

130
132

GIULIO NATTA

**Frazionamento di una miscela gassosa per assorbimento
frazionato con un solvente selettivo in presenza di un riflusso
del componente gassoso più solubile**

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA.."

.....
ANNO XXIV - FEBBRAIO 1942-XX - pag. 43
.....

M I L A N O
VIA S. PAOLO 10

G. NATTA: Frazionamento di una miscela gassosa per assorbimento frazionato con un solvente selettivo in presenza di un riflusso del componente gassoso più solubile.

Nella industria chimica si presentano frequentemente dei problemi di separazione fisica di gas, che per lo più vengono risolti mediante la liquefazione e distillazione frazionata a basse temperature ed in alcuni casi ad alte pressioni.

Tali procedimenti non sono praticamente applicabili nel caso che le temperature di ebollizione dei gas da separare differiscano di appena 1-2° (ad es. separazione di certe olefine da diolefine) o nel caso che la liquefazione presenti pericoli (ad es. separazione di etilene da acetilene).

Per tali casi l'A. ha proposto un nuovo procedimento, che differisce dai soliti procedimenti di assorbimento con solvente selettivo, perchè il frazionamento viene effettuato in presenza di un riflusso gassoso del componente più solubile (ottenuto per degasazione del solvente), che viene introdotto alla base della colonna di assorbimento, mentre il solvente, che viene prima saturato con il componente meno solubile, viene introdotto alla sommità della stessa e la miscela da frazionare ad una altezza intermedia.

Per tale procedimento, che consente di separare in modo continuo entrambi i componenti di una miscela allo stato puro, anche nel caso di scarsa selettività del solvente, sono stati calcolati, sia per il processo isoterma che per quello adiabatico, le quantità minime del riflusso e del solvente, che permettono di ottenere il risultato desiderato.

Viene qui descritto un procedimento (1) per il frazionamento di miscele gassose, che, pur ricordando i concetti fondamentali dei processi di assorbimento e di quelli di rettifica, si può ritenere nuovo sia come impostazione tecnologica, sia per i risultati che permette di raggiungere.

Esso differisce dai soliti procedimenti di assorbimento, perchè la colonna di frazionamento viene alimentata come segue:

a) La miscela gassosa da frazionare viene introdotta,

invece che alla base della colonna, ad una altezza intermedia dipendente dalla sua composizione e dall'effetto richiesto.

- b) Il solvente viene saturato precedentemente col componente meno solubile e raffreddato prima di essere introdotto alla sommità della colonna.
- c) Inoltre nella parte inferiore della colonna viene introdotto un riflusso del componente più solubile, ottenuto per degasazione parziale o totale del solvente estratto dalla base della colonna stessa.

Per merito soprattutto di tale riflusso risulta ora possibile ottenere dei risultati altrimenti irraggiungibili in una unica operazione tecnologica, e precisamente si riesce teoricamente a separare allo stato puro i componenti di una miscela gassosa binaria, anche nel caso di una relativamente bassa selettività del solvente impiegato.

Tale risultato non è raggiungibile in una unica operazione con i noti procedimenti di assorbimento, poichè nella loro applicazione risultano sempre presenti nella fase liquida, oltre al componente da estrarre, anche gli altri componenti della miscela di partenza ed in proporzione tanto maggiore, quanto maggiori sono le loro solubilità e le loro pressioni parziali.

Nel caso poi di piccole differenze nella solubilità dei diversi componenti nel solvente impiegato, una separazione di essi con i vecchi processi di assorbimento risulta praticamente impossibile, potendosi ottenere soltanto un parziale arricchimento nella fase assorbita di uno o più componenti della miscela di partenza.

Vi sono alcuni casi in pratica, soprattutto nel campo della industria chimica organica, in cui occorre separare fra di loro degli isomeri oppure dei composti a struttura molto simile ed aventi peso molecolare quasi identico, che presentano proprietà fisiche ed anche solubilità nei diversi solventi così poco dissimili, da rendere onerosa o addirittura praticamente irrealizzabile una separazione con i normali procedimenti fisici.

(1) ISTITUTO PER LO STUDIO DELLA GOMMA SINTETICA e G. NATTA: «Procedimento per la separazione dei componenti di una miscela aventi uguali o vicinissime temperature di ebollizione», *Brev. ital.* N° 364722 (12.8.1938); «Procedimento per il frazionamento di miscele gassose e in particolare per la separazione del butilene dal butadiene», *Brev. ital.* domanda A/3350 - 31.12.1941.

Anche la separazione per liquefazione e rettificazione diventa estremamente difficile e costosa qualora le temperature di ebollizione dei due componenti differiscano di uno o due gradi e la curva della composizione della fase gassosa in funzione di quella della fase liquida presenti un andamento non favorevole.

E' per uno di questi casi e precisamente per la separazione quantitativa di due idrocarburi, il butadiene ed il 1-butene, che differiscono per un solo grado nelle loro temperature di ebollizione, che ho avuto occasione di applicare, con buoni risultati, il nuovo sistema di frazionamento che viene qui descritto.

