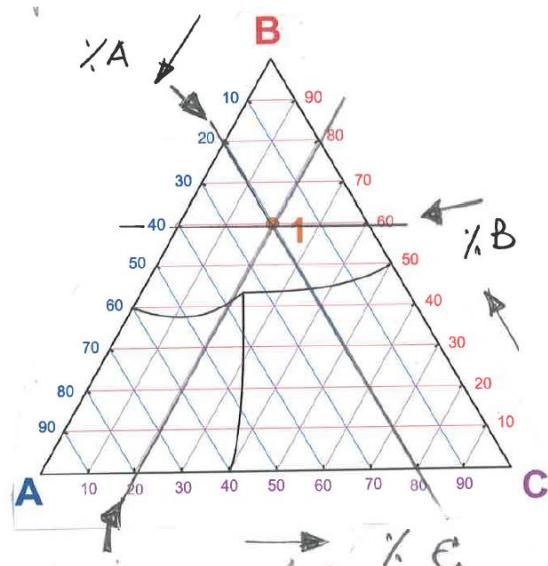


Miscele ternarie

Rappresentazione grafica

In questo caso l'equilibrio di fase di solito si rappresenta con diagrammi triangolari, nei quali gli angoli rappresentano i componenti puri A, B e C. i lati rappresentano le miscele binarie ed i punti interni rappresentano le miscele ternarie. La composizione del singolo punto del diagramma si ricava come mostrato in figura.

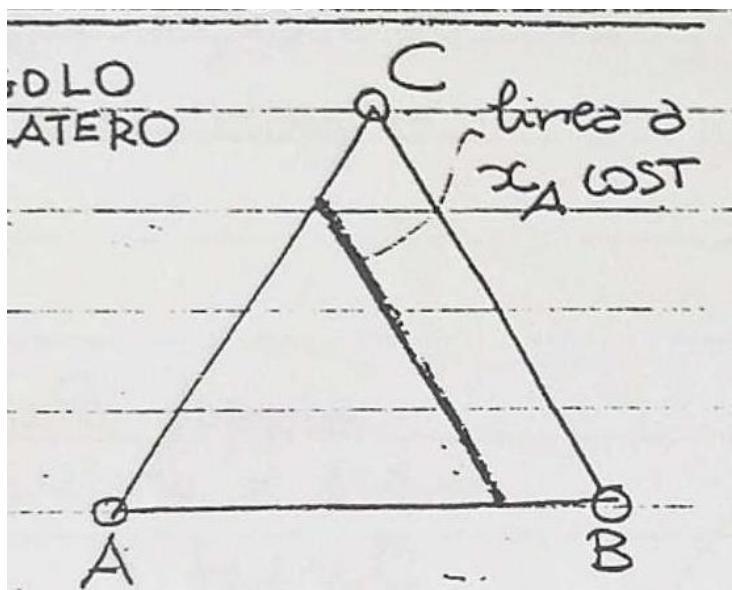


Quindi per esempio la composizione ponderale nel punto 1 è data da:

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

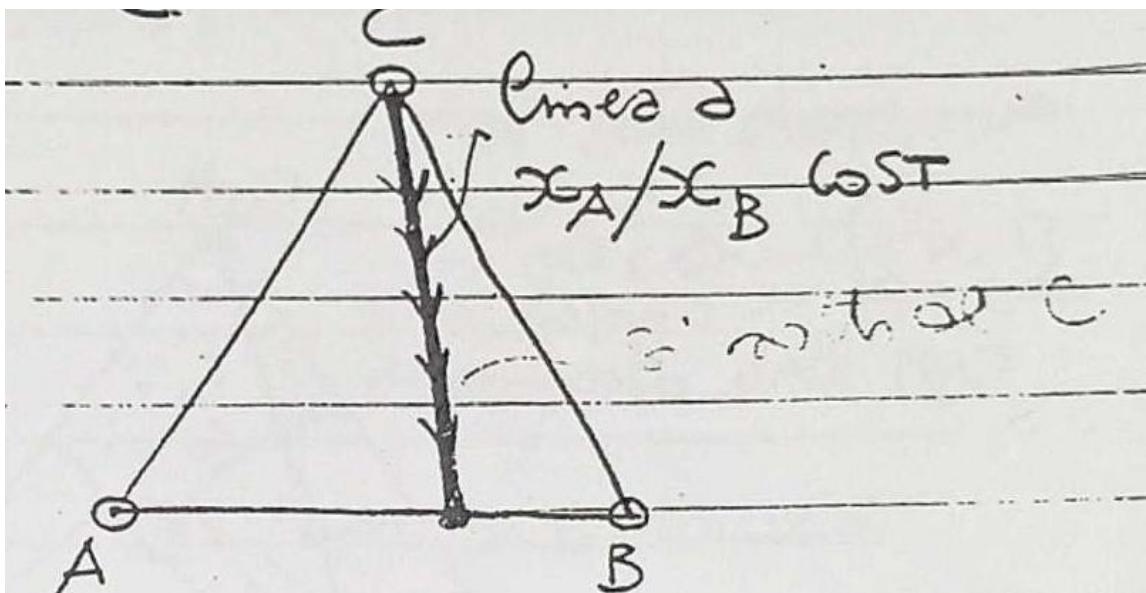
Osservazione 1

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.



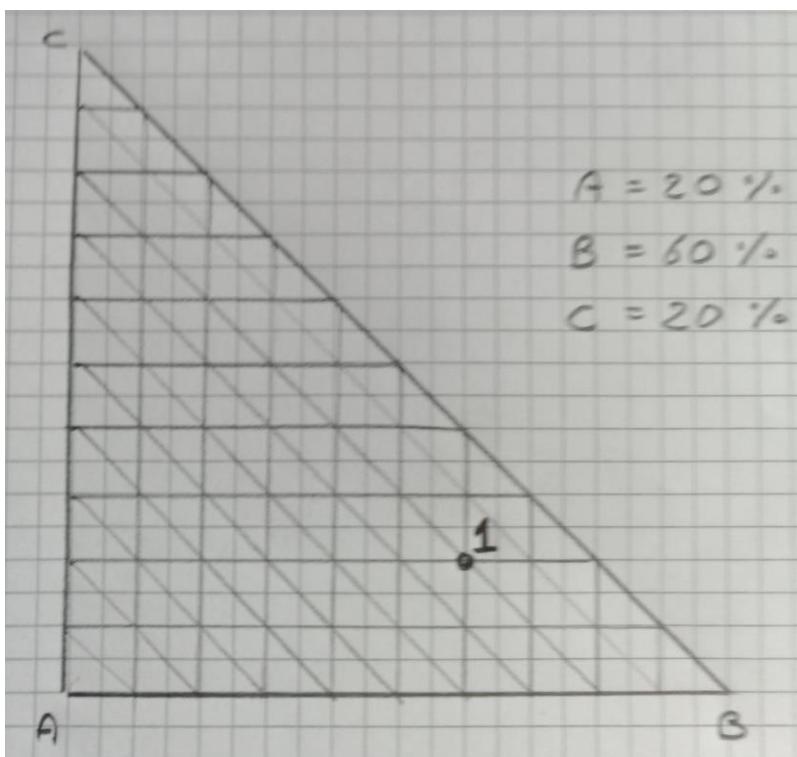
Osservazione 2

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:



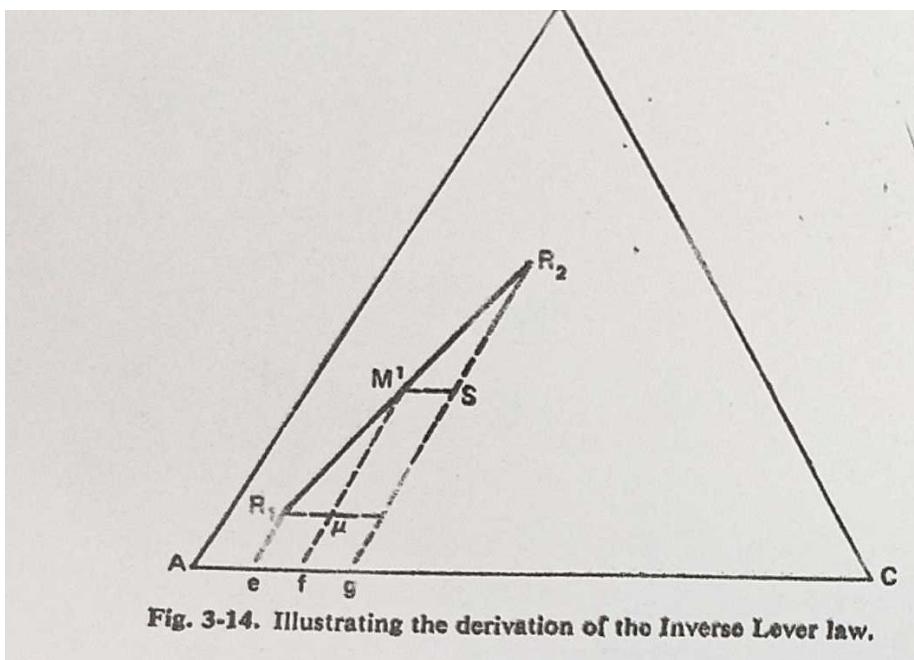
Osservazione 4

Su diagrammi triangolari si applica la regola della leva esattamente come per quelli binari.

Date due miscele, 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, facciamo la rappresentazione grafica (figura 3.14) e troviamo la miscela M secondo l'equazione appena scritta.



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 $MS R_2$ 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

$$\frac{\mu M}{SR_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad (3)$$

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

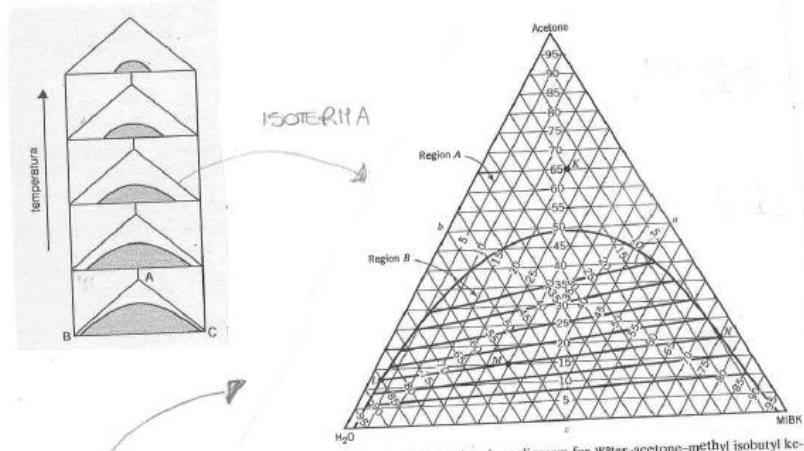
$$N_1 b_1 + N_2 b_2 = b_m (N_1 + N_2)$$

Che è il bilancio di materia per il componente B quando si miscelano R₁ ed R₂. 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.

La tipologia di diagramme di fase più frequente è del tipo

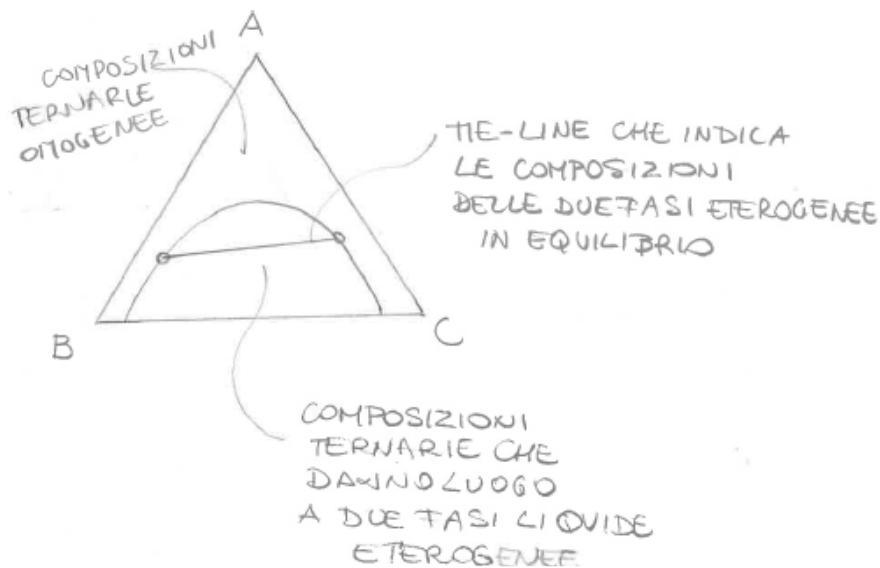


Triangular phase diagram for water-acetone-methyl isobutyl ketone (composition in wt%) at 25°C. (From D. F. Othmer, R. E. White, and E. Trueger, *Ind. Eng. Chem.*, 33: 1240, 1941.)

MIBK - ACETONE
e
ACETONE - ACQUA
congruentemente
miscibili
(un'unica fase
di tutte le
composizioni)

MIBK - H_2O
parzialmente
miscibili
(due fasi liquide estranee
per $2\% \text{MIBK} < 97.7\%$)

$2\% \text{MIBK} - 78\% H_2O$ $97.7\% \text{MIBK} - 2.3\% H_2O$



Cammino di distillazione e curve dei residui

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 ternari. Le relazioni che ricaveremo per le miscele ternarie si possono poi applicare direttamente a casi con 4 e più componenti. Nel caso delle miscele multicomponenti, si possono fare delle considerazioni analoghe a quella già fatte per le binarie relativamente ai rapporti di riflusso. Il riflusso minimo è quello che corrisponde al pinch point, quello massimo, ovvero infinito è quello per il quale la retta di lavoro coincide con la diagonale nella rappresentazione $x-y$. Vediamo quindi la costruzione delle curve di distillazione per il caso di miscele ternarie. Nel diagramma di seguito, 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 linee indicano quelle delle fasi 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 frazioni molari).

