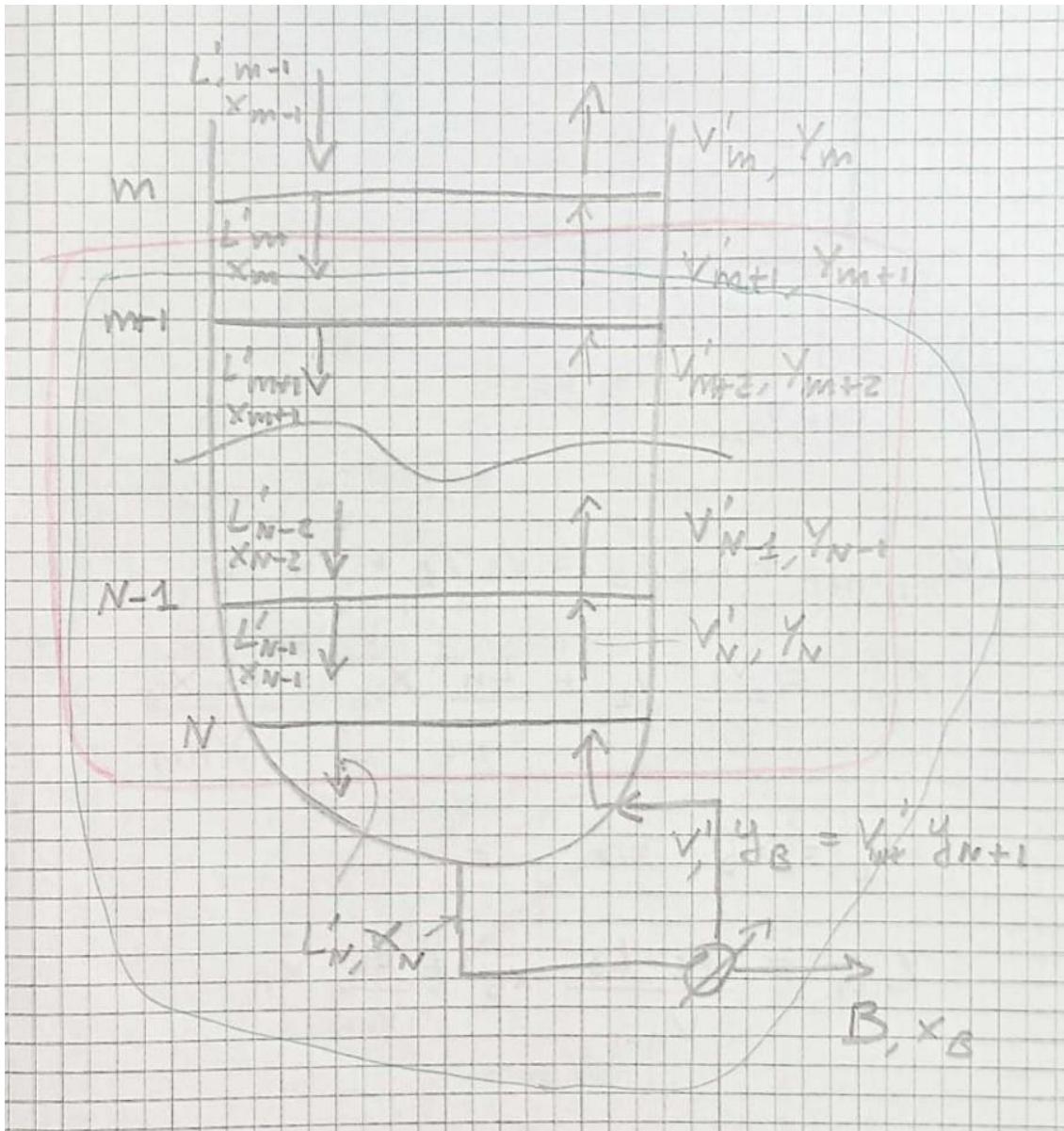
primo piatto (vedi figura seguente). A sua volta x_1 è legato ad y_2 dalla retta di lavoro superiore e così via.



Seguendo il diagramma piatto per piatto si trovano le composizioni lungo tutta la sezione di rettifica della colonna e si vede che gli arricchimenti diventano sempre più piccoli e tendono a zero, quando la retta di lavoro interseca la curva di equilibrio, individuando il cosiddetto punto di **pinch**.

Sezione di stripping

In maniera analoga a quanto fatto nella sezione di rettifica, un bilancio di materia nella sezione di fondo colonna (vedi figura) è il seguente:



anche in questo caso, in generale le portate di liquido e vapore cambiano piatto per piatto

$$L'_m x_m + V'_{m+1} y_{m+1} = L'_N x_N + V'_{N+1} y_{N+1}$$

$$y_{m+1} = \frac{L'_m x_m + V'_{m+1} y_{m+1} - L'_N x_N}{V'_{m+1}}$$

LINEA DI LAVORO INFERIORE

Se poi introduciamo l'ipotesi di costanza delle portate di liquido e vapore:

$$L', V' = \text{cost}$$

$$y_{m+1} = \frac{L'}{V'} x_m + y_{m+1} - \frac{L'}{V'} x_n$$

RETTA DI LAVORO INFERIORE

Anche in questo caso possiamo definire un rapporto di ribollizione R' (dal significato analogo al rapporto di riflusso):

$$L' = V' + B$$

$$R' = V'/B = \text{RAPPORTO DI RIBOLLIZIONE}$$

$$L' = R'B + B$$

$$\frac{L'}{V'} = \frac{R'B + B}{R'B} = \frac{R'+1}{R'}$$

Quindi facendo un bilancio sulla sezione in verde ed introducendo il rapporto di ribollizione si ha una versione della retta di lavoro inferiore:

$$L'_m x_m = B x_B + V'_{m+1} y_{m+1}$$

$$y_{m+1} = \frac{L'}{V'} x_m - \frac{B}{V'} x_B \quad \Rightarrow$$

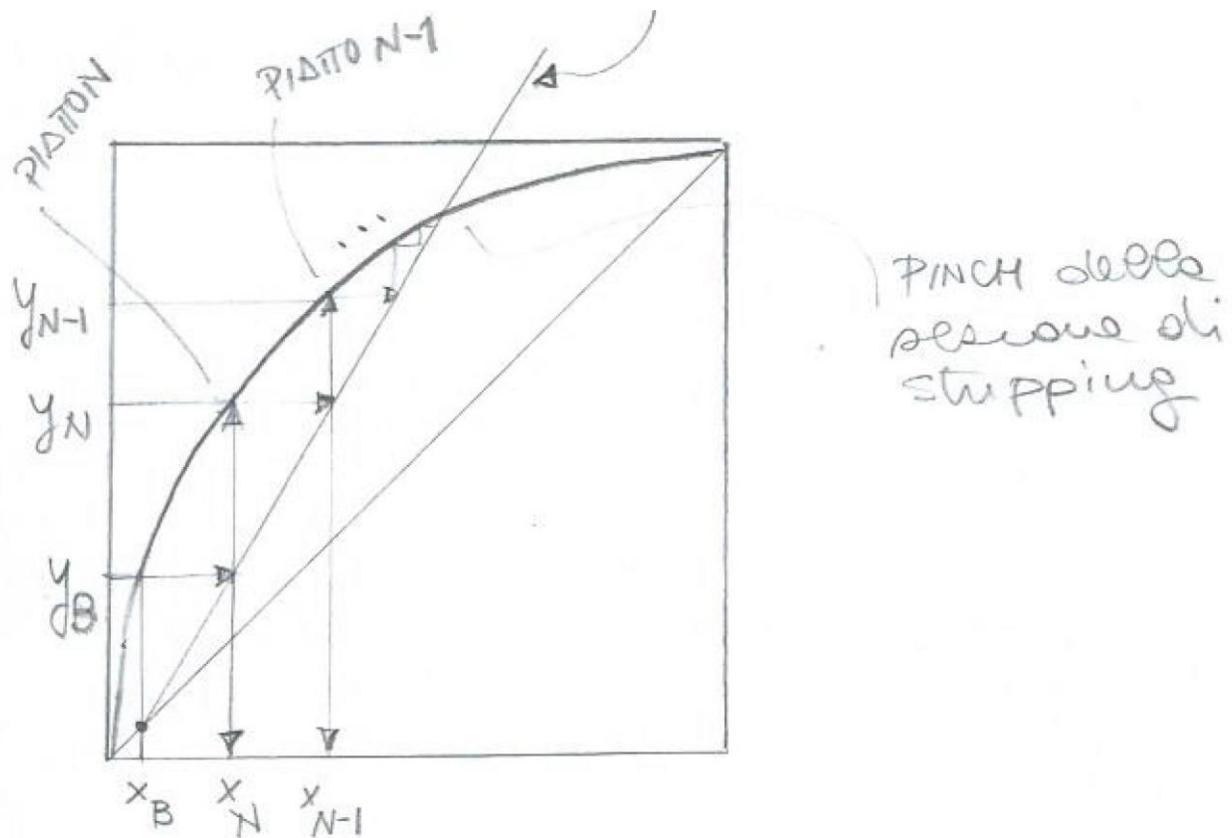
RETTA DI LAVORO INFERIORE

$$y_{m+1} = \frac{R'+1}{R'} x_m - \frac{L'}{R'} x_B$$

Anche per la sezione di stripping, la linea di lavoro definisce la relazione fra la concentrazione di vapore e liquido fra due piatti e di nuovo è una retta, se le portate

V ed L' sono costanti. La *retta di lavoro inferiore* è anche detta *retta di stripping* e passa sempre per il punto x_B , y_B .

In maniera del tutto analoga a quanto fatto per la sezione di rettifica possiamo rappresentare graficamente le composizioni delle fasi liquida e vapore piatto per piatto.



x_B ed y_B questa volta sono fra loro in relazione di equilibrio TD perché i vapori arrivano dal ribollitore. Dal piatto di fondo scende un liquido x_N che è in relazione con y_B che è data dalla retta di lavoro inferiore, che è in equilibrio con i vapori y_N , etc. Anche in questo caso possiamo individuare una zona di pinch (della sezione di stripping).

Luogo dei punti di intersezione delle rette di lavoro e condizioni termiche della alimentazione

Se pensiamo alla zona di rettifica, il bilancio globale dice che $V=L+D$ ovvero che la corrente di vapore che sale è poi in parte ricircolata ed in parte estratta, ovvero che nella sezione di rettifica la corrente di vapore è maggiore della corrente di liquido.

Viceversa, nella zona di stripping, siccome parte del liquido che arriva al ribollitore è poi rimessa in colonna come vapore, vuol dire che nella sezione di stripping la corrente di liquido è maggiore di quella di vapore. Visto che il piatto dove si fa la alimentazione è il diaframma di separazione delle due zone, è evidente che su di esso si verifica l'inversione dei due comportamenti. Vediamo allora in maggior dettaglio

cosa succede sul piatto di alimentazione, la quale può entrare in colonna in condizioni termiche differenti. Può trovarsi allo stato liquido ed avere temperatura minore o uguale a quella del liquido che si trova sul piatto dove arriva in colonna. Oppure può arrivare in colonna come misto liquido-vapore, oppure come vapore saturo (secco) o infine come vapore surriscaldato. Da queste condizioni dipende il rapporto fra le quantità di liquido o vapore che passano nelle zone di rettifica e stripping.

Indichiamo con q le moli di liquido che si formano sul piatto di alimentazione in seguito alla introduzione di una mole di alimentazione. Si avrà:

$$q = \frac{H^v - H_F}{\Delta H_{ev}}$$

Dove H^v è l'entalpia molare dei vapori che lasciano il piatto di alimentazione, H_F è l'entalpia molare della alimentazione e ΔH_{ev} è l'entalpia di evaporazione della alimentazione (cioè la entalpia di vaporizzazione del liquido saturo di composizione x_F). Detta in altri termini, il numeratore di q è la differenza fra la entalpia della fase vapore e quella della alimentazione e quindi q equivale al rapporto fra la entalpia richiesta per evaporare una mole di alimentazione ed il calore di evaporazione della alimentazione. Se, per esempio, si alimenta liquido al punto di ebollizione, sarà $q=1$, mentre se si alimenta già vapore saturo secco, non serve calore per vaporizzare e sarà $q=0$.

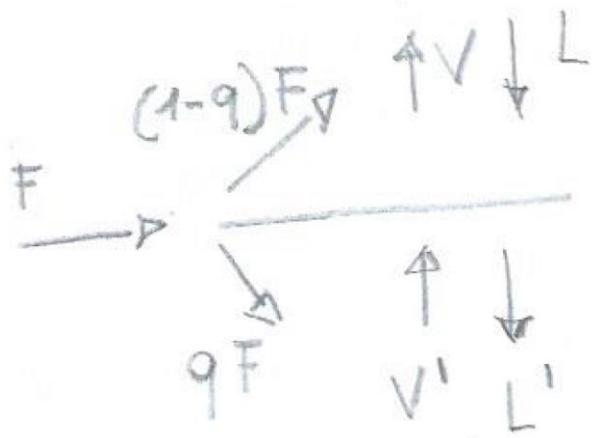
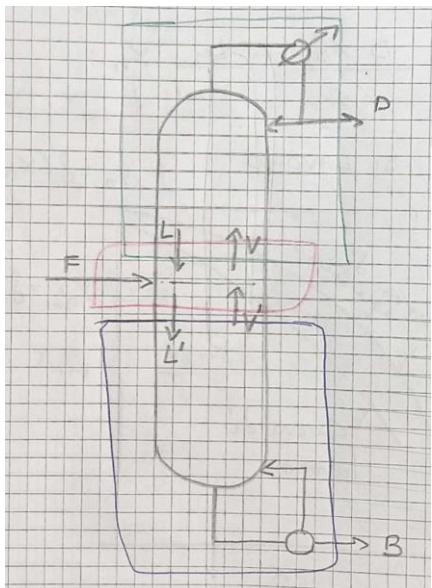
La lista delle possibilità è quindi:

- $q > 1$ alimentazione in fase liquida a temperatura minore della temperatura di ebollizione
- $q = 1$ alimentazione in fase liquida a $T = T_{eb}$
- $0 < q < 1$ alimentazione mista liquido-vapore
- $q = 0$ alimentazione di vapore saturo
- $q < 0$ alimentazione di vapore surriscaldato

Per comprendere meglio il significato di q , si consideri ad esempio il caso di alimentazione liquida a T minore di quella della sua ebollizione. In questo caso la sua aggiunta sul piatto di alimentazione, che invece è a T ebollizione, ne determina un abbassamento di T che poi si traduce in maggior condensazione dei vapori che arrivano al piatto stesso. Pertanto se anche si aggiunge una mole di liquido, l'aumento delle moli di liquido sul piatto è maggiore di 1. Quindi quando $q > 1$ si ha che il numero di moli di liquido che dal piatto di alimentazione passa a quello sottostante è maggiore del numero di moli di liquido che arriva al piatto di alimentazione dal piatto sovrastante, ovvero che $L' > L$. Viceversa, se l'alimentazione fosse costituita da vapore surriscaldato, cioè $q < 0$, allora si avrebbe evaporazione di parte del liquido che è sul piatto e quindi in uscita dal piatto una portata di liquido minore di quella in

entrata dal piatto superiore ($L' < L$). Analoghe considerazioni si possono fare sulle correnti di vapore.

È pertanto evidente che le correnti in arrivo ed uscita dal piatto di alimentazione sono in relazione con il valore di q . Per calcolare queste relazioni, dobbiamo fare un bilancio di materia nella sezione di colonna intorno al piatto di alimentazione (sezione rossa):



Possiamo anche combinare le rette di lavoro superiore (sezione verde) ed inferiore (sezione blu) per trovare il luogo dei punti nei quali le due si intersecano:

$$V_y = Lx + D x_D$$

$$V'y' = L'x' - B x_B$$

Eguagliando le due espressioni si trovano i valori di x^* , y^* luogo dei punti di intersezione delle due rette di lavoro ed il tutto può essere combinato con il bilancio di materia globale sulla colonna:

$$\begin{cases} Vy^* = Lx^* + Dx_D \\ V'y^* = L'x^* - Bx_B \end{cases}$$

$$(V - V')y^* = (L - L')x^* + Dx_D + Bx_B$$

BILANCIO SULLA COLONNA:

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B$$

$$(V - V')y^* = (L - L')x^* + T x_F$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V = V' + (1-q)T \\ L' = L + qT \end{array} \right.$$

$$(V - V')y^* = (L - L')x^* + T x_F$$

$$y^* = \frac{q}{q-1}x^* - \frac{x_F}{q-1}$$

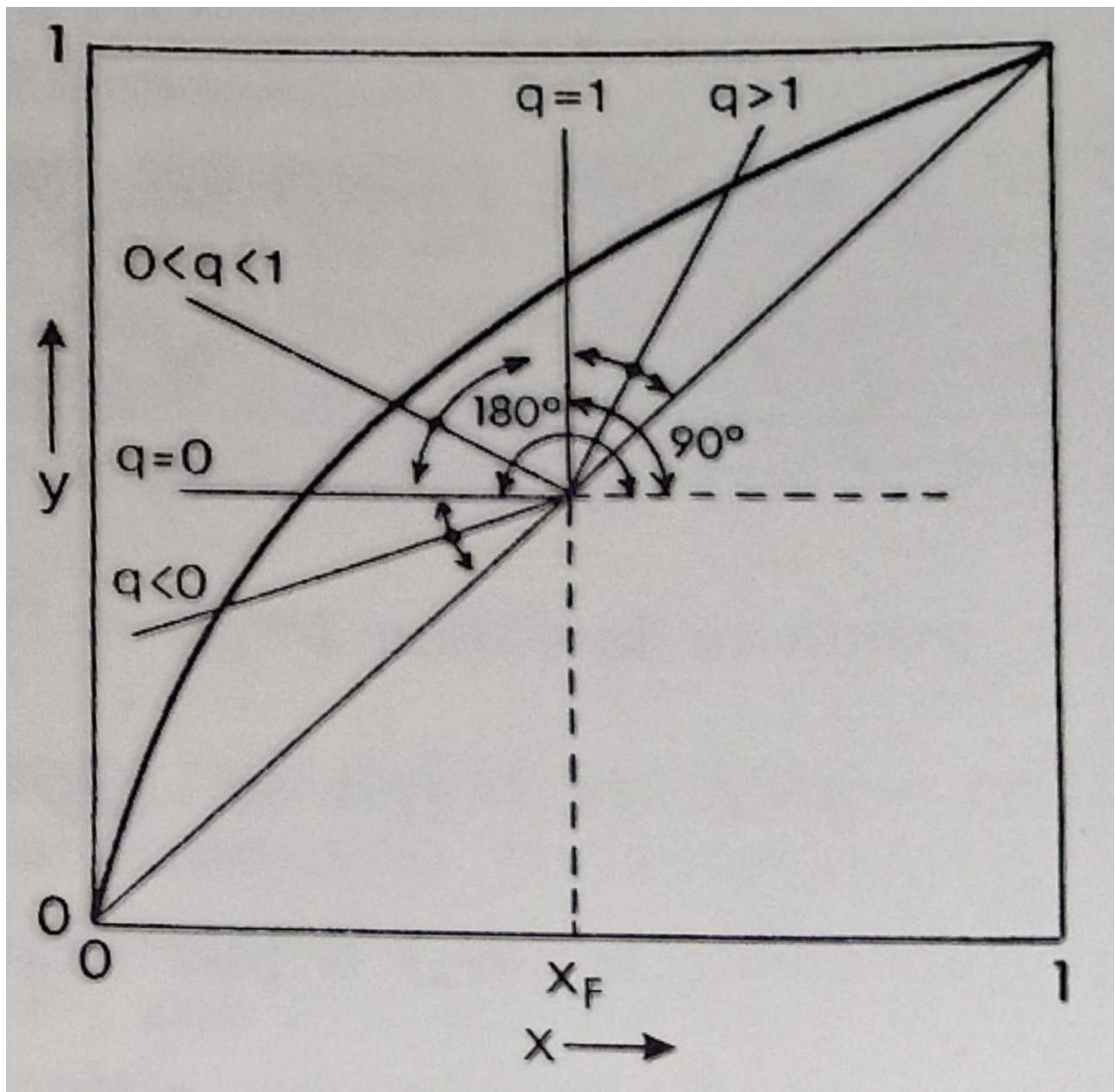
- 50 -

*q-line
luogo dei punti
di intersezione
delle rette di
lavoro*

$$y^* = \frac{q}{q-1}x^* - \frac{1}{q-1}x_F \quad (4.20)$$

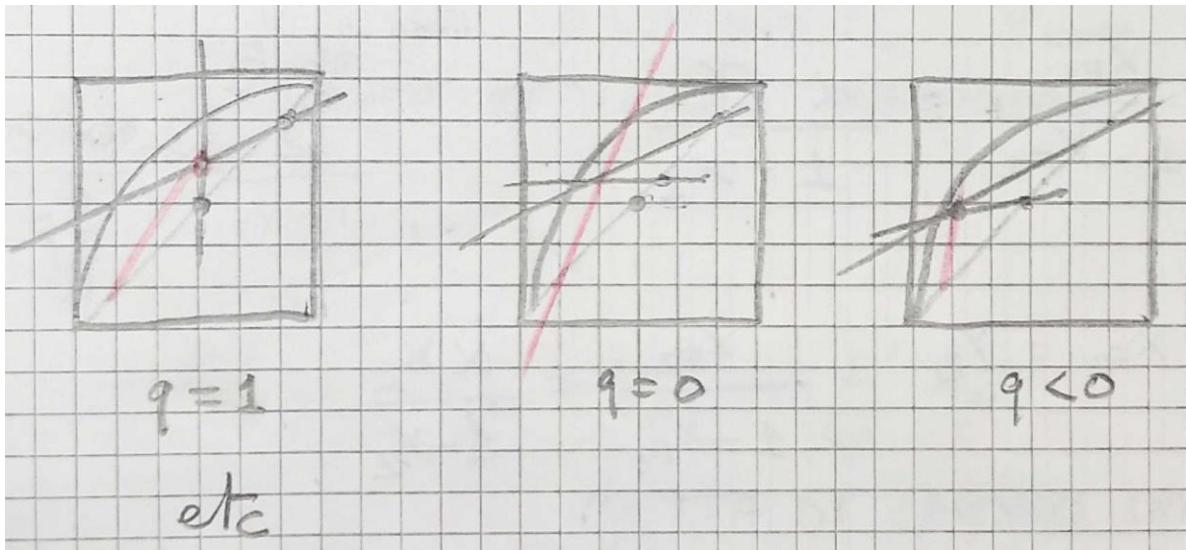
Dalla 4.20 si vede che la *q-line* passa sempre per il punto x_F , x_F e poi ovviamente passa per il punto di intersezione delle rette di lavoro. In base alla 4.20, la *q-line* definisce il luogo dei punti di intersezione delle due rette di lavoro delle zone di rettifica e stripping. Se la alimentazione è introdotta come liquido al punto di ebollizione, allora $q=1$ e la *q-line* è una retta verticale nello spazio x, y che interseca la retta di lavoro ad $x = x_F$. Se la alimentazione è introdotta come vapore saturo, allora $q = 0$ e la 4.20 diventa una retta orizzontale. Le due rette di lavoro si incontrano a $y=x_F$. Se invece la alimentazione è introdotta nella colonna come una miscela liquido e vapore, il punto di intersezione delle due linee operativa sarà intermedio ai due casi limite appena descritti, come è il caso mostrato in Figura 19. Ci possono anche essere i casi di liquido sotto la sua T di ebollizione o di vapore sopra il punto di condensazione.

Nel diagramma $x-y$, il tratto di *q-line* che interessa è quello compreso fra la curva di equilibrio e la diagonale del quadrato.



Quindi, se si conoscono le condizioni della alimentazione e le composizioni dei prodotti di testa e fondo sono specificate e inoltre si è decisa una delle rette operative, allora la posizione della seconda ne deriva automaticamente.

Nei grafici seguenti si ipotizza di conoscere la retta di lavoro superiore (nera) e le condizioni della alimentazione. Ne deriva che, note le condizioni di fondo colonna, la retta inferiore è automaticamente determinata.



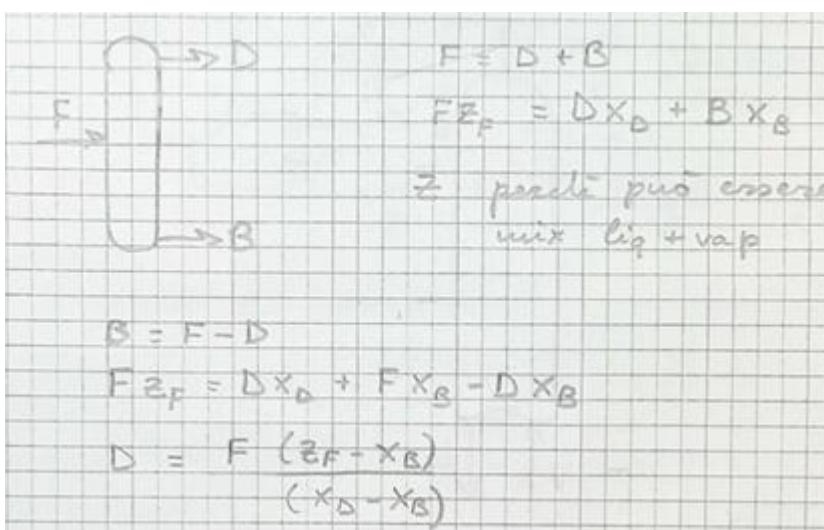
Questo significa che c'è una relazione fra i due rapporti di riflusso interni R ed R' . Se per esempio la alimentazione entra al punto di ebollizione $q=1$, si ottiene

$$R' = \frac{D/F}{1 - D/F} (R + 1)$$

Se invece $q=0$, si ha:

$$R' = \frac{D/F}{1 - D/F} (R - 1)$$

Il termine D/F è la quantità relativa di prodotto di testa, che si può determinare dai bilanci di materia dopo aver fissato la concentrazione del prodotto.



Analogamente si ricava

$$B = F \frac{(x_0 - z_F)}{(x_D - x_B)}$$

Unione delle sezioni: metodo di MacCabe e Thiele

Il numero dei piatti teorici ed il numero di piatti effettivi di una colonna, dipendono dalla composizione della alimentazione (z_F), da quella del distillato (x_D), da quella del prodotto di coda (x_B), dal rapporto di riflusso R e dall'andamento della curva di equilibrio. Tanto maggiori sono z_F (concentrazione del volatile nella alimentazione), x_B , ed R e tanto minore è x_D , tanto minore è il numero dei piatti, perché sono richieste condizioni poco stringenti. Viceversa, quanto minori sono x_F , x_B , R e maggiore è x_D , tanto maggiore è il numero dei piatti. Facciamo riferimento alla Figura 19 e supponiamo di conoscere le condizioni della alimentazione. Supponiamo di voler ottenere le concentrazioni x_D ed x_B di distillato e fondo colonna e cerchiamo il numero di piatti, noto che sia anche R . Con i dati che abbiamo possiamo tracciare la q -line, quindi anche la retta di lavoro superiore e infine la retta di lavoro inferiore che passerà da x_B , x_B e dal punto di intersezione fra q -line e retta di lavoro superiore. La Figura 19 mostra la valutazione del numero dei piatti, che procede seguendo le composizioni dei piatti esattamente come già visto per le due sezioni di rettifica e stripping. Se partiamo dal punto x_D , si passa ad y_D e poi ci si sposta a gradini, sino ad arrivare al valore desiderato per la composizione di fondo colonna. Il numero di gradini coincide con il numero di piatti teorici. Il piatto teorico di alimentazione è quello il cui punto rappresentativo sulla curva di equilibrio coincide o si trova immediatamente a sinistra del punto di intersezione della q -line con la curva di equilibrio (nella figura 19 è il piatto numero 7). Nella stessa figura il numero di piatti è dato dal numero di vertici dei gradini che toccano la curva di equilibrio e quindi pari a 13. In realtà, se la caldaia di fondo colonna produce vapori in equilibrio con il liquido, allora essa stessa equivale ad un piatto teorico e quindi di piatti in colonna ne bastano 12.

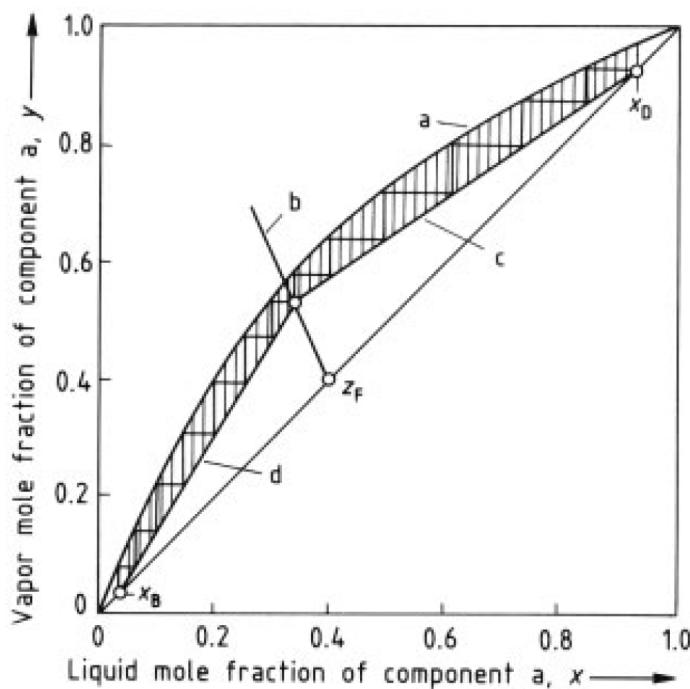


Figure 19. McCabe – Thiele diagram for a binary mixture a – b

Shaded area between the operating line and the equilibrium curve is decisive for operation. Equilibrium stages are also shown.

a) Equilibrium line; b) Feed or φ line; c) Rectifying operating line; d) Stripping operating line

Nella pratica, i piatti in realtà non producono vapori in equilibrio con il liquido ed il numero di piatti reali deve essere aumentato per tenere conto di questa riduzione di efficienza rispetto al teorico. Questa cosa si può anche fare per via grafica come nella figura seguente, per la quale nota la efficienza dei piatti, si può costruire una curva che sostituisce quella di equilibrio ed alla quale corrisponde un minore arricchimento dei vapori (linea tratteggiata). Si procede poi come nel caso precedente.

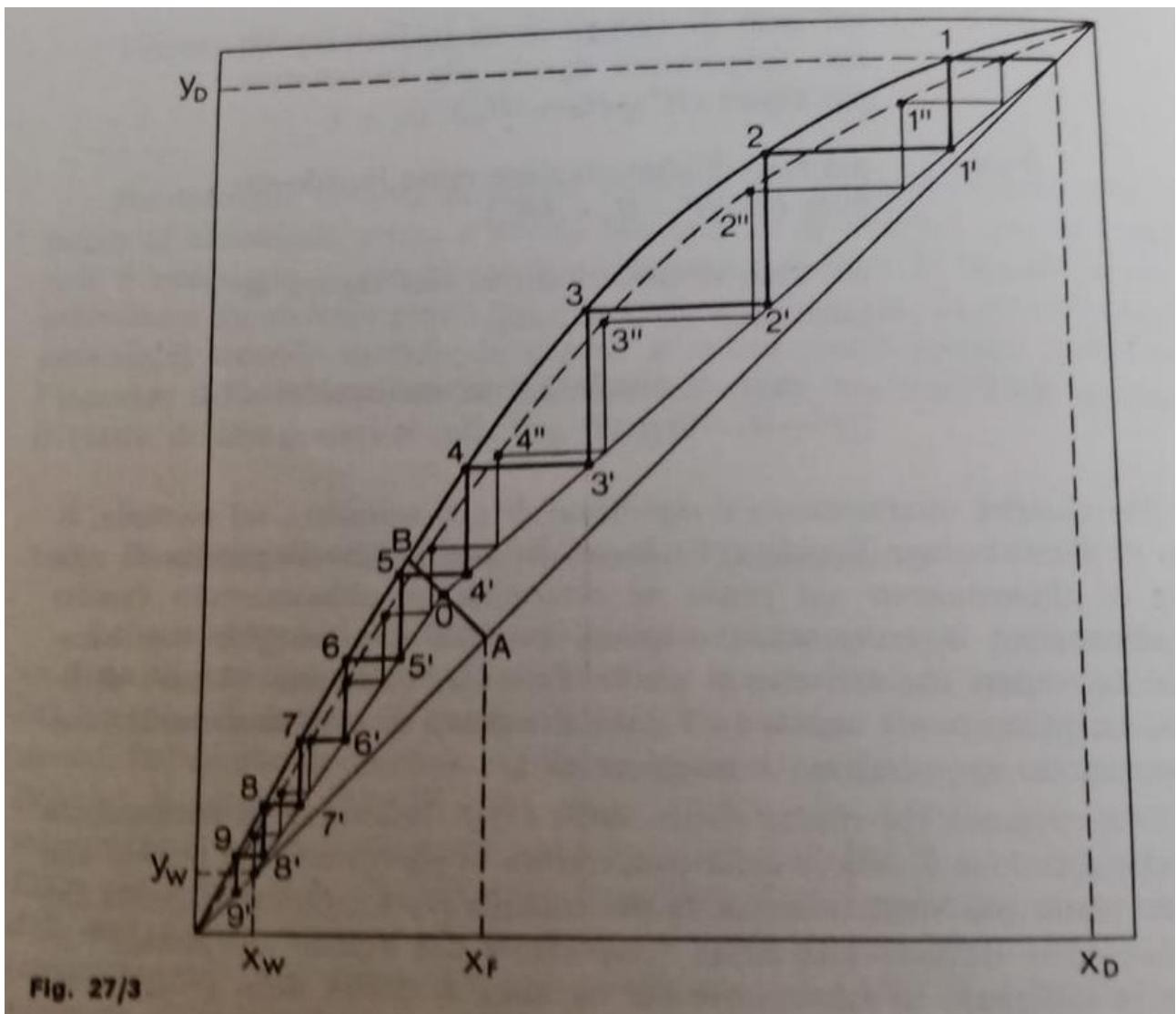


Fig. 27/3

Osservazione:

In maniera analoga si possono fare i calcoli per colonne con più di un punto di alimentazione o altri punti di estrazione del prodotto (Figura 20).

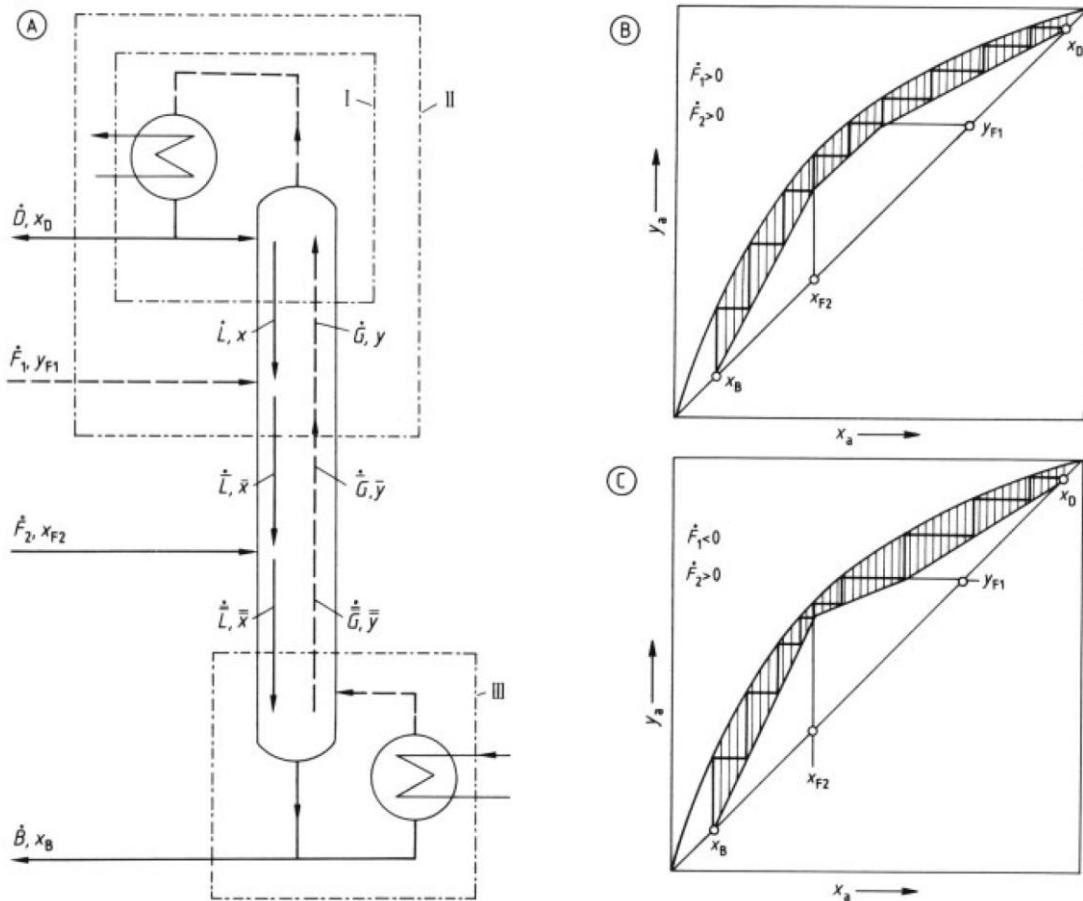


Figure 20. Rectification column and McCabe – Thiele diagram for multiple feed entries or side-stream withdrawal
A) Flow diagram; B) McCabe – Thiele diagram for two feeds; C) McCabe – Thiele diagram for one feed and one side stream

La linea operativa cambia in corrispondenza di ogni ingresso o uscita. La Figura 20 B mostra l'andamento delle linee operative se F_1 è un ingresso in fase vapore ($F_1 > 0$). La Figura 20 C mostra il corrispondente andamento se F_1 è una rimozione di vapore ($F_1 < 0$).

Rettifica di miscele binarie con rapporto di riflusso infinito

Se i flussi interni V ed L sono molto maggiori di quelli della alimentazione (F) e dei prodotti (D e B), il rapporto di riflusso interno L/V in tutte le parti della colonna si avvicina ad 1 ed $R=L/D \rightarrow \infty$.

In questo caso speciale, la spesa energetica necessaria per la separazione è molto grande, ma al tempo stesso è richiesto un numero minimo di piatti teorici. Come mostrato nella figura 22, la retta di lavoro superiore coincide con la diagonale in quanto il coefficiente angolare è dato da $R/(R+1)$ ed è quindi rappresentata dalla semplice equazione

$$y=x$$

poiché la retta di lavoro inferiore deve incrociare la retta di lavoro superiore in corrispondenza della q-line e poiché la q-line incrocia la retta superiore nel punto della alimentazione sulla diagonale, allora anche la retta di lavoro inferiore deve coincidere con la diagonale.

Procedendo come fatto prima per la determinazione dei piatti teorici si trova un numero di piatti che è anche il più piccolo possibile (numero minimo di piatti teorici).

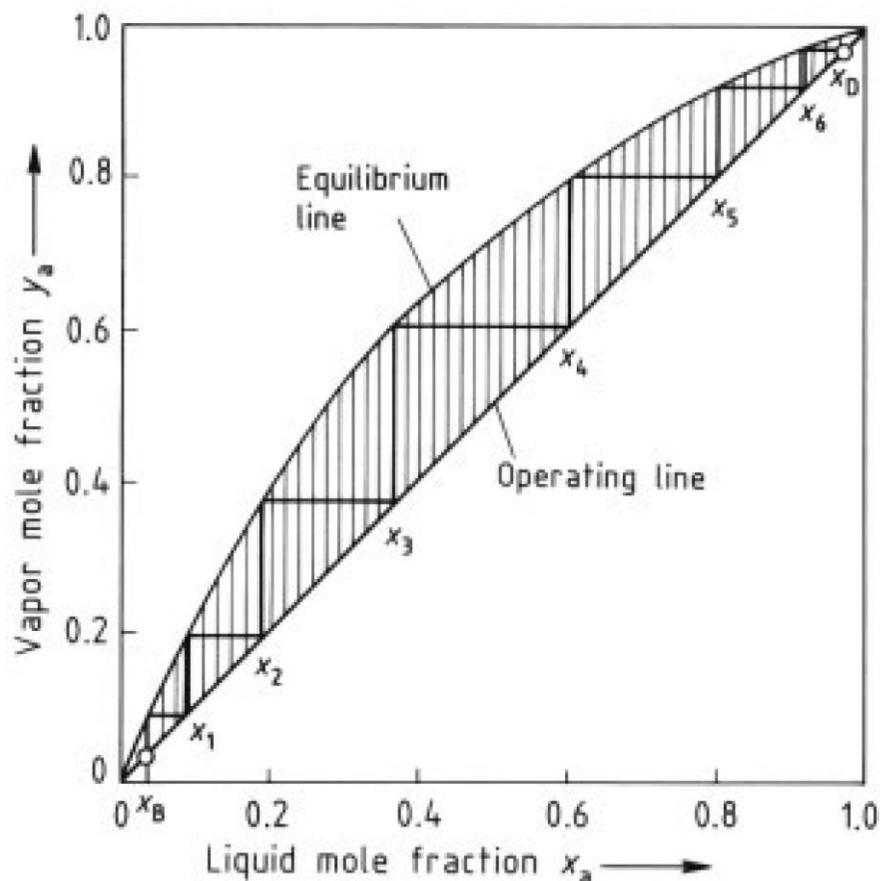
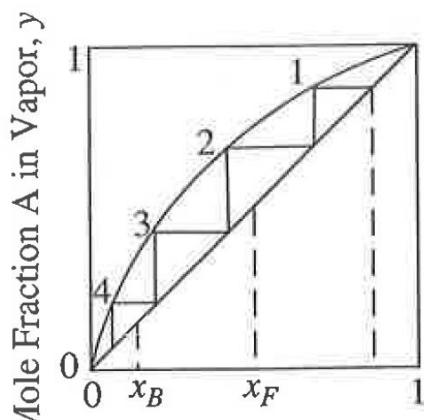
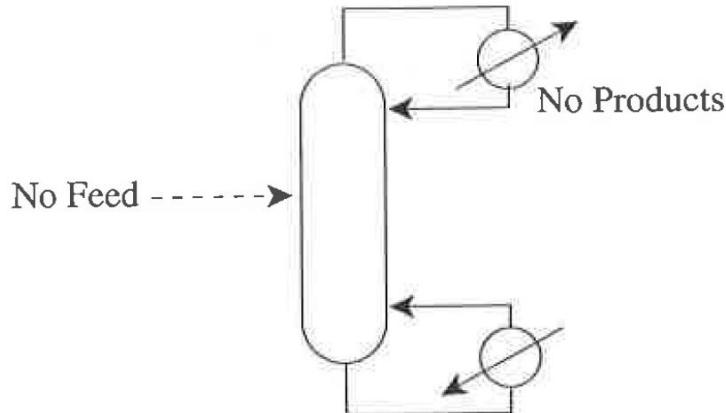


Figure 22. McCabe – Thiele diagram of a binary mixture at infinite reflux ratio

Il caso limite di riflusso infinito si può anche vedere come il caso di una colonna nella quale non si alimenta e non si estrae prodotto:

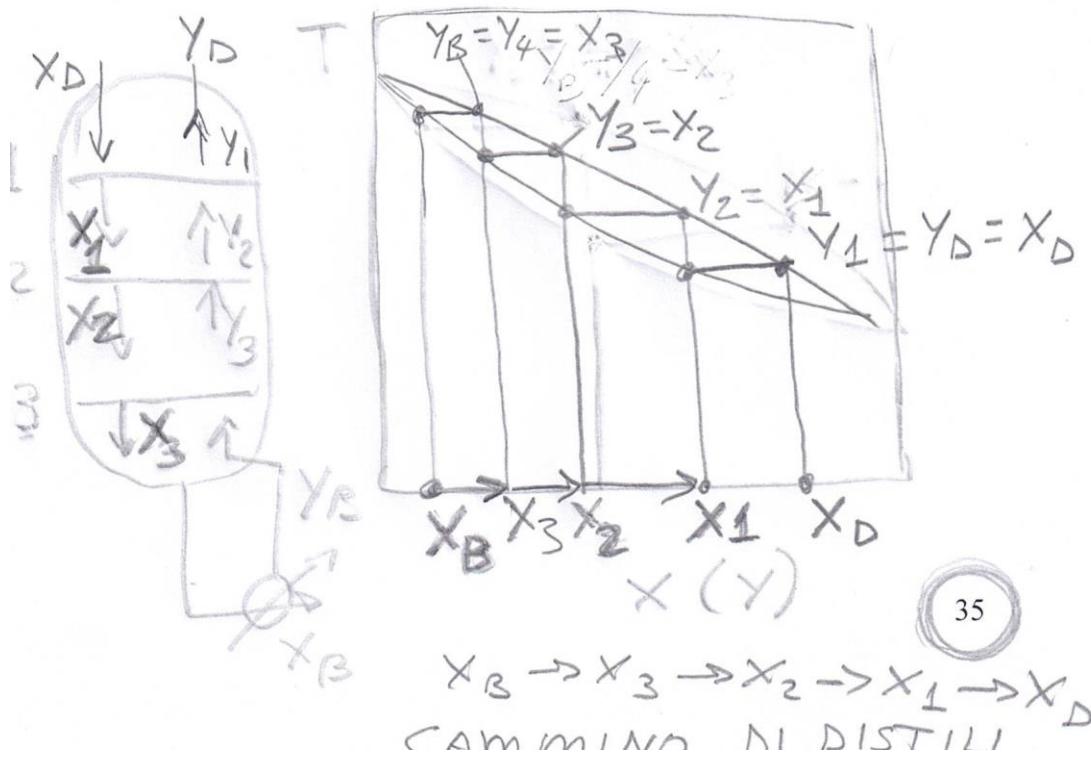


(a) Total reflux.

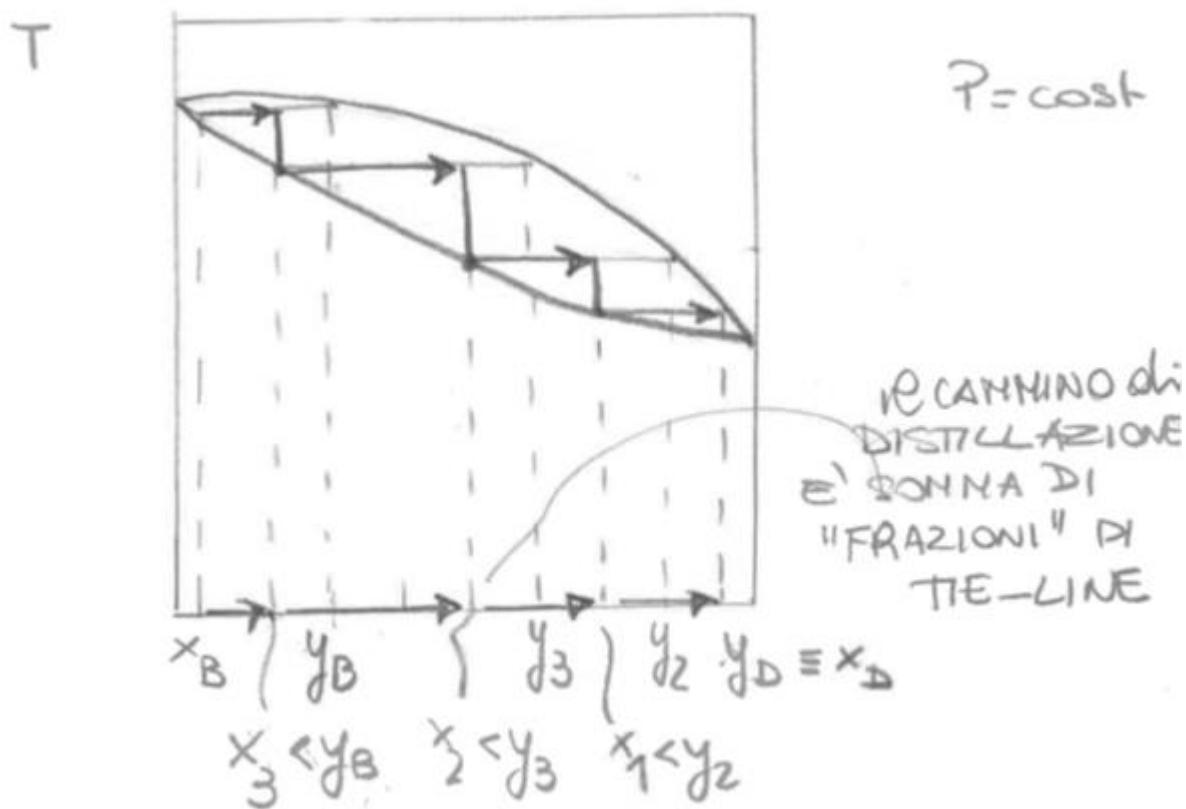
Si vede che in questo caso, ad ogni passaggio si ha che la composizione delle correnti in entrata ed uscita dai piatti **coincide con la diagonale**. A questo punto è bene fare due osservazioni molto importanti riguardo alle distillazioni e cioè:

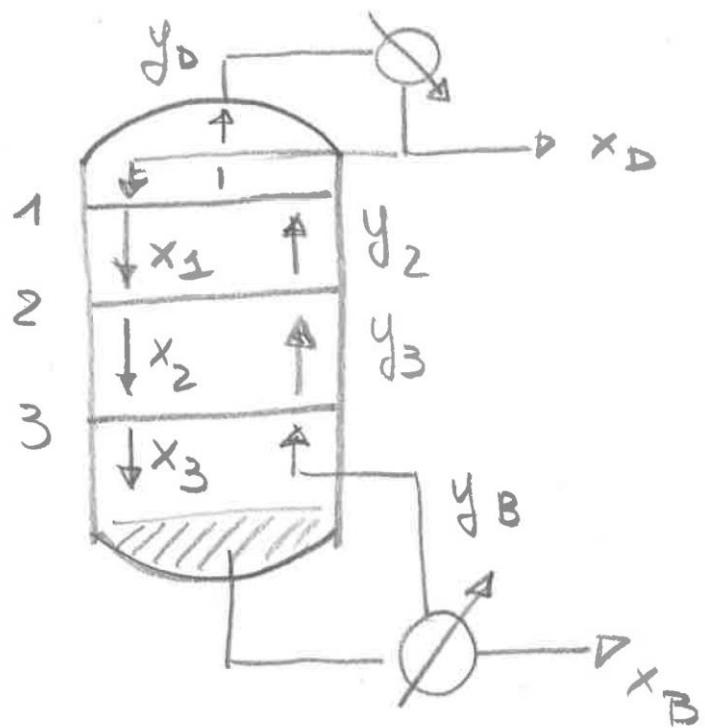
- 1) “**se una distillazione è possibile a riflusso totale, lo deve essere anche a riflusso parziale**” (servirà solo un maggior numero di stadi).
- 2) si definisce **cammino di distillazione** la sequenza delle composizioni della fase liquida di un componente lungo i piatti della colonna. In questo caso il **cammino di distillazione coincide** proprio con la somma delle **tie-line**, che sono le linee che indicano le composizioni di due fasi eterogenee in equilibrio.

Nel caso del diagramma x,y le tie-line sono in verticale, per cui possiamo vedere meglio il cammino di distillazione nella rappresentazione con diagramma isobaro:

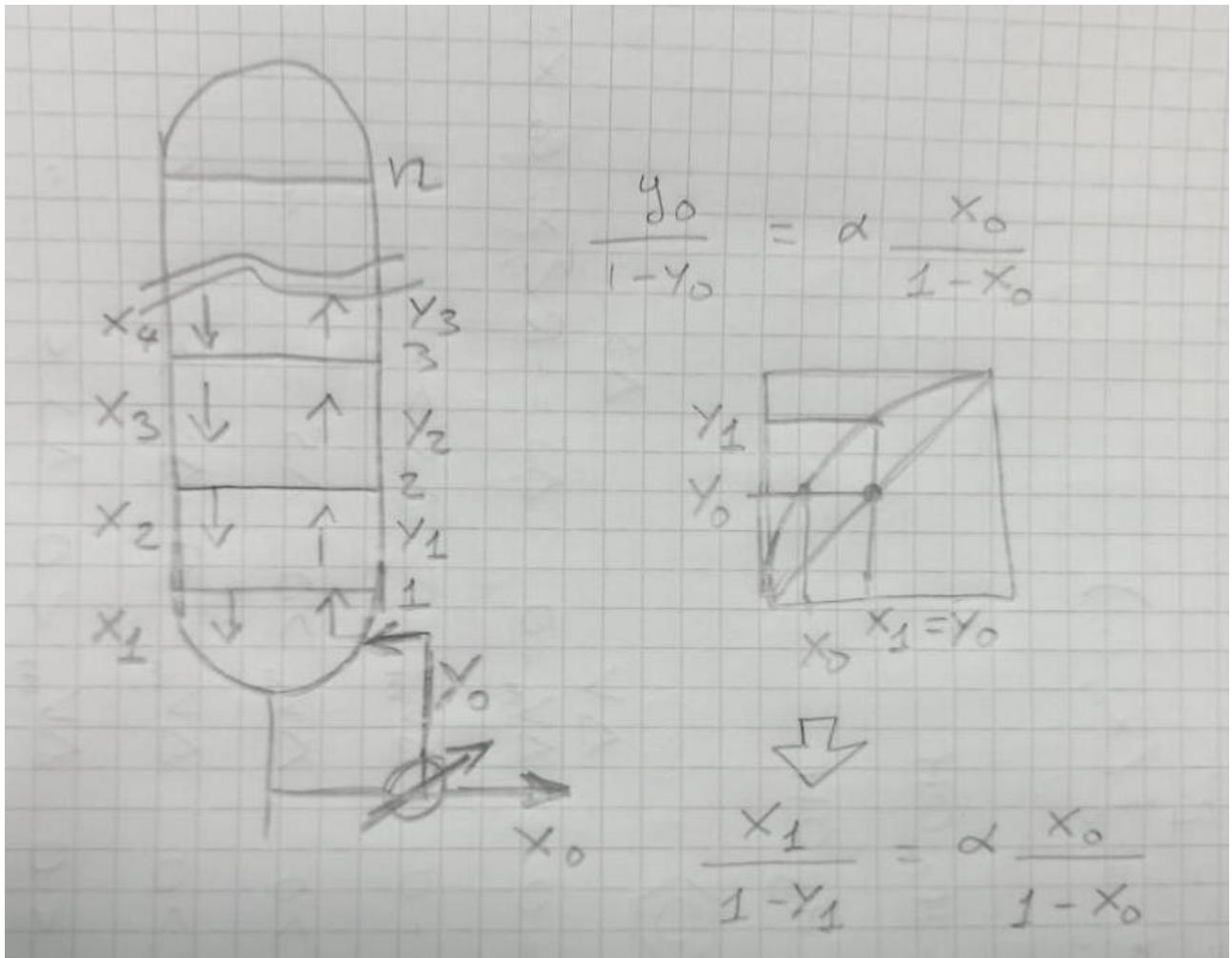


Se invece il riflusso non è infinito, ma parziale, allora il cammino di distillazione coincide con la somma di frazioni di tie-lines:





Il cammino di distillazione può essere descritto per il caso di riflusso infinito anche in maniera analitica. Facciamo riferimento alle simbologie della figura seguente.



Partendo dalla relazione fra le composizioni di liquido e vapore espressa in termini di volatilità relativa:

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

Possiamo ri-arrangiare questa espressione nel modo seguente:

$$\frac{y_0^*}{1-y_0^*} = \alpha \cdot \frac{x_0}{1-x_0}$$

I passaggi sono questi:

$$y = \frac{\alpha x}{1+\alpha x - x}$$

$$1-y = \frac{1-\alpha x}{1+\alpha x - x} : \frac{1+\alpha x - x}{1+\alpha x - x}$$

$$\frac{y}{1-y} = \frac{(\alpha x)(1+\alpha x - x)}{(1+\alpha x - x)(1-x)}$$

Come abbiamo visto, se il riflusso è infinito, la composizione del vapore coincide con la composizione del liquido che arriva dal piatto sovrastante, cioè x_1 .

Di conseguenza:

$$\frac{x_1}{1-x_1} = \alpha \cdot \frac{x_0}{1-x_0}$$

In maniera analoga, per lo stadio successivo vale la relazione:

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \cdot \frac{x_1}{1-x_1}$$

Combinando le due si ha:

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \cdot \frac{x_1}{1-x_1} = \alpha^2 \cdot \frac{x_0}{1-x_0}$$

E quindi per l' n -esimo piatto:

$$\frac{x_n}{1-x_n} = \alpha^n \frac{x_0}{1-x_0}$$

Che può essere riscritta come

$$x_n = \frac{\alpha^n \cdot x_0}{1 + (\alpha^n - 1) \cdot x_0}$$

Espressione analoga a quella di partenza con la sola differenza che α^n sostituisce α .

Quindi per esempio nel caso di miscele ternarie si ha:

$$x_{an} = \frac{\alpha_{ac}^n \cdot x_{a0}}{1 + (\alpha_{ac}^n - 1) \cdot x_{a0} + (\alpha_{bc}^n - 1) \cdot x_{b0}}$$

$$x_{bn} = \frac{\alpha_{bc}^n \cdot x_b}{1 + (\alpha_{ac}^n - 1) \cdot x_{a0} + (\alpha_{bc}^n - 1) \cdot x_{b0}}$$

Per miscele multicomponenti:

$$x_{in} = \frac{\alpha_{ik}^n \cdot x_{i0}}{1 + \sum_{j=1}^{k-1} (\alpha_{jk}^n - 1) \cdot x_{j0}}$$

Rettifica di miscele binarie con minimo rapporto di riflusso

È un caso di importanza pratica perché equivale all'utilizzo del minimo diametro possibile per la colonna ed anche del minimo dispendio energetico. Minimo rapporto di riflusso significa che le linee di lavoro di stripping e rettifica si intersecano in un punto che appartiene alla curva di equilibrio, che è detto punto di *pinch* (pinch point) e per raggiungere questo stato occorre un numero **infinito** di piatti. La Figura 23 mostra il diagramma x-y per un sistema binario con le minime portate di V ed L.

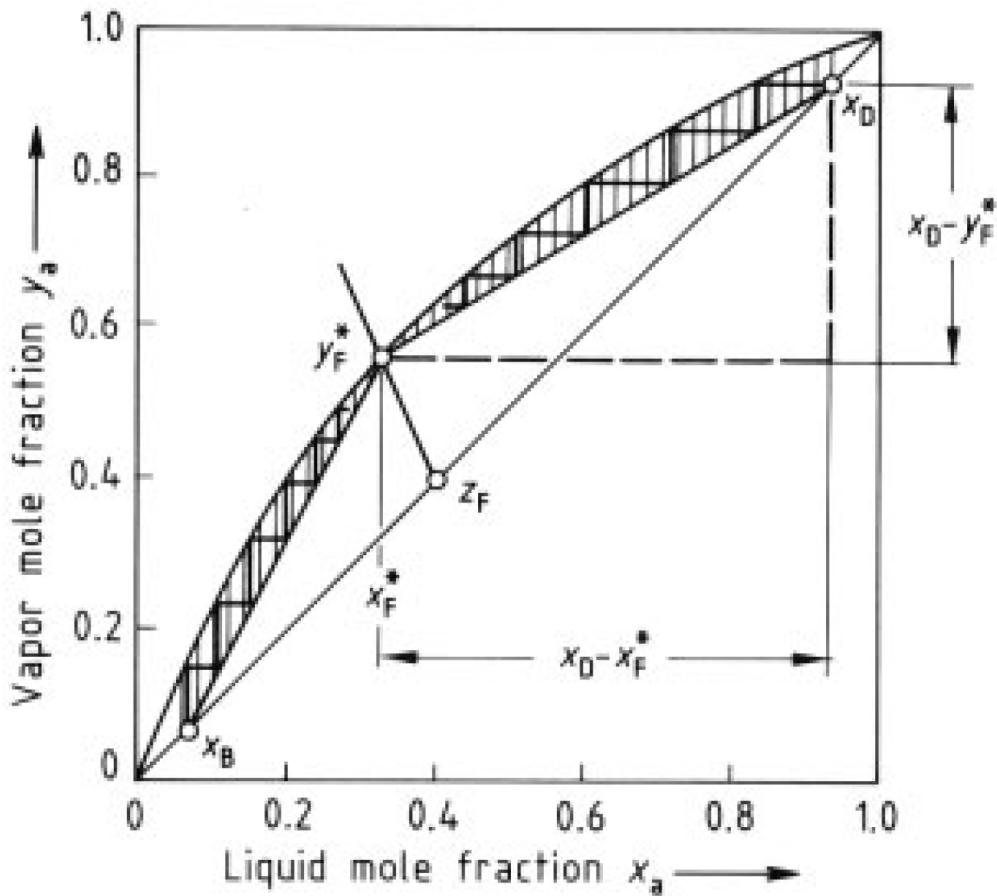
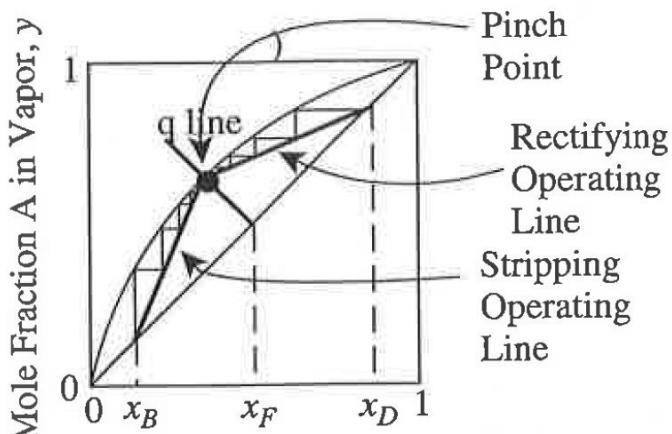
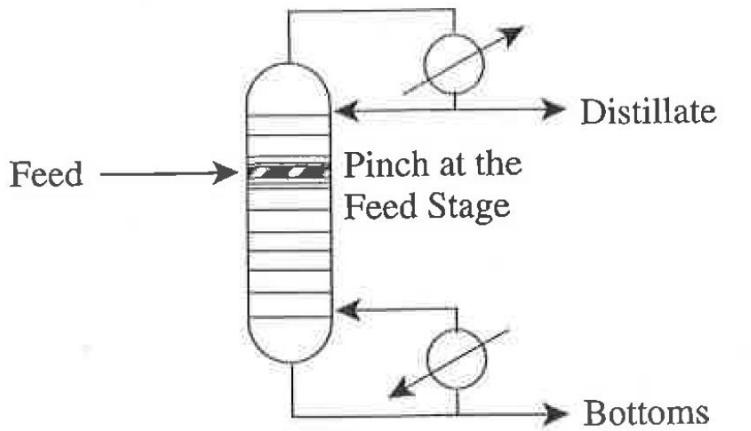


Figure 23. McCabe – Thiele diagram of a binary mixture at minimum reflux ratio and minimum reboil ratio
 The operating lines intersect the equilibrium line at the pinch point.



(b) Minimum reflux
with pinch at the feed stage.

Se le portate V ed L nelle due sezioni sono costanti, le linee di lavoro sono rette e la minima pendenza per la retta di rettifica per il componente più volatile a può essere calcolata nel modo seguente. Partendo dalla retta di lavoro superiore:

$$y_{n+1} = \frac{D}{V} x_D + \frac{L}{V} x_n$$

si vede che L/V è la pendenza della retta di lavoro superiore, per cui dalla Figura 23 si ricava:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{min} = \frac{x_D - y_F}{x_D - x_F}$$

Ricordando che $L/V=R/(R+1)$, il minimo rapporto di riflusso diventa

$$R_{min} = \frac{x_D - y_F}{y_F - x_F}$$

Le concentrazioni y_F , ed x_F , sono comunque collegate dall'equilibrio di fase, per cui usando la 2.17

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

si ottiene:

$$R_{\min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{x_D}{x_F^*} - \alpha \frac{1 - x_D}{1 - x_F^*} \right) \quad (4.34)$$

Se il prodotto di testa serve come prodotto puro ($x_D=1$), la 4.34 può essere semplificata in:

$$R_{\min} = \frac{1}{(\alpha - 1) \cdot x_F^*} \quad (4.35)$$

Relazioni analoghe si possono ricavare per il riflusso di fondo $R=V/B$. La pendenza della linea operativa di stripping si ricava da Figura 23 come:

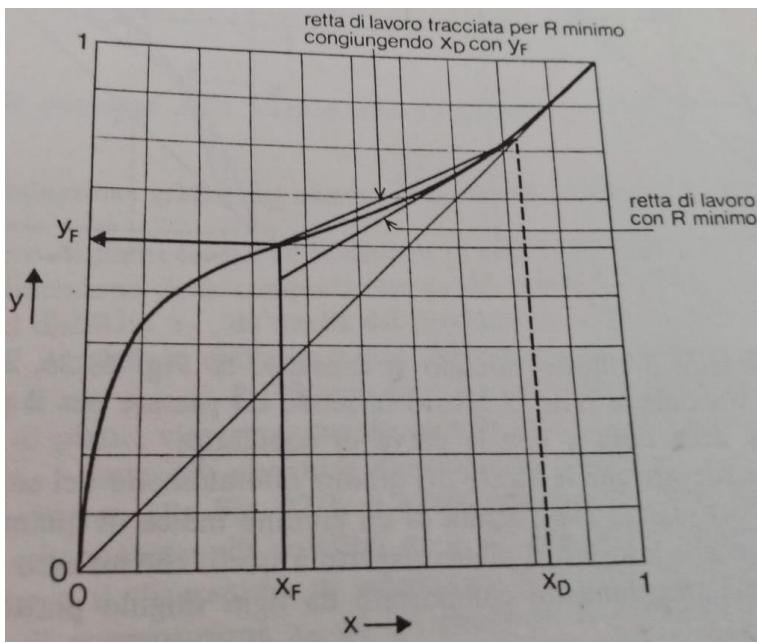
$$\left(\frac{L}{V} \right)_{max} = \frac{y_F - x_B}{x_F - x_B}$$

Dalla $L'/V'=(R'+1)/R'$ si ricava che il minimo rapporto di ribollizione è

$$R'_{\min} = \frac{x_F - x_D}{y_F - x_F}$$

La concentrazione x_F si può calcolare dalla conoscenza di z_F e dello stato termico q della alimentazione. Di nuovo, i casi speciali in cui la alimentazione è liquido bollente o vapore saturo sono molto importanti. La relazione fra il minimo rapporto di riflusso ed il minimo rapporto di ribollizione può esprimersi con le equazioni scritte. La separazione usando una colonna di rettifica che usa il minimo rapporto di riflusso richiede un numero infinito di stadi n , però anche un modesto aumento di R (dell'ordine del 5-10%) rispetto al minimo, può già risultare in un'operazione economicamente conveniente. Per questo motivo, le relazioni discusse in queste due sezioni in realtà anche se sono per casi limite rivestono un'importanza pratica.

Osservazione: questa definizione di riflusso minimo cade in difetto quando la curva di equilibrio ha un andamento irregolare del tipo rappresentato di seguito. In questo caso, infatti, la retta corrispondente al riflusso minimo definita come prima andrebbe al di fuori dell'area delimitata da diagonale e curva di equilibrio e perderebbe di significato fisico (il bilancio di materia). Il riflusso minimo è quello per cui la retta ha andamento tangente alla curva di equilibrio.



Miscele azeotropiche

Parlando delle curve liquido-vapore, abbiamo visto che esistono dei sistemi per i quali le curve del liquido e del vapore si toccano. In quelle condizioni la evaporazione porta alla formazione di vapori con la stessa composizione del liquido, perciò per queste composizioni, dette azeotropiche, non è possibile separare i componenti con i normali sistemi di distillazione. Per dirla meglio, è possibile operare una distillazione che però non può oltrepassare la composizione azeotropica. L'azeotropo ha lo stesso effetto di un punto di pinch. Il cammino di distillazione deve fermarsi in corrispondenza dell'azeotropo che è quindi la massima separazione ottenibile con un sistema come quelli descritti sin qui. Il problema è affrontabile e risolvibile in molte maniere, sulle quali torneremo in seguito, ma per il momento ci basta tenere a mente questo punto, ovvero la ***non possibilità di attraversare un azeotropo mediante distillazione***. Si tratta di una sorta di barriera. La cosa è facilmente comprensibile se si prova a costruire un diagramma del tipo MacCable e Thiele. Comunque sia, raggiunta la composizione azeotropica non si può andare oltre.

Fra le diverse possibilità che ci sono per fare distillazioni azeotropiche, ce n'è una che in un certo senso mantiene lo schema classico e che è applicabile al caso in cui la posizione dell'azeotropo sia molto sensibile a variazioni di pressione.

Separazione di miscele azeotropiche sfruttando variazioni di pressione

Molte miscele contengono 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 (tetraidrofuran) a pressioni più basse del sistema. L'azeotropo binario può quindi essere superato facendo prima una separazione della sostanza altobollente (acqua) a bassa pressione (0.1 MPa) nella colonna C1 (Figura 46 A). La composizione del prodotto di testa D1 deve essere il più possibile vicina a quella dell'azeotropo a questa pressione. Dopo che la pressione è aumentata a 0.8 MPa, D1 si alimenta nella colonna C2 nella quale la stessa composizione è maggiore di quella dell'azeotropo che a maggior pressione si forma a minor concentrazione di tetraidrofuran. Quest'ultimo può quindi essere rimosso come prodotto di fondo. La testa di C2 (cioè D2) preferibilmente allo stato vapore, viene rimandato in C1 dopo averne ridotto la pressione. Quindi, la colonna C1 ha una alimentazione liquida (F) ed una vapore (D2) e per questo la retta di lavoro presenta due cambi di倾inazione (46 B).

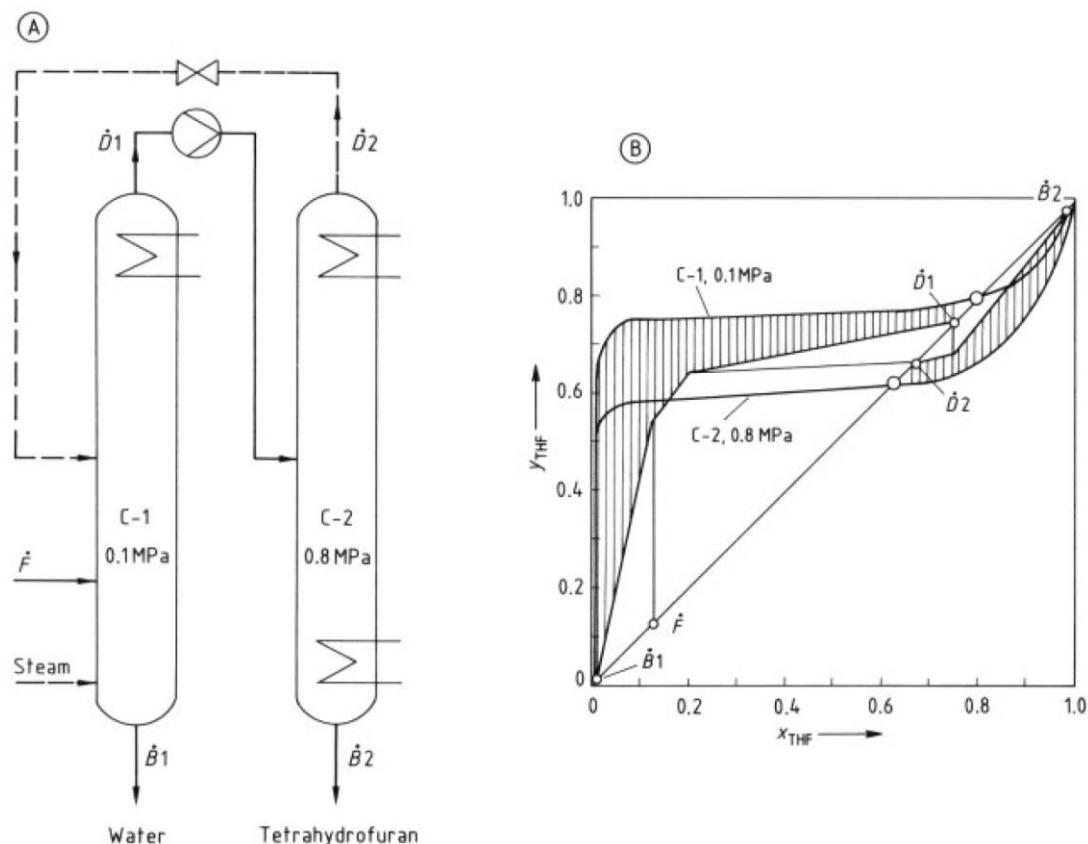
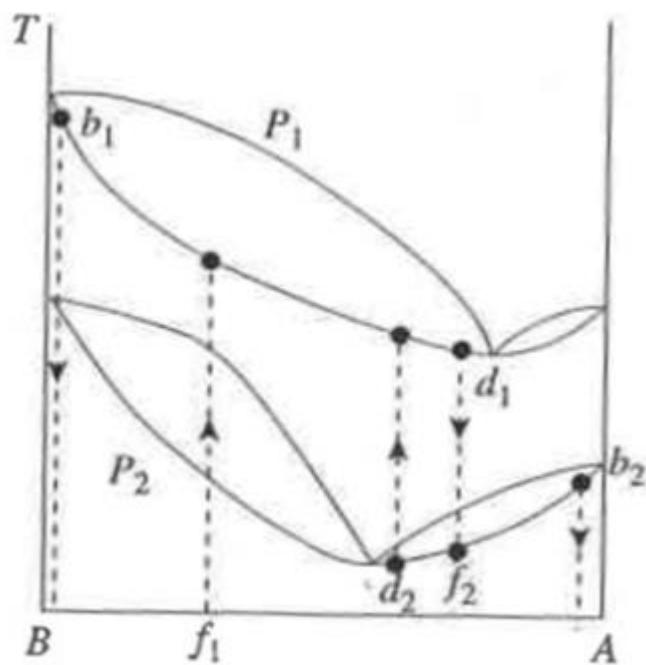
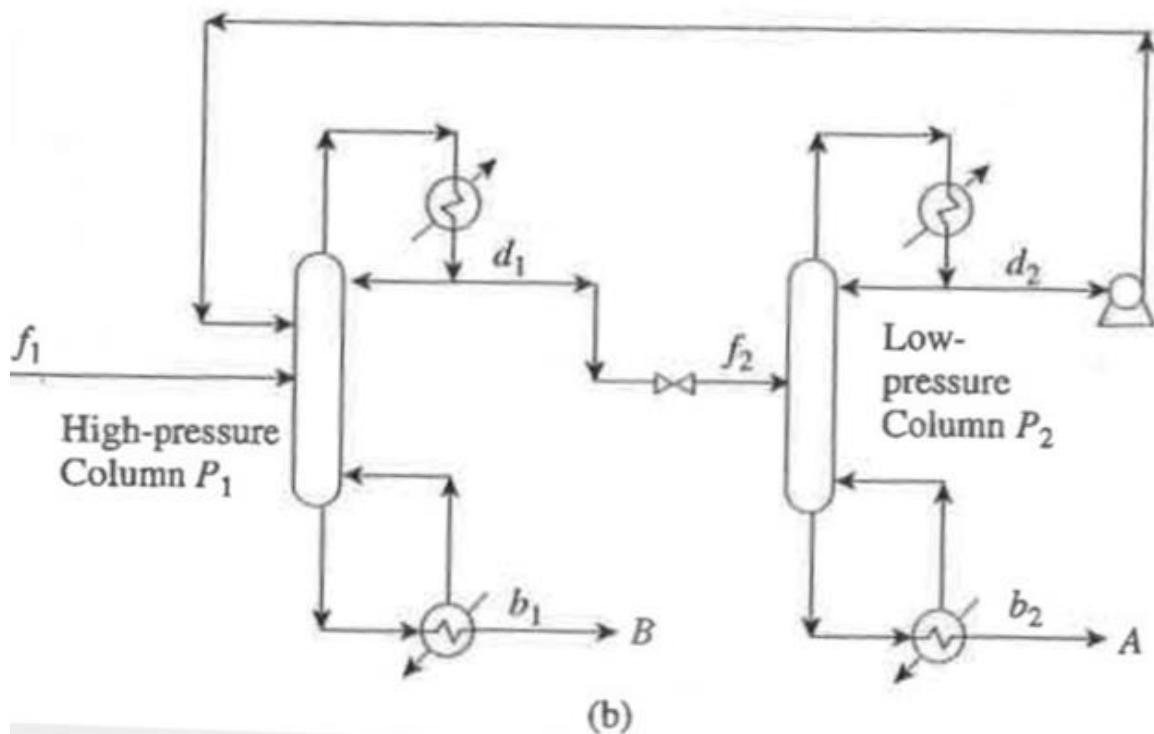


Figure 46. Flow diagram (A) and phase diagram (B) for separation of a binary tetrahydrofuran – water mixture in two columns, C-1 and C-2, operating at different pressures
This mixture contains a minimum azeotrope, whose position can be shifted by changing system pressure. Hatched region represents area 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:

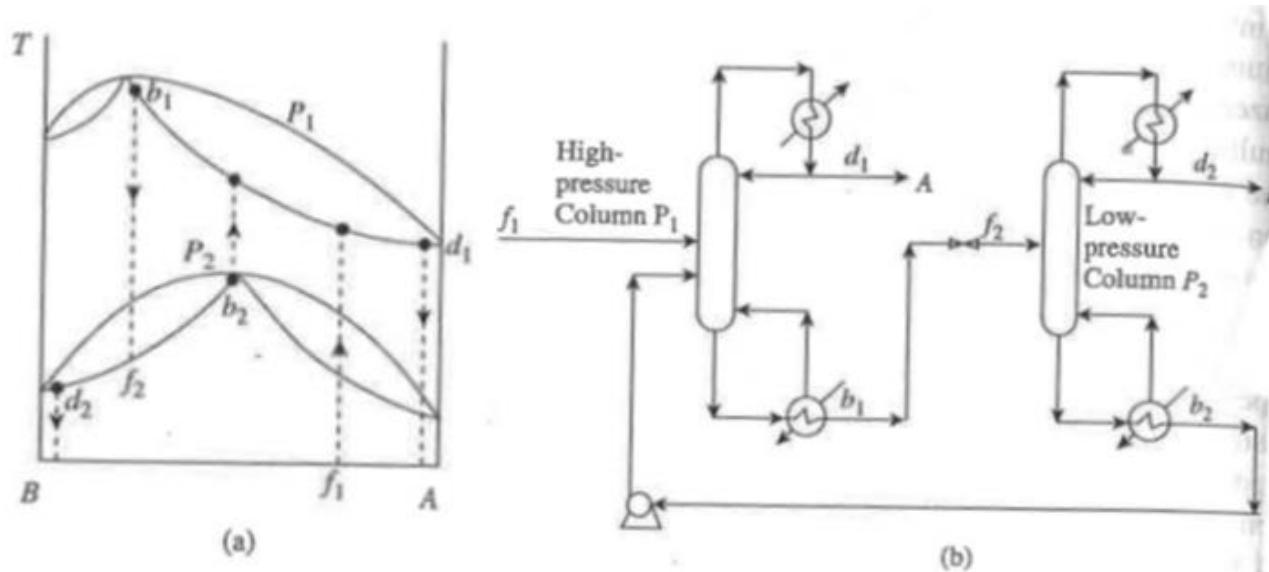


(a)



(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.