La loro separazione per semplice rettifica presenterebbe difficoltà dello stesso ordine di quelle che si incontrerebbero nella separazione per rettifica di due isotopi di un elemento di medio peso atomico.

Non mi risulta che il procedimento qui descritto sia stato prima d'ora applicato industrialmente nè sia stato oggetto di studi teorici descritti nella letteratura tecnica. Ritengo perciò interessante esaminarlo dettagliatamente per determinarne, mediante una trattazione teorica, quali sono le sue possibilità di pratica applicazione, che si possono prevedere vastissime.

Descrizione del procedimento.

Nella fig. 1 è indicato schematicamente il procedimento per la separazione dei componenti di una miscela gassosa che indichiamo brevemente con *A* e con *B*.

La miscela di *A* e *B* entra ad una altezza intermedia della colonna di frazionamento, che dipende dalle concentrazioni relative di *A* e *B*.

Il solvente raffreddato, nel quale si ammette che *A* sia più solubile di *B*, è introdotto nella sommità della colonna saturo di *B* ed in quantità dipendente dal regime di funzionamento della colonna ed in particolare della entità del riflusso.

La saturazione del solvente con *B* avviene in un saturatore (fig. 1, pos. 2) munito di refrigerante (pos. 5).

Solo una parte del componente *B*, che risale nella colonna, e precisamente quella corrispondente al quantitativo, che nello stesso tempo è introdotto in colonna sotto forma di miscela, viene estratta alla sommità della colonna allo stato puro.

Il solvente raccolto alla base della colonna di frazionamento, viene degasato in (3) per riscaldamento ed il soluto (componente *A*), la cui quantità corrisponde al volume di *A* introdotto nella colonna, più un quantitativo dipendente dal valore del riflusso, viene raffreddato nel refrigerante (6) sino alla temperatura di regime della base della colonna di frazionamento. Esso viene quindi diviso in due parti: una parte, corrispondente al quantitativo introdotto nello stesso tempo nella colonna sotto forma di miscela, viene estratto allo stato puro, la restante parte ritorna in modo continuo alla base della colonna di frazionamento.

Il solvente degasato in (3) viene raffreddato nel refrigerante (4) e inviato a mezzo della pompa (7) alla sommità della colonna di saturazione.

Questo schema indicativo del procedimento può subire modifiche e semplificazioni.

Solo nel caso che il solvente presenti una tensione di vapore considerevole può risultare necessario un abbattimento dei vapori del solvente per separarli dai componenti gassosi *A* e *B* estratti.

In caso di solvente non volatile anche il refrigerante (6) può essere soppresso.

E' facile comprendere qualitativamente il funzionamento della colonna qualora questa funzioni in modo continuo ed abbia raggiunto le condizioni di regime.

La quantità di solvente introdotta in un tempo *dt* deve risultare naturalmente maggiore di quella che occorrerebbe per disciogliere il componente *A* introdotto nella colonna nello stesso tempo sotto forma di miscela e questo per il fatto che una parte del gas *A* disciolto ritorna in colonna, dopo degasazione del solvente, costituendo il riflusso gassoso.

Tale riflusso di gas ricco del componente più solubile *A* incontra nella sua ascesa delle soluzioni che erano prima in equilibrio con fasi gassose più ricche in

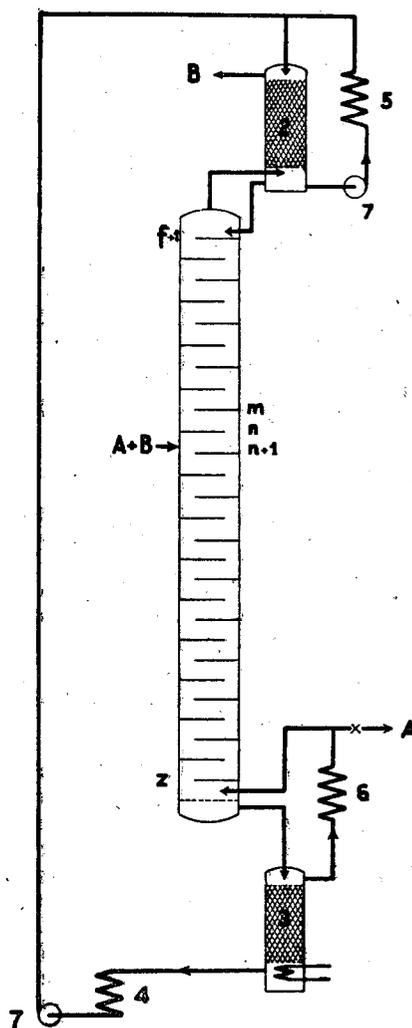


Fig. 1 - Schema del procedimento per la separazione dei componenti di una miscela gassosa.

B e quindi estrae dal solvente, man mano che risale attraverso i piatti della colonna, il gas in esso disciolto (*B*) meno solubile. Si ha così un'arricchimento di *B* nel gas che sale lungo la colonna, mentre si arricchisce in *A* il solvente che scende (tale tronco di colonna è detto di arricchimento). La eliminazione completa di *A* dal gas, che viene estratto dalla estremità superiore della colonna, avviene nei piatti superiori della colonna stessa di frazionamento (tronco di esaurimento) per l'azione selettiva del solvente saturo di *B* introdotto alla sommità della colonna che estrae man mano dal gas il componente *A* più solubile.

In un regime ideale (tempi di contatto lunghissimi e costanza perfetta della temperatura e della velocità del solvente, dei soluti e del riflusso) si può ammettere che in ogni piatto si mantengano delle condizioni stazionarie e di equilibrio tra fase gassosa e fase liquida.

La fase liquida presenta concentrazioni di A e di B , che per ogni piatto sono definite dalla pressione parziale di A e di B nella fase gassosa e dalla temperatura, e precisamente concentrazioni di A crescenti dall'alto verso il basso.

Per poter determinare in modo quantitativo come varia la composizione da piatto a piatto e quale è il numero di piatti minimo, la quantità minima di solvente C e conseguentemente quella minima del riflusso per ottenere un determinato effetto di separazione dei gas A e B da una loro miscela di data composizione, occorre innanzitutto conoscere il diagramma di stato del sistema ternario A - B -solvente.

Una certa semplificazione nella rappresentazione di tale sistema si ha qualora sia piccolissima e quindi si possa praticamente senza errore considerare nulla la tensione di vapore del solvente.

In tal caso si può rappresentare in un diagramma a pressione costante la composizione della fase liquida in funzione della fase gassosa con due semplici curve, la prima che indica la concentrazione y' di A in fase liquida in funzione della sua pressione parziale $p x'$ e la seconda che definisce la concentrazione y'' di B in funzione di $p x''$.

A causa dell'influenza reciproca di A e B sulle rispettive solubilità, un tale diagramma vale solo rigorosamente per le condizioni per cui è stato tracciato, ossia per un valore determinato e costante della pressione totale.

In mancanza di una determinazione sperimentale precisa del sistema A - B -solvente è possibile teoricamente tracciare il diagramma che esprime y' e y'' in funzione di x' e x'' , qualora si conoscano i coefficienti di solubilità α e β , che si considerano indipendenti da p (ossia se si ammette che le solubilità dei gas seguano la legge di Henry) e qualora si ammetta che le solubilità dei due gas non si influenzino reciprocamente.

Questa ipotesi si verifica con sufficiente approssimazione qualora si considerino dei gas aventi strette analogie nelle proprietà fisiche e chimiche (ad es. miscele di idrocarburi isomeri, miscele di paraffine con olefine gassose, di olefine con diolefine, ad eguale numero di atomi di carbonio, ecc.).

In tal caso indicando con $p x'$, $p x''$ le pressioni parziali dei componenti A e B in fase gassosa e con y' , y'' le concentrazioni in fase liquida, risulta:

$$y' = \alpha p x' \quad (1)$$

$$y'' = \beta p x'' \quad (2)$$

Se consideriamo la fase gassosa composta solo da una miscela dei due componenti A e B possiamo scrivere:

$$y' = \alpha p x'$$

$$y'' = \beta p (1 - x')$$

dove p è la pressione totale della fase gassosa, che in seguito per semplicità considereremo sempre eguale ad 1.

Ponendo:

$$Y' = \frac{y'}{y' + y''} \quad (3)$$

$$Y'' = \frac{y''}{y' + y''} \quad (3')$$

possiamo facilmente tracciare in un diagramma Y' in funzione di x' qualora sia noto il rapporto β/α , indipendentemente dai singoli valori di α e di β .

Nella fig. 2 la curva superiore rappresenta come varia Y con x per un rapporto $\beta/\alpha = 1/2$. Tale curva vale per temperatura e pressione totale costanti; ma se si ammette che nell'intervallo di pressione considerato i gas seguano la legge di Henry, ossia che α e β siano indipendenti dalla pressione, le curve di equilibrio tracciate valgono per qualsiasi pressione nell'intervallo considerato. Se il rapporto fosse indipendente dalla temperatura (cosa che si verifica solo se i calori molecolari di dissoluzione sono eguali) tale diagramma non varrebbe col variare della temperatura.

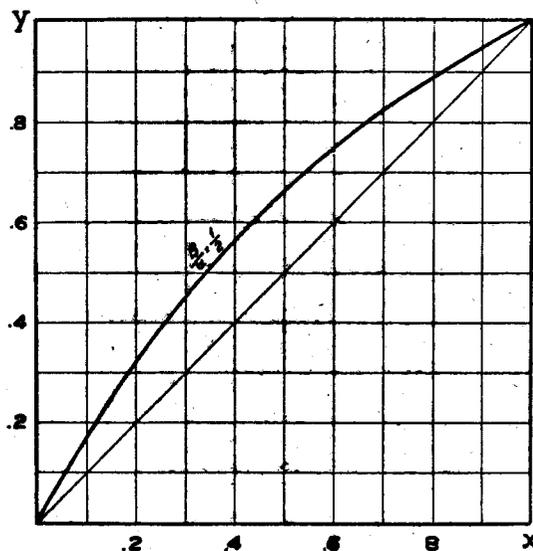


Fig. 2

Tanto più il rapporto β/α è diverso da 1, tanto maggiori risultano le distanze misurate parallelamente all'asse delle ordinate tra le curve di equilibrio e la retta che unisce l'origine della curva con il punto finale 1, e tanto più facile risulterà la separazione dei due componenti della fase gassosa.

Consideriamo ora un piatto ennesimo della colonna di frazionamento nella quale ammettiamo siano in equilibrio la fase gassosa e la fase liquida. Conoscendo la composizione della fase gassosa è facile calcolare quello della fase disciolta in equilibrio con essa, poichè la (3) diventa:

$$Y' = \frac{\alpha x'}{\alpha x' + \beta (1 - x')}$$

e si semplifica nella seguente:

$$Y' = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{\alpha} \frac{1 - x'}{x'}} \quad (4)$$

Si ammette che si raggiunga, durante il funzionamento della colonna, un determinato regime stazionario. Nel

tempo Δt sale attraverso il piatto n una quantità V_n di gas e attraverso il piatto $n+1$ una quantità V_{n+1} . Contemporaneamente scende attraverso il piatto n una quantità Q di solvente (supposto non volatile) contenente una quantità v_n di gas disciolto, e attraverso il piatto $n+1$ scende la stessa quantità Q di solvente contenente una quantità v_{n+1} di gas disciolti (fig. 3).

A causa dell'intimo contatto tra la fase liquida e la fase gasosa dovuta al gorgogliamento di quest'ultima attraverso la prima, avviene uno scambio dei componenti disciolti con quelli della fase gassosa. Ammettiamo, per semplicità, che in un piatto ideale si abbia un mescolamento ideale e che la composizione del gas che sale vari per una diminuzione $x_{n+1} - x_n$ della pressione parziale del componente più solubile, (A) e che contemporaneamente la sua concentrazione nella fase liquida diminuisca y_{n+1} a y_n .

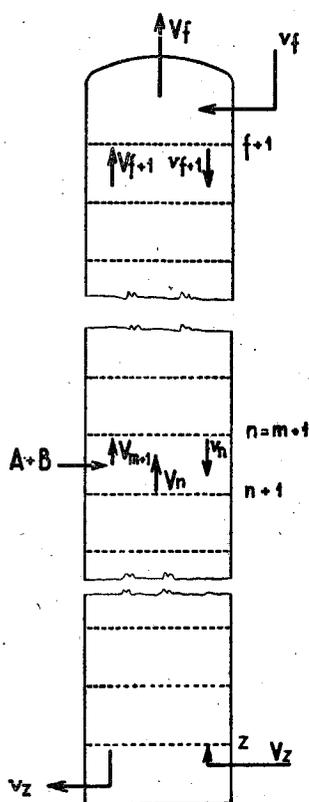


Fig. 3 - Regime della colonna di funzionamento.

Tra i volumi e le concentrazioni delle fasi devono sussistere delle relazioni in base al bilancio energetico e ponderale, se supponiamo che il processo decorra in modo adiabatico, senza che venga fornito o sottratto calore con l'ambiente esterno alla colonna. Dovrebbe quindi sussistere per ciascun piatto in regime stazionario:

I° — Eguaglianza tra le masse totali entranti ed uscenti.

II° — Eguaglianza tra il contenuto energetico complessivo dei liquidi e dei gas entranti ed uscenti (potendosi trascurare il lavoro esterno corrispondente alla variazione totale di volume).

La prima condizione viene soddisfatta dalle seguenti equazioni:

$$Q + V_n + v_{n+1} = Q + V_{n+1} + v_n \quad (5)$$

$$V_n x'_n + v_{n+1} \frac{y'_{n+1}}{y'_{n+1} + y''_{n+1}} = V_{n+1} x'_{n+1} + v_n \frac{y'_n}{y'_n + y''_n} \quad (6)$$

in base alla (3) l'ultima equazione si può scrivere:

$$V x_n + v_{n+1} Y_{n+1} = V_{n+1} x_{n+1} + v_n Y_n \quad (8)$$

Risolviendo rispetto a Y_{n+1} il sistema delle due equazioni (5) e (8) ed eliminando v_{n+1} si ottiene:

$$Y_{n+1} = \frac{V_{n+1} x_{n+1} + v_n Y_n - V_n x_n}{V_{n+1} + v_n - V_n} \quad (9)$$

Quest'equazione risulta di importanza fondamentale per il calcolo delle variazioni di concentrazione nei piatti della colonna di frazionamento.

Sino a questo punto il problema è stato impostato con i concetti noti per il calcolo delle colonne di rettifica e si è giunti ad una equazione analoga, con la differenza che si è in presenza di una fase liquida costituita da gas disciolti in un solvente, e che la fase gassosa è costituita da gas e non da vapori saturi.

Lo sviluppo dei calcoli assumerà però nei capitoli successivi un indirizzo nuovo.

Meno semplice risulta la impostazione e la risoluzione dell'equazione che esprime il bilancio termico, a causa della variazione della temperatura da piatto a piatto dipendente dalla diversa solubilità, dal diverso calore di dissoluzione dei due componenti, dalla variazione delle solubilità con la temperatura, dalla quantità e dai calori specifici variabili con la composizione della fase gassosa e di quella liquida.

E' necessario perciò adottare dei concetti semplificativi. La risoluzione del problema risulta notevolmente facilitata qualora l'operazione venga condotta in modo isoterma, ossia mantenendo costante la temperatura dei gas e liquidi introdotti nella colonna e termostattando questa in modo da asportare il calore di dissoluzione dei gas nel solvente.

Ciò si verifica spontaneamente in pratica in apparecchi di piccole dimensioni, per i quali la temperatura della colonna risulta praticamente eguale a quella dell'ambiente, ma non si verifica per colonne di dimensioni industriali dati i minori disperdimenti termici.

Noi svilupperemo perciò teoricamente prima il caso più semplice, quello corrispondente al processo isoterma, tratteremo poi il caso più complesso del processo adiabatico.

Operazione isoterma.

1°) Calcolo del riflusso minimo.

Come si è già accennato, in piccoli impianti od in apparecchi da laboratorio termicamente non isolati, si può praticamente considerare che l'operazione decorra in modo isoterma essendo notevoli gli scambi di calore con l'ambiente. Si presuppone anche che la pressione rimanga costante nella colonna, ciò che si verifica bene con riempimento ad anelli Raschig e solo approssimativamente nelle colonne a piatti.

A causa della diversa solubilità dei diversi componenti della miscela gassosa, v varia da un piatto all'altro

della colonna nel senso che per una quantità $v dY$ del componente B che si sviluppa da un piatto se ne scioglie una quantità di A uguale a $\frac{\alpha}{\beta} v dY$. Risulta quindi:

$$dv = \frac{\alpha - \beta}{\beta} dY$$

e perciò dal piatto n a quello $n + 1$ la quantità sviluppata risulta eguale a $v_n (Y_{n+1} - Y_n)$ e la quantità sciolta a: $\frac{\alpha}{\beta} v_n (Y_{n+1} - Y_n)$.

Possiamo perciò determinare come vari v dal piatto n al piatto $n + 1$.

Essendo:

$$v_n = p Q [\alpha x_n + \beta (1 - x_n)] \quad (10)$$

$$v_{n+1} = p Q [\alpha x_{n+1} + \beta (1 - x_{n+1})]$$

Risulta:

$$v_{n+1} = v_n + p Q (\alpha - \beta) (x_{n+1} - x_n) \quad (11)$$

Se riprendiamo le equazioni (5) e (8) ed eliminiamo V_{n+1} dal sistema risulta:

$$V_n x_n + v_{n+1} Y_{n+1} = (V_n + v_{n+1} - v_n) x_{n+1} + v_n Y_n$$

che si può scrivere

$$v_{n+1} (Y_{n+1} - x_{n+1}) = V_n (x_{n+1} - x_n) + v_n (Y_n - x_{n+1}) \quad (12)$$

sostituendo al posto di v_{n+1} il valore della (11) si ottiene

$$V_n (x_n - x_{n+1}) = v_n (Y_n - Y_{n+1}) + p Q (\alpha - \beta) (x_{n+1} - x_n) (x_{n+1} - Y_{n+1}) \quad (13)$$

da cui risulta, tenendo conto della (10):

$$\frac{V_n}{v_n} = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{x_n - x_{n+1}} + \frac{(\beta - \alpha) (x_{n+1} - Y_{n+1})}{\alpha x_n + \beta (1 - x_n)}$$

e ponendo $\frac{\alpha}{\beta} = \gamma$:

$$\frac{V_n}{v_n} = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{x_n - x_{n+1}} + \frac{(\gamma - 1) (x_{n+1} - Y_{n+1})}{\gamma + (1 - \gamma) x_n} \quad (14)$$

Tale espressione è valida per qualsiasi valore di x_n e presuppone che la pressione e la temperatura siano costanti in tutta la colonna. Nel caso che si voglia estrarre il componente A allo stato puro e se si considera la zona alla base della colonna, risulta $x_{n+1} = Y_{n+1} = 1$ ed in tal caso ci riferiremo ad un valore di x vicino a 1. La (14) si semplifica allora nella seguente:

$$\frac{V_n}{v_n} = \frac{1 - Y_n}{1 - x_n} \quad (15)$$

La (14) e la (15) ci permettono di calcolare il rapporto minimo e quindi il riflusso minimo col quale risulta possibile arricchire la fase gassosa da un valore x qualsiasi rispettivamente a x_{n+1} e a 1, e data la loro deduzione sono applicabili non soltanto ad un sol piatto ma ad un gruppo di piatti e nel caso di colonne ad anelli ad una zona tra due livelli qualsiasi della colonna.

Il rapporto $\frac{V}{v} = \frac{R}{R+1}$ (dove con R si intende il riflusso del componente gassoso più solubile) non si mantie-

ne costante ma varia da piatto a piatto. Infatti la quantità totale di gas disciolto v diminuisce nei piatti sovrastanti all'ennesimo per la maggiore percentuale del componente meno solubile ed aumenta nei piatti sottostanti. Per tale ragione la (14) e (15) valgono in modo rigoroso solo per intervalli per i quali x_n non differisca molto da x_{n+1} .

Sostituendo nella (11) a $p Q$ la sua espressione in funzione di v_n , che si ricava dalla (10), risulta:

$$v_{n+1} = v_n + v_n \frac{(\alpha - \beta) (x_{n+1} - x_n)}{\alpha x_n + \beta (1 - x_n)}$$

ossia:

$$v_{n+1} = v_n \frac{\gamma + (1 - \gamma) x_{n+1}}{\gamma + (1 - \gamma) x_n} \quad (16)$$

Ma in base alla (5):

$$\frac{V_{n+1}}{v_{n+1}} = \frac{V_n + v_{n+1} - v_n}{v_{n+1}} \quad (17)$$

da cui risulta:

$$\frac{V_{n+1}}{v_{n+1}} = \frac{V_n + p Q (\alpha - \beta) (x_{n+1} - x_n)}{v_n + p Q (\alpha - \beta) (x_{n+1} - x_n)} \quad (17 \text{ bis})$$

che si può scrivere, ponendo $\frac{\beta}{\alpha} = \gamma$:

$$\frac{V_{n+1}}{v_{n+1}} = \frac{V_n + \frac{(1 - \gamma) (x_{n+1} - x_n)}{\gamma + (1 - \gamma) x_n} v_n}{v_n \left(1 + \frac{(1 - \gamma) (x_{n+1} - x_n)}{\gamma + (1 - \gamma) x_n} \right)} \quad (18)$$

Si può così calcolare come variano V e v , quindi come vari il riflusso R nei piatti della colonna a seconda della composizione x in essi raggiunta, qualora si sostituisca, nelle precedenti, x_{n+1} con un valore qualsiasi di x .

Quello che interessa in pratica non è il riflusso R_n al piatto ennesimo, ma il riflusso R_z che si deve adottare al piatto inferiore z della colonna. Tale riflusso R_z rappresenta la quantità di gas (componente A) che viene rimandata in colonna per ogni quantità unitaria di tale gas estratta.

Nel caso che si debba estrarre alla base della colonna il componente A allo stato puro ($x_z = 1$) e che si introduca al piatto ennesimo una miscela di composizione x_n risulta secondo la (15):

$$\begin{aligned} \frac{V_n}{v_n} &= \frac{1 - Y_n}{1 - x_n} = \frac{1 - \frac{x_n}{x_n + \gamma (1 - x_n)}}{1 - x_n} = \\ &= \frac{\gamma}{\gamma + (1 - \gamma) x_n} \end{aligned} \quad (19)$$

Estendendo la (18) al piatto inferiore z ed introducendo i valori di V_n e v_n che risultano dalla (19), si ha:

$$\frac{V_z}{v_z} = \frac{\gamma (\gamma + (1 - \gamma) x_n)}{x_n + \gamma (1 - x_n)} + (1 - \gamma) (1 - x_n)$$

ma il denominatore è eguale a 1, ed il primo termine del numeratore eguale a γ , perciò:

$$\frac{V_z}{v_z} = 1 + (\gamma - 1) x_n \quad (20)$$

Da cui si può calcolare il riflusso alla base della colonna che risulta:

$$R_z = \frac{V_z}{v_z - V_z} = \frac{V_z/v_z}{(1 - V_z)/v_z} = \frac{1 + x_n(\gamma - 1)}{-x_n(\gamma - 1)} \\ = \frac{1}{x_n(1 - \gamma)} - 1 \quad (21)$$

Esaminiamo ora il funzionamento della colonna di frazionamento nei piatti sovrastanti il punto di alimentazione della miscela gassosa da frazionare (tronco di esaurimento). Supponiamo che quest'ultima venga immessa nella colonna immediatamente sotto il piatto n e precisamente tra il piatto m ed il piatto $m+1$, che la sua composizione sia x_n e che la sua temperatura sia eguale a quella interna della colonna: ne risulta che mentre v_{m+1} risulta eguale a v_n , V_{m+1} risulta maggiore di V_n di un quantitativo corrispondente a quello del gas immesso e precisamente sarà:

$$\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} = \frac{R_n + \frac{1}{x_n}}{R_n + 1} \quad (22)$$

da cui, sostituendo a R il suo valore in funzione di V e v , risulta:

$$V_{m+1} = V_n \left(1 + \frac{v_n - V_n}{v_n x_n} \right) \quad (23)$$

Nel caso precedentemente esaminato in cui $x_z = 1$ e V_n/v_n è dato dalla (19) risulta:

$$\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} = \frac{1}{x_n + \gamma(1 - x_n)} \quad (24)$$

Nei piatti sovrastanti, la miscela gassosa che sale si arricchisce nel componente B meno solubile.

La linea d'operazione, la cui tangente in corrispondenza al piatto m è $\frac{V_n}{v_m}$, può essere tracciata nella parte inferiore del diagramma rappresentativo. Essa permette di determinare l'arricchimento teorico in ogni piatto, di prevedere il funzionamento della colonna superiore di esaurimento e di stabilire se essa è in grado, e con quale numero di piatti teorici, di permettere l'estrazione completa del componente B dalla fase gassosa.

E' da tener presente che mentre il rapporto $\frac{V}{v}$ risulta minore di 1 nella sottostante colonna di arricchimento, esso risulta maggiore di 1 nella sovrastante colonna di esaurimento.

Bisogna tener conto della variazione di volume in ogni piatto e perciò nel calcolo della colonna di esaurimento si debbono applicare dei criteri analoghi a quelli che abbiamo applicato per la colonna di arricchimento.

Conoscendo il riflusso al piatto m si può calcolare quello dei piatti sovrastanti, ad es. quello che risulta al piatto terminale della colonna.

La variazione di v può essere determinata con la equazione (11) che in questo caso possiamo scrivere:

$$v_m = \frac{\gamma + (1 - \gamma)x_m}{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}} v_{m+1}$$

Sostituendo nella (17), che applicata al piatto m si può scrivere:

$$\frac{V_m}{v_m} = \frac{V_{m+1} + v_m - v_{m+1}}{v_m}$$

risulta:

$$\frac{V_m}{v_m} = \left(\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} + \frac{v_m}{v_{m+1}} - 1 \right) \frac{v_{m+1}}{v_m} = \\ = \left(\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} + \frac{(1 - \gamma)(x_m - x_{m+1})}{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}} \right) \frac{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}}{\gamma + (1 - \gamma)x_m} \quad (25)$$

Se al piatto terminale f si estrae il componente B puro, deve risultare $V_f = x_f = 0$.

Sostituendo x_f a x_m risulta:

$$\frac{V_f}{v_f} = \left(\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} + \frac{(\gamma - 1)x_{m+1}}{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}} \right) \frac{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}}{\gamma} \quad (26)$$

Se ci riferiamo all'esempio precedente per il quale

$$\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} = \frac{1}{x_n + \gamma(1 - x_n)}$$

risulta:

$$\frac{V_f}{v_f} = \frac{1 - (1 - \gamma)x_n}{\gamma} \quad (27)$$

da cui si calcola il riflusso del gas disciolto al piatto terminale:

$$R_f = \frac{v_f}{V_f - v_f}$$

che nel caso dell'esempio considerato risulta:

$$R_f = \frac{\gamma}{(1 - \gamma)(1 - x_n)} \quad (28)$$

Il riflusso R_f rappresenta la quantità di componente meno solubile che ritorna in colonna, sotto forma di soluzione, riferita alla quantità unitaria di tale componente estratto dall'impianto.

Allo stesso risultato si giunge impostando il calcolo in modo inverso, ossia calcolando direttamente in base alla equazione (14) quale valore assume il rapporto V_n/v_n qualora partendo da una composizione qualsiasi corrispondente a valori arbitrari di x si voglia estrarre dalla miscela gassosa completamente il componente più solubile.

In tal caso la (14) riferita alla zona iniziale della colonna di frazionamento compresa tra il livello zero e quello 1 si può scrivere:

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{Y_0 - Y_1}{x_0 - x_1} + \frac{(\gamma - 1)(x_1 - Y_1)}{\gamma + x_0(1 - \gamma)}$$

e dovendo risultare $x_0 = Y_0 = 0$ (caso della estrazione totale del componente più solubile) la precedente si semplifica:

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{Y_1}{x_1} + \frac{(\gamma - 1)(x_1 - Y_1)}{\gamma}$$

Sostituendo a Y_1 il suo valore in funzione di x_1 secondo la (4) risulta:

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{1}{\gamma + x_1(1-\gamma)} + \frac{\gamma-1}{\gamma} \left(x_1 - \frac{x_1}{\gamma + x_1(1-\gamma)} \right)$$

dalla quale, riducendo i termini del secondo membro ad egual denominatore, sommandoli e dividendo numeratore e denominatore per $\gamma + x_1(1-\gamma)$ risulta:

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{1 + (\gamma-1)x_1}{\gamma}$$

espressione identica alla (27).

Si è giunti perciò alla (27) attraverso due vie, la prima partendo da un valore di x arbitrario, ma vicino ad 1, calcolando il valore del riflusso minimo necessario per estrarre il componente A puro alla base della colonna, e calcolando come varia automaticamente il rapporto $\frac{V}{v}$ nei piatti superiori sino al terminale.

Nel secondo caso si è partiti da un valore di x arbitrario, ma vicino a zero, e si è calcolato il valore minimo che deve assumere il rapporto $\frac{V}{v}$ affinché venga estratto dalla miscela il componente A e si abbia alla sommità della colonna il componente B puro.

Il fatto che seguendo due vie diverse si è giunti allo stesso risultato nella determinazione di $\frac{V}{v}$ conferma che le formule precedentemente dedotte sono applicabili a valori qualsiasi ed arbitrari di x . Questo viene confermato dal calcolo della quantità di solvente teoricamente necessaria per effettuare il frazionamento.

2) Calcolo della quantità minima di solvente.

Nel capitolo precedente si sono calcolati i valori minimi teorici del riflusso occorrenti per ottenere un arricchimento determinato di un componente di una miscela binaria gassosa ed al limite quelli necessari per separare entrambi i componenti puri.

Conoscendo il valore del riflusso è possibile determinare la quantità necessaria di solvente; infatti la quantità minima del solvente occorrente per il frazionamento deve essere tale che disciolga per ogni quantità unitaria del componente B estratto una quantità di $B = R_t$.

Risulterà:

$$Q = \frac{R_t}{p[\alpha x_t + \beta(1-x_t)]}$$

che nel caso che si estraiga il componente B puro ($x_t=0$) diventa:

$$Q = \frac{R_t}{p\beta}$$

Sostituendo al posto di R_t la (28) risulta:

$$Q = \frac{\gamma}{p\beta(1-\gamma)(1-x_n)}$$

Se riferiamo Q , non alla unità di componente B presente nella miscela da frazionare, ma alla quantità unitaria di miscela da frazionare, si ottiene:

$$Q' = Q(1-x_n) = \frac{\gamma}{p\beta(1-\gamma)} \quad (29)$$

che si può scrivere:

$$Q' = \frac{1}{p(\alpha-\beta)} \quad (30)$$

Risulta quindi che la quantità minima del solvente che occorre impiegare per frazionare una miscela gassosa binaria nei due suoi componenti puri è indipendente dalla composizione della miscela stessa, ma dipende solo dalla sua quantità e dai coefficienti di solubilità α e β dei suoi componenti.

ESEMPI

Esaminiamo i valori teorici del riflusso minimo di gas R_s alla base della colonna di arricchimento e di quello R_t alla sommità della colonna superiore di esaurimento per diversi valori di $\frac{\beta}{\alpha} = \gamma$ e per diversi valori della composizione della miscela da frazionare.

$\gamma =$	1:1.33		1:1.5		1:2		1:3	
	R_z	R_f	R_z	R_f	R_z	R_f	R_z	R_f
$x_n = 0.1$	39.0	3.3	29.0	2.2	19.0	1.11	14.0	0.56
$= 0.2$	19.0	3.7	14.0	2.5	9.0	1.25	6.5	0.62
$= 0.3$	12.3	4.3	9.0	2.8	5.7	1.42	4.0	0.72
$= 0.4$	9.0	5.0	6.5	3.3	4.0	1.66	2.75	0.83
$= 0.5$	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	2.0	1.00
$= 0.6$	5.7	7.5	4.0	5.0	2.3	2.50	1.50	1.25
$= 0.7$	4.7	10.0	3.3	6.7	1.86	3.33	1.13	1.67
$= 0.8$	4.0	15.0	2.7	10.0	1.50	5.00	0.87	2.50
$= 0.9$	3.4	30.0	3.3	20.0	1.22	10.00	0.67	5.00

I valori di R_z e R_t sono stati calcolati con le formule (21) e (28). Vediamo ora come varia la quantità minima di solvente per frazionare una quantità V_0 di miscela gassosa in funzione di γ .

Risulta:

$$Q = \frac{V_0 \gamma}{\beta_p(1-\gamma)} = Q_b \frac{\gamma}{1-\gamma}$$

dove Q_b rappresenta la quantità di solvente necessaria per sciogliere alla pressione p un volume V_0 del componente B se questo fosse puro.

Esprimendo invece Q in funzione delle quantità Q_a di solvente, che occorrerebbero per disciogliere un determinato volume del componente più solubile, si ha:

$$Q = \frac{V_0}{\alpha p(1-\gamma)} = Q_a \frac{1}{(1-\gamma)}$$

Ne risulta che, per valori di γ tendenti ad 1, Q tende ad un valore infinito.

Per valori finiti di γ minori di 1, risulta ad esempio:

$\gamma =$	0.8	0.75	0.66	0.5	0.333	0.25
$\frac{1}{1-\gamma} =$	5.0	4.0	3.0	2.0	1.5	1.333
$\frac{\gamma}{1-\gamma} =$	4.0	3.0	2.0	1.0	0.5	0.333

$\frac{1}{1-\gamma}$ e $\frac{\gamma}{1-\gamma}$ rappresentano rispettivamente i fattori per cui

bisogna moltiplicare le quantità di liquido Q_a e Q_b , occorrenti per sciogliere un determinato volume di uno dei due componenti, qualora si voglia frazionare un eguale volume di una miscela di qualsiasi composizione di due componenti, le cui solubilità nel solvente determinato stanno tra di loro nel rapporto γ .

Operazione adiabatica.

Se il frazionamento di una miscela gassosa viene effettuato in una colonna termicamente isolata, il calore

svolto nel piatto ennesimo dalla dissoluzione di una certa quantità del componente più solubile non risulta compensato dal calore assorbito nella corrