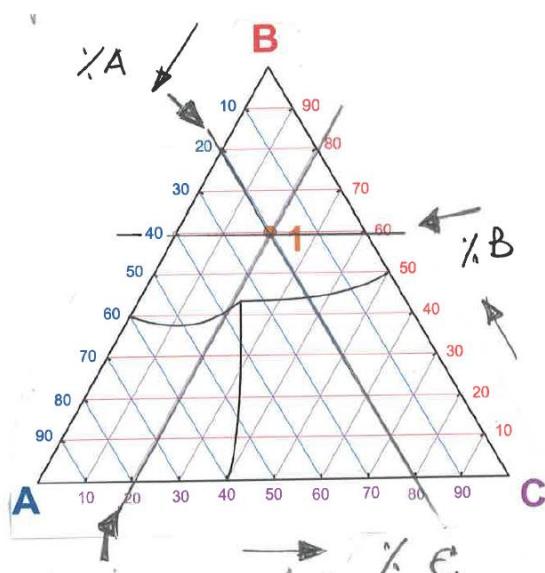


## Miscele ternarie

### Rappresentazione grafica

La miscela binaria è un caso particolare, in generale si ha a che fare con miscele multicomponente. Il caso di una miscela ternaria delle sostanze  $a$ ,  $b$  e  $c$  si può rappresentare in maniera relativamente chiara con i diagrammi triangolari, nei quali gli angoli rappresentano i componenti puri, i lati le miscele binarie ed i punti interni quelle ternarie. La composizione del singolo punto del diagramma si ricava come mostrato in figura.

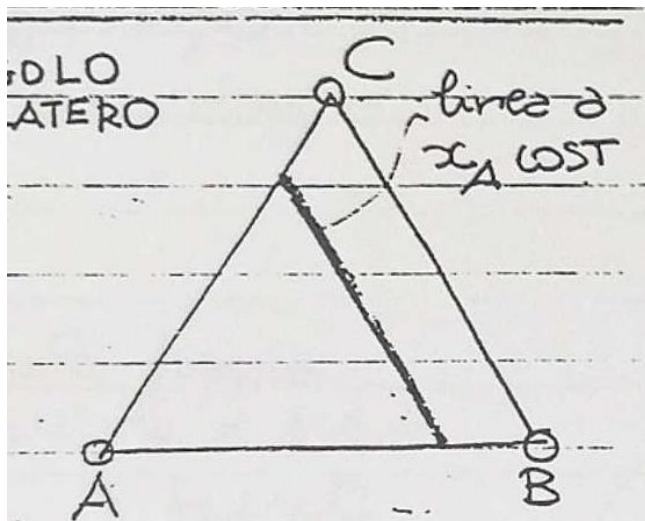


Quindi per esempio la composizione ponderale (o molare) nel punto 1 è data da:

$$A=20\%, B=60\%, C=20\%$$

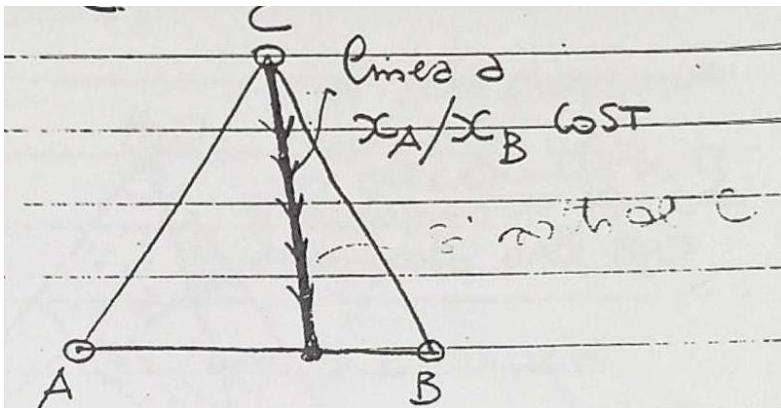
### Osservazione 1

Una linea sul diagramma che sia parallela ad uno dei lati rappresenta miscele nelle quali la frazione molare del componente sul vertice opposto è costante.



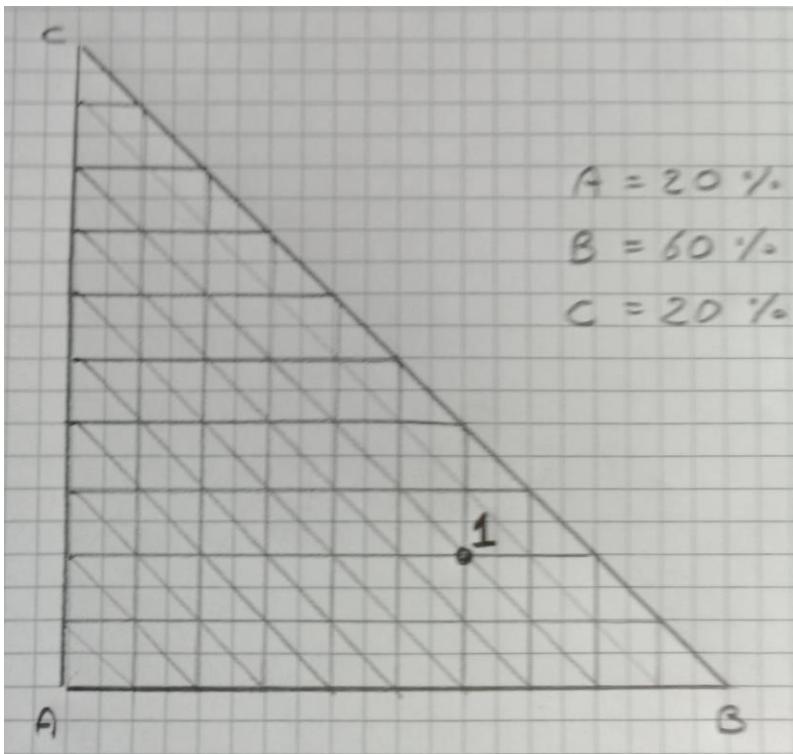
## Osservazione 2

Una linea sul diagramma che parte da un vertice ed arriva al lato opposto rappresenta miscele nelle quali il rapporto fra le composizioni dei composti del lato opposto è costante.



## Osservazione 3

In alcuni casi anziché utilizzare una rappresentazione su triangoli equilateri, si ricorre all'uso di triangoli rettangoli, ma concettualmente non cambia nulla, per cui la rappresentazione della stessa composizione riportata nell'esempio precedente diventa:

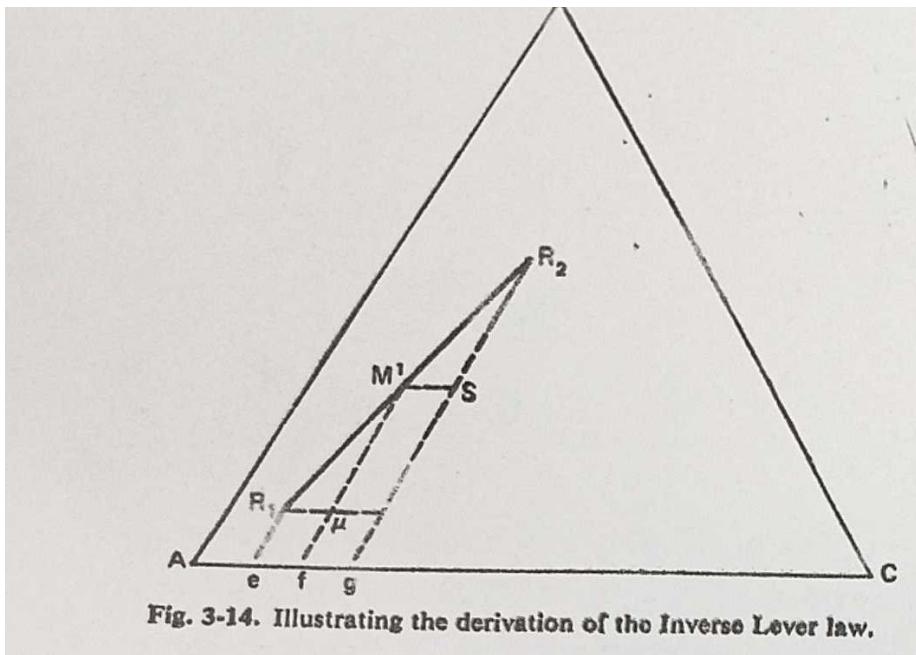


## Osservazione 4

Su diagrammi triangolari si applica la regola della leva esattamente come per quelli binari. Esempio: dati  $N_1$  grammi di una miscela di composizione  $R_1$  ed  $N_2$  grammi di

una miscela di composizione  $R_2$ , la miscela somma è rappresentata dal punto  $M$  che sta sulla congiungente i punti rappresentativi delle due miscele e la cui posizione è tale che

$$\frac{\overline{R_1 M}}{\overline{M R_2}} = \frac{N_2}{N_1}$$



Per dimostrare la validità di questa regola, partiamo dalla rappresentazione grafica. Le linee tratteggiate attraverso i punti  $M_1$ ,  $R_1$  ed  $R_2$  sono parallele ad  $AB$ . Per una semplice questione geometrica, è evidente che  $e-R_1$ ,  $f-M_1$  e  $g-R_2$  (indicati in seguito come  $b_1$ ,  $b_M$  e  $b_2$ ) rappresentano il contenuto percentuale di  $B$  nelle tre miscele e quindi:

$$\frac{\mu M_1}{S R_2} = \frac{b_M - b_1}{b_2 - b_M} \quad (1)$$

Ma i triangoli  $R_1 \mu M$  e  $M S R_2$  sono simili e quindi:

$$\frac{\mu M}{S R_2} = \frac{R_1 M}{M R_2}$$

Ma il diagramma è stato costruito in modo che

$$\frac{\mu M}{S R_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad (3)$$

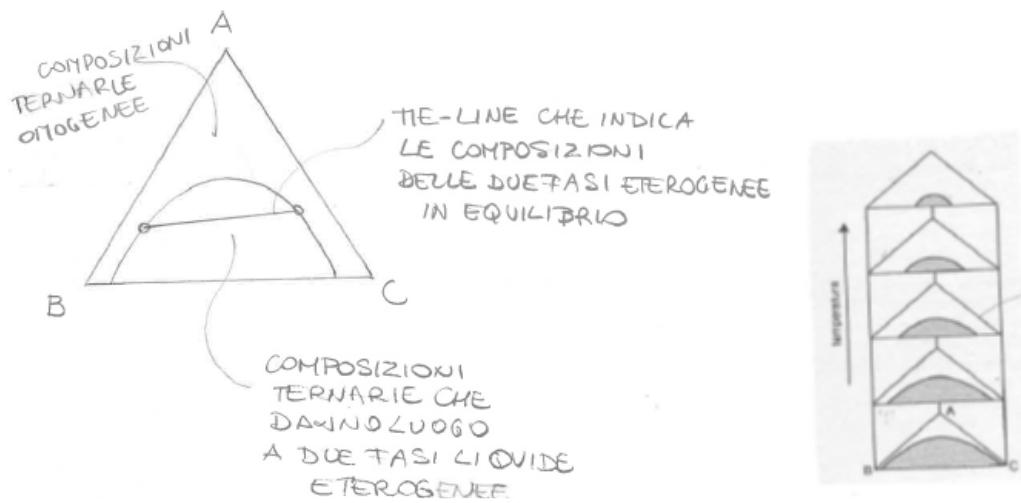
Combinando la (1) e la (3), si ottiene:

$$N_1 b_1 + N_2 b_2 = b_m (N_1 + N_2)$$

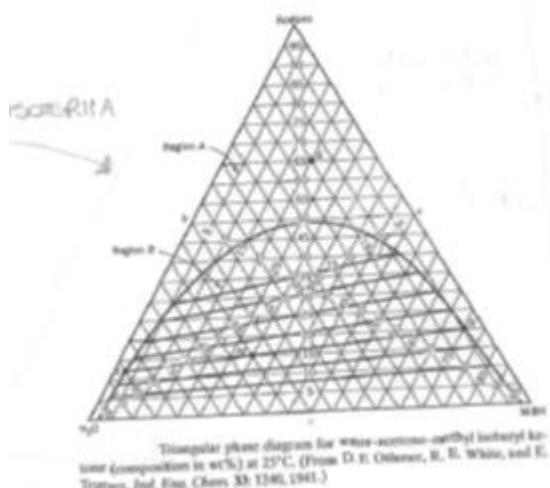
Che è il bilancio di materia per il componente B quando si miscelano  $R_1$  ed  $R_2$ . Questo dimostra che la composizione in M è quella della miscela e che la regola della leva è corretta. Ovviamente considerazioni analoghe si possono fare per le componenti A e C.

### **Lacune di miscibilità**

Siccome li incontreremo in seguito, è bene anticipare il caso di sistemi ternari nei quali vi siano lacune di miscibilità. Per esempio un sistema liquido-liquido nel quale B e C sono poco solubili può dar luogo ad un diagramma come il seguente, nel quale la lacuna di miscibilità è l'area sotto la curva con estremi sul sistema binario B-C. Nella lacuna di miscibilità sono rappresentate le tie-lines, che permettono di individuare le composizioni delle fasi eterogenee nelle quali si separa una miscela la cui composizione complessiva appartiene alla lacuna. Il singolo diagramma corrisponde ad una rappresentazione isoterma. Al crescere della temperatura, le dimensioni della zona di immiscibilità diminuiscono, come mostrato qualitativamente nel diagramma di destra.



Esempio: sistema acqua-acetone-metilbutilchetone.



## Rappresentazione in 3D

La rappresentazione isobara dell'equilibrio liquido-vapore per il caso a tre componenti sarà un diagramma tridimensionale, così come tridimensionale è anche la rappresentazione nello spazio  $x,y$ . Le figure seguenti mostrano il caso di miscele zeotropiche. Per la rappresentazione isobara, quella che in due dimensioni era una “lente”, diventa una porzione di spazio delimitata da una superficie inferiore ed una superiore. In maniera analoga al caso bicomponente, salendo dalla zona del liquido, nel momento in cui si incontra la superficie inferiore si ha l'inizio della formazione di una fase vapore. Un vettore orizzontale collega la composizione della fase liquida con la corrispondente composizione di equilibrio della fase vapore (in figura 2 a sono riportati 3 esempi di vettori di equilibrio). Nella rappresentazione  $x,y$ , si individuano delle superfici, una per ogni componente. La figura 2 b riporta  $y_1(x)$  ed  $y_3(x)$ .

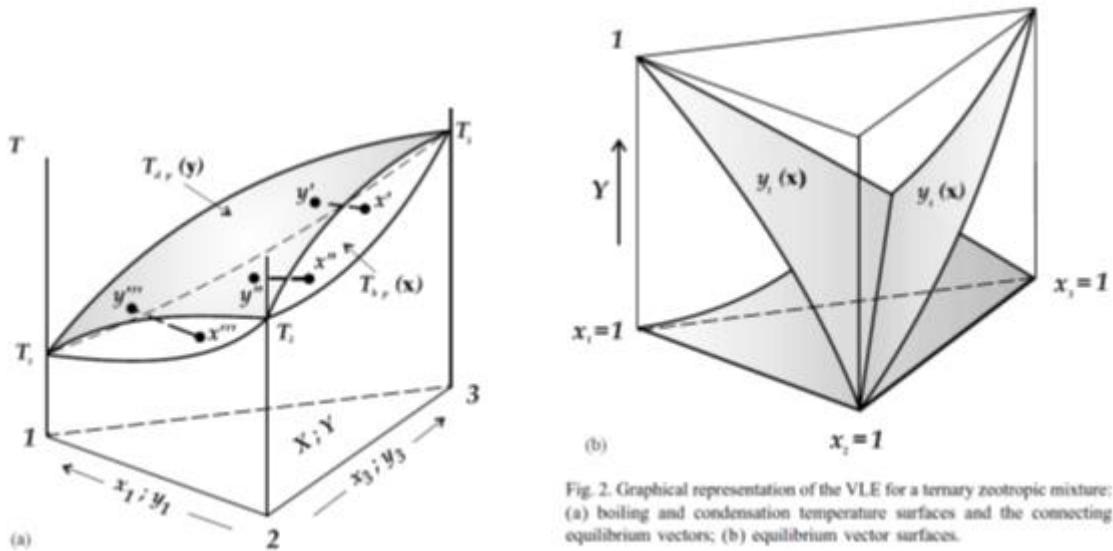
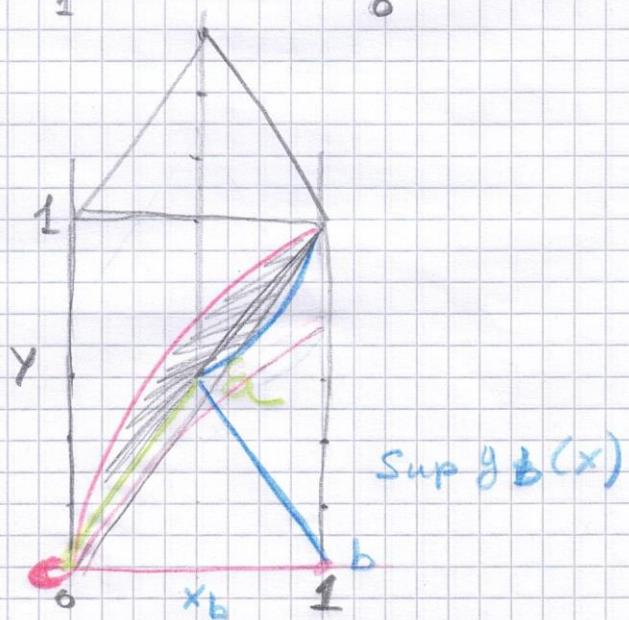
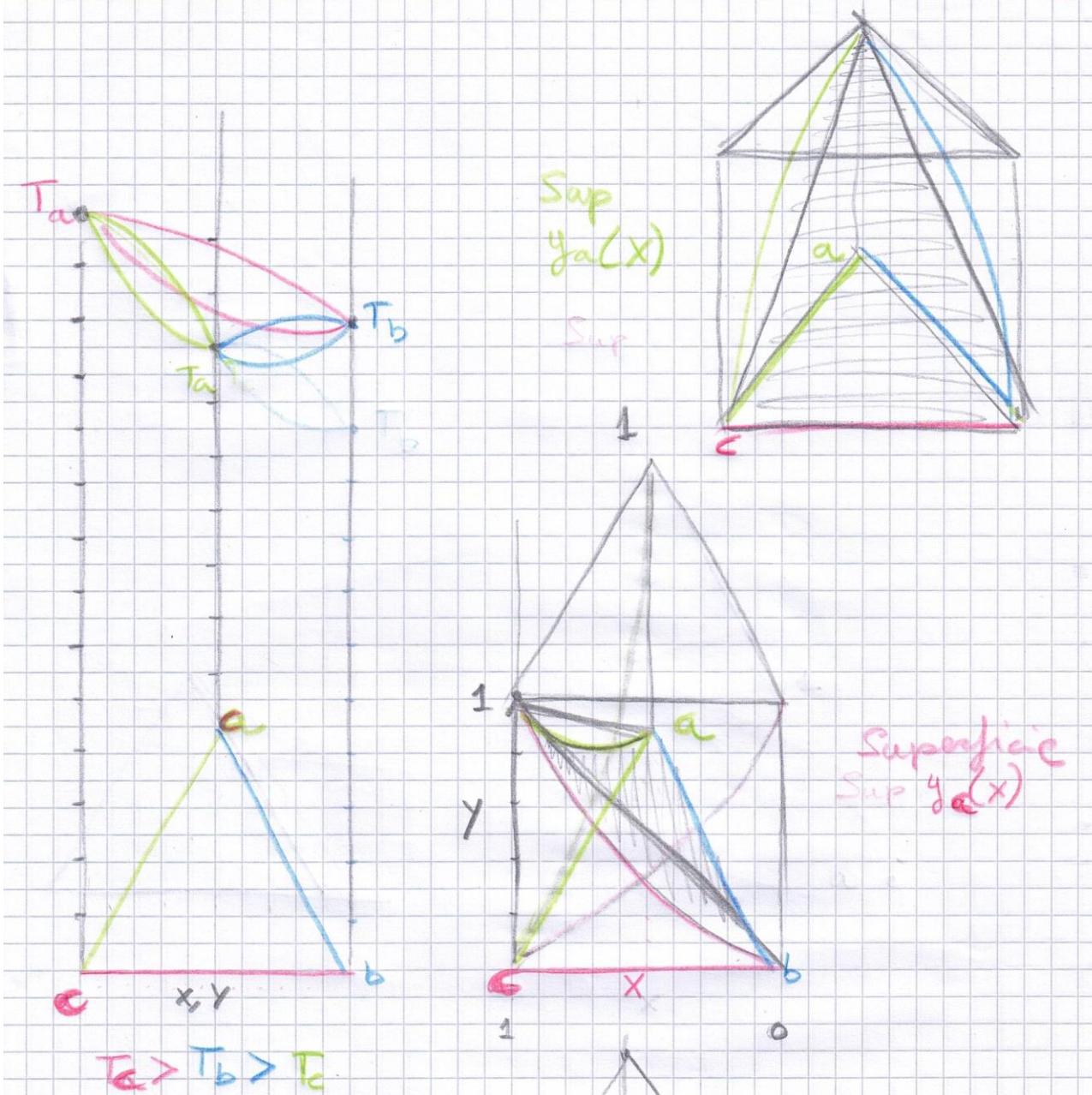


Fig. 2. Graphical representation of the VLE for a ternary zeotropic mixture:  
(a) boiling and condensation temperature surfaces and the connecting equilibrium vectors;  
(b) equilibrium vector surfaces.



In generale, le rappresentazioni tridimensionali come quelle appena viste sono di scarsa utilità pratica, motivo per cui l'approccio più comune è quello di usare diagrammi bidimensionali sui quali si riportano delle iso-linee delle funzioni da rappresentare. Vediamo un esempio di come si potrebbe procedere per il caso di miscela ternaria zeotropica e diagramma isobaro. Nella figura seguente, è rappresentata la famiglia delle tie-lines corrispondenti ad una specifica temperatura, nonché la loro proiezione sul piano delle composizioni.

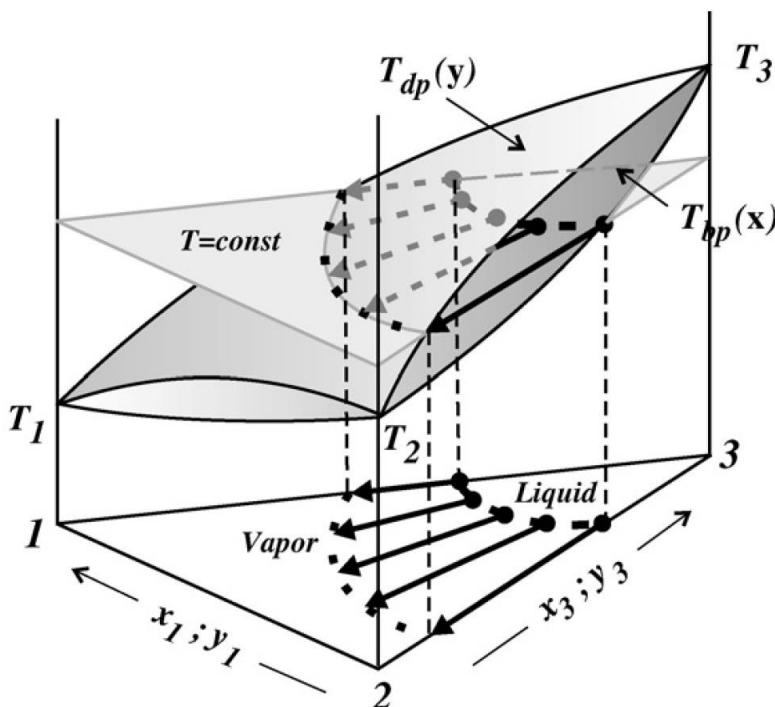


Fig. 3. Liquid and vapor isotherms and the equilibrium vectors that connect them for a ternary zeotropic mixture with pure component boiling points  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_3$  at constant pressure ([Schreinemakers, 1901b](#)).

Purtroppo, però, se si volessero aggiungere le tie-lines corrispondenti ad altre temperature, questa rappresentazione finirebbe per risultare piuttosto caotica e di difficile interpretazione in quanto le proiezioni finirebbero per sovrapporsi. Occorre quindi cercare soluzioni più semplici per rappresentare per l'equilibrio liquido vapore. Una possibilità è considerare non l'intero insieme delle tie-lines, ma solo quelle corrispondenti ad una specifica trasformazione in equilibrio di fase. In altri termini, si può immaginare di fare un processo di distillazione in determinate condizioni operative e mappare come variano le composizioni nel diagramma durante il processo stesso. Si ottengono così delle traiettorie (o cammini) che dipendono solo dall'equilibrio liquido-vapore e che si possono facilmente rappresentare nel diagramma triangolare bidimensionale delle composizioni. Questa procedura ha portato alla definizione dei “*cammini di distillazione*” e delle “*curve dei residui*”.

## Cammini e linee di distillazione

Per ottenere i **cammini di distillazione**, si tratta di seguire lo stesso ragionamento visto per le miscele binarie a riflusso infinito e costruire un cammino (anche detto cammino delle tie-lines) basato sulla sequenza:

$$\mathbf{x}_1 \xrightarrow{E^1} \mathbf{y}_1; \quad \mathbf{y}_1 = \mathbf{x}_2; \quad \mathbf{x}_2 \xrightarrow{E^2} \mathbf{y}_2; \dots; \quad \mathbf{x}_N \xrightarrow{E^N} \mathbf{y}_N.$$

Questa sequenza descrive i passaggi fra superfici di condensazione ed evaporazione: partendo da una data composizione  $x_1$  (in questo caso il pedice non si riferisce ad un componente, ma al primo step, per cui  $x$  è da intendersi come un vettore  $\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b, \mathbf{x}_c$  dove  $a, b$  e  $c$  sono i 3 componenti), la relazione di equilibrio liquido-vapore determina la composizione  $y_1$  del vapore in equilibrio con  $x_1$ . Se questo vapore venisse completamente condensato, si otterrebbe un liquido con la stessa composizione, che indichiamo con  $x_2$ , che sarà in equilibrio con un vapore  $y_2$  etc. Quindi le composizioni di liquido e vapore sono uguali per ogni passaggio, ovvero  $y_1 = x_2, y_2 = x_3, \dots, y_n = x_{n+1}$ . Mettendo insieme i singoli passaggi e riportando la proiezione delle composizioni sul diagramma triangolare, si ottiene un cammino come quello riportato in Figura 12.

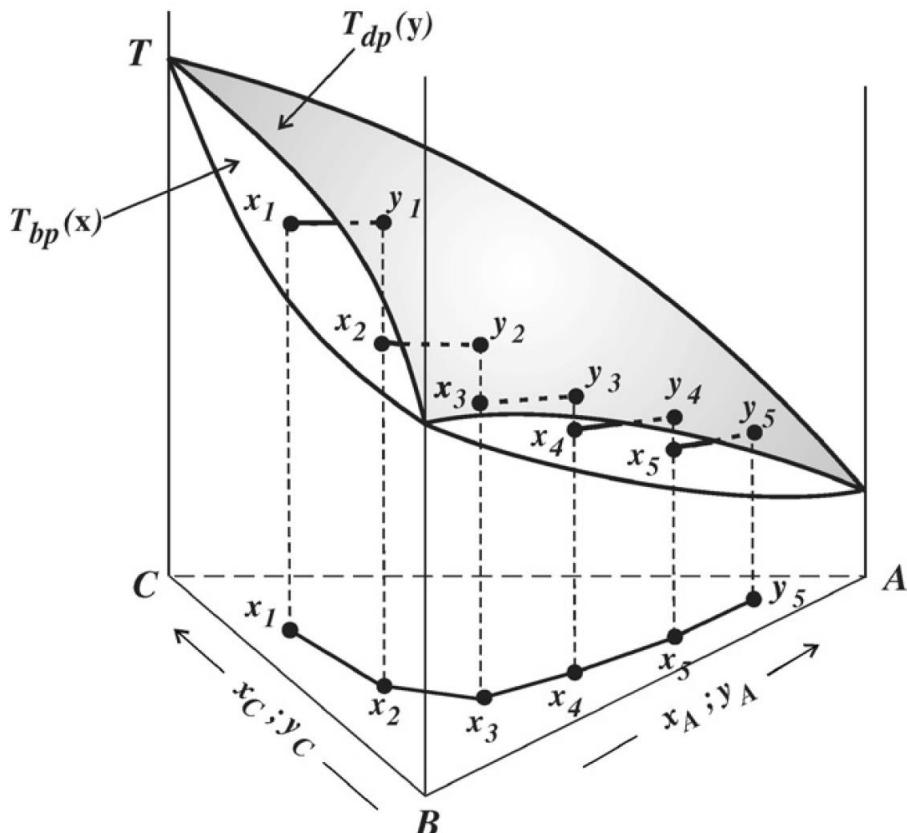


Fig. 12. Equilibrium distillation line (also named tie-line curve) is a chain of conjugated vapor-liquid equilibrium vectors in the composition space, that is, a sequence of repeated equilibrium phase mappings.

Da qualunque composizione si parta, il cammino di distillazione è una linea spezzata che viaggia verso il composto (o il punto azeotropico) più basso bollente. Scegliendo diversi punti iniziali  $x_I$ , si ottiene un set di linee spezzate e quindi una mappatura su tutto lo spazio. Così come rappresentando le tie-lines a diverse temperature si ottengono sovrapposizioni, anche in questo caso le spezzate cambiano a seconda del punto iniziale e possono intersecarsi, creando confusione nella rappresentazione. È stato quindi proposto di sostituire i cammini discontinui con delle curve “smooth” costruite in modo che il vettore di equilibrio liquido-vapore in un dato punto sia una corda di questa linea. Il risultato è mostrato in figura 13.

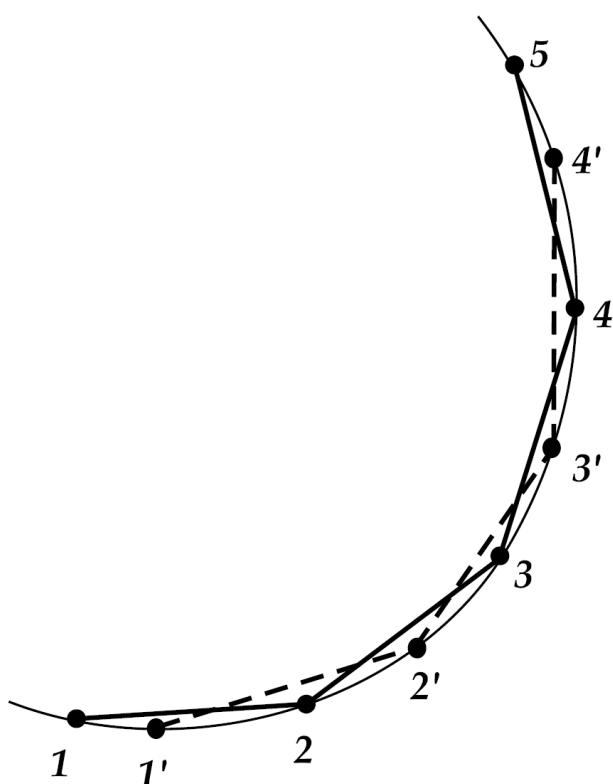
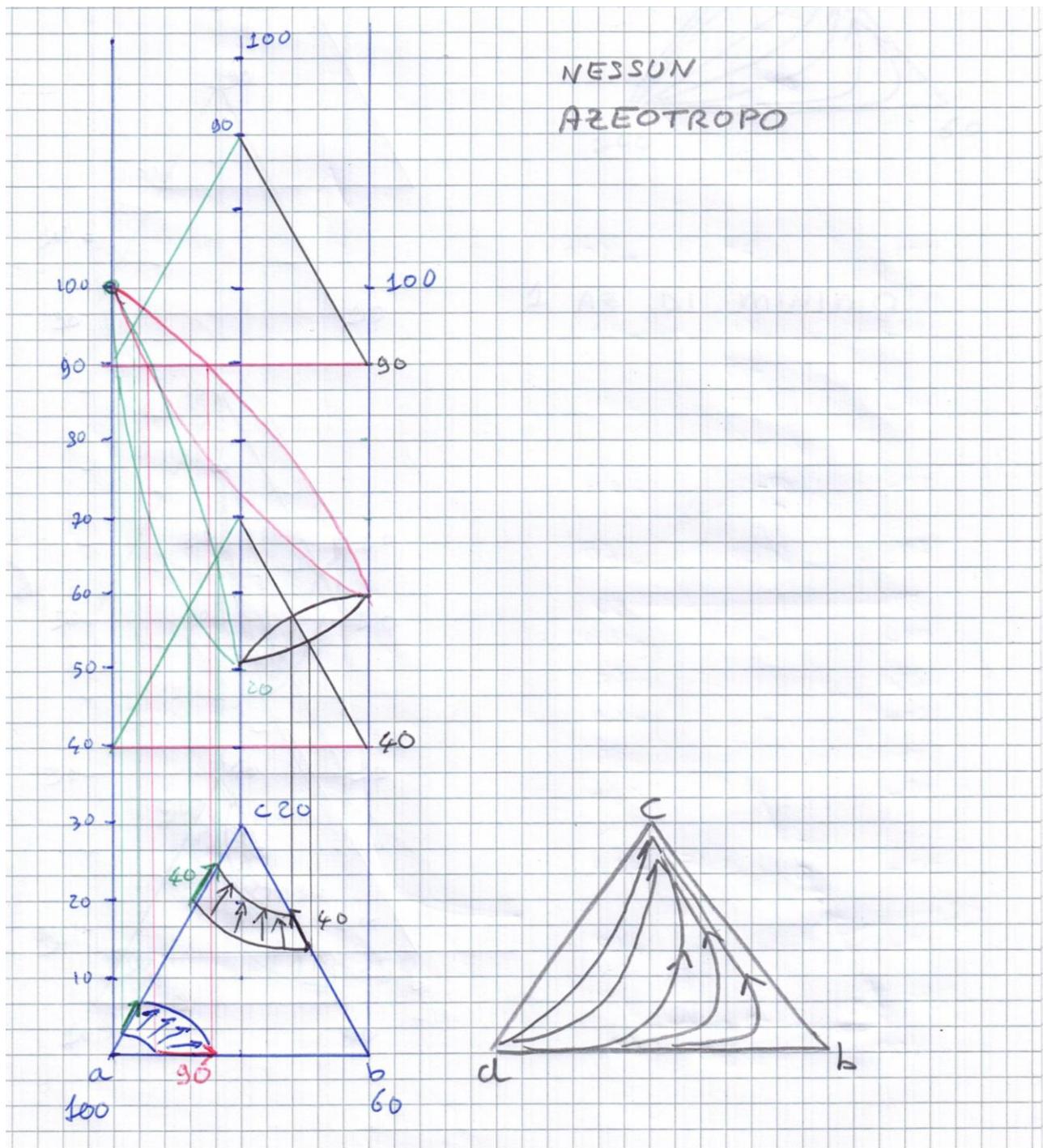


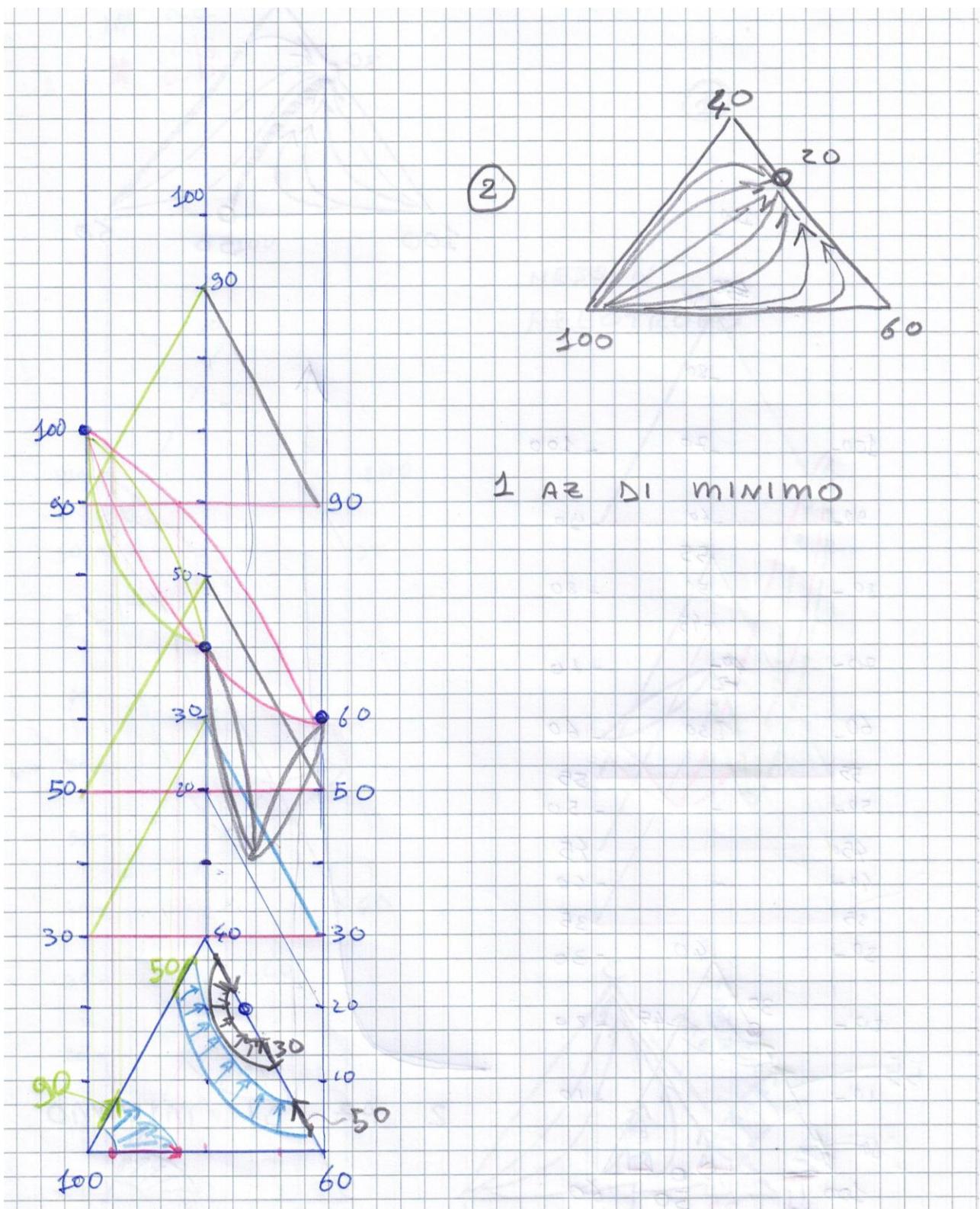
Fig. 13. Distillation line (smooth) and tie-line curves (chains of conjugated vapor–liquid equilibrium vectors).

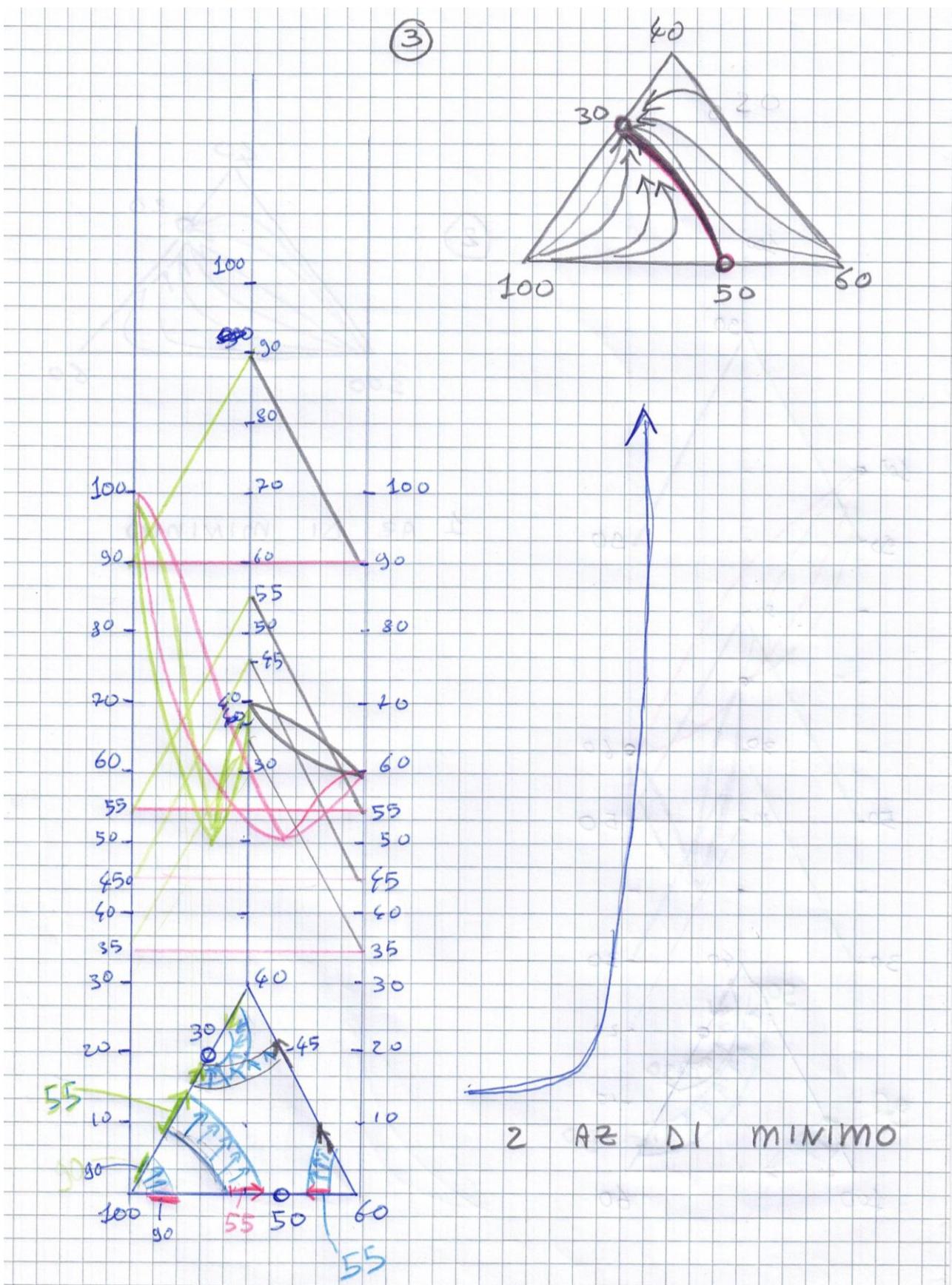
Queste line continue sono dette **linee di distillazione** e non si possono intersecare, a differenza di quanto invece accade per i cammini discreti, come mostrato in Figura 13. L'utilizzo delle linee al posto delle spezzate aiuta quindi a semplificare la rappresentazione in quanto elimina sia il problema delle sovrapposizioni, sia quello del punto di partenza. Ovviamente, questo passare dal discreto al continuo comporta anche degli svantaggi e, per esempio, una informazione che si perde è la facilità o meno della separazione, cosa che era visualizzata immediatamente dalla lunghezza dei segmenti nella spezzata.

I cammini di distillazione si possono facilmente ottenere per via computazionale una volta che siano noti gli equilibri liquido-vapore per ogni composizione. Per quanto

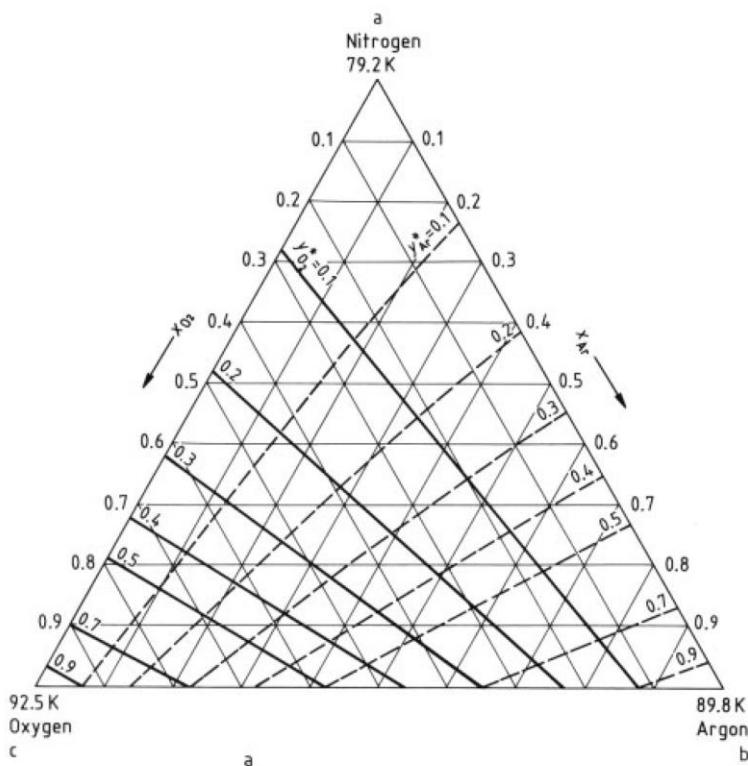
riguarda la via grafica, gli andamenti qualitativi dei cammini di distillazione si possono ricavare ragionando sui diagrammi tridimensionali. Basta fare l'intersezione del diagramma con un numero limitato di isoterme per capire la mappatura delle linee. La figura seguente riprende il caso dei tre componenti senza azeotropi e riporta la intersezione con due isoterme. Le due figure successive considerano invece i casi con uno e due azeotropi di minimo, rispettivamente.







Una possibile alternativa per ricavare graficamente le linee di distillazione è quella di utilizzare diagrammi tipo quello riportato in Figura 4 (nel quale i componenti puri sono indicati con le lettere  $a$ ,  $b$  e  $c$ ). In questo diagramma si ha una rappresentazione che è simile a quella dei diagrammi  $x$ ,  $y$ , nel senso che le coordinate del triangolo rappresentano le composizioni delle miscele liquide, mentre le iso-linee indicano quelle della fase vapore in equilibrio termodinamico. In un dato punto quindi, le coordinate dicono la composizione del liquido e le due linee che passano per quello stesso punto permettono di ottenere la composizione del vapore in equilibrio con quella composizione (ci sono solo due linee per non complicare troppo la rappresentazione grafica, in quanto la frazione molare del terzo componente si ottiene facilmente come complemento ad uno della somma delle altre due).

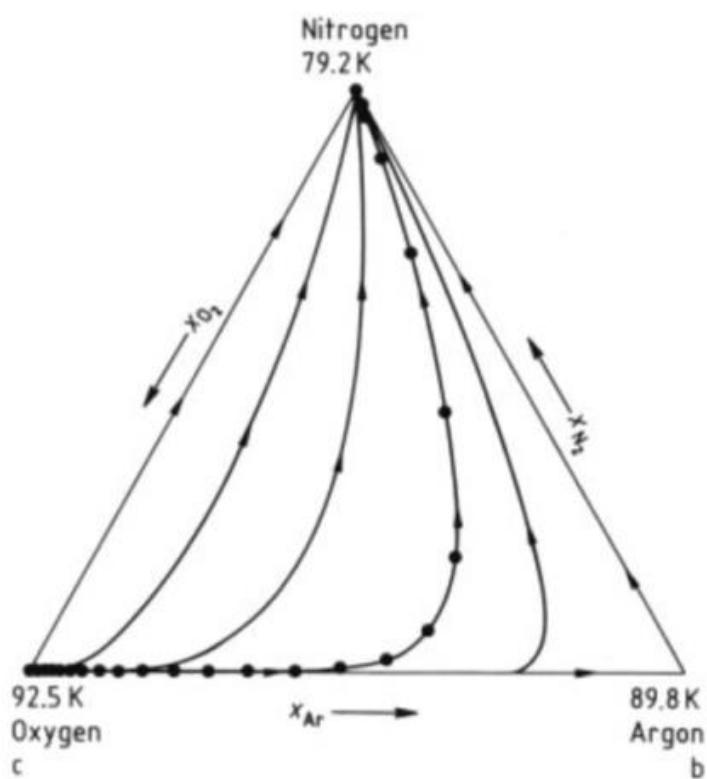


**Figure 4.** Representation of the phase equilibrium of the ternary mixture nitrogen – argon – oxygen at 131 kPa  
The uniformly divided grid of the triangular diagram represents the liquid composition  $x_{\text{Ar}}$ ,  $x_{\text{O}_2}$ , and  $x_{\text{N}_2}$ . The bold and dashed lines indicate equilibrium vapor mole fractions of oxygen ( $y^*_{\text{O}_2}$ ) and argon ( $y^*_{\text{Ar}}$ ), respectively. Temperatures indicate boiling points of the pure components.

Nel caso specifico di Figura 4, la frazione molare ( $y_i$ ) del vapore in equilibrio col liquido si vede dalle curve continue in grassetto (ossigeno) e tratteggiate (argon). Nel caso di miscele ideali, con volatilità relative costanti  $\alpha_{ik}$ , queste curve sono delle rette. Invece, in sistemi non ideali non si hanno delle rette e la rappresentazione può diventare abbastanza confusa. Per costruire un cammino di distillazione, si procede come descritto in precedenza. Se si assume una composizione iniziale del componente  $i$ -esimo pari ad  $x_{i,0}$ , dal grafico si può ricavare il corrispondente valore di equilibrio  $y_{i0}^*$ . Poi si assume di condensare completamente il vapore e quindi si ottiene un liquido di composizione  $x_{i1} = y_{i0}^*$  e lo si trova nel diagramma triangolare,

indicandolo come  $x_{i1}$ . Segue la composizione  $y_{i1}^*$  in equilibrio con questo etc. Si arriva quindi a determinare una serie di stati liquidi  $x_{i1}, x_{i2}, x_{i3}, \dots$ . La differenza di composizione dall'uno all'altro rappresenta uno stadio di equilibrio. Se si uniscono questi stati liquidi si ottiene una successione di punti come quella indicata in Figura 5, nella quale sono riportate anche le linee di distillazione. In questo caso specifico, i cammini di distillazione sono linee che partono dal componente col punto di ebollizione più alto (ossigeno) e terminano al componente più basso bollente (azoto). I lati del triangolo rappresentano le miscele binarie ed anche loro possono interpretarsi come linee di distillazione. **La direzione della temperatura decrescente è indicata dalle frecce.** Nel caso di rappresentazione discreta, se fra due punti c'è molto spazio, vuol dire che quello è un passaggio con grande differenza di concentrazione nelle fasi liquida e vapore (è il caso corrispondente ad una tie-line lunga quando la lente è molto larga nei sistemi binari), viceversa, se i punti sono vicini (lente stretta).

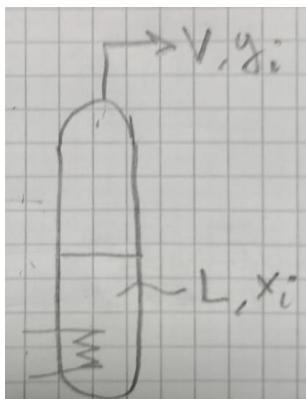
**Osservazione:** se gli stadi non fossero di equilibrio, si avrebbero salti più brevi ed una spezzata costituita da più segmenti (servono più passaggi, ovvero più piatti nella colonna). Analogamente, si ottengono cammini differenti nel caso di riflusso diverso da infinito.



**Figure 5.** Representation of the phase equilibrium of the ternary mixture nitrogen–argon–oxygen at 131 kPa by distillation curves

## Curve dei residui

Anziché sul riflusso infinito, le curve dei residui si basano sulla “open evaporation” anche nota come distillazione semplice o distillazione di Rayleigh, che è una *distillazione batch con uno stadio di equilibrio, nel quale il vapore formato è rimosso di continuo in modo che in ogni istante sia in equilibrio con la fase liquida ancora presente (**residuo**).*



Il bilancio di massa istantaneo di questo processo è:

$$d(Lx_i) = -y_i dV \Rightarrow L dx_i = -dV(y_i - x_i)$$

dove  $L$  è il liquido ancora nel contenitore e  $dV$  è il vapore evaporato. Risolvendo queste relazioni si ottengono dei cammini (continui) che sono stati definiti come *linee di distillazione dei residui*, poi semplificato in *linee o curve dei residui*.

Scrivendo l’equazione per due diversi componenti e facendo un rapporto, si ottiene la relazione:

$$\frac{dx_i}{dx_j} = \frac{(y_i - x_i)}{(y_j - x_j)}$$

**Integrando la quale, a partire da una qualsiasi posizione iniziale, si ottiene la curva dei residui.** Da questa equazione si vede che la curva dei residui dipende solo dall’equilibrio liquido-vapore e che il vettore di equilibrio liquido-vapore è tangente alla linea dei residui in qualsiasi punto del diagramma.

La figura 5 mostra la relazione che c’è fra la posizione dei vettori di equilibrio (tie-lines) e le curve dei residui, si vede che le tie-lines sono tangenti a queste ultime.

Questa relazione ha portato a formulare **le regole delle curve dei residui**:

1. Una curva dei residui si muove lungo la superficie delle temperature di ebollizione nella direzione di temperature decrescenti e non può mai intersecare due volte la stessa isoterma.

2. Le curve dei residui non si possono intersecare fra di loro.

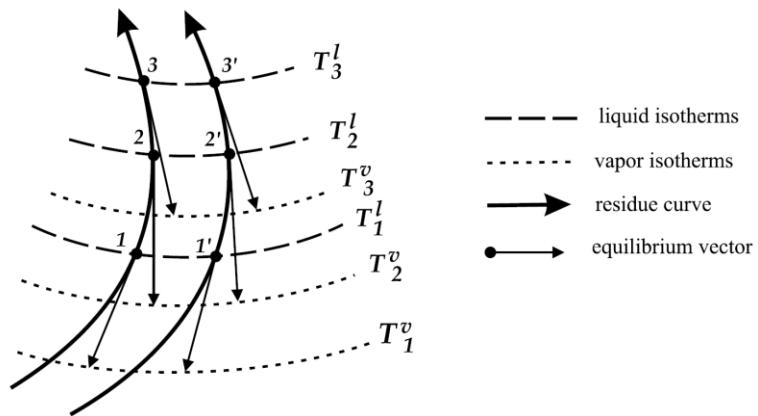
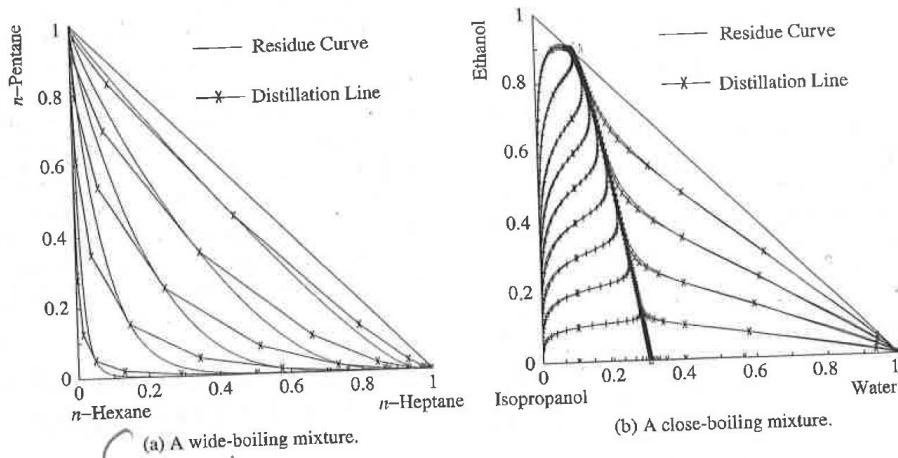


Fig. 5. Relationship between the path of residue curves and the isotherms and equilibrium vectors in the composition space (Schreinemakers, 1901c).

### Cammini di distillazione e curve dei residui

**Per uno stesso sistema, gli andamenti dei cammini di distillazione e delle curve dei residui hanno le stesse caratteristiche, ma non sono coincidenti.** Vediamo di seguito un paio di esempi. Il caso di sinistra è con componenti aventi punti di ebollizione molto diversi (lente larga, ovvero punti del cammino di distillazione distanti fra di loro), senza formazione di azeotropi. Il caso di destra, invece, è con punti di ebollizione vicini, con formazione di azeotropi e cammini di distillazione molto fitti in alcune zone. I due esempi mostrano che:

- i cammini (e quindi anche le linee) di distillazione non sono coincidenti con le linee dei residui;
- la differenza fra linee di distillazione e dei residui si riduce al diminuire della ampiezza della lente, ovvero delle volatilità relative.



**Secondo molti autori, le differenze fra le due curve (residui e distillazione) sono modeste e trascurabili, per cui nel seguito capiterà di usare i due termini in maniera interscambiabile, visto che faremo considerazioni di natura**

**prevalentemente qualitativa.** È comunque importante aver chiare le differenze fra i due tipi di curve, differenze che dipendono dalle loro curvature e dalla lunghezza dei vettori di equilibrio. Tanto maggiore la curvatura e la lunghezza dei vettori, tanto maggiore è anche la differenza fra curve di distillazione e dei residui. Questa differenza fra le due curve porta automaticamente ad una differenza nelle curve che individuano le linee di confine (descritte nel seguito) se determinate in un modo o nell'altro. Resta comunque il fatto che la topologia delle curve e dei confini di distillazione è simile e che i punti singolari sono sempre comuni ai due tipi di curve. Ed è utile sottolineare che dal punto di vista qualitativo, **si possono ricavare gli andamenti delle curve dei residui o dei cammini di distillazione dalla sola conoscenza di quelli che sono i cosiddetti punti singolari** (nodi e selle) che si trovano nel diagramma triangolare. **I punti singolari sono punti verso i quali si ha convergenza o divergenza delle curve dei residui.** Se tutte le curve dei residui terminano in un punto singolare, allora quello è detto *nodo stabile*. Se tutte le curve dei residui partono da un nodo, allora quello è detto *nodo instabile*. Se le curve dei residui si avvicinano e poi allontanano da un singolo punto, allora quel punto è detto *sella*. Possiamo quindi formulare delle semplici regole sui punti singolari. È di fondamentale importanza la regola secondo la quale **tutte le curve dei residui partono e finiscono da un nodo.**

Il significato di nodi e selle è descritto graficamente in Figura 7. Si noti che nel caso dei nodi le isoterme non toccano il nodo stesso, mentre le stesse passano per i punti di sella (e viceversa per le curve dei residui).

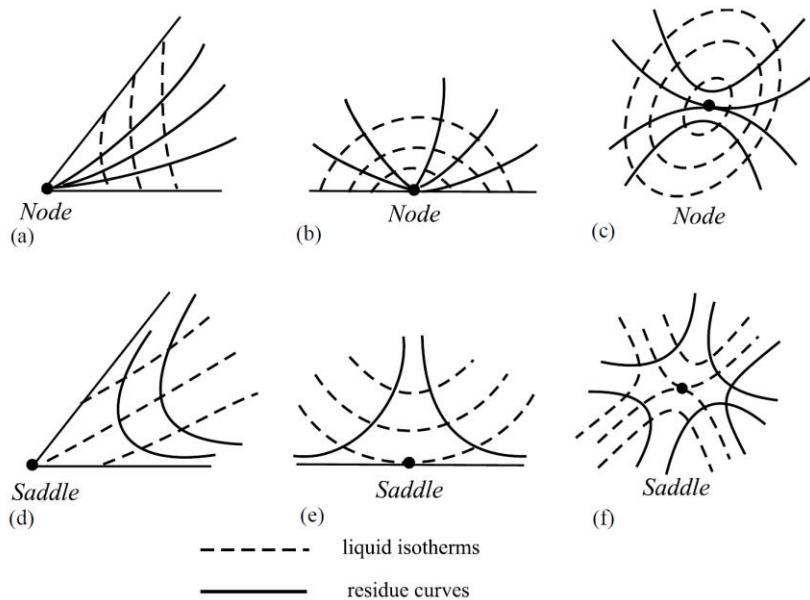


Fig. 7. Patterns of isotherms and residue curves near singular points at constant pressure (Bushmakin & Molodenko, 1957).

La figura seguente riporta i 10 possibili tipi di punti singolari.

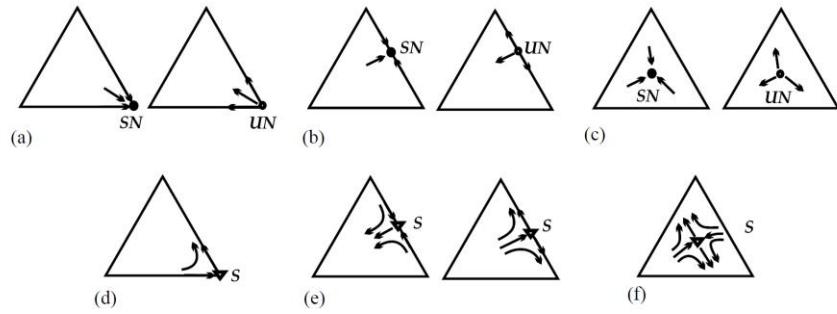


Fig. 8. Types of singular points for ternary mixtures indicated by • stable node (SN), ○ unstable node (UN), and  $\nabla$  saddle (S) (Zharov & Serafimov, 1975). Arrows point in the direction of increasing boiling temperature, and the letters (a, b, c, d, e, f) show the correspondence to Fig. 7.

8a-8c nodi stabili nei triangoli di sinistra ed instabili in quelli di destra, 8d-8f selle. Si noti che le lettere indicano la corrispondenza con i casi riportati in Figura 7.

I 20 tipi di possibili nodi e selle per un sistema quaternario sono riportati nella figura seguente.

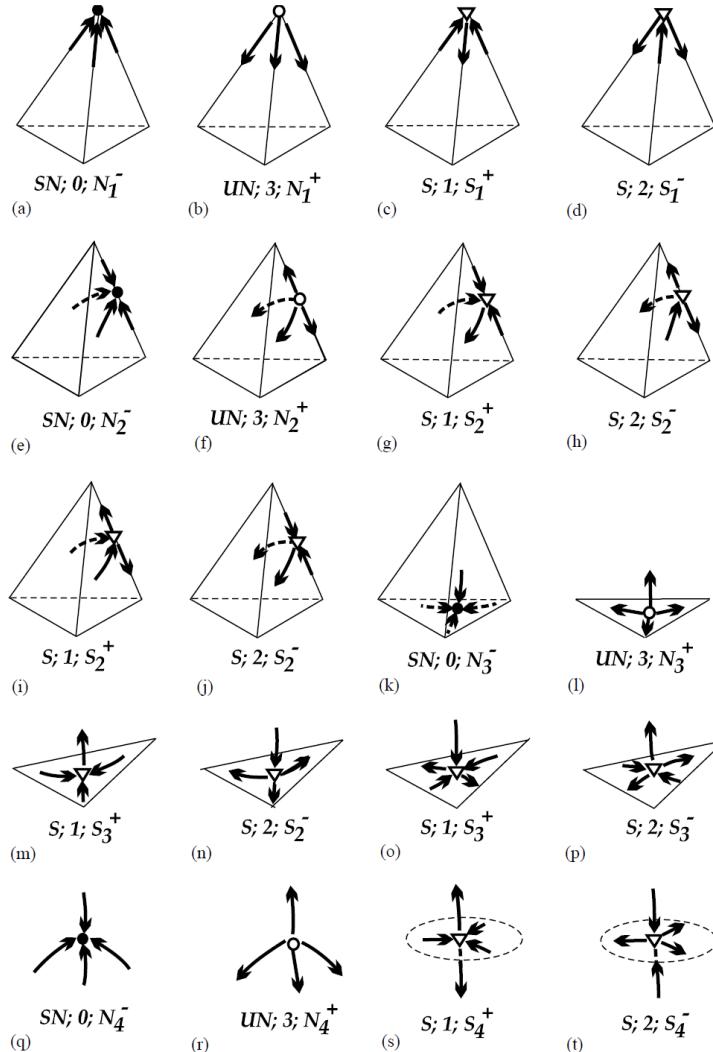
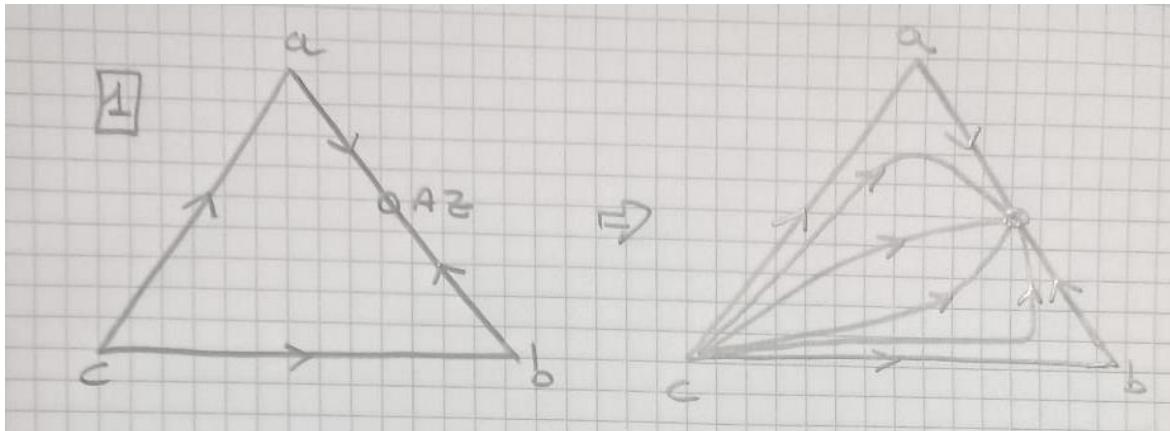


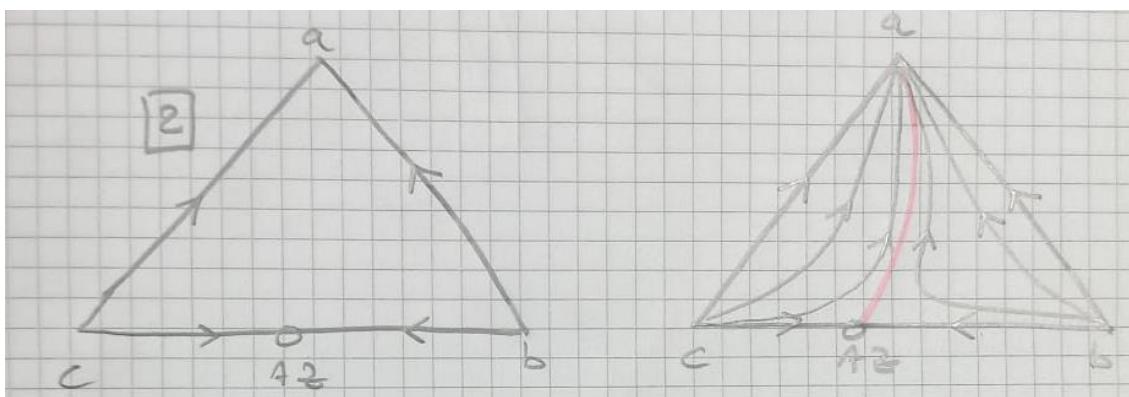
Fig. 9. Types of singular points for quaternary mixtures indicated by • stable node SN, ○ unstable node UN, and  $\nabla$  saddle S, and their corresponding topological indices (Zharov & Serafimov, 1975). Arrows point in the direction of increasing boiling temperature.

Per capire come la conoscenza dei punti singolari sia sufficiente per ricavare l'andamento qualitativo delle curve dei residui basta fare alcuni semplici esempi, come quelli riportati di seguito.

**Caso 1:** azeotropo  $a-b$  di minimo  $T_{AZ} < T_a < T_b < T_c$

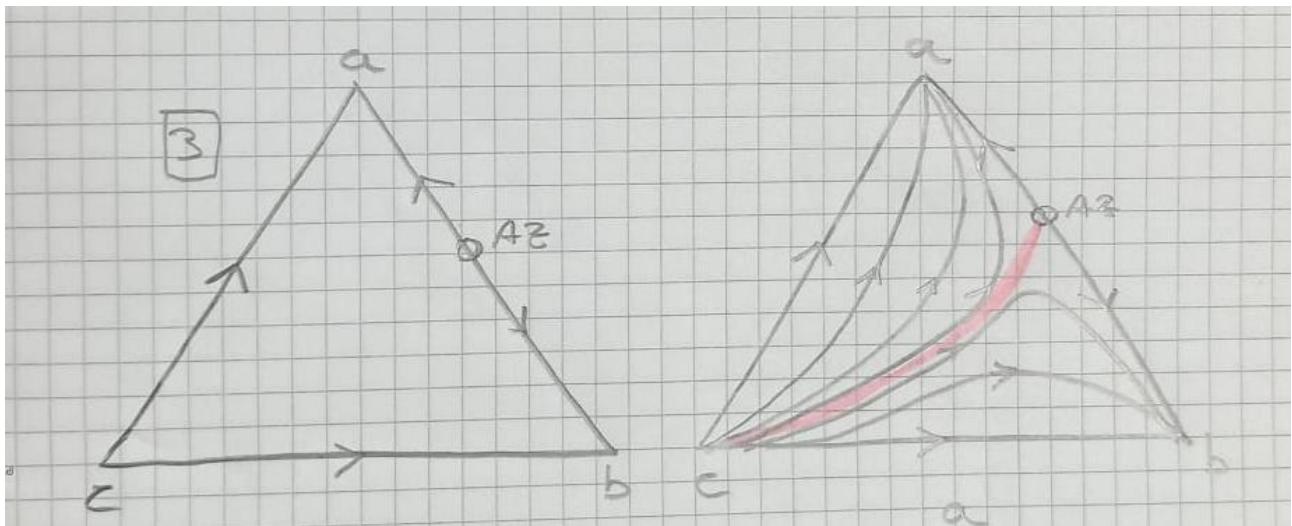


**Caso 2:** azeotropo  $b-c$  di minimo, tale che  $T_a < T_{AZ} < T_b < T_c$

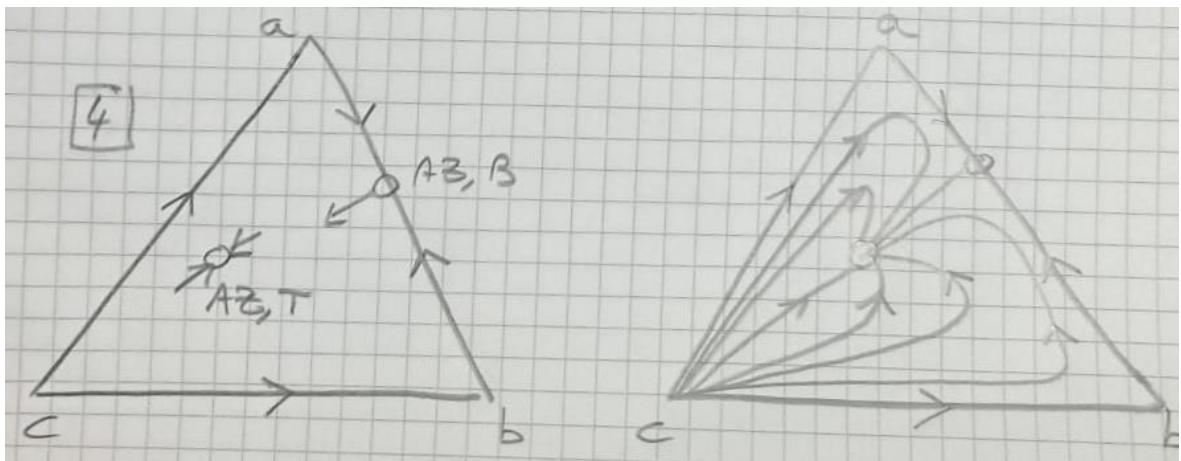


*Si osservi che nel Caso 2 il sistema ternario è suddiviso in due aree le cui curve dei residui hanno diversi punti di partenza. In generale, un confine di distillazione divide l'area in zone le cui curve dei residui o linee di distillazione hanno diversi punti di partenza o di arrivo.* La linea che delimita le due aree è detta *distillation boundary* (*confine di distillazione*). In questo caso la linea va da 1 puro fino all'azeotropo. Se si parte con una miscela di composizione appartenente ad una delle due aree, in nessun modo si finirà per ritrovarsi in quell'altra area e viceversa. Si ha un effetto analogo a quello dell'azeotropo binario che è un punto non attraversabile con distillazione classica. La situazione che era rappresentata da un punto nel caso di sistema binario, qui è diventata una linea che comunque delimita zone che non possono descrivere composizioni ottenibili nella stessa colonna di distillazione.

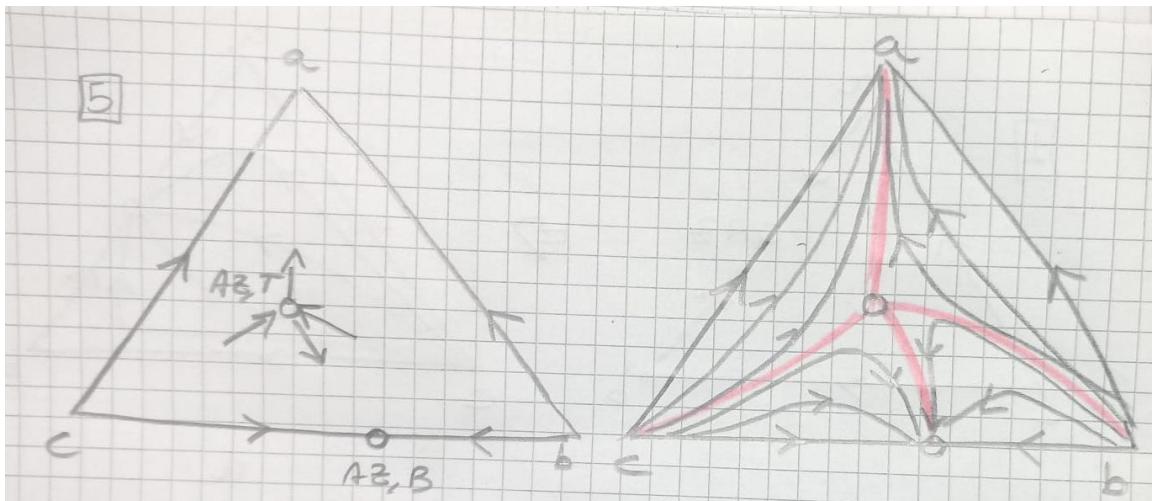
**Caso 3:** azeotropo  $a-b$  di massimo, tale che  $T_a < T_b < T_{AZ} < T_c$



**Caso 4:** due azeotropi di minimo, di cui uno binario ( $AZ, B$ )  $a-b$  ed uno ternario ( $AZ, T$ ) tali che:  $T_{AZ,T} < T_{AZ,B} < T_a < T_b < T_c$



**Caso 5:** due azeotropi di minimo, di cui uno binario ( $AZ, B$ )  $b-c$  ed uno ternario ( $AZ, T$ ) tali che:  $T_a < T_{AZ,B} < T_{AZ,T} < T_b < T_c$



**Osservazione:** si può determinare la variazione nell'ordine di volatilità relativa dei componenti della miscela, dalle variazioni di pendenza della tangente alla curva dei residui.

### Miscele eterogenee

Torniamo al caso in cui sia presente una lacuna di miscibilità, per vedere come sono i cammini di distillazione. Un esempio su come sono le isoterme del liquido e del vapore e le connessioni fra liquido e vapore in miscela eterogenea è riportato in Figura 16.

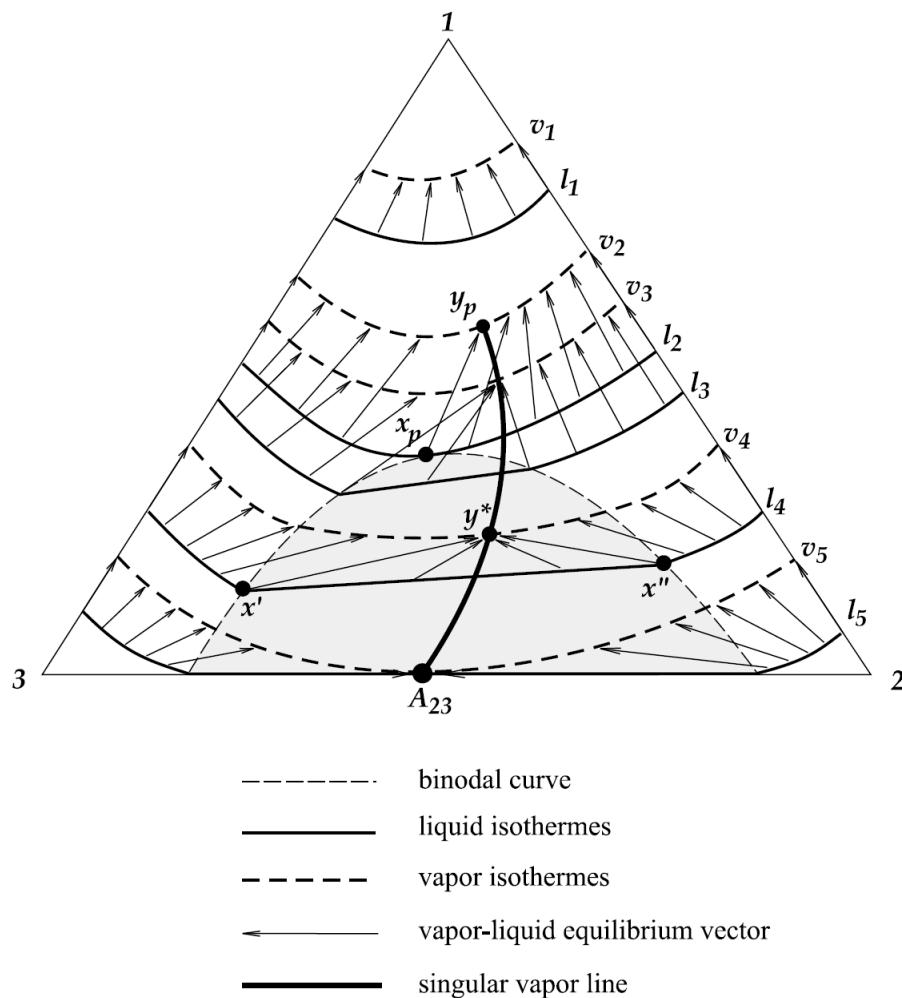


Fig. 16. An example of liquid and vapor isotherm map for a heterogeneous mixture.

**Le composizioni individuate dagli estremi di una tie-line (es.  $x'$  ed  $x''$  in figura) hanno la stessa temperatura di ebollizione e sono in equilibrio con la stessa composizione del vapore ( $y^*$ ).** La regione eterogenea è un frammento piatto della superficie di ebollizione (quella di inizio ebollizione) e le isoterme del liquido in questa regione coincidono con le tie-lines liquido-liquido. Anche se  $x'$  ed  $x''$  sono

diversi come composizione, si trovano comunque in equilibrio con la stessa fase vapore. Quindi una sola linea del vapore (*singular vapor line* nella legenda di Figura 16) corrisponde all'equilibrio con tutte le possibili composizioni delle fasi liquide nella regione eterogenea. Questo significa che le curve dei residui si possono utilizzare nel caso di miscele eterogenee, se come composizione del liquido si intende quella complessiva. **In altri termini, l'andamento qualitativo delle curve dei residui si può ricavare come se la regione di immiscibilità non ci fosse.**

La figura 18 mostra altri 3 esempi di diagrammi con lacune di miscibilità e corrispondenti andamenti della “singular vapor line”. Nella figura **A<sub>13</sub>** è una sella binaria, mentre in **A<sub>12</sub>** è un nodo. Nel caso **A**, la regione di immiscibilità include sia **A<sub>12</sub>** sia **A<sub>13</sub>** e la linea del vapore si muove dal nodo alla sella all'interno della regione eterogenea. Nel caso **B**, la regione eterogena include solo il nodo. La linea del vapore si muove dal nodo in direzione di temperature crescenti e finisce nel punto  $y_p$  interno alla regione eterogenea. Nel caso **C**, la regione include solo la sella e la linea del vapore parte dalla sella in direzione di temperature decrescenti, per terminare fuori dalla regione eterogenea.

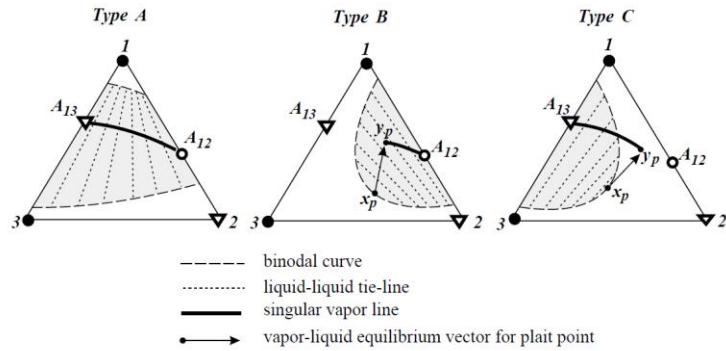


Fig. 18. Three possible types (A, B, C) of heterogeneity for a mixture with the boiling temperature structure of Serafimov's class 2.0–2b. The singular points are indicated by: (●) stable node, (○) unstable node, and (▽) saddle.

Torniamo alla figura 16 per osservare che nella regione omogenea, le tangenti alle curve dei residui sono i vettori di equilibrio liquido-vapore, mentre nella regione eterogenea, queste tangenti sono i vettori di equilibrio liquido-vapore connessi con la composizione complessiva. Questo porta a delle mappe (Figura 19) nelle quali il confine di distillazione ha andamento simile, ma non coincidente con quello della singular vapor line, con la quale può invece condividere un punto nodale o di sella. In tutti i casi, il confine di distillazione sta dalla parte concava della linea del vapore. Si osservi che i casi riportati in Figura 19 sono gli stessi di Figura 18 e che la mappatura delle curve dei residui è in effetti indipendente dalla forma e posizione delle zone di immiscibilità.

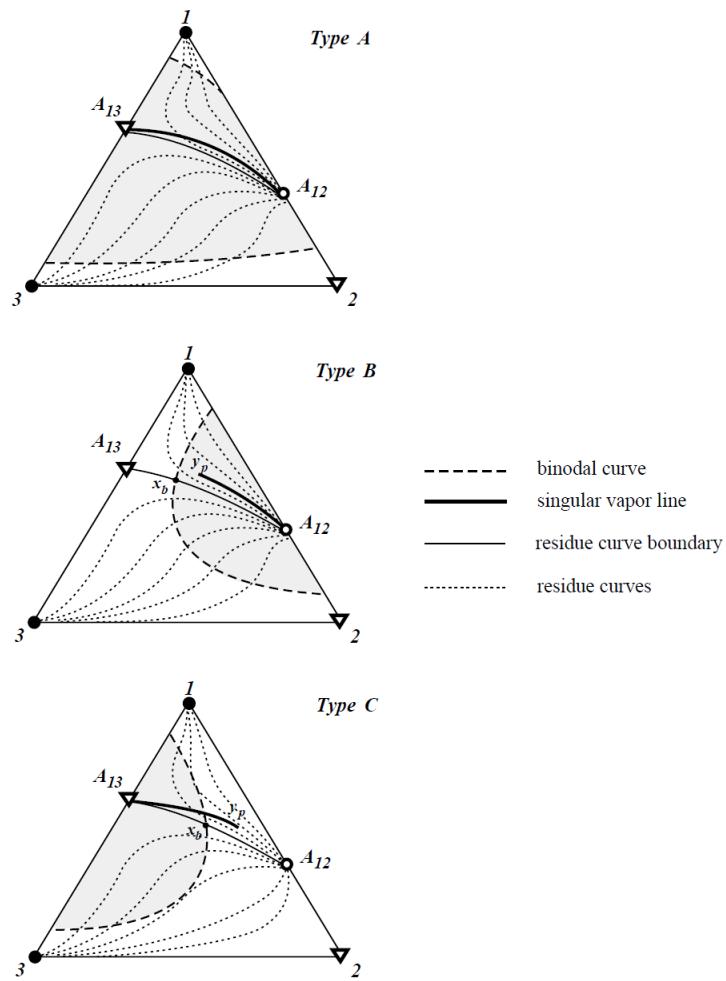


Fig. 19. Residue curve maps for the three types of heterogeneity given in Fig. 18.

$$T_{AZab} < T_{AZac} < T_a < T_b < T_c$$

In figura 20 si riportano le linee di distillazione per le stesse miscele.

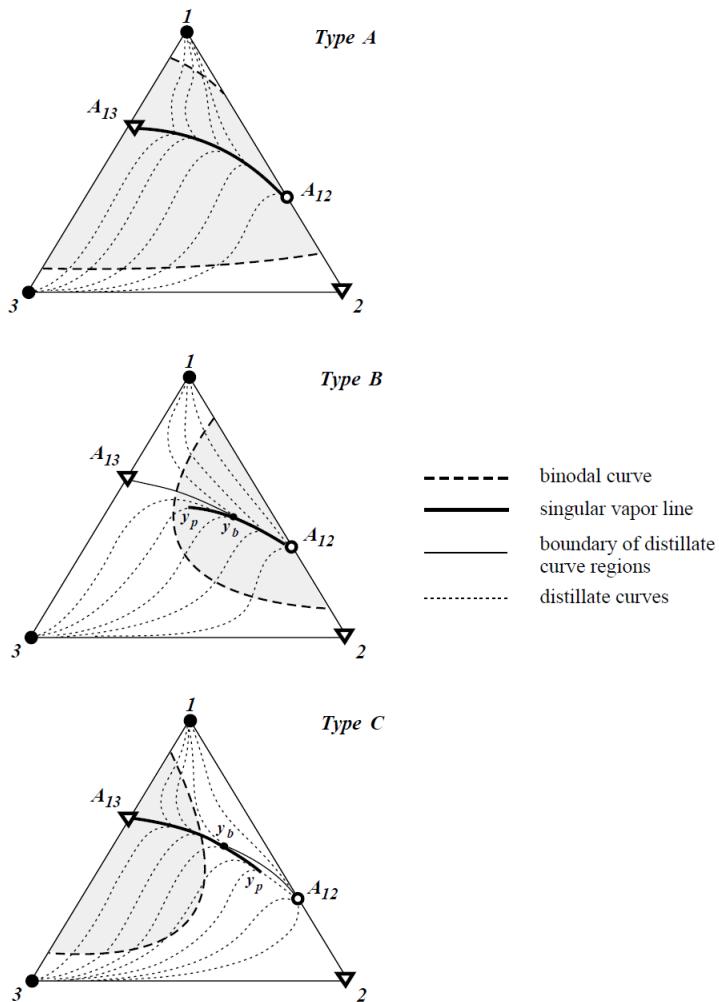


Fig. 20. Distillate curve maps for the three types of heterogeneity in Fig. 18.

A differenza delle curve dei residui, le linee di distillazione dipendono non solo dalla struttura della superficie della temperatura di ebollizione, ma anche dalla posizione della curva binodale. Le peculiarità nella topologia delle curve di distillazione sono:

1. Le curve di distillazione possono coincidere lungo la linea del vapore.
2. Dove le curve coincidono si ha anche coincidenza della linea del vapore con il confine di distillazione

La struttura globale delle curve di distillazione e dei residui rimane comunque molto simile.

Forse la principale differenza fra miscele omogenee ed eterogenee è che un azeotropo eterogeneo (eteroazeotropo) deve essere o una sella o un nodo stabile. Non può essere un nodo instabile perché un eteroazeotropo deve essere di minimo, visto che i componenti si respingono.

## Mappe dei cammini di distillazione

In definitiva, che ci siano o meno delle lacune di miscibilità, mettendo insieme tutte le possibilità, se si considerano i casi in cui le miscele binarie e quelle ternarie possono avere al massimo un azeotropo (quindi massimo 4 azeotropi in tutto) si arriva a classificare un totale di 26 possibili configurazioni, rappresentate in Figura 21. È utile osservare che nella classificazione suddetta non si distingue fra azeotropi di massimo o di minimo in quanto nei due casi la mappa non cambia, ovvero si può passare dall'una all'altra semplicemente invertendo la direzione delle frecce.

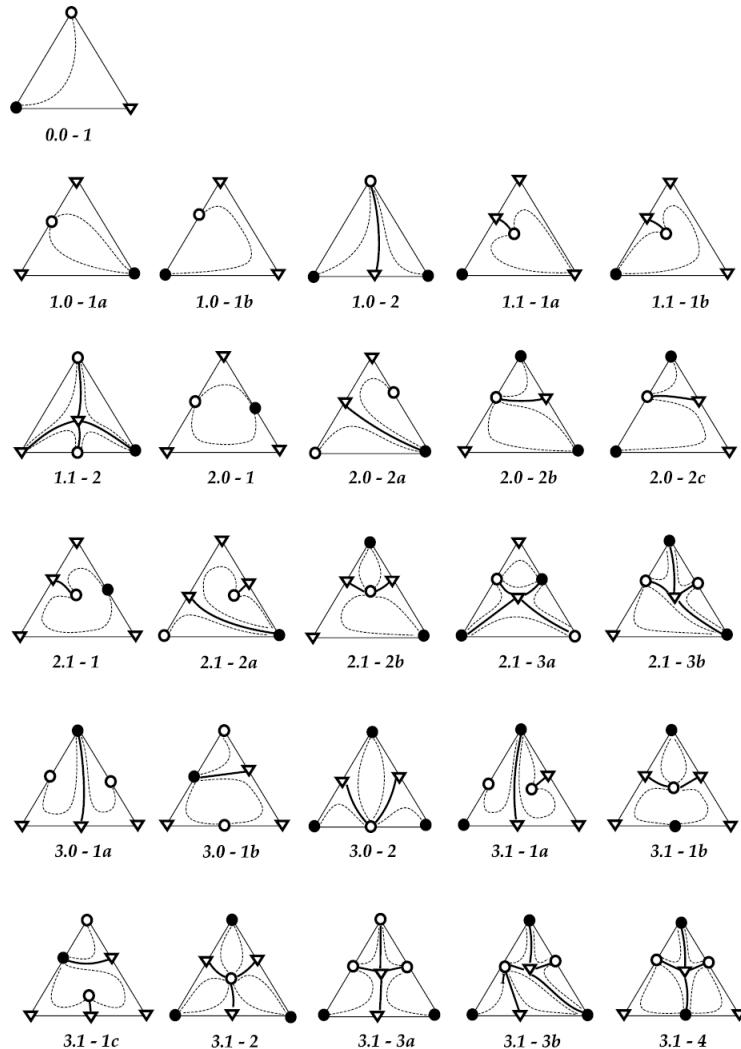
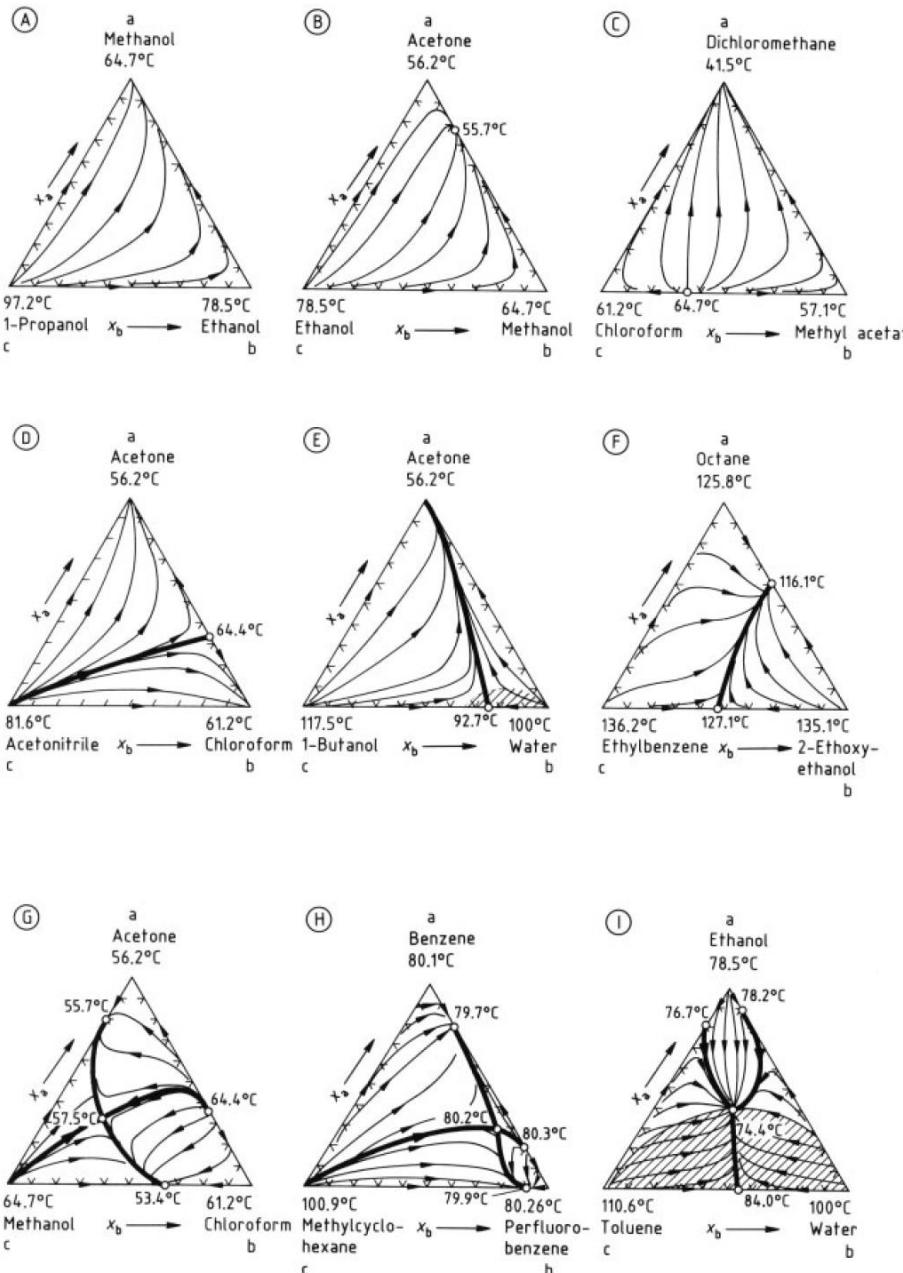


Fig. 21. Feasible topological structures of VLE diagrams for ternary mixtures according to classification by Serafimov (1970b): (●) stable (unstable) node, (○)-unstable (stable) node, ( $\nabla$ ) saddle.

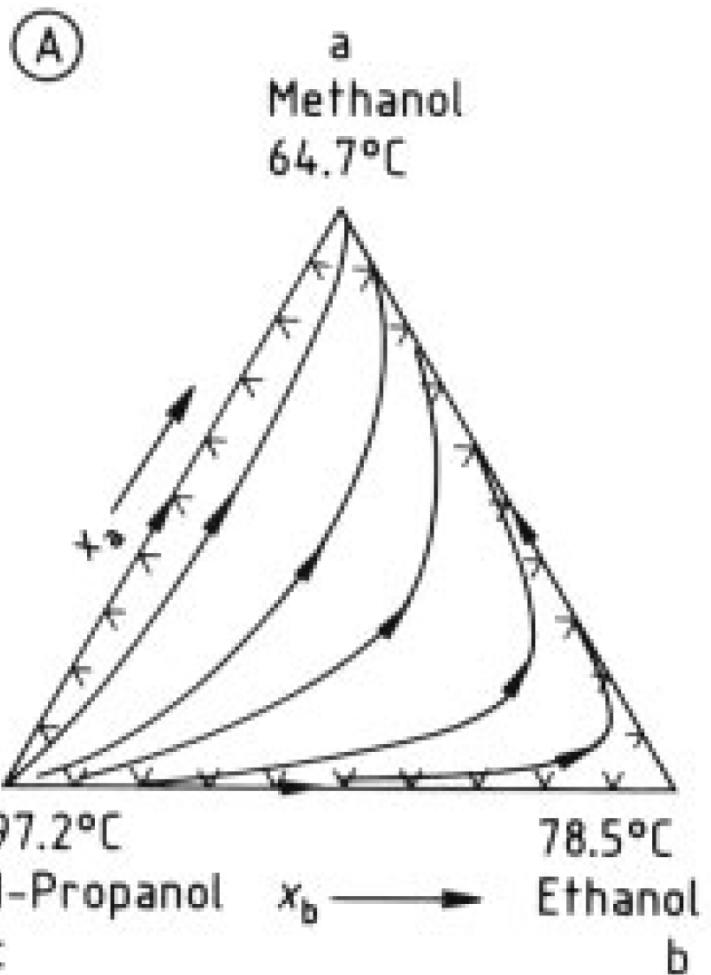
La Figura seguente mostra le curve di distillazione per 9 sistemi ternari reali.



**Figure 6.** Phase equilibria of nine ternary mixtures at 101.3 kPa  
The distillation curves proceed from a temperature maximum to a temperature minimum. Distillation boundaries are represented by bold lines. Shaded areas indicate the presence of two liquid phases. Open circles denote azeotropic points.

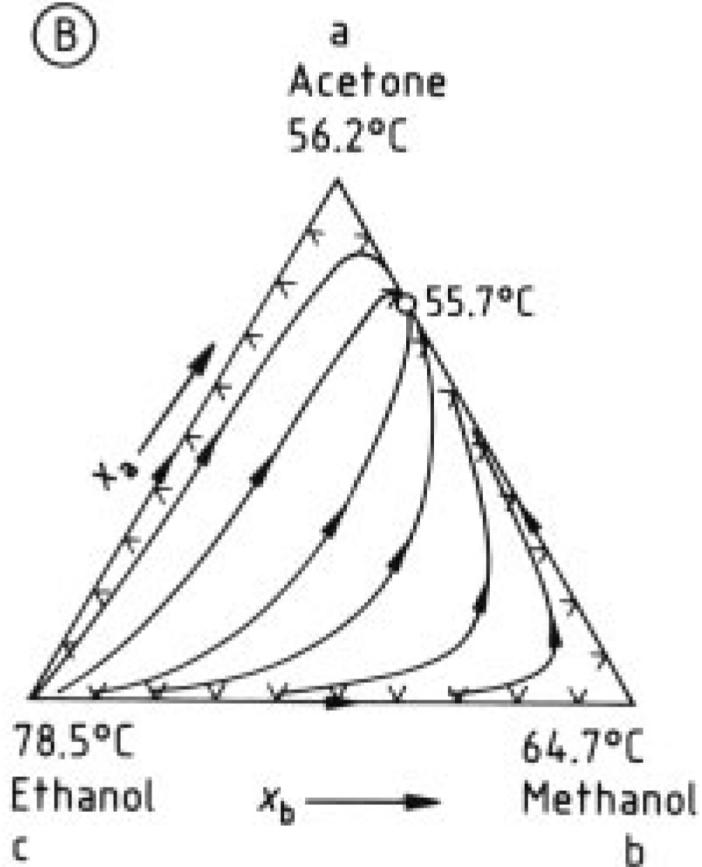
*In tutti i casi, la sostanza più volatile (a) è sul vertice superiore del triangolo, quella intermedia a destra (b) e la più pesante a sinistra (c) e questa nomenclatura verrà mantenuta nel seguito del capitolo.*

Vediamo queste curve in maggior dettaglio.



La miscela A è un caso già visto ed esibisce andamento quasi ideale. Le curve di distillazione, procedono dalla sostanza ad alto punto di ebollizione verso quella a basso, cioè da *c* verso *a*. Allo stesso tempo, il composto intermedio (*b*) esibisce un punto di massima concentrazione, più o meno accentuato.

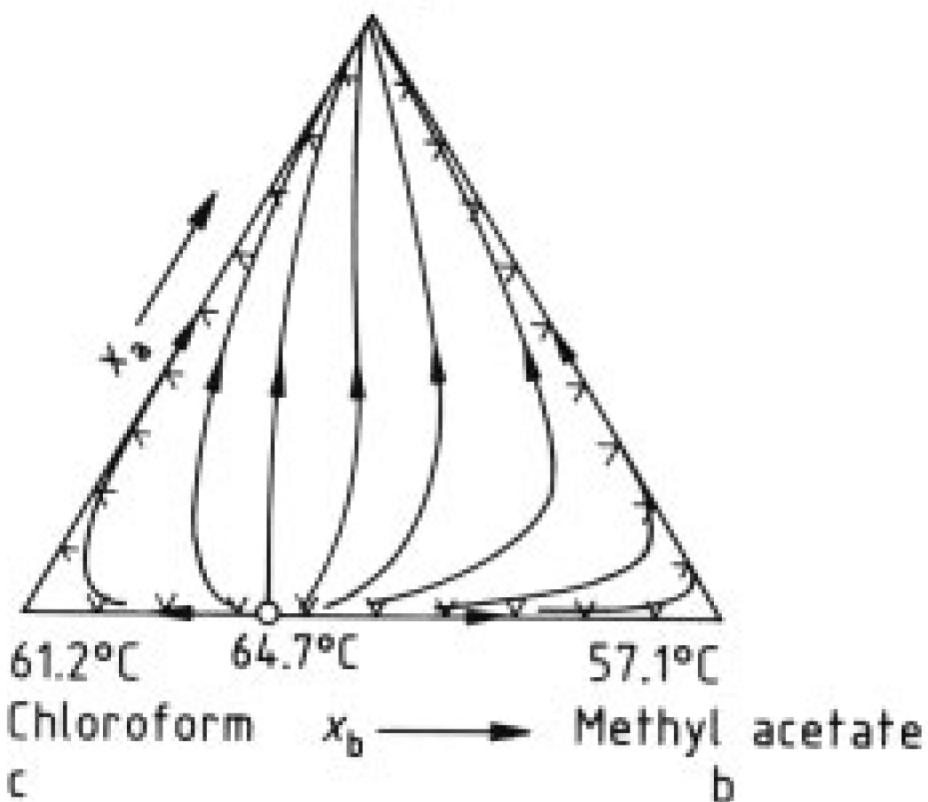
(B)



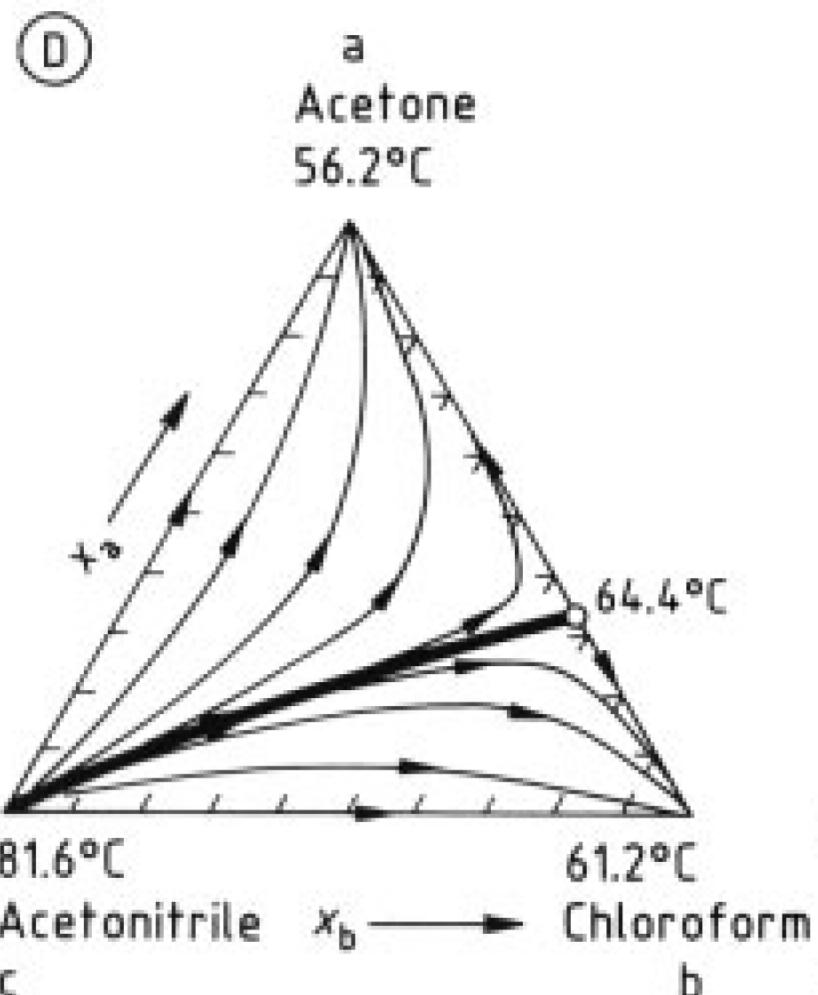
Nel caso B si forma un azeotropo binario di minimo fra *a* e *b* ed in corrispondenza di questo punto si ha anche la minima possibile temperatura di ebollizione (55.7 °C). Di conseguenza, tutte le curve di distillazione partono dal componente più altobollente *c* e terminano nell'azeotropo binario, cioè nella composizione con temperatura di ebollizione più bassa.

C

a  
Dichloromethane  
 $41.5^{\circ}\text{C}$



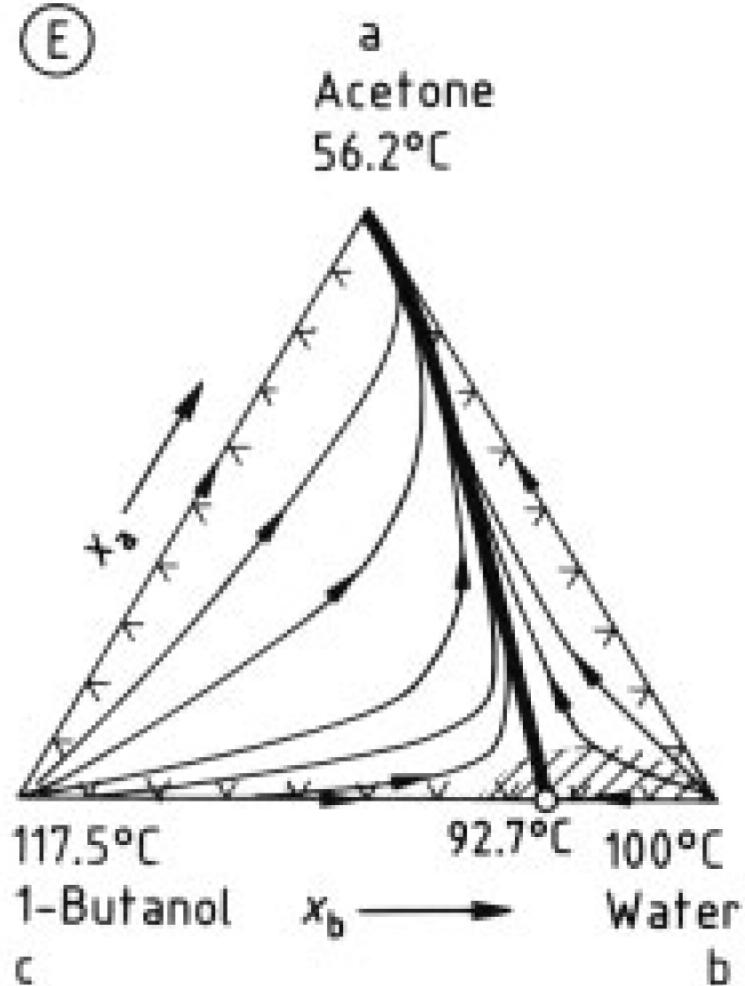
Un comportamento analogo si ha nel caso C dove però c'è un azeotropo binario (fra *b* e *c*) di massimo, al quale corrisponde la più alta temperatura di ebollizione del sistema ternario e quindi tutte le curve partono da questo punto e terminano nel punto di minor temperatura di ebollizione, che è *a* puro.



La miscela D ha anche lei un azeotropo binario di massimo, però rispetto al caso C c'è una differenza importante, ovvero che l'azeotropo è fra *a* e *b* (che sono quelli leggeri) ed ha una temperatura di ebollizione che non è quella massima del sistema ternario. Le curve di distillazione che partono dall'alto bollente *c* prima vanno verso l'azeotropo e poi girano verso *a* o verso *b* ed è presente un confine di distillazione.

Un confine di distillazione si verifica anche quando una miscela binaria di *b* e *c* produce un azeotropo di minimo (caso E). L'azeotropo è di minimo, ma non ha la minima temperatura di ebollizione del sistema, che è quella di *a* puro.

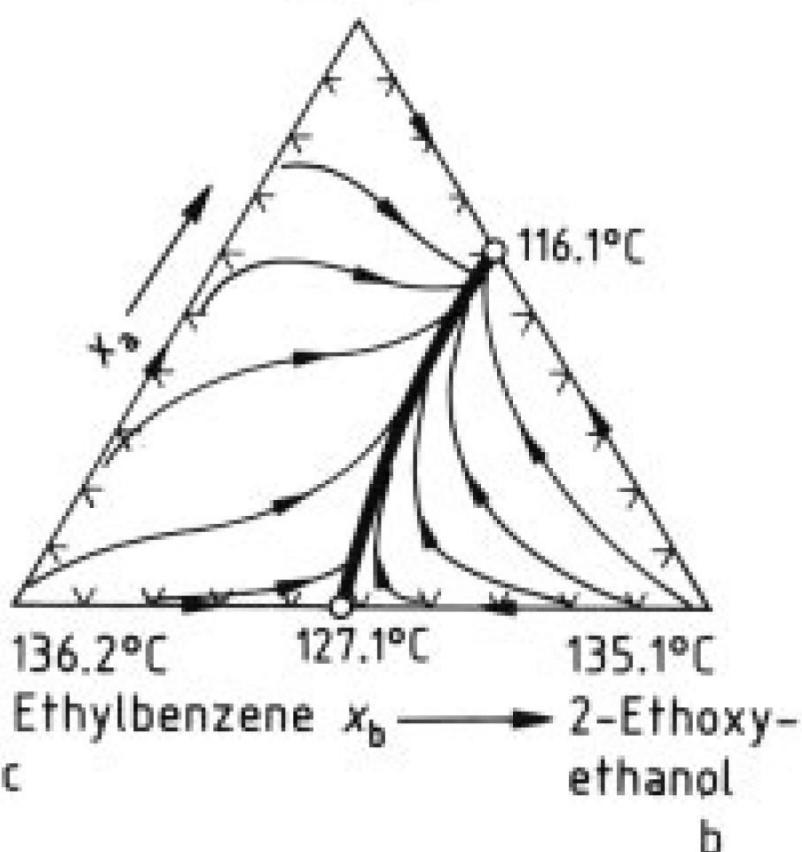
(E)



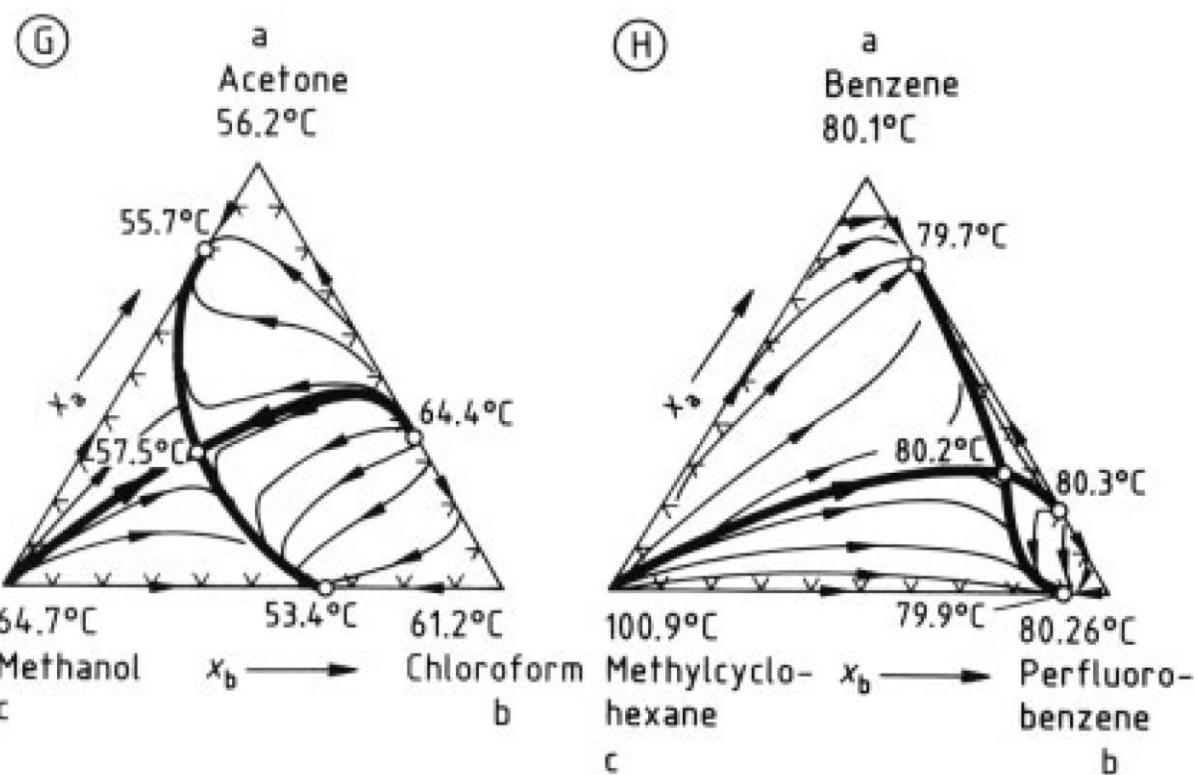
Notare che in questo caso si forma un azeotropo eterogeneo, cioè che cade in una zona di immiscibilità dei liquidi (tratteggiata nella figura). Le curve di distillazione hanno due punti di partenza e finiscono tutte al componente bassobollente *a*.

F

a  
Octane  
125.8°C



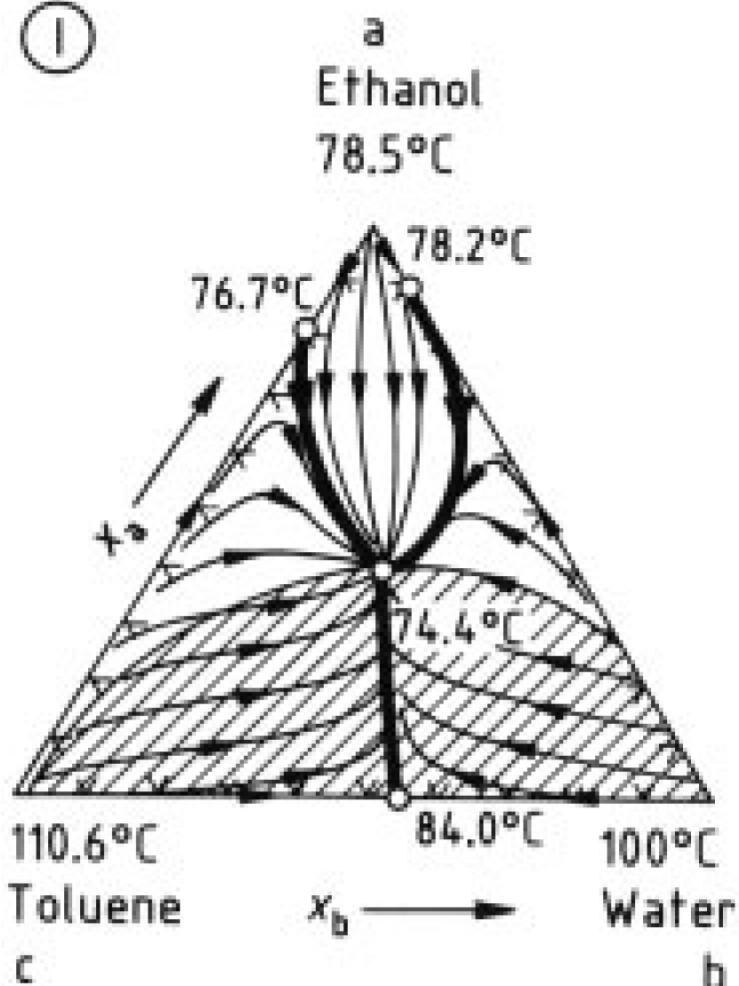
Nella miscela F ci sono due azeotropi binari di minimo, uniti da un confine di distillazione. Quindi anche questo sistema è diviso in due zone. Le curve di distillazione hanno diversi punti di partenza a seconda della zona in cui si trovano e finiscono tutte nel più basso dei due azeotropi.



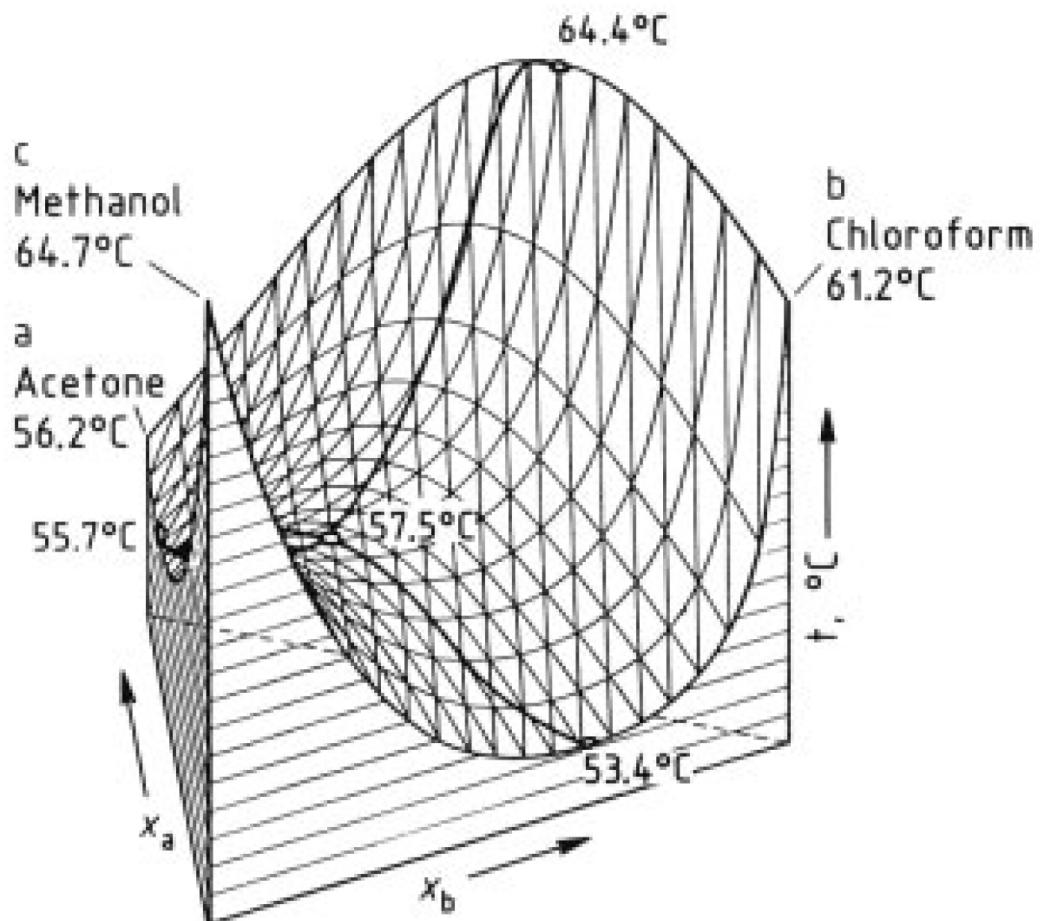
Nelle miscele G ed H, c'è un punto di sella, che è un azeotropo ternario. Nella miscela G ci sono tre azeotropi binari (*a-c* di minimo, *a-b* di massimo, *b-c* di minimo) ed uno ternario di minimo. Nella miscela H, invece, la miscela *c-b* forma un azeotropo di minimo e la miscela *a-b* forma ben due azeotropi, uno di minimo ed uno di massimo. In entrambi i casi il diagramma è diviso in 4 zone. Le curve di distillazione non partono e non arrivano nella sella, ma vi si avvicinano da diverse direzioni e poi si allontanano.

Infine, nel caso I c'è un intervallo di immiscibilità con azeotropo binario eterogeneo e poi ci sono due azeotropi binari di minimo ed un azeotropo ternario di minimo, con la temperatura di ebollizione più bassa di tutto il sistema. Gli azeotropi sono connessi dai confini di distillazione, che delimitano tre zone.

①



Nella rappresentazione tridimensionale i confini di distillazione formano o una valle o una cresta. La Figura 7 riporta il caso del sistema G (acetone, cloroformio e metanolo) con le due curve dei confini di distillazione che si intersecano in una sella (azeotropo ternario).



**Figure 7.** Boiling point surface as a function of liquid composition for the ternary acetone – chloroform – methanol system

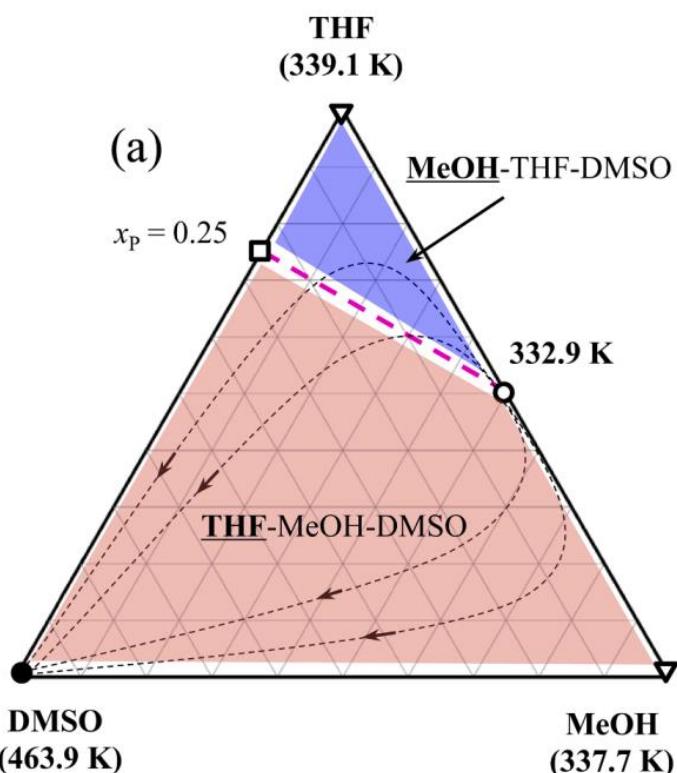
Temperatures indicate boiling points of pure substances and azeotropic points.

#### Mappe dei profili di estrazione (curve di univolatilità)

Vale la pena anche menzionare le mappe nelle quali oltre ai cammini di distillazione si evidenziano anche le curve di univolatilità. Nei sistemi ternari è possibile definire una volatilità relativa per ogni coppia di composti, che nel caso di miscele sufficientemente ideali, si mantengono costanti per tutte le composizioni. Per alcune miscele reali e per le miscele azeotropiche, invece, le volatilità relative possono avere una dipendenza anche complessa dalla composizione, e quindi variare a seconda del punto considerato sul diagramma triangolare. In questi casi, all'interno dello stesso sistema ternario, si possono distinguere regioni in cui l'ordine di volatilità dei tre componenti varia. Queste regioni sono delimitate proprio dalle **curve di univolatilità, che identificano una serie di composizioni per le quali la volatilità relativa tra due dei tre componenti è unitaria**.

Lo studio di queste mappe si rivela essere molto utile nel caso delle distillazioni estrattive, che, come verrà discusso in seguito, ha l'obiettivo di alterare la volatilità relativa tra i due componenti della miscela binaria di partenza per facilitarne la separazione.

La fig. 2 mostra un esempio per il sistema ternario metanolo-tetraidrofuranodimetilsolfossido, in cui è possibile osservare due regioni con diverso ordine di volatilità tra i componenti, e quindi in cui si ottengono in testa ed in coda prodotti diversi per distillazione estrattiva.



Nella regione celeste, la volatilità del metanolo è maggiore di quella del THF, mentre in quella color salmone è il THF ad avere la maggior volatilità. In entrambe il DMSO è il componente meno volatile.

#### Rettifica di miscele ternarie a rapporto di riflusso infinito.

È un caso semplice, che come abbiamo visto corrisponde all'essere le portate  $V$  ed  $L$  molto maggiori di quelle dei prodotti  $D$  e  $B$ . Quando  $R$  vale infinito, le linee operative coincidono con la diagonale nel diagramma  $x-y$  il che vuol dire che la concentrazione del vapore di un dato componente in arrivo ad un piatto è sempre uguale a quella del liquido che scende da quel piatto. Come detto, la curva di distillazione rappresenta le variazioni di concentrazione lungo la colonna e per miscele ideali valgono le relazioni:

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

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

$$x_{cn} = 1 - x_{an} - x_{bn}$$

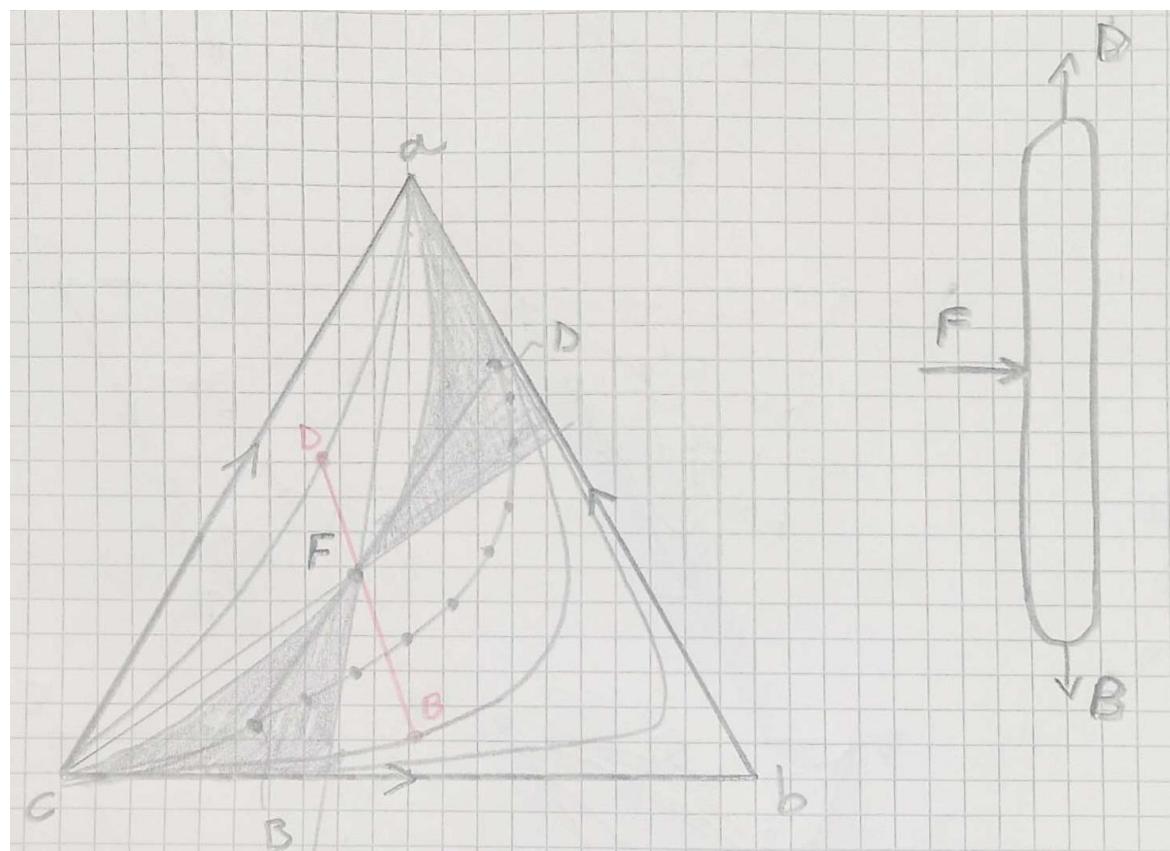
Dove  $a$ ,  $b$  e  $c$  indicano i 3 componenti ed  $n$  il numero di stadi di equilibrio. Partendo da una composizione nota del liquido (per esempio il prodotto di fondo B), le variazioni di composizione lungo la colonna possono essere calcolate in funzione del numero di stadi di equilibrio  $n$ . Queste sono rappresentate graficamente dalle curve di distillazione descritte in precedenza. Consideriamo il caso rappresentato di seguito. Le frecce indicano la direzione nella quale diminuisce la temperatura di ebollizione il che corrisponde ad andare verso la testa della colonna (si vede dal diagramma che  $a$  è il componente più volatile, poi  $b$  e  $c$  è l'altobollente).

Se si fa un bilancio di materia sulla colonna (Figura 24 B), si ottiene:

$$F = D + B$$

$$F z_{Fa} = D x_{Da} + B x_{Ba}$$

$$F z_{Fb} = D x_{Db} + B x_{Bb}$$



Queste equazioni producono una linea retta che passa dal punto della alimentazione nel diagramma triangolare e passa anche dai punti che rappresentano il distillato ( $D$ ) ed il prodotto di fondo ( $B$ ).

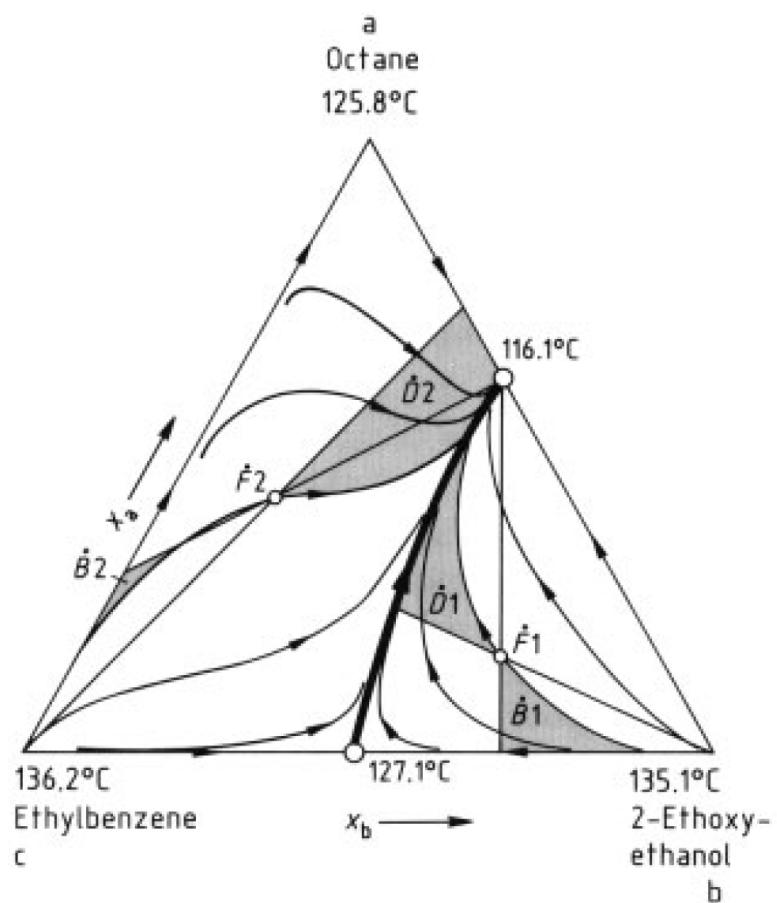
Le equazioni di bilancio rappresentano le condizioni di entrata ed uscita dalla colonna e quindi gli stati dei prodotti  $B$  e  $D$  devono stare sia sulla linea del bilancio di materia che passa da  $F$  sia su una stessa curva di distillazione (invece non è detto che anche  $F$  sia su quella curva di distillazione). Nella Figura si vede che la linea del bilancio di materia forma una giunzione fra due punti della curva di distillazione (sulla quale i punti rappresentano i singoli stadi del cammino di distillazione). Vista da un altro punto di vista, *i cammini di distillazione (o le curve dei residui) forniscono indicazioni circa la fattibilità di una separazione*, infatti dalla figura si vede che solo nella zona in grigio possono essere soddisfatti contemporaneamente il bilancio di materia e l'essere  $D$  e  $B$  sulla stessa curva di distillazione. Questo significa che la separazione è possibile in condizioni di riflusso totale (e quindi lo è anche a riflusso parziale, sempre che non si scenda sotto al riflusso minimo). Se invece il prodotto desiderato di testa fosse quello riportato in rosso, non sarebbe compatibile con una distillazione in quanto non esiste una curva dei residui che lo può congiungere con un prodotto di fondo che rispetti il bilancio di materia. La separazione di  $F$  in **D** e **B** non è possibile.

Naturalmente, anche una distillazione che attraversi una linea di confine appartiene al caso delle separazioni impossibili, come è già stato sottolineato in precedenza.

Le equazioni di bilancio ovviamente permettono un numero infinito di combinazioni di prodotti  $D$  e  $B$ . I casi limite sono di ottenere  $a$  puro in testa o  $c$  puro in coda. Tutte le soluzioni delle equazioni di bilancio cascano fra questi limiti. Quindi i prodotti  $D$  e  $B$  possono cadere solo nella zona in grigio di Figura 24 A. Se si provasse a fare qualsiasi altra combinazione, cioè fuori dalle zone grigie, si finirebbe per avere uno dei cammini che abbiamo appena visto essere impossibili. Questo vale in generale, cioè indipendentemente dal numero di stadi di equilibrio e modi di operare (valore di  $R$ ). *La conseguenza diretta che se ne trae è che una miscela ternaria si può separare in una singola colonna di rettifica solo in maniera limitata.*

*La sostanza intermedia  $b$  si può ottenere pura (come prodotto da un punto di estrazione intermedio) solo nel caso speciale di  $R \rightarrow \infty$  e  $n \rightarrow \infty$ .*

*In pratica, una separazione efficiente si può ottenere solo per sostanze in corrispondenza delle quali inizia o finisce una curva di distillazione.* La curva di distillazione per una miscela molto lontana dalla idealità, che forma due azeotropi binari di minimo è mostrata in Figura 25.

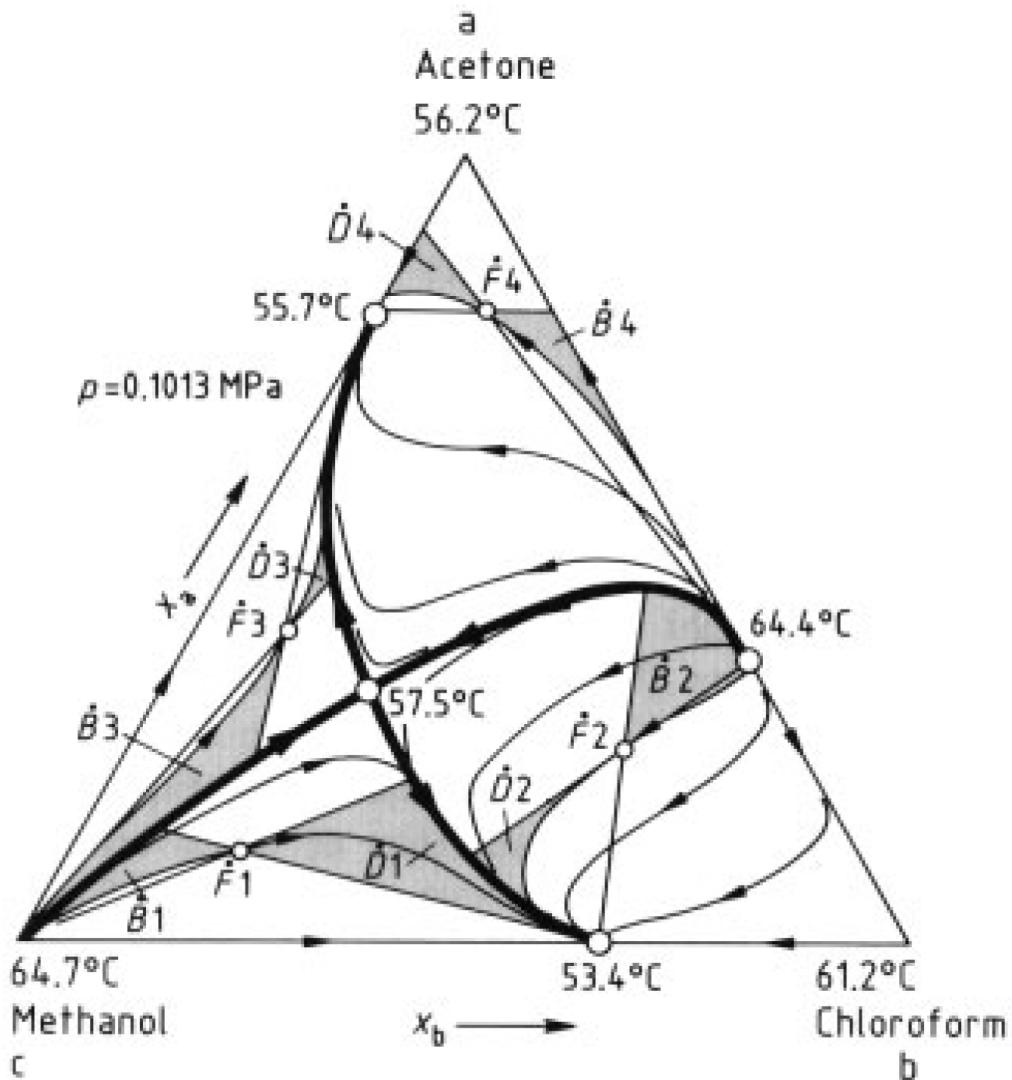


**Figure 25.** Separation of a ternary mixture with two minimum azeotropes ( $p = 101.3 \text{ kPa}$ )

Azeotropic points are represented by open circles. The bold line is a distillation boundary which cannot be crossed and divides the phase diagram into two sectors. Shading denotes the separation areas for two different feed compositions F<sub>1</sub> and F<sub>2</sub>.

Le regioni in grigio rappresentano aree di possibile separazione per due diverse alimentazioni F<sub>1</sub> ed F<sub>2</sub>. Ci sono due settori nei quali si ha separazione nei prodotti D e B. La linea di confine che separa questi due settori connette i due azeotropi di minimo e non può essere attraversata durante la distillazione.

Un esempio estremo di miscela ternaria è mostrato in Figura 26. La miscela forma 3 azeotropi binari ed uno ternario a sella. Ci sono due confini di distillazione: uno connette i due azeotropi di minimo e l'altro va dal composto altobollente c all'azeotropo di massimo. Le due linee di confine si intersecano nella sella. Quindi la miscela a tre componenti è divisa in 4 campi di distillazione. Visto che le linee di confine non si possono passare durante la distillazione, il frazionamento è possibile solo in un singolo campo. E come mostrato in Figura 26, all'interno di un singolo campo si può ottenere solo una moderata separazione.



**Figure 26.** Separation areas of a ternary mixture with three binary azeotropes and one ternary azeotrope

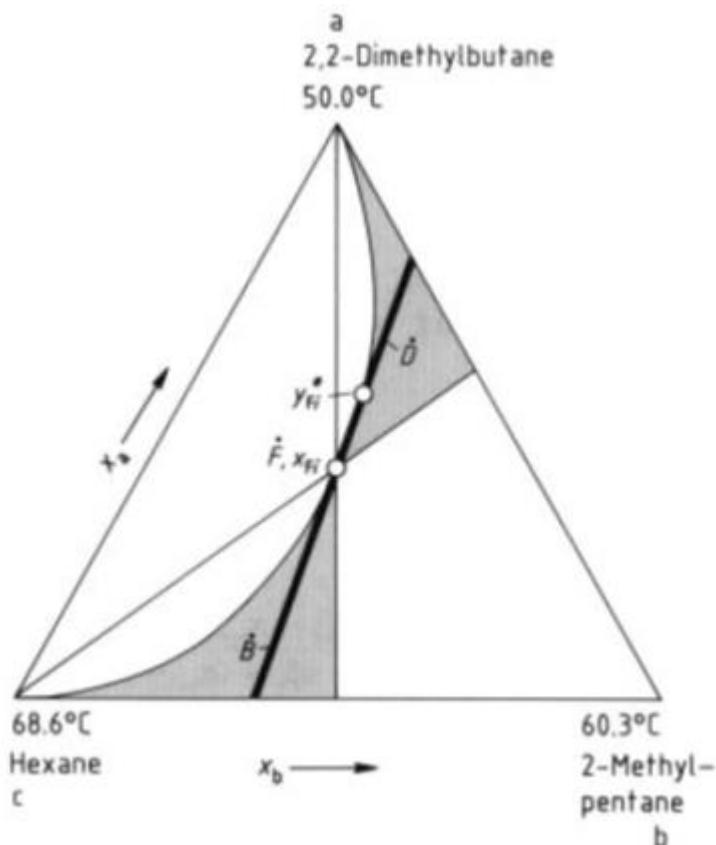
#### Rettifica di miscele ternarie con minimo rapporto di riflusso

Le colonne di rettifica industriali operano preferenzialmente a bassi valori di rapporto di riflusso  $R$ , per cui il caso particolare di riflusso minimo è di grande interesse. Occorre però precisare che il riflusso minimo nel caso di sistemi ternari va definito per uno specifico componente, ovvero un dato valore di riflusso minimo implica che per uno specifico componente si arrivi ad una condizione nella quale non si ha più arricchimento, ma non è detto che lo stesso valga per gli altri componenti.

La relazione vista per il calcolo di  $R_{min}$  nelle miscele binarie si può applicare direttamente al caso delle ternarie e si ottiene una relazione valida per ogni componente  $i$ :

$$R_{min} = \frac{x_{Di} - y_{Fi}^*}{y_{Fi}^* - x_{Fi}^*}$$

Questa equazione rappresenta una linea retta che passa da  $F$ , come mostrato in Figura 27. Il minimo rapporto di riflusso per una qualunque composizione del distillato  $D$  su questa linea si può determinare con la equazione appena vista.



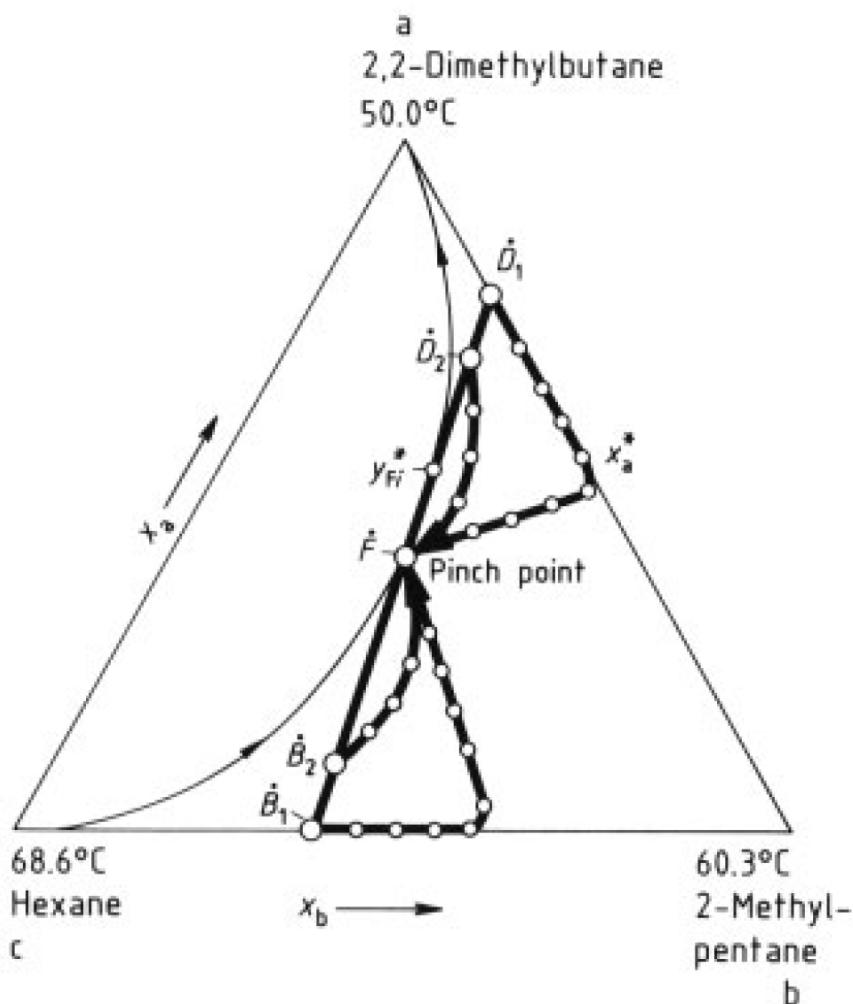
**Figure 27.** Preferred separation of a ternary mixture at minimum reflux ratio ( $p = 101.3 \text{ kPa}$ ). Both separation products  $D$  and  $B$  can lie only on the line through  $x_{Fi}^*$  and  $y_{Fi}^*$  (feed at boiling point). Thus, only one "preferred" separation exists in the shaded separation area.

Se serve una completa rimozione di  $c$  dal prodotto di testa ( $x_{Dc}=0$ ), allora:

$$R_{min} = \frac{-y_{Fc}^*}{y_{Fc}^* - x_{Fc}^*}$$

Si può poi procedere per via analitica al calcolo delle altre composizioni. In generale, il bilancio di materia è sempre rappresentato dalla retta che passa dalla alimentazione, dal distillato e dal prodotto di fondo, valendo la regola della leva per le quantità relative.

Le variazioni di concentrazione lungo la colonna per  $R_{min}$  sono mostrate in Figura 28 in due diversi casi. Il caso 1 rappresenta una separazione molto netta in due frazioni  $D_1$  e  $B_1$  nelle quali le concentrazioni di  $c$  nel distillato e di  $a$  nel fondo sono nulle. Il caso 2 rappresenta una separazione moderata della stessa alimentazione, sempre a minimo rapporto di riflusso.



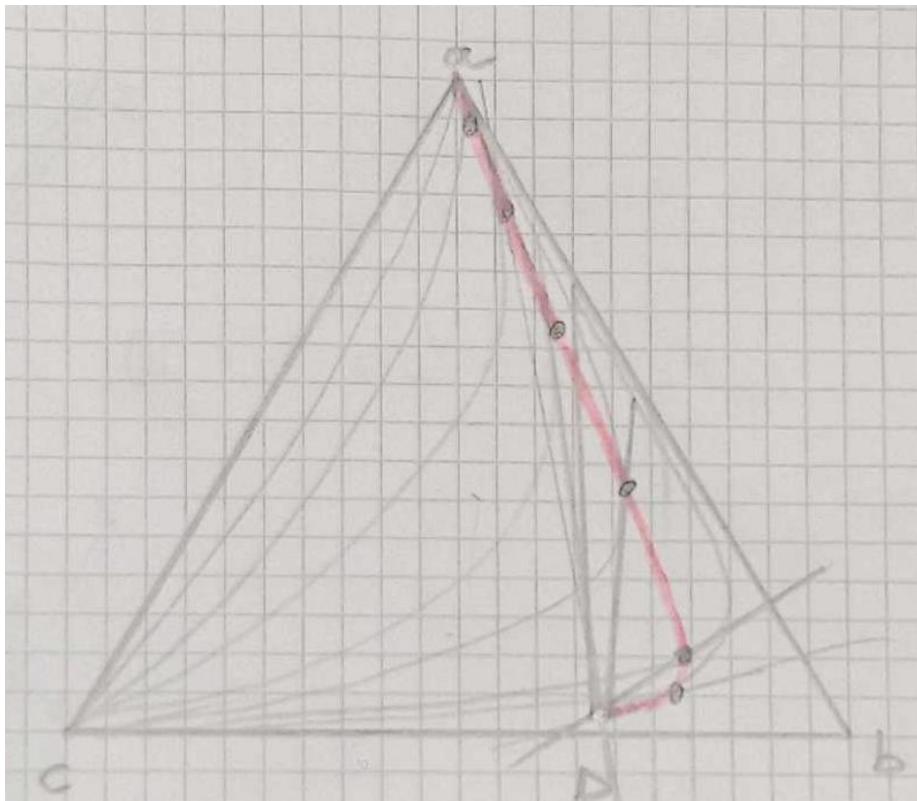
**Figure 28.** Course of the concentration changes in a column for the “preferred” separation of a ternary mixture at minimum reflux ratio ( $p = 101.3 \text{ kPa}$ )

Two different separations are shown. A pinch point is attained in both column sections at the feed composition for the “preferred” separation. This separation is totally analogous to binary rectification at minimum reflux ratio.

— Balance around the column; —○— Changes in liquid concentration in the column

#### Curva del pinch

Torniamo alla Figura 27 per osservare che la retta operativa corrispondente ad  $R_{\min}$  è tangente alla curva dei residui che passa per la alimentazione. Questa cosa può essere sfruttata per costruire la *curva del pinch* relativa alla sezione di rettifica. **Questa curva corrisponde al luogo dei punti di pinch relativi a diverse condizioni della alimentazione, per un dato punto del distillato finale D.** La curva del pinch si ottiene quindi tracciando le tangenti dal punto D alle curve dei residui (curva in rosso nell’immagine seguente). Ad ogni punto di tangenza corrisponde un rapporto di riflusso (o di ribollizione se si fa la stessa cosa nella sezione di stripping).



### Rettifica di miscele ternarie con rapporto di riflusso finito

Questo caso si può calcolare specificando prima la colonna e le condizioni operative per poi determinare le concentrazioni di testa e fondo colonna. Se non si raggiungono le condizioni richieste dalla specifica di progetto, allora vanno cambiate o le condizioni operative o le specifiche di colonna per poi ripetere la procedura. Per le specifiche di colonna occorre conoscere il numero di stadi di equilibrio  $n$  e la posizione di ingresso della alimentazione. Le condizioni operative, invece, sono sufficientemente caratterizzate dal rapporto di riflusso  $R$  e dal rapporto relativo di prodotto ed alimentazione  $D/F$ .

Il metodo di calcolo si fa in maniera analoga al procedimento usato per le binarie (McCabe e Thiele). Si parte da una composizione nota (per esempio sul fondo colonna) e si calcola l'equilibrio liquido-vapore. Il passaggio successivo serve per ricavare il nuovo stadio liquido da quello vapore, usando la retta di lavoro. Un bilancio di materia attorno al fondo della colonna porta alle seguenti equazioni per le rette di lavoro:

$$x_a = \frac{R}{R + 1} y_a^* + \frac{1}{R + 1} x_{Ba}$$

$$x_b = \frac{R}{R+1}y_b^* + \frac{1}{R+1}x_{Bb}$$

$$x_c = 1 - x_a - x_b$$

Usando alternativamente le relazioni di equilibrio liquido vapore ed i bilanci di materia, si arriva ad una costruzione matematica simile a quella grafica vista sui diagrammi  $x$ - $y$  per le miscele binarie. In Figura 32 le variazioni di concentrazione nella sezione di stripping della colonna sono rappresentate da punti. Quando è raggiunto il punto di alimentazione, si deve tenere conto della corrente relativa nella fase di calcolo. La seguente relazione si ottiene da un bilancio di materia per la composizione del liquido sopra il punto di alimentazione, avendo assunto che la alimentazione sia liquido bollente e che ci siano variazioni di temperatura trascurabili nel punto di alimentazione:

$$x_a = \frac{\frac{(\bar{R} + 1)B}{F}}{\frac{(\bar{R} + 1)B}{F} - 1} (\bar{x}_a - x_{Fa}) + x_{Fa}$$

$$x_b = \frac{\frac{(\bar{R} + 1)B}{F}}{\frac{(\bar{R} + 1)B}{F} - 1} (\bar{x}_b - x_{Fb}) + x_{Fb}$$

$$x_c = 1 - x_a - x_b$$

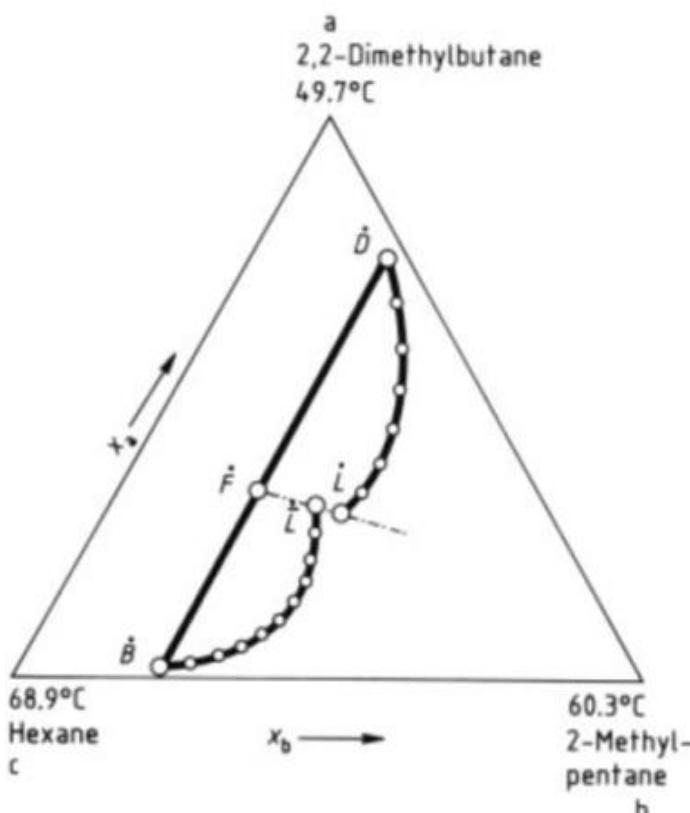
La terza equazione è una linea retta (linea di miscelazione) che passa da  $F$  nel diagramma triangolare. Gli stati del liquido sopra ( $L$ ) e sotto ( $\bar{L}$ ) devono stare sulla linea di miscelamento, come mostrato in figura 32. La posizione della linea operativa cambia sopra la alimentazione perché è cambiata la quantità di liquido. Vale la seguente relazione:

$$x_a = \frac{\bar{R}y_a^* + x_{Ba} - x_{Fa}(F/B)}{\bar{R} + 1 - (F/B)}$$

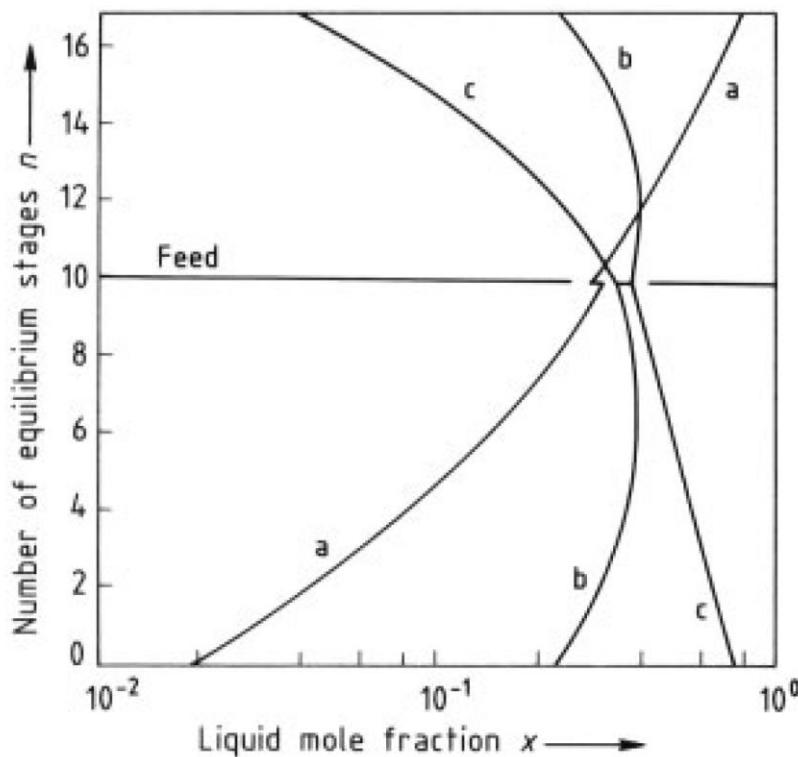
$$x_b = \frac{\bar{R}y_b^* + x_{Bb} - x_{Fb}(F/B)}{\bar{R} + 1 - (F/B)}$$

$$x_c = 1 - x_a - x_b$$

Il calcolo continua alternando le equazioni di bilancio e di equilibrio fino ad arrivare alla testa della colonna. Le concentrazioni dei componenti  $a$ ,  $b$  e  $c$  così calcolate possono essere riportate in funzione del numero di stadi di equilibrio come mostrato in figura 33. La sostanza intermedia  $b$  può passare da un massimo di concentrazione nella colonna. Inoltre, c'è un salto di concentrazione nel punto di alimentazione.

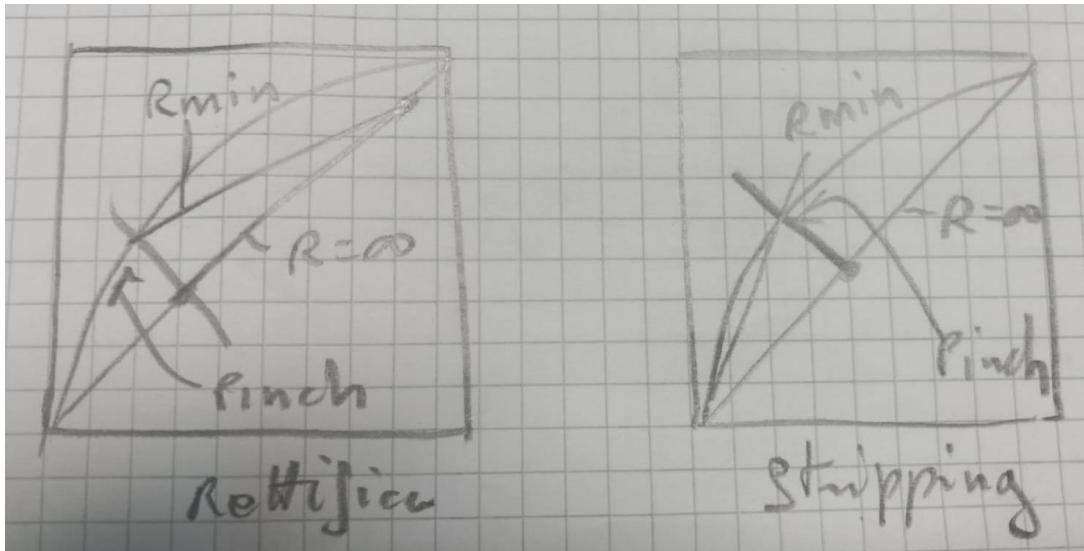


**Figure 32.** Separation of a ternary mixture at a finite reflux ratio ( $p = 101.3 \text{ kPa}$ )  
A concentration jump occurs at the feed point due to admixing of feed.  
— Balance around the column; -○- Changes in liquid concentration in the column; - - - Mixing line



**Figure 33.** Rectification of a ternary mixture showing the liquid concentration of individual components a, b, and c as a function of the number of equilibrium stages  $n$   
a) 2,2-Dimethylbutane; b) 2-Methylpentane; c) Hexane

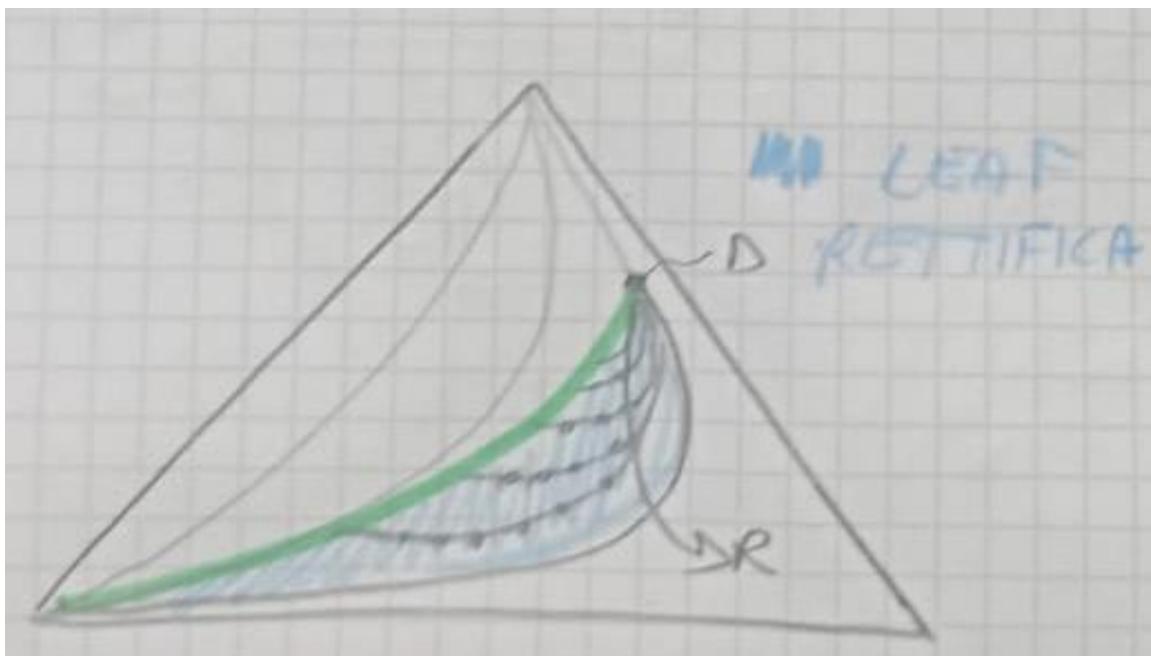
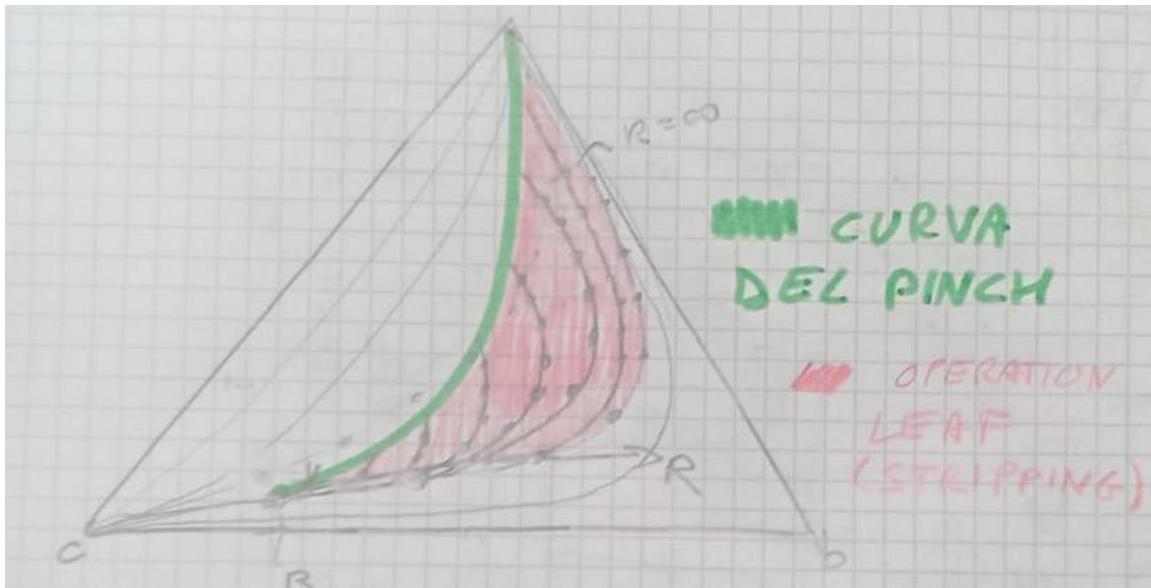
Per il caso di miscele binarie, avevamo individuato un riflusso minimo e quindi una zona di lavoro con  $R$  compreso fra  $R_{min}$  ed infinito. Rivediamo un breve schema per rettifica e stripping.



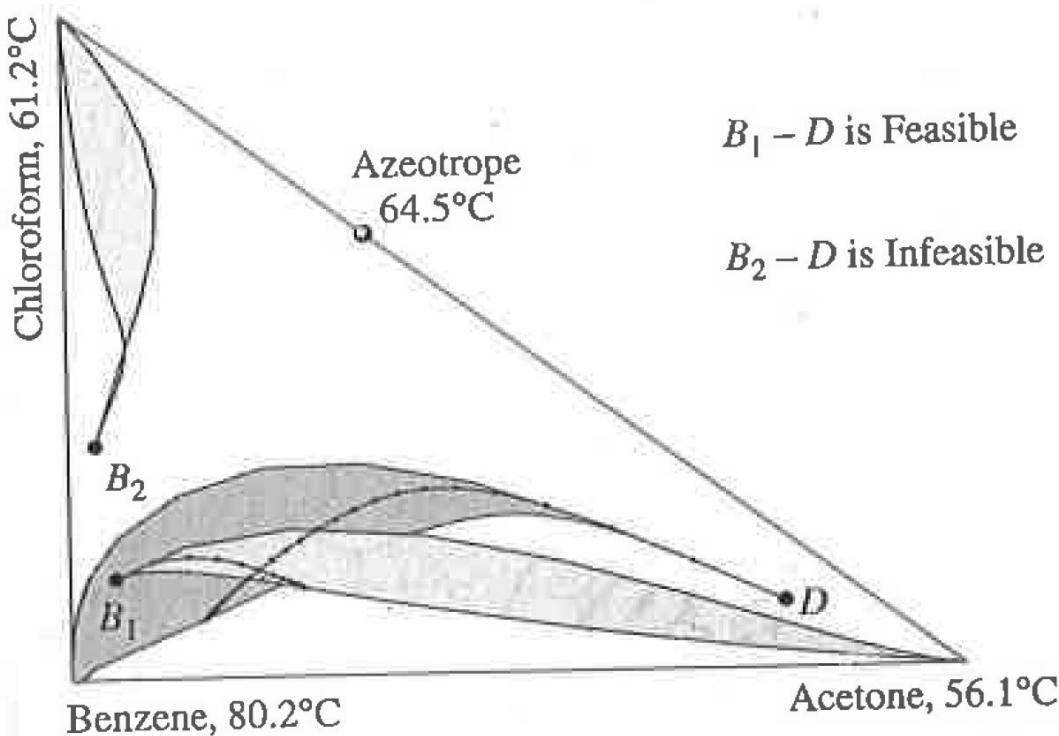
Nel caso delle ternarie vale un discorso analogo, ma invece di avere una zona di lavoro delimitata da due valori di  $R$ , avremo una zona di lavoro delimitata da un luogo di punti di  $R$  (sia di rettifica che di stripping).

Le rette di lavoro dei sistemi binari trovano quindi corrispondenza nei **profili di lavoro** di rettifica e stripping nei sistemi ternari. I profili di lavoro sono delle curve spezzate per le colonne a piatti e delle curve continue per le colonne impaccate e dipendono dai rapporti di riflusso e di ribollizione. Il profilo di lavoro di rettifica ha origine nella composizione di testa e fine nel corrispondente punto di pinch, quello di stripping ha origine nel punto di fondo colonna e termine nel punto di pinch, esattamente come era per le binarie.

Le figure seguenti fanno vedere i profili di lavoro per una sezione di stripping ed una di rettifica, al variare del rapporto di riflusso. Ogni profilo termina nel suo punto di pinch.



La curva del pinch (ricavabile come unione dei punti dove finiscono i cammini di distillazione) e la curva dei residui oppure la curva del pinch ed il cammino di distillazione (caso di riflusso infinito) delimitano la regione operativa della specifica sezione della colonna. Questa regione prende il nome di “***operation leaf***”. All’interno della regione si collocano i possibili cammini di distillazione relativi ai diversi valori del riflusso (a parità di composizione B del fondo colonna). Analogamente ai sistemi binari, per i quali le rette di lavoro si incontrano sulla  $q$ -line, per i sistemi ternari i profili di lavoro si intersecano nella regione di sovrapposizione della leaf di rettifica e di quella di stripping.



In questo esempio, la leaf di rettifica, costruita a partire da D, e la leaf di stripping, costruita a partire da B<sub>1</sub>, hanno una regione di sovrapposizione. I profili di rettifica e stripping che trovano la propria intersezione in questa regione, sono profili validi per la operatività della colonna. La separazione di F in D e B<sub>1</sub> è fattibile. Invece, la leaf costruita a partire da B<sub>2</sub> non si sovrappone alla leaf da D e pertanto la separazione di F in D e B<sub>2</sub> non è possibile. In questo modo si costruiscono delle zone che poi devono essere compatibili con quelle riportate nelle figure 24, 25 e 26.