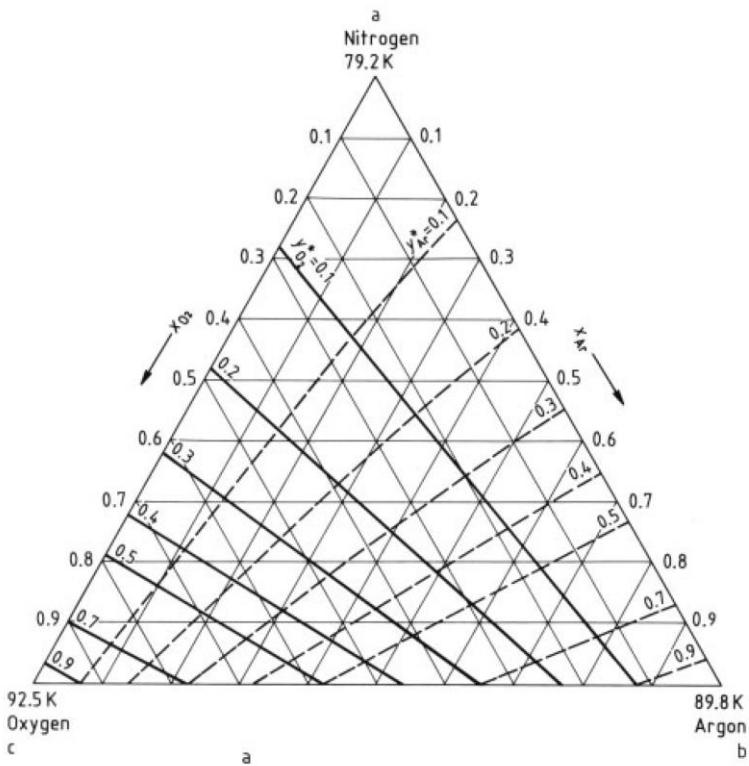


Figure 4. Representation of the phase equilibrium of the ternary mixture nitrogen–argon–oxygen at 131 kPa. The uniformly divided grid of the triangular diagram represents the liquid composition x_{Ar} , x_{O_2} , and x_{N_2} . The bold and dashed lines indicate equilibrium vapor mole fractions of oxygen ($y^*_{\text{O}_2}$) and argon (y^*_{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 α_{ik} , queste curve sono delle rette. Invece, in sistemi non ideali non si hanno delle rette e la rappresentazione diventa abbastanza confusa. Inoltre, in questi diagrammi è difficile riconoscere le miscele azeotropiche. Per questo motivo si ricorre alle curve o cammini di distillazione, che sono di interpretazione più semplice (Figura 5) e che corrispondono ai cammini di distillazione che abbiamo introdotto per il caso delle miscele binarie.

Se si assume una composizione iniziale del componente i -esimo pari ad $x_{i,0}$, dal grafico di Figura 4 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 una delle curve di Figura 5. Questa procedura porta ad un arricchimento passo-passo nel componente più volatile ed impoverimento dei meno volatili, che è **accompagnato da una diminuzione del punto di ebollizione**. La somma dei segmenti che unisce quei punti è il **cammino di distillazione**, che anche in questo caso possiamo vedere come somma di una serie di

tie-lines ricavate con la ipotesi di rapporto di riflusso infinito. Possiamo cioè ripercorrere le considerazioni fatte sul cammino di distillazione e sul fatto che è costituito dalle tie-lines o da frazioni di tie-lines a seconda che vi sia riflusso infinito oppure no. Se gli stadi non sono di equilibrio si avranno anche in questo caso cammini più brevi ed una spezzata costituita da più segmenti (servono più piatti), oppure se il riflusso non è infinito vale lo stesso discorso. I cammini di distillazione quindi sono delle spezzate che partono dal componente col punto di ebollizione più alto (in questo caso l'ossigeno) e terminano al componente più basso bollente (azoto). I lati del triangolo rappresentano le miscele binarie ed anche loro possono interpretarsi come cammini di distillazione. **La direzione della temperatura decrescente è indicata dalle frecce**. 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).

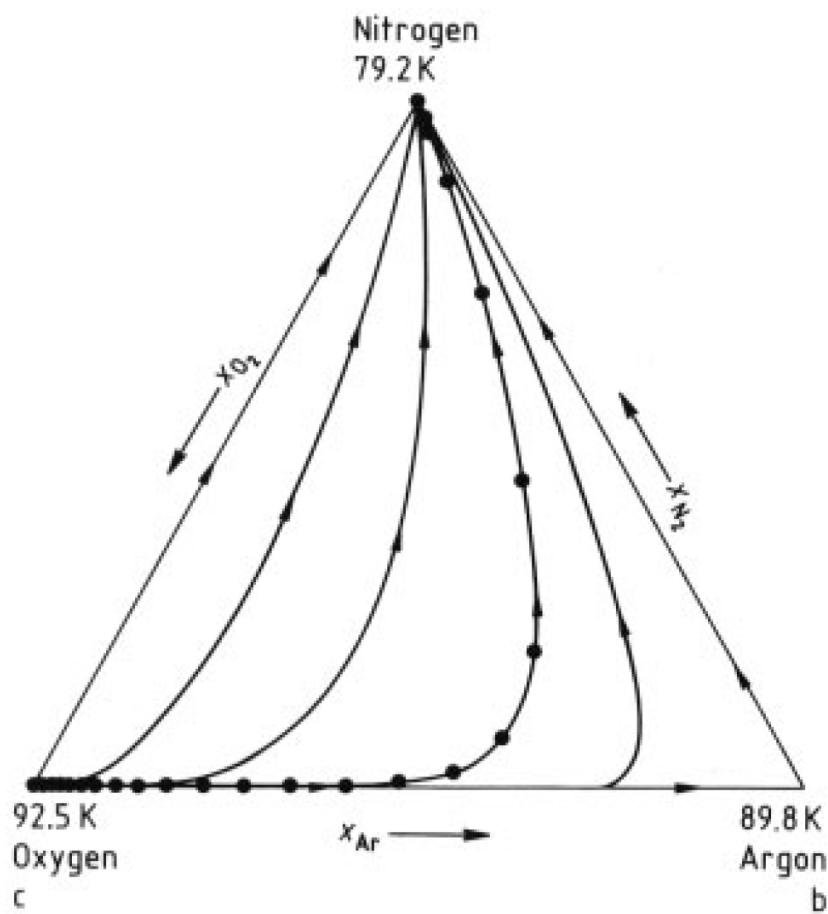
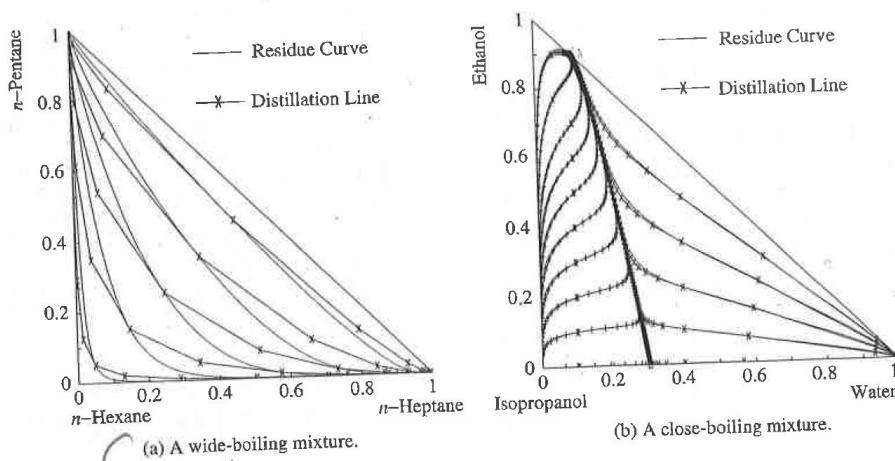


Figure 5. Representation of the phase equilibrium of the ternary mixture nitrogen – argon – oxygen at 131 kPa by distillation curves

Se i punti si avvicinano indefinitamente, invece di una spezzata si ottiene una curva continua. Ed infatti, in Figura 5 non sono riportate delle linee spezzate, ma delle

curve continue, ovvero invece del cammino di distillazione sono riportate le **curve dei residui**. Per capire il concetto di curva dei residui, possiamo anticipare che non sempre le colonne sono a piatti, a volte sono a riempimento, e in questo ultimo caso possiamo vederle come se fossero costituite da un numero infinito di piatti ad efficienza infinitesima, nei quali si realizza una corrispondente variazione infinitesima di composizione. A questa situazione corrisponde la formazione di curve di distillazione continue, come quelle rappresentate nei diagrammi che abbiamo visto. Detto in altri termini, nelle colonne a piatti il liquido ed il vapore presentano variazioni finite di composizione passando da un piatto all'altro, mentre nelle colonne a riempimento si hanno variazioni graduali lungo la colonna.

Per uno stesso sistema, gli andamenti dei cammini di distillazione e della curva dei residui hanno le stesse caratteristiche, cambia solo che uno è discontinuo ed uno continuo. Vediamo di seguito un paio di esempi. Il caso di sinistra è con componenti aventi punti di ebollizione molto diversi (lente larga). Ne consegue che non si formano azeotropi e i punti del cammino di distillazione sono distanti fra di loro. Il caso di destra, invece, è con punti di ebollizione vicini, con formazione di azeotropi e cammini di distillazione molto fitti in alcune zone.



Un'altra maniera con la quale possiamo aiutarci a visualizzare la formazione dei cammini di distillazione è quella di pensare ad una rappresentazione tridimensionale, nella quale la verticale è l'asse delle temperature, mentre il diagramma triangolare ha lo stesso significato di prima. Si ottiene quindi una piramide le cui facce corrispondono ai diagrammi isobari delle miscele binarie. Su questo diagramma potremo rappresentare le superfici corrispondenti alla ebollizione e condensazione delle miscele ternarie (è il caso di Figura 7, nella quale però c'è solo la superficie di ebollizione). Vediamo un esempio per miscela ternaria senza azeotropi. Immaginiamo di essere a riflusso infinito e di tagliare orizzontalmente con dei piani a temperature decrescenti. Su questo diagramma possiamo individuare le tie-lines per ogni composizione. Se ne facciamo una proiezione sulla base e si ripete per diverse temperature, si arriva a capire l'andamento delle curve dei residui.

Confini di distillazione

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

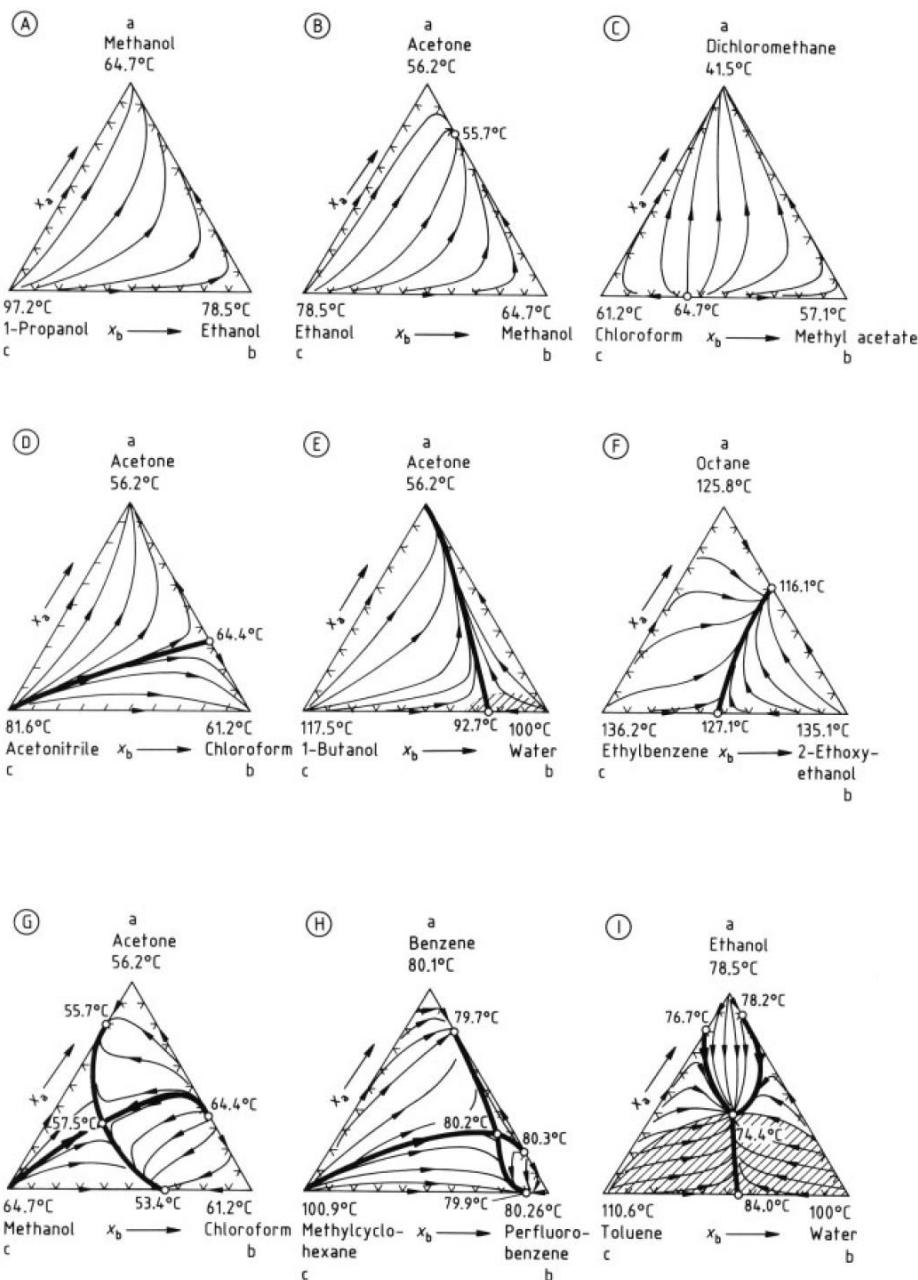
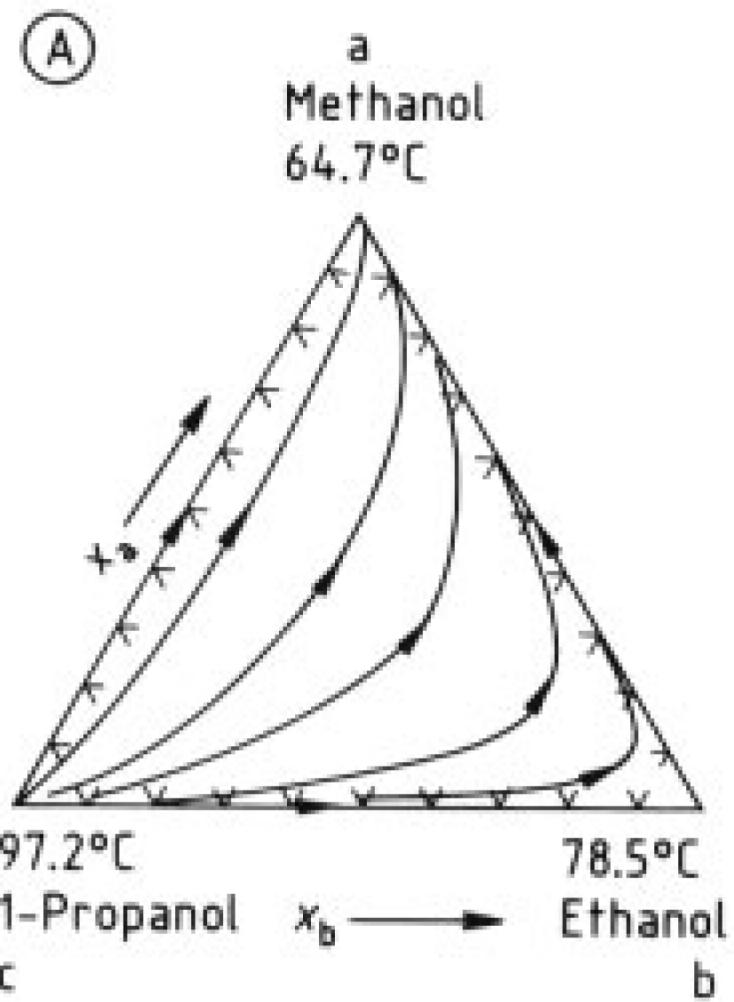


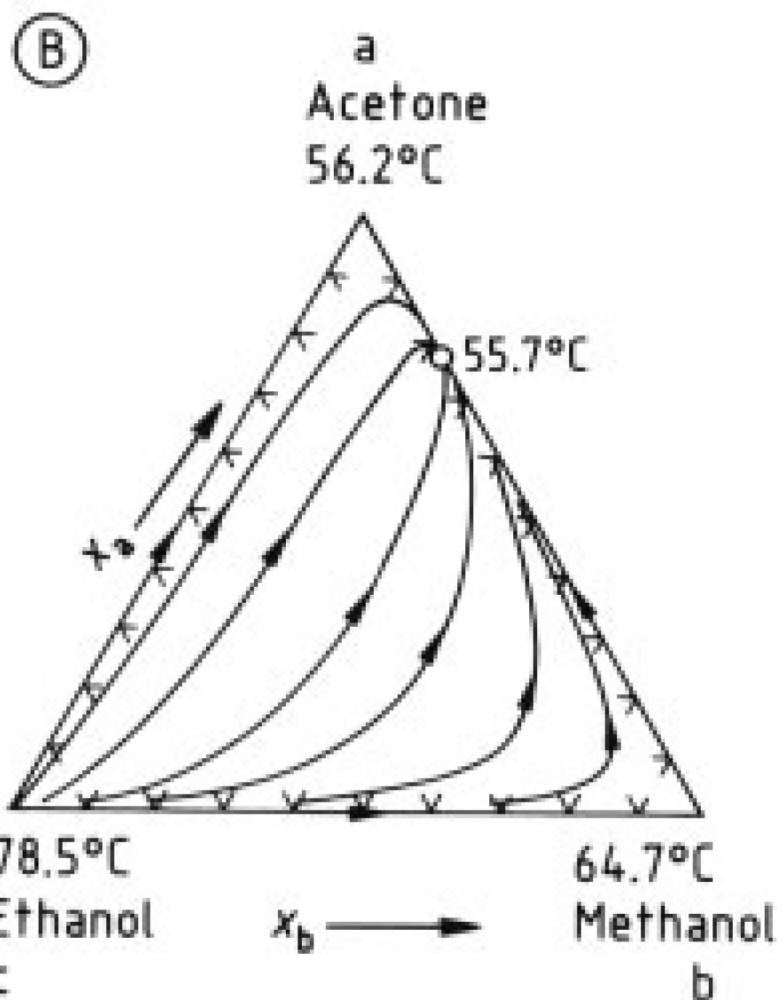
Figure 6. Phase equilibria of nine ternary mixtures at 101.3 kPa
The distillation curves proceed from a temperature maximum to a temperature minimum. Distillation boundaries are represented by bold lines. Shaded areas indicate the presence of two liquid phases. Open circles denote azeotropic points.

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).

Vediamo adesso queste curve in maggior dettaglio.

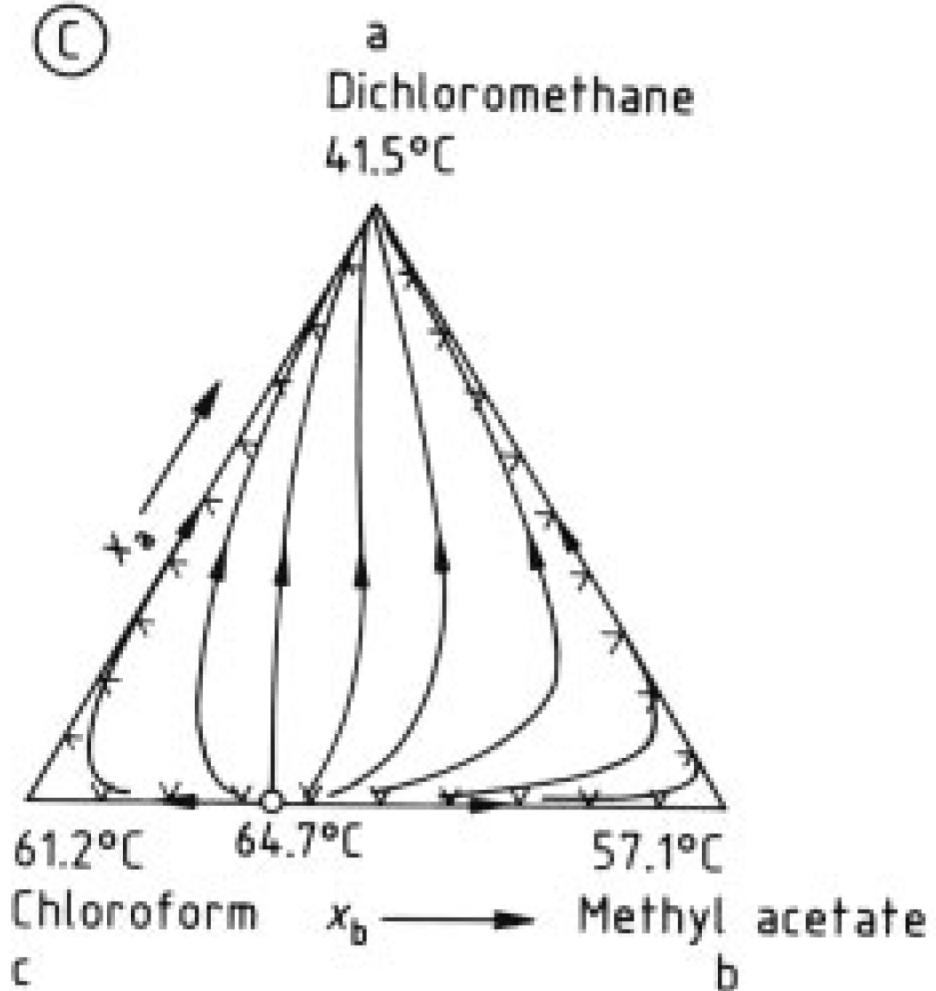


La miscela A esibisce andamento quasi ideale, è il caso appena visto nelle figure 4 e 5. Le curve di distillazione, procedono dalla sostanza ad alto punto di ebollizione verso quella a basso, cioè da c verso a. Allo stesso tempo, il composto intermedio (b) esibisce un punto di massima concentrazione, più o meno accentuato.

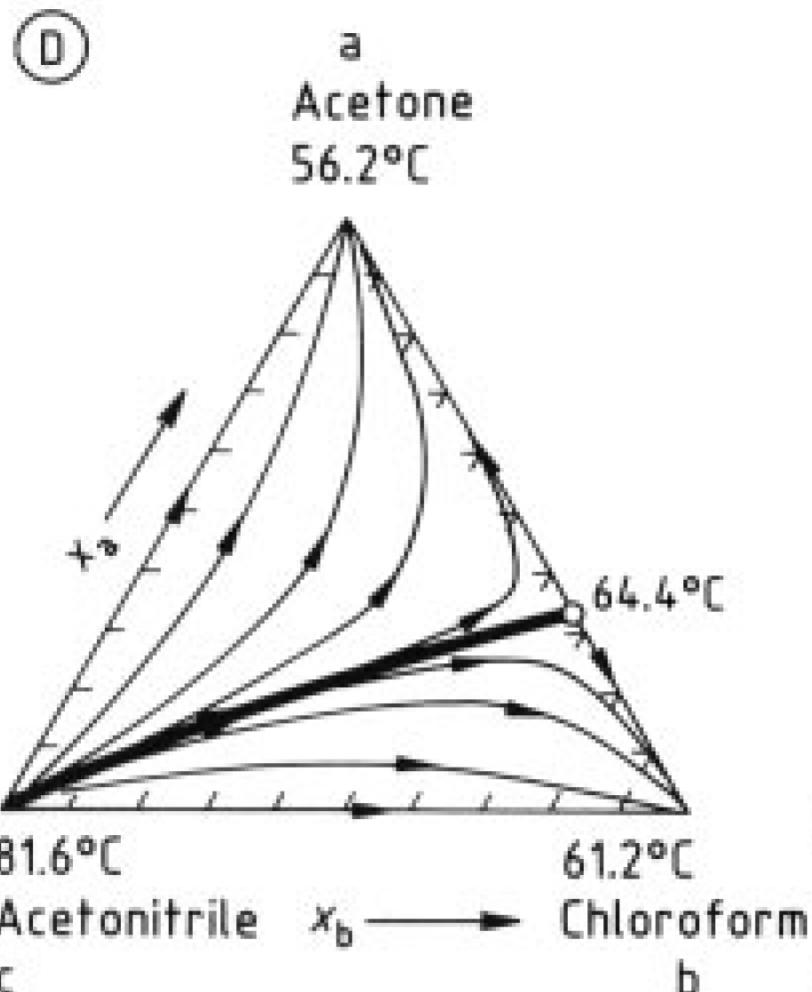


Nel caso B si forma un azeotropo binario di minimo fra a e b (il cerchietto nella figura) ed in corrispondenza di questo punto si ha anche la minima possibile temperatura di ebollizione (55.7°C). Di conseguenza, in questo caso tutte le curve di distillazione partono ancora da c (cioè dal componente più altobollente) e tendono verso l'azeotropo binario, cioè verso la situazione di temperatura di ebollizione più bassa.

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 Teb che è il caso di a puro.

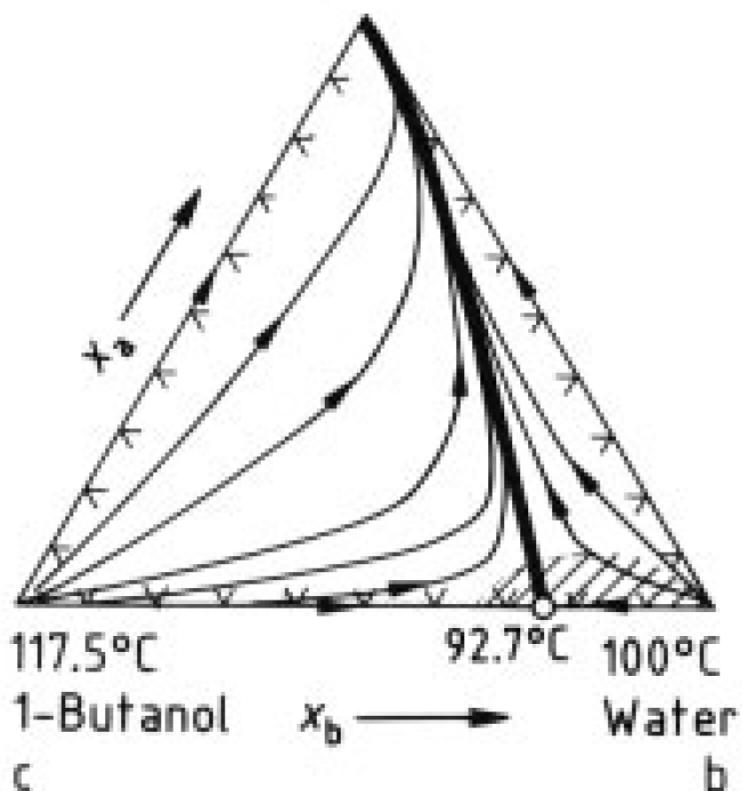


La miscela D ha anche lei un azeotropo binario di massimo, però rispetto al caso C c'è una differenza importante, ovvero che l'azeotropo è fra *a* e *b* (che sono quelli leggeri) ed ha una temperatura di ebollizione che non è quella massima del sistema ternario. Le curve di distillazione che partono dall'alto bollente *c* prima vanno verso l'azeotropo e poi girano verso *a* o verso *b*. ***Quindi questo sistema ternario è suddiviso in due aree le cui curve di distillazione hanno diversi punti di arrivo.*** La curva di distillazione che delimita le due aree è detta *distillation boundary (confine di distillazione)*. In questo caso la linea va dal *c* 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.

Ma 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

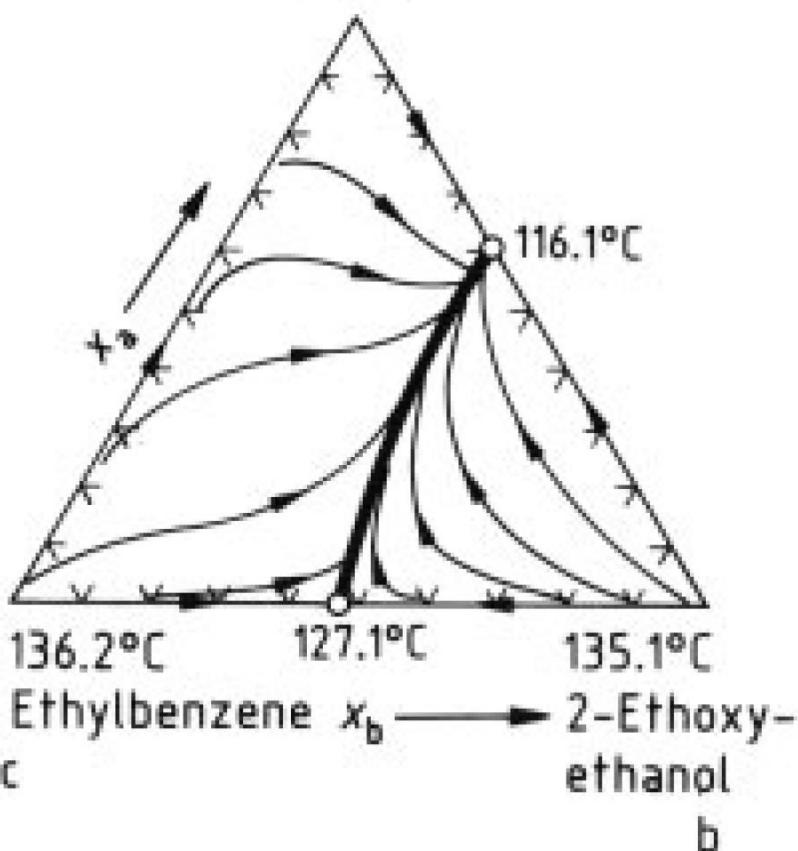
a
Acetone
56.2°C



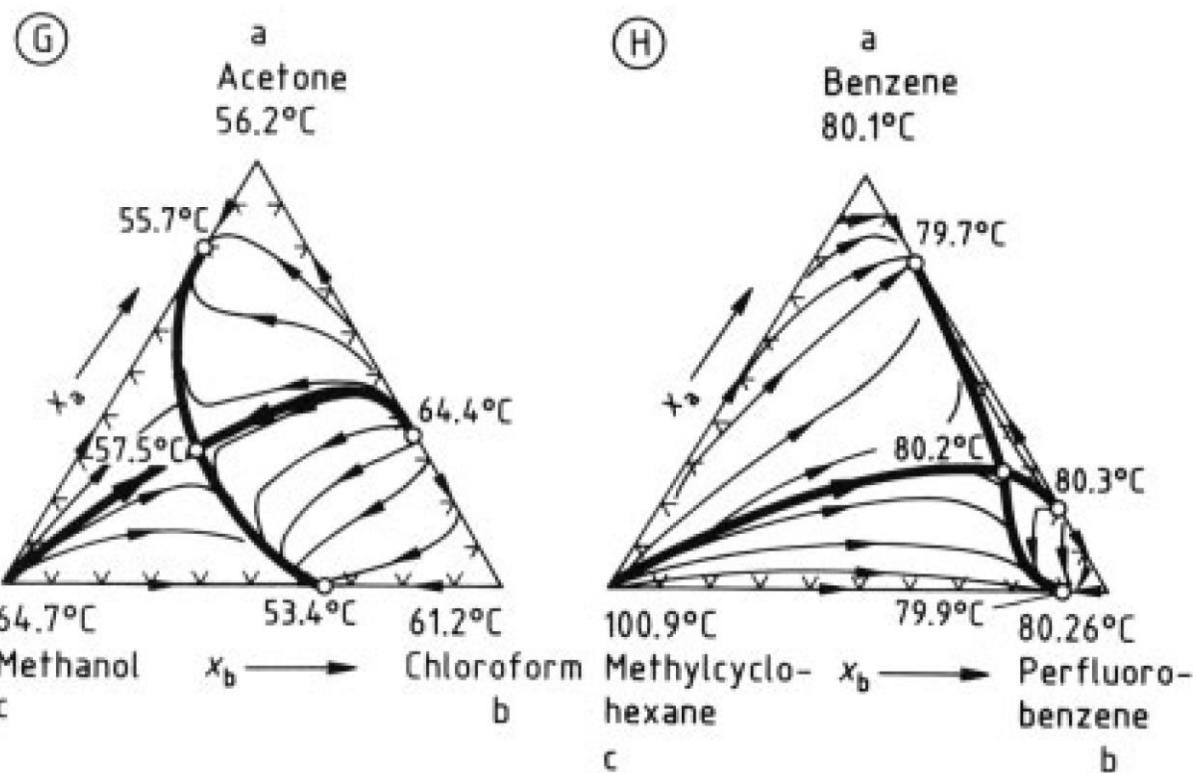
Inoltre, in questo caso si forma un azeotropo eterogeneo perché cade in una zona di immiscibilità dei liquidi, che è quella tratteggiata. Le curve di distillazione hanno due punti di partenza e finiscono tutte al componente bassobollente *a*.

F

a
Octane
125.8°C



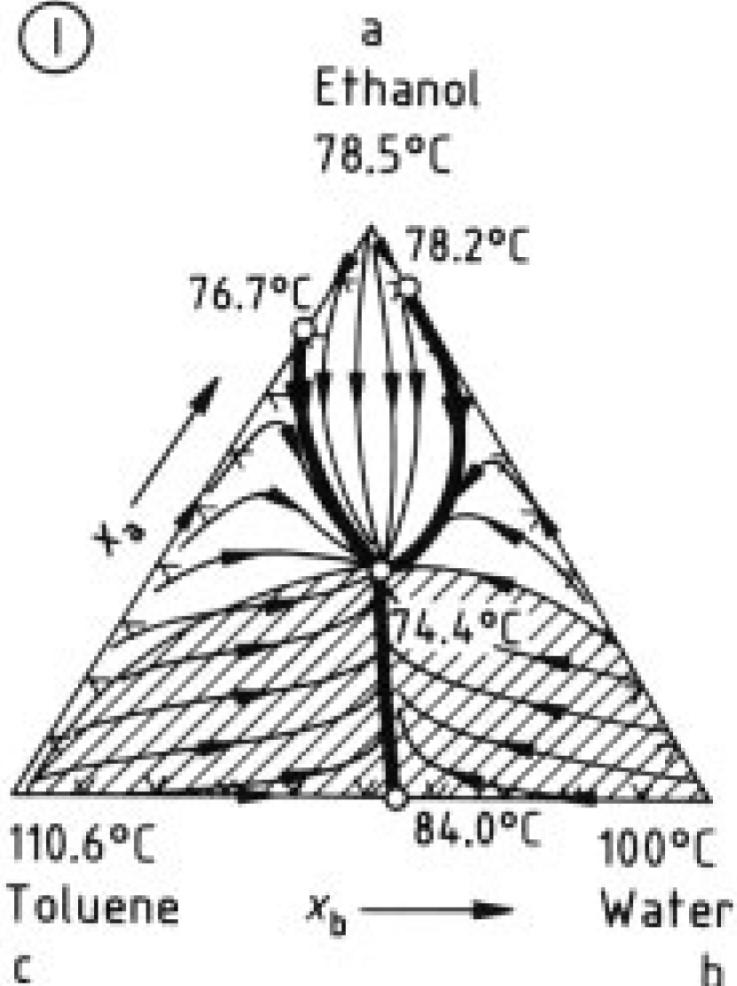
Nella miscela F ci sono due azeotropi binari di minimo, uniti dalla *distillation boundary*. Quindi anche questo sistema è diviso in due zone. Le curve di distillazione in ciascuna zona hanno diversi punti di partenza e finiscono nel più basso dei due azeotropi.



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 dalle curve di confine che delimitano tre zone.

(1)



Le curve di distillazione facilitano la rappresentazione degli equilibri di fase nei sistemi ternari e quindi avere a disposizione dei dati di equilibrio attendibili è di fondamentale importanza. Come mostrato nella Figura 5, anche la conoscenza della distanza fra uno stadio di equilibrio ed il successivo è molto utile, ma in generale, ci si può accontentare delle curve di distillazione per progettare il sistema di distillazione. Quando presenti, conoscere le posizioni dei confini di distillazione è anche molto importante. Queste linee connettono sempre dei punti di minima o di massima temperatura, che in genere sono a, c o gli azeotropi. A volte la conoscenza di solo questi punti può essere abbastanza per stimare la posizione approssimata dei confini di distillazione ed allora si può anche, in prima approssimazione, fare a meno dei dati di equilibrio. I punti di ebollizione di una miscela ternaria si possono rappresentare in forma tridimensionale, dove i confini di distillazione formano o una valle o una cresta. La Figura 7 riporta il caso del sistema G di Figura 6 (acetone, cloroformio e metanolo). Le due curve si intersecano in una sella che rappresenta l'azeotropo ternario.

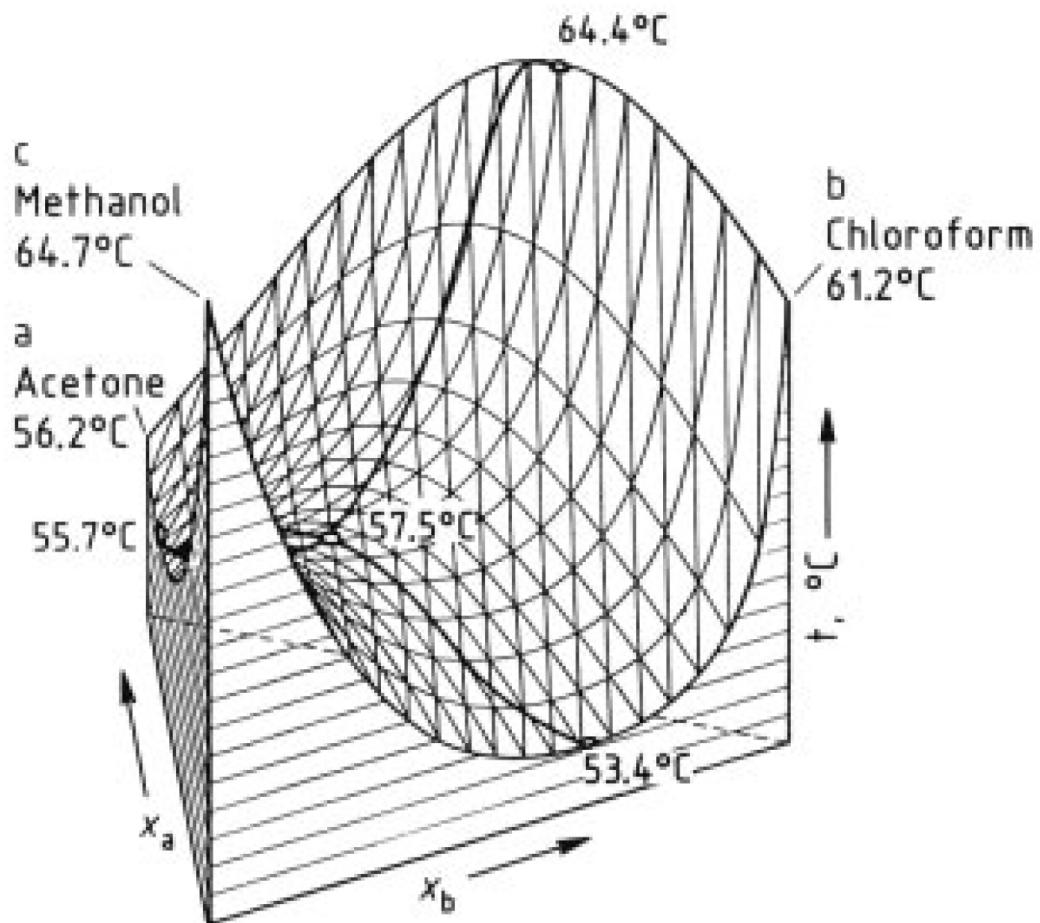


Figure 7. Boiling point surface as a function of liquid composition for the ternary acetone – chloroform – methanol system

Temperatures indicate boiling points of pure substances and azeotropic points.

L'esistenza di azeotropi ternari è molto importante e può essere verificata con la seguente equazione:

$$2(N_3 - S_3) + N_2 - S_2 + N_1 = 2 \quad (2.1)$$

Dove N è il numero di nodi nei quali le curve di distillazione iniziano o finiscono, S è il numero di punti di sella nei quali le curve si incontrano o si allontanano, in genere in combinazione con un brusco cambio di direzione. I pedici 1, 2 e 3 indicano la sostanza pura, una miscela binaria ed una ternaria rispettivamente. Per esempio, nella miscela di Figura 6 A ci sono solo due nodi per sostanze pure a e c. Quindi $N_1 = 2$ e l'equazione diventa

$$2 = 2$$

Guardiamo adesso il caso di Figura 6 I. Le curve di distillazione partono dalle tre sostanze pure, quindi $N_1=3$. Non ci sono punti di inizio o arrivo sulle miscele binarie e quindi $N_2=0$. Tutti e 3 gli azeotropi binari sono selle dove le curve di distillazione si incontrano e poi divergono cambiando direzione. Quindi $S_2=3$. E l'equazione diventa:

$$2(N_3 - S_3) + 0 - 3 + 3 = 2$$

Questo significa che ci devono essere azeotropi ternari. La soluzione più semplice per questa equazione è $N_3=1$ ed $S_3=0$ che corrisponde ad un azeotropo ternario. Però ci potrebbero anche essere più azeotropi ternari contemporaneamente a condizione che ci fossero anche delle selle ternarie in modo che il termine fra parentesi faccia 1, il che non è vero in questo caso.

Se adesso guardiamo alla miscela H di Figura 6, abbiamo $N_1=1$, $N_2=3$ e $S_2=0$; quindi si ottiene

$$2(N_3 - S_3) + 3 - 0 + 1 = 2$$

La soluzione più semplice è $N_3=0$, $S_3=1$ ovvero una sella ternaria, come in effetti si trova sperimentalmente. Questi 3 esempi mostrano che l'equazione 2.1 si può usare per prevedere l'esistenza di azeotropi ternari da una conoscenza marginale dei comportamenti delle sole miscele binarie.

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. Quindi, per miscele ideali (eq 2.26) fornisce la variazione di concentrazione

$$x_{na} = \frac{\alpha_{ac}^n \cdot x_{Ba}}{1 + (\alpha_{ac}^n - 1) \cdot x_{Ba} + (\alpha_{bc}^n - 1) \cdot x_{Bb}} \quad (4.51)$$

$$x_{nb} = \frac{\alpha_{bc}^n \cdot x_{Bb}}{1 + (\alpha_{ac}^n - 1) \cdot x_{Ba} + (\alpha_{bc}^n - 1) \cdot x_{Bb}}$$

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

Dove a , b e c indicano i 3 componenti, n è il numero di stadi di equilibrio e B il prodotto di fondo colonna. 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 . Questi sono rappresentati dalle curve di distillazione descritte in precedenza. Consideriamo il caso rappresentato in Figura 24 A e B. 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:

$$\dot{F} = \dot{D} + \dot{B} \quad (4.52)$$

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

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

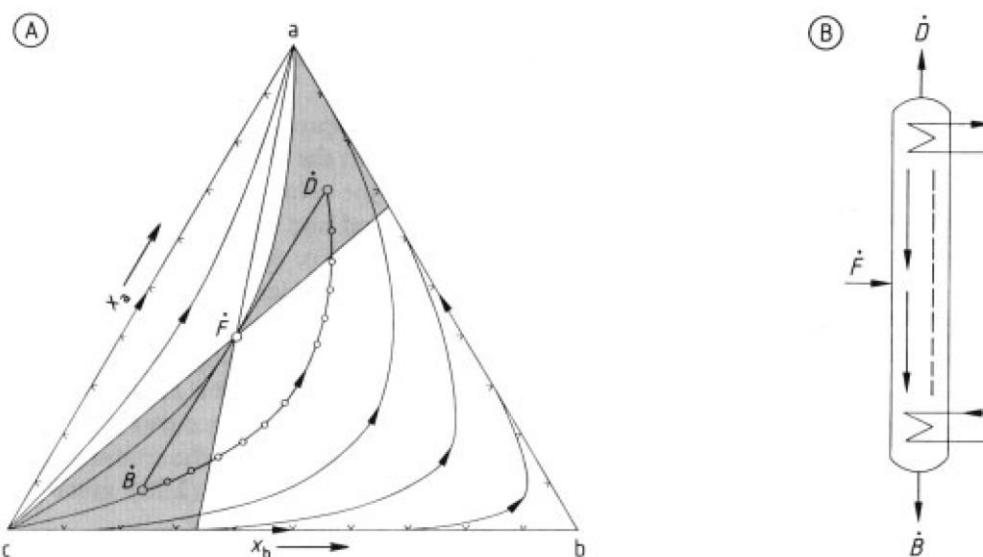


Figure 24. Separation of an ideal ternary mixture $a - b - c$ in a single rectification column

A) Triangular phase diagram showing calculated distillation curves. Equilibrium stages are shown as open circles on one of the curves. Compositions of the overhead and bottom products \dot{D} and \dot{B} lie on a straight line that passes through the feed \dot{F} and must be located within the shaded areas

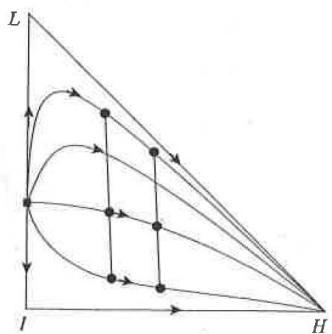
B) Schematic of rectification column

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 4.51 e 4.52 devono essere valide alla fine della 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 (non importa che anche F sia su quella curva di distillazione). Nella Figura 24 si vede che la linea del bilancio di materia forma una giunzione fra due punti della curva 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.*

In figura 24 A si vede che esiste una curva dei residui sulla quale stanno i prodotti desiderati, per cui 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 guardiamo la figura seguente, supponendo che le linee all'interno del triangolo rappresentino un bilancio di materia, questo non è compatibile con una distillazione in quanto i prodotti della stessa non stanno sulla medesima curva dei residui.



(b) Separations that will not be feasible.

separazione impossibile

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 4.51 e 4.52 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 4.51 e 4.52 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 curva molto lontana dalla idealità che forma due azeotropi binari di minimo è mostrata in Figura 25.

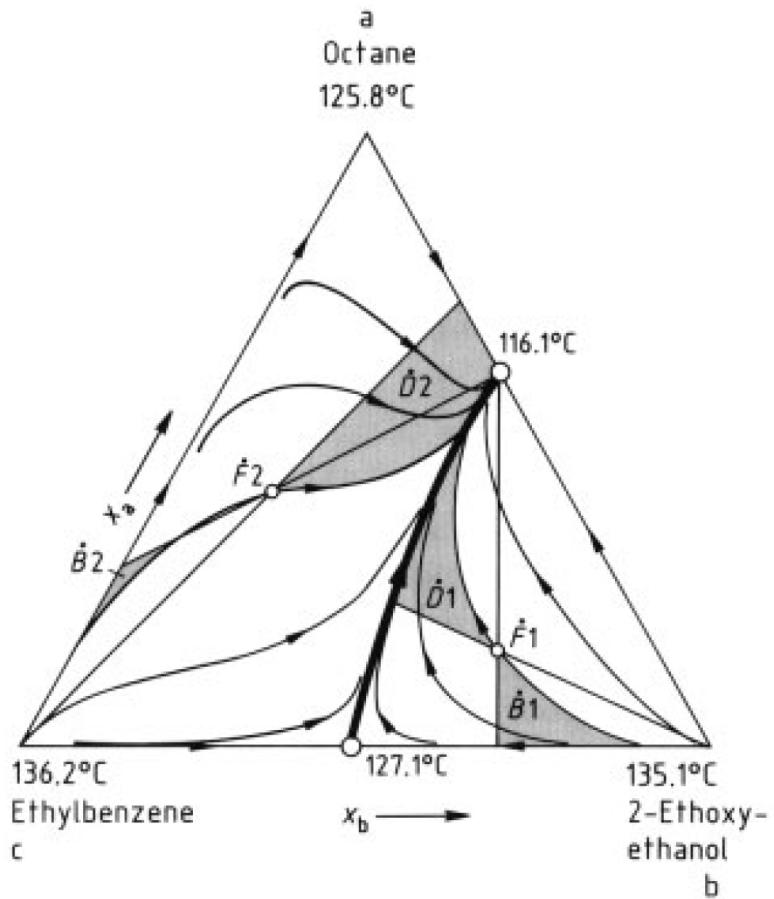


Figure 25. Separation of a ternary mixture with two minimum azeotropes ($p = 101.3 \text{ kPa}$)

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_1 and F_2 .

Le regioni in grigio rappresentano aree di possibile separazione per due diverse alimentazioni F_1 ed F_2 . 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.

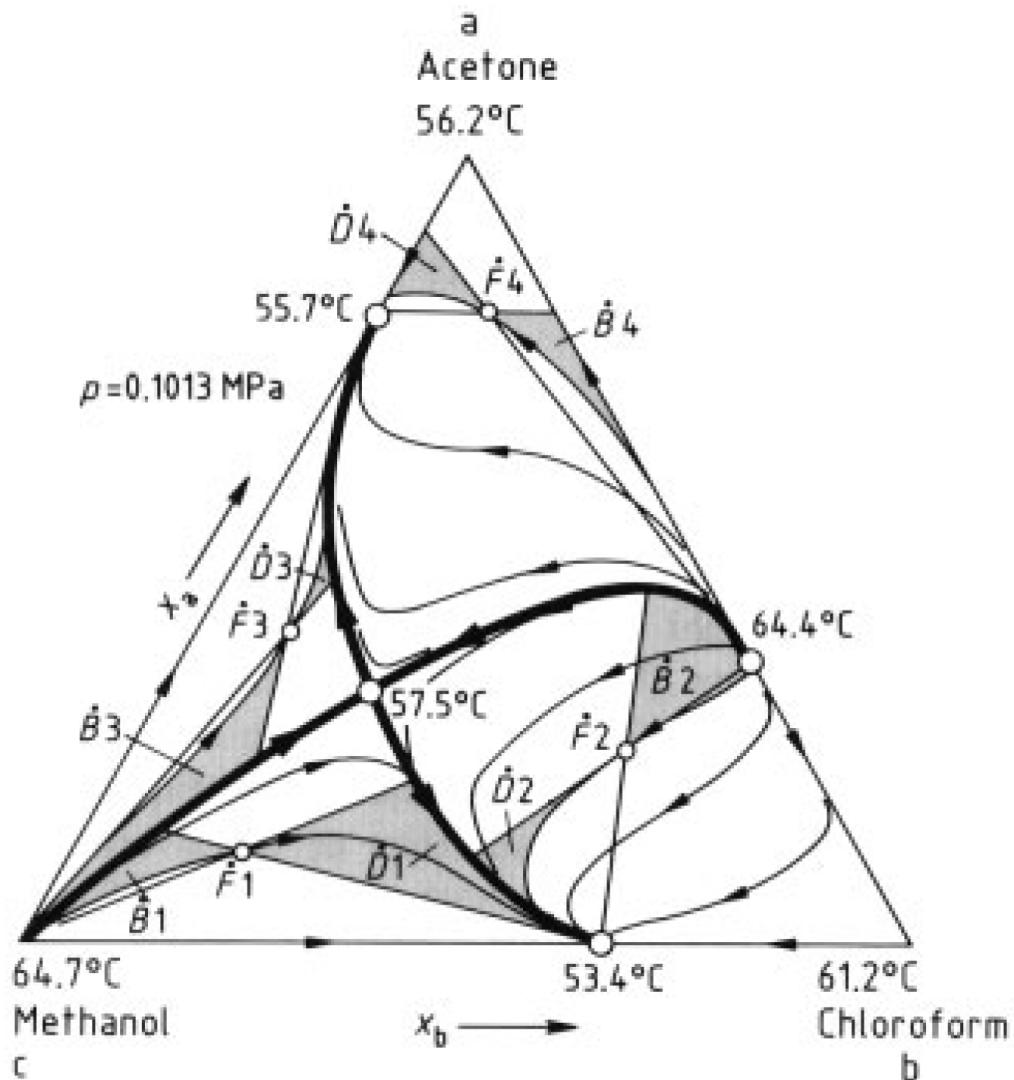


Figure 26. Separation areas of a ternary mixture with three binary azeotropes and one ternary azeotrope

In conclusione di questa sezione possiamo affermare che ovviamente la conoscenza delle curve di distillazione e della possibile posizione dei confini di distillazione è molto utile in fase di progettazione. Utile, ma non indispensabile, perché il risultato atteso dalla distillazione si può stimare anche senza bisogno di un accurato calcolo della colonna di distillazione. La conoscenza esatta dell'equilibrio di fase non è assolutamente indispensabile in quanto l'andamento delle curve di distillazione e dei confini di separazione si può stimare dalla sola conoscenza delle temperature di ebollizione delle sostanze pure e degli azeotropi.

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. In primo luogo 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. Quindi, come nella equazione 4.33, quanto segue è valido per ogni componente i:

$$R_{\min} = \frac{x_{Di} - y_{Fi}^*}{y_{Fi}^* - x_{Fi}^*} \quad (4.53)$$

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 4.53.

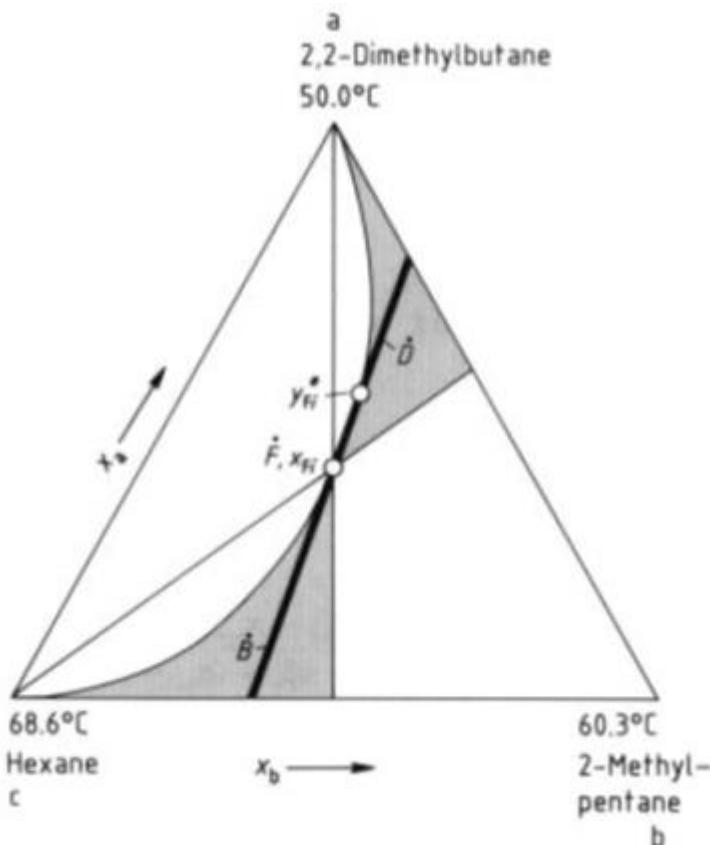


Figure 27. Preferred separation of a ternary mixture at minimum reflux ratio ($p = 101.3 \text{ kPa}$). Both separation products \vec{D} and \vec{B} can lie only on the line through x_{Fi} and y_{Fi}^* (feed at boiling point). Thus, only one "preferred" separation exists in the shaded separation area.

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

$$R_{\min} = - \frac{y_{F_C}^*}{y_{F_C}^* - x_{F_C}^*} \quad (4.54)$$

Le concentrazioni delle altre due sostanze nel distillato si possono calcolare con la 4.53 mettendoci questo valore di R_{\min} :

$$\begin{aligned} x_{D_a} &= (R_{\min} + 1) \cdot y_{F_a}^* - R_{\min} \cdot x_{F_a}^* \\ x_{D_b} &= (R_{\min} + 1) \cdot y_{F_b}^* - R_{\min} \cdot x_{F_b}^* \end{aligned} \quad (4.55)$$

Queste relazioni hanno applicabilità generale, cioè anche per miscele non ideali almeno sino a che le corrispondenti linee rette non attraversano le curve di equilibrio sopra al punto di alimentazione. Per le miscele ideali, la relazione fra $y_{F_i}^*$ e $x_{F_i}^*$ può essere formulata in termini generali ed inserita nella equazione 4.54 per dare:

$$R_{\min} = \frac{1}{(\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{F_a}^* + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{F_b}^*} \quad (4.56)$$

Quindi la composizione del prodotto di testa si può esprimere come

$$\begin{aligned} x_{D_a} &= \frac{(\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{F_a}^*}{(\alpha_{ac} - 1)(\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{F_b}^*} \\ x_{D_b} &= \frac{(\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{F_b}^*}{(\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{F_a}^* + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{F_b}^*} \\ x_{D_c} &= 0 \end{aligned} \quad (4.57)$$

Ed una relazione analoga si può ottenere per il minimo rapporto di ribollizione.

$$\bar{R}_{\min} = \left[\frac{\alpha_{ac}}{1 + (\alpha_{ac} - 1) \cdot x_{F_a}^* + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_{F_b}^*} - 1 \right]^{-1} \quad (4.58)$$

La corrispondente composizione del fondo è:

$$x_{\text{Ba}} = 0 \quad (4.59)$$

$$x_{\text{Bb}} = \frac{x_{\text{Fb}}^* \cdot (\alpha_{\text{ac}} - \alpha_{\text{bc}})}{\alpha_{\text{ac}} - [1 + (\alpha_{\text{ac}} - 1) \cdot x_{\text{Fa}}^* + (\alpha_{\text{bc}} - 1) \cdot x_{\text{Fb}}^*]}$$

$$x_{\text{Bc}} = \frac{x_{\text{Fc}}^* \cdot (\alpha_{\text{ac}} - 1)}{\alpha_{\text{ac}} - [1 + (\alpha_{\text{ac}} - 1) \cdot x_{\text{Fa}}^* + (\alpha_{\text{bc}} - 1) \cdot x_{\text{Fb}}^*]}$$

Le concentrazioni x_{Fi}^* si possono determinare dal punto di intersezione della alimentazione con la relazione di equilibrio come visto in precedenza per le binarie.

Nel caso particolarmente importante di alimentazione come liquido bollente di composizione x_{Fi} , si ha:

$$x_{\text{Fi}}^* = x_{\text{Fi}} \quad (4.60)$$

Se invece si inserisce vapore saturo di composizione y_{Fi} si ha un altro caso importante:

$$x_{\text{Fi}}^* = \frac{y_{\text{Fi}} / \alpha_{ik}}{1 - \sum (\alpha_{jk} - 1) \cdot y_{\text{Fj}} / \alpha_{jk}} \quad (4.61)$$

La 4.53 rappresenta la retta che passa dalla alimentazione e dal distillato, quindi per la regola della leva anche il prodotto di fondo deve stare su questa retta. Le quantità relative del prodotto di testa D/F e del prodotto di fondo B/F si possono calcolare con la regola della leva. 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 (equazione 4.54).

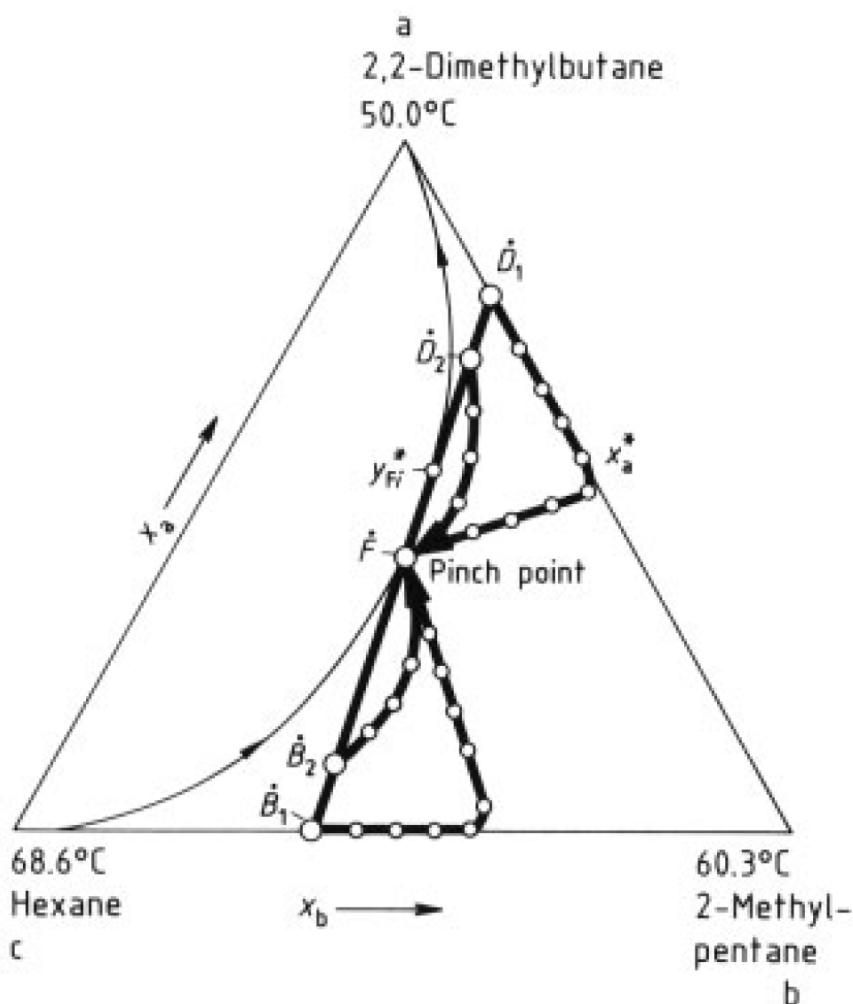


Figure 28. Course of the concentration changes in a column for the “preferred” separation of a ternary mixture at minimum reflux ratio ($p = 101.3 \text{ kPa}$)

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

Il caso 2 rappresenta una separazione moderata della stessa alimentazione, sempre a minimo rapporto di riflusso. Le variazioni di concentrazione nelle sezioni di rettifica e stripping viaggiano verso la composizione della alimentazione. Quindi, il punto di intersezione delle linee di lavoro con la linea di equilibrio (pinch point) coincide con la alimentazione. La equazione 4.53, cioè la linea retta di Figura 27, rappresenta un percorso di separazione che si ottiene con un minimo di spesa energetica in una colonna di rettifica di lunghezza infinita.

R_{\min} per il bassobollente

Spesso il composto più volatile di una miscela ternaria deve essere separato dagli altri in uno stato che sia il più puro possibile. Anche in questo caso si può calcolare direttamente R_{\min} . Nella separazione di un prodotto di testa senza c , si ottiene una miscela binaria in testa fatta di a e b (Figura 28). Si ha arricchimento della sostanza altobollente solo se si raggiunge la concentrazione di equilibrio x^*_a . Il diagramma x-y (Figura 29) fatto in base al composto a indica chiaramente l'importanza della concentrazione x^*_a . La linea di lavoro interseca la curva di equilibrio, rappresentata dalla volatilità relativa α_{ab} nel punto x^*_a . Quindi si ha arricchimento del composto altobollente solo dopo che la miscela binaria nella colonna ha raggiunto il pinch point. Si può modificare la equazione 4.34 per questo stato nel modo seguente:

$$R_{\min} = \frac{1}{(\alpha_{ab}-1)} \left[\frac{x_{Da}}{x_a^*} - \alpha_{ab} \frac{1-x_{Da}}{1-x_a^*} \right] \quad (4.62)$$

Se in testa si desidera avere a puro, allora R_{\min} è maggiore, come mostrato in Figura 29. Anche la nuova linea operativa interseca l'equilibrio binario in x^*_a . Poiché $x_{Da}=1$, la equazione 4.62 diventa

$$R_{a,\min} = \frac{1}{(\alpha_{ab}-1) \cdot x_a^*} \quad (4.63)$$

Se si ricava x^*_a da questa e lo si mette nella 4.62 si ottiene una equazione di secondo grado in $R_{a,\min}$ che si risolve come:

$$R_{a,\min} = -\frac{B}{2} + \sqrt{\frac{B^2}{4} - C}$$

where $B = 1 - \frac{1}{R_{\min}} x_{Da} \left(R_{\min} + \frac{\alpha_{ab}}{\alpha_{ab}-1} \right)$

$$C = \frac{1}{(\alpha_{ab}-1) \cdot x_{Da}}$$
(4.64)

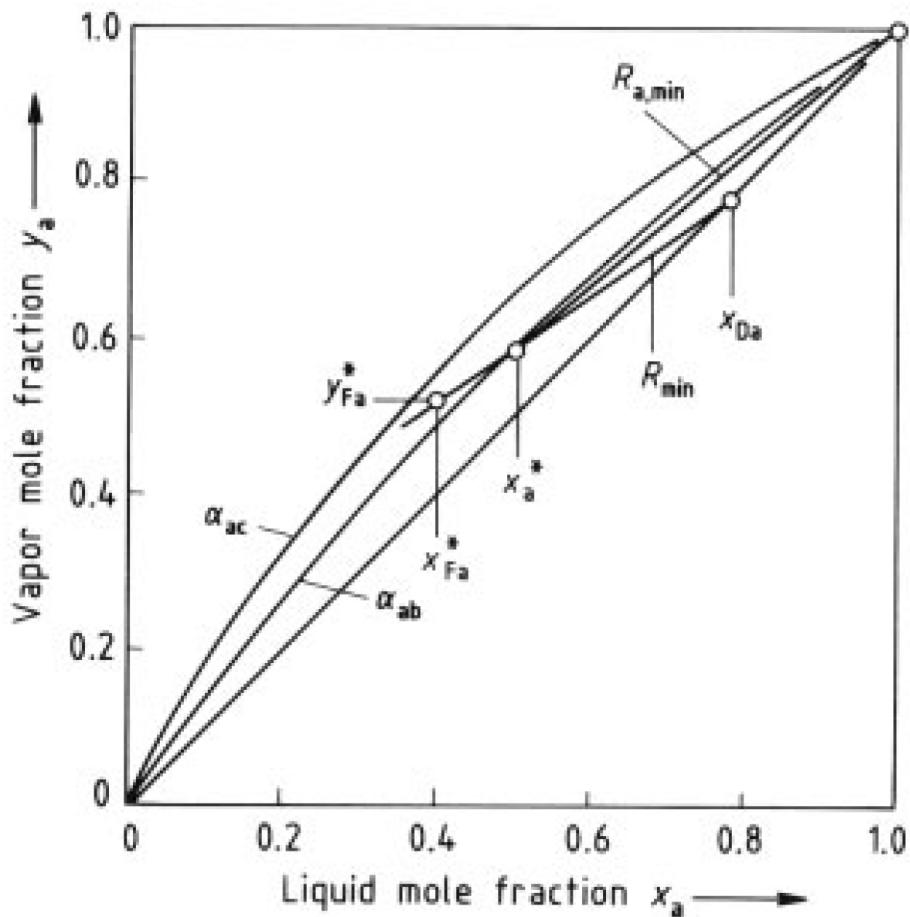


Figure 29. Derivation of $R_{a,\min}$, the minimum reflux ratio for the separation of pure overhead product a from the ternary mixture a – b – c

α_{ab} = relative volatility of a and b; R_{\min} = minimum reflux ratio required for the preferred separation (Eq. 4.34).

I valori di R_{\min} e x_{Da} si determinano con le equazioni 4.56 e 4.57. Il minimo rapporto di riflusso $R_{a,\min}$ richiesto per separare *a* puro in testa è sempre più grande del minimo rapporto di riflusso della separazione preferita descritta nella sezione precedente.

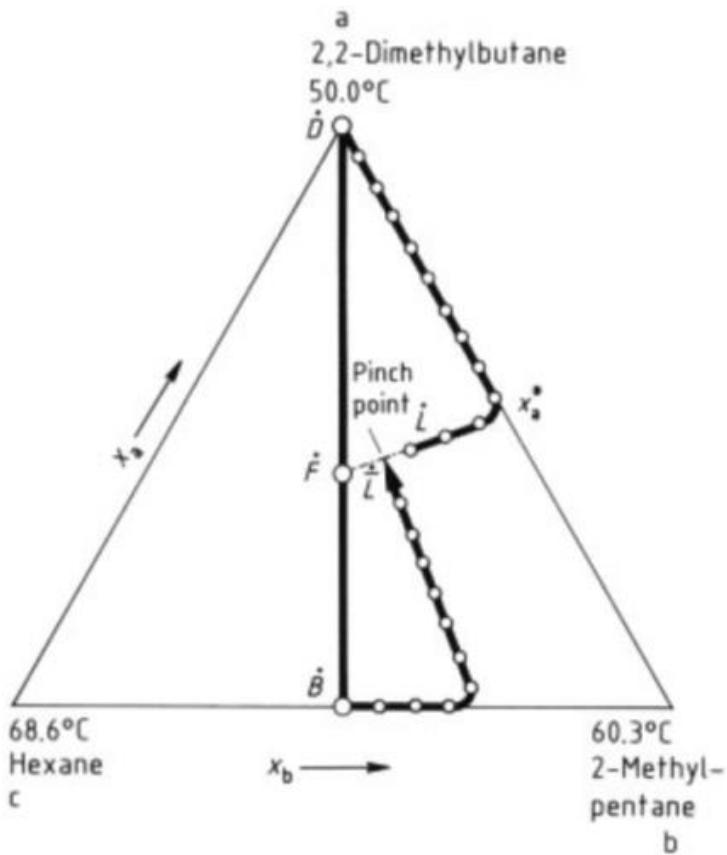


Figure 30. Separation of the low boiler (a) from ternary mixture a – b – c as an overhead product at minimum reflux ratio ($p = 101.3 \text{ kPa}$)
The pinch point is located directly below the feed point.
— Balance around the column; —○— Changes in liquid concentration in the column; - - - Mixing line at the feed point

I cammini della variazione di concentrazione nella colonna durante la separazione per il bassobollente *a* sono mostrati in Figura 30. Di nuovo, nella zona di rettifica c'è una miscela binaria di *a* e *b*. L'arricchimento dell'altobollente *c* avviene solo nel pinch point binario x^*a . Le variazioni di concentrazione nella sezione di rettifica portano alla alimentazione. Però non si ottiene in questo caso un pinch point ternario. Il pinch point ternario è nella sezione di stripping nel punto \dot{L} , subito sotto il punto di alimentazione.

R_{min} per separare l'altobollente

Si può seguire un approccio simile a quello della sezione precedente per separare un prodotto di fondo puro da una miscela ternaria. Dalla definizione $R = G/B$, il valore minimo di *R* può essere calcolato con la equazione 4.21. quel che segue è analogo alla 4.64 dove

$$\bar{R}_{\text{c}, \text{min}}$$

È il minimo valore di reboil richiesto per la separazione di *c* come prodotto puro di fondo.

$$\bar{R}_{c,\min} = \left(-\frac{B}{2} - \sqrt{\frac{B^2}{4} - C} \right)^{-1} \quad (4.65)$$

Dove

$$B = -\frac{1}{\bar{R}_{\min}} [1 + x_{Bb} (\alpha_{bc} - 1)] - (\alpha_{bc} - 1)$$

$$C = \frac{(1 - x_{Bb}) \cdot (\alpha_{bc} - 1)}{\bar{R}_{\min}}$$

In questo caso, R_{\min} è il minimo valore di reboil per la separazione preferita come da equazione 4.58. il valore di x_{Bb} si determina con la 4.59. Quindi $R_{c,\min}$ per la separazione di c puro sul fondo si può calcolare. Le quantità x^*_{Fi} sono calcolate dalle 4.60 e 4.61 a seconda delle condizioni della alimentazione. Il minimo rapporto di reboil per la separazione di c puro è sempre maggiore del minimo per la separazione preferita.

La Figura 31 mostra i profili di concentrazione nella colonna durante la separazione di c .

Le concentrazioni nella sezione di stripping vanno verso, ma non arrivano alla alimentazione F. Il pinch point ternario rappresentato da una freccia, è subito sopra il punto della alimentazione.

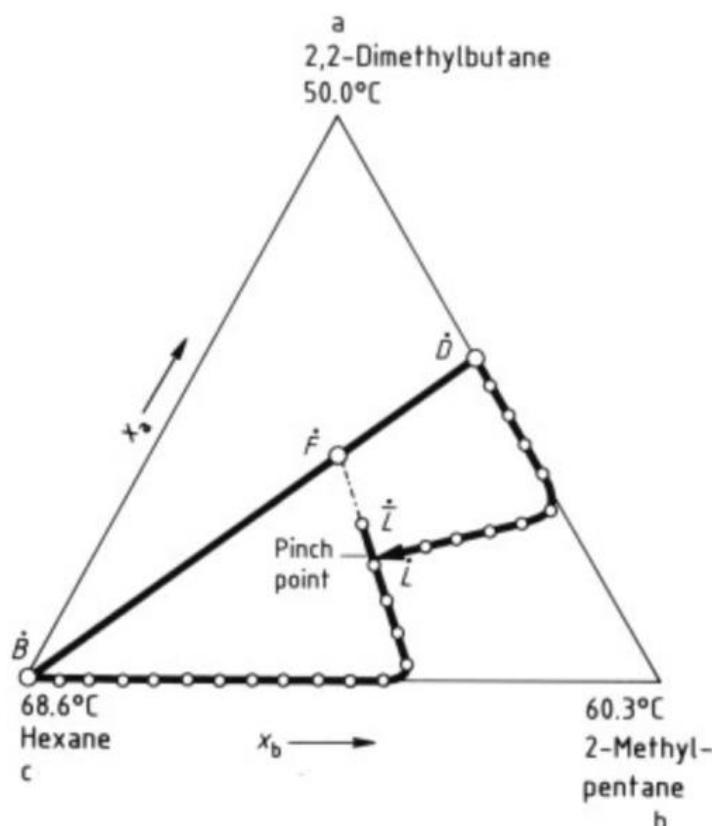
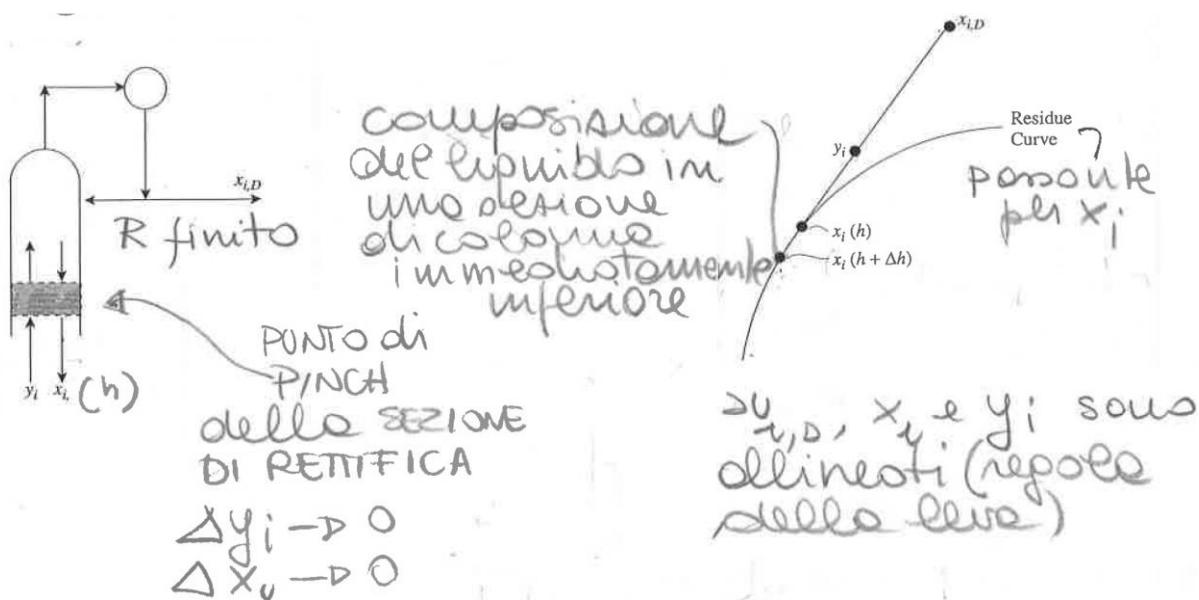


Figure 31. Separation of the high boiler (c) from ternary mixture a–b–c as bottom product ($p = 101.3 \text{ kPa}$) at minimum reflux ratio
The pinch point is located directly above the feed point.
— Balance around the column; —○— Changes in liquid concentration in the column; - - - Mixing line

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 corrispondenti a diverse condizioni della alimentazione, per un dato punto del distillato finale D.



Dalla Figura si vede che per la regola della leva i punti x_{iD} , x_i ed y_i devono essere allineati (bilancio di materia) e la curva dei pinch si ottiene tracciando le tangenti alle

curve dei residui. Ad ogni punto di tangenza corrisponde un rapporto di riflusso (o di ribollizione se si fa cosa analoga nella sezione di stripping).

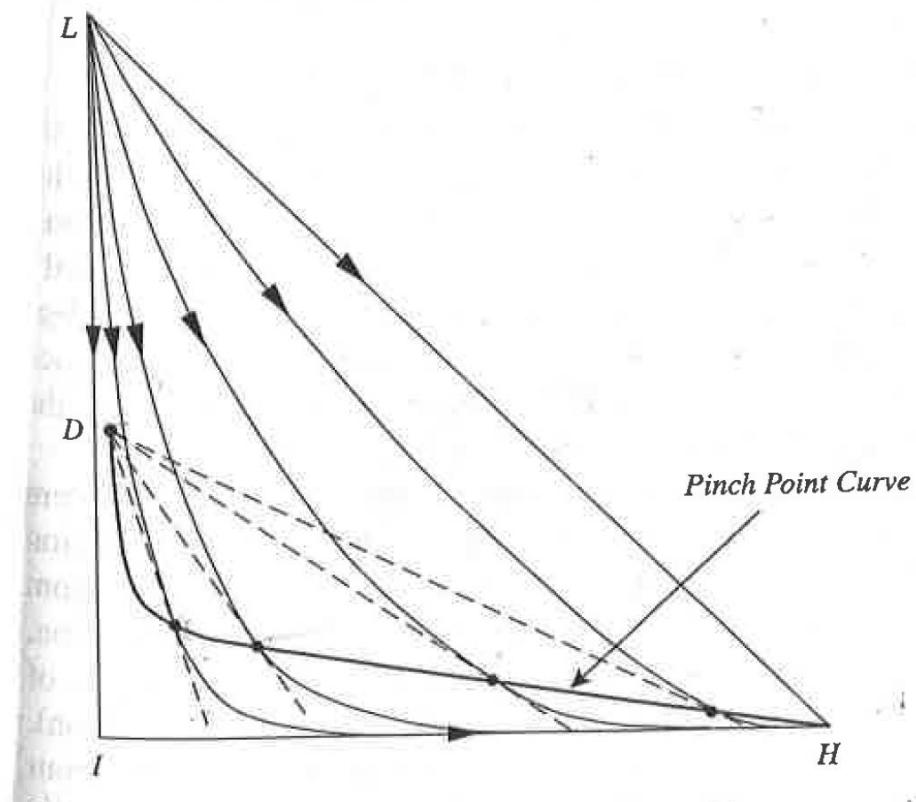


Figure 12.15 The locus of tangents to the residue curves gives the pinch point curve.

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 (diagramma di McCabe e Thiele). Si parte da una composizione nota (per esempio sul fondo colonna) e si calcola l'equilibrio liquido-vapore. Per miscele ideali,

$$y_a^* = \frac{\alpha_{ac} \cdot x_a}{1 + (\alpha_{ac} - 1) \alpha_{bc} \cdot x_b + (\alpha_{bc} - 1) \cdot x_b} \quad (4.66)$$

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

$$y_c^* = 1 - y_a - y_b$$

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 alla seguente equazione per la retta di lavoro:

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

$$x_b = \frac{\bar{R}}{\bar{R}+1} \cdot y_b^* + \frac{1}{\bar{R}+1} \cdot x_{Bb} \quad (4.67)$$

$$x_c = 1 - x_a - x_b$$

Usando alternativamente le equazioni 4.66 e 4.67 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:

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

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

$$x_c = 1 - x_a - x_b \quad (4.68)$$

La 4.68 rappresenta 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:

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

$$x_b = \frac{\bar{R} \cdot y_b^* + x_{Bb} - x_{Fb} \cdot \dot{F} / \dot{B}}{\bar{R} + 1 - \dot{F} / \dot{B}} \quad (4.69)$$

$$x_c = 1 - x_a - x_b$$

Il calcolo continua alternando le equazioni 4.66 e 4.69 fino ad arrivare alla testa della colonna. In base alla 4.52, se si parte dallo stato B, si deve arrivare ad un punto D che sta sulla linea retta individuata dai punti B e D (bilancio di materia su tutta la 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.

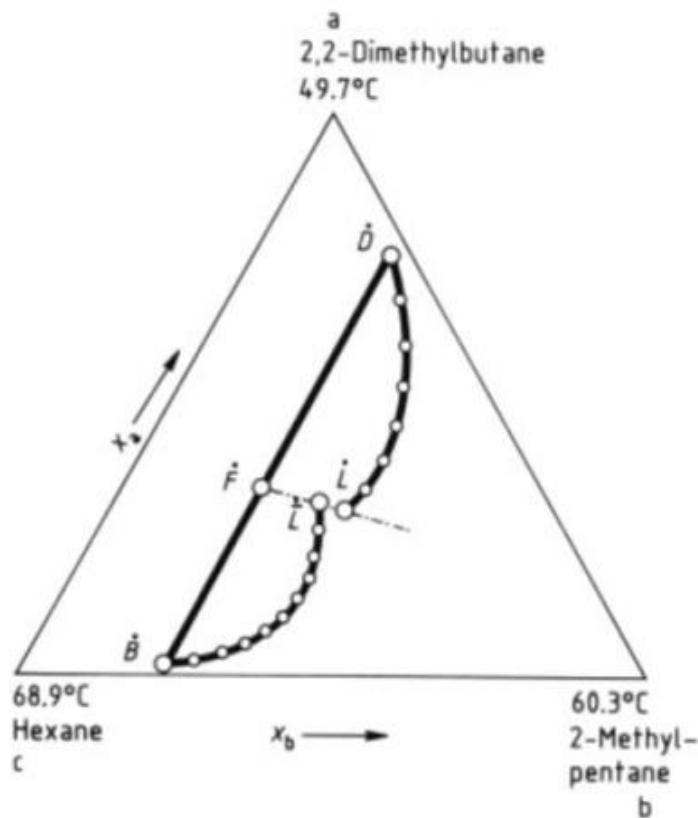


Figure 32. Separation of a ternary mixture at a finite reflux ratio ($p = 101.3 \text{ kPa}$)
A concentration jump occurs at the feed point due to admixing of feed.
— Balance around the column; —○— Changes in liquid concentration in the column; - - - - Mixing line

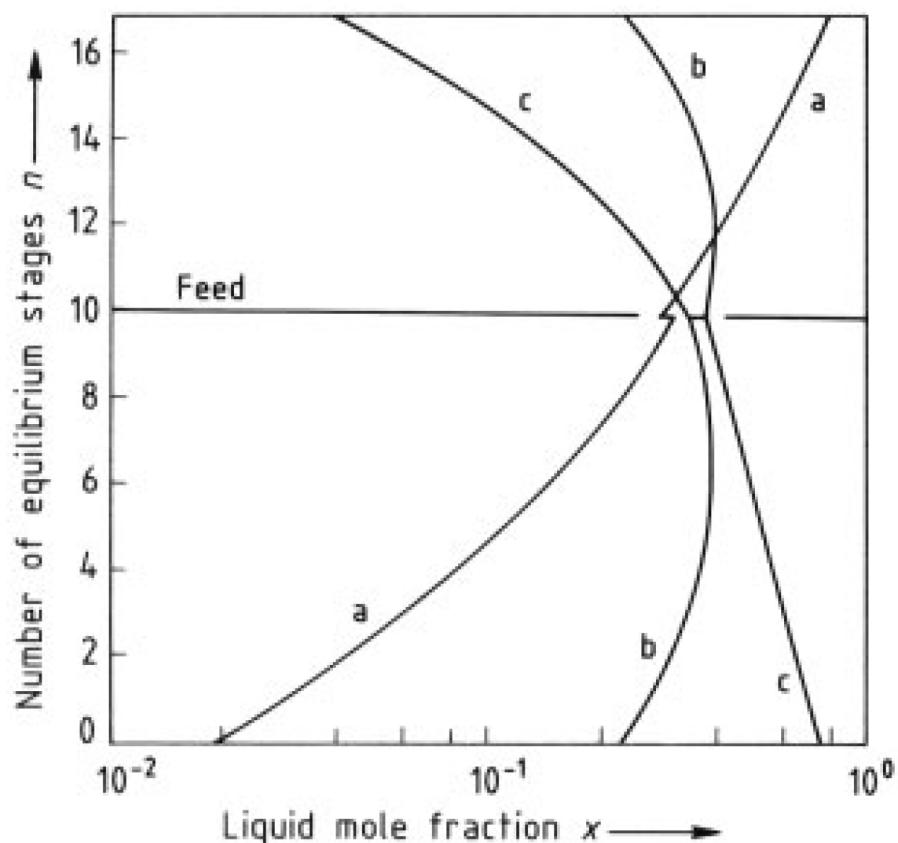
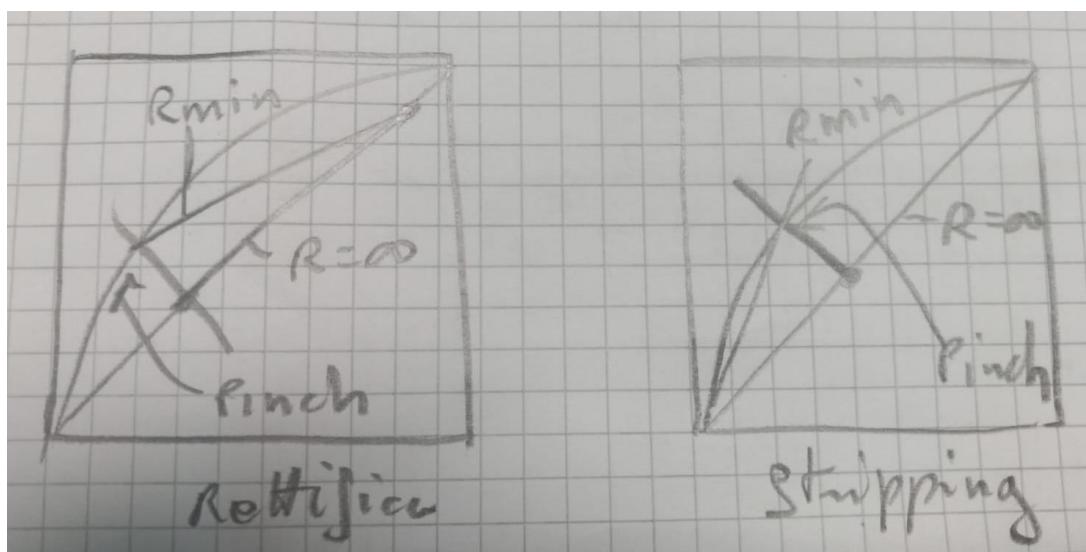


Figure 33. Rectification of a ternary mixture showing the liquid concentration of individual components a, b, and c as a function of the number of equilibrium stages n
 a) 2,2-Dimethylbutane; b) 2-Methylpentane; c) Hexane

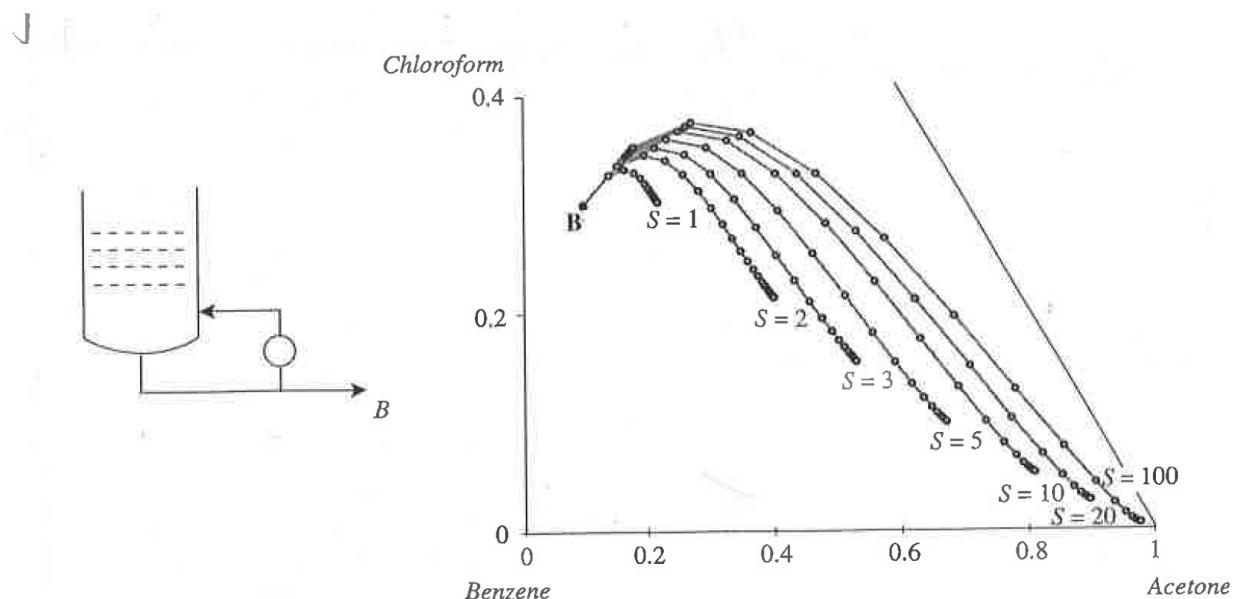
Vedremo quindi come costruire per il caso di miscele ternarie il corrispondente di quanto visto per le binarie. Per queste ultime avevamo individuato un riflusso minimo e quindi una zona di lavoro con R compreso fra R_{\min} ed infinito. Rivediamo un breve schema per rettifica e stripping.



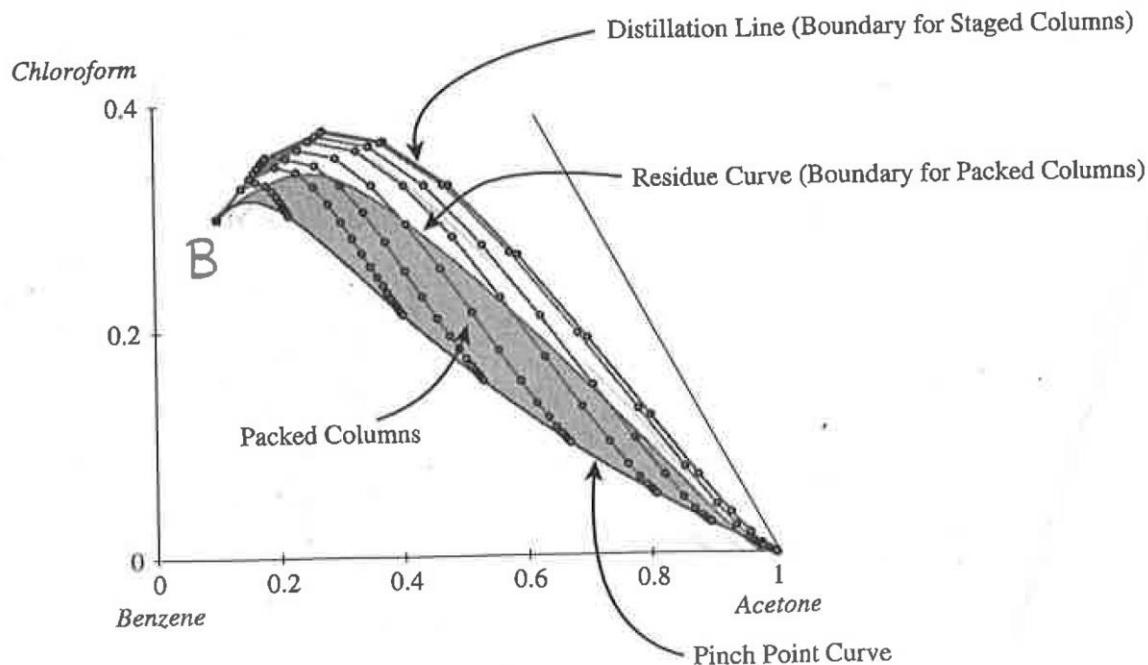
Nel caso delle ternarie invece di avere una zona di lavoro delimitata da due valori di R, avremo una zona di lavoro delimitata da un luogo di punti di R (sia di rettifica che di stripping).

Le rette di lavoro dei sistemi binari trovano 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.

La figura seguente fa vedere i profili di lavoro per una sezione di stripping, al variare del rapporto di riflusso (qui indicato con S). Ogni profilo termina nel suo punto di pinch.

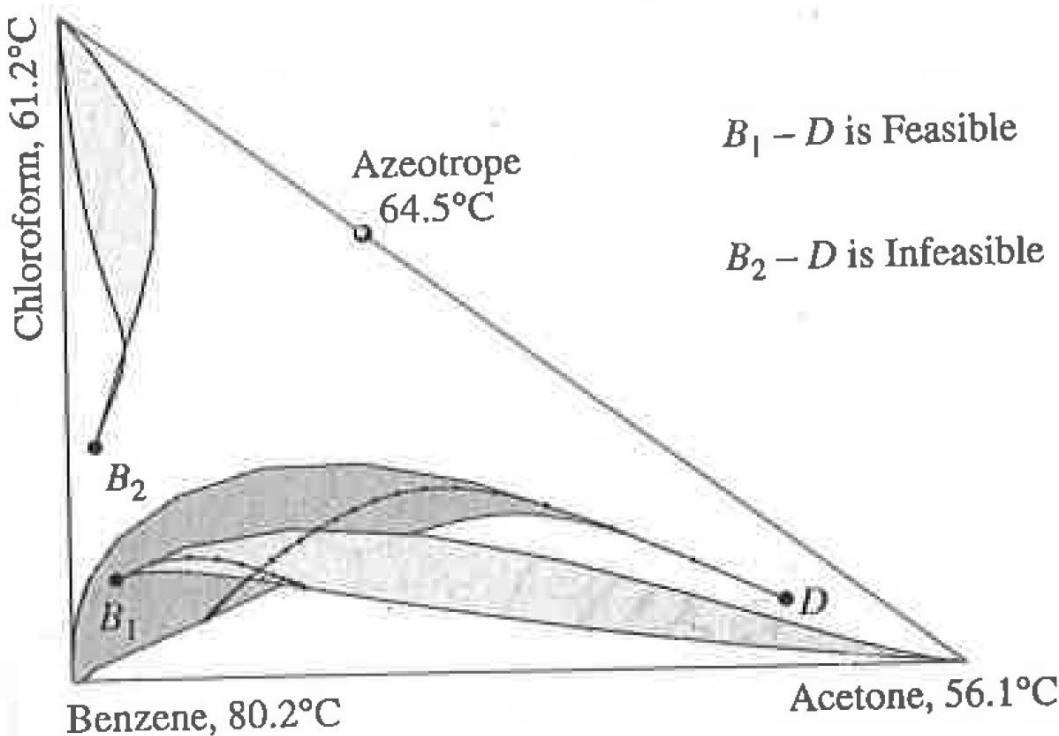


La curva del pinch e la curva dei residui (colonne impaccate) oppure la curva del pinch ed il cammino di distillazione (colonne a piatti) delimitano la regione operativa della specifica sezione della colonna. Questa regione prende il nome di "***operation leaf***". All'interno della regione si collocano i profili relativi ai bilanci di materia per una data composizione di prodotto (testa o coda) e per un dato rapporto di riflusso (o ribollizione).



Esempio di una
operation leaf o stripping

In questa figura si vede un esempio per lo stripping. La zona in grigio è corrispondente al caso di colonna impaccata. Se si volesse la zona per la colonna a piatti, è quella compresa fra la curva del pinch e quella del cammino di distillazione (R infinito in entrambi i casi, ma si vede che possono essere piuttosto diverse). I cammini di lavoro sono compresi in questa zona e nella figura ne sono indicati alcuni per le colonne a piatti. Analogamente ai sistemi binari, per i quali le rette di lavoro si incontrano sulla q -line, per i sistemi ternari i profili di lavoro devono intersecarsi 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 B₁, 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 B₁ è fattibile. Invece, la leaf costruita a partire da B₂ non si sovrappone alla leaf da D e pertanto la separazione di F in D e B₂ non è possibile. In questo modo si costruiscono delle zone che poi devono essere compatibili con quelle riportate nelle figure 24, 25 e 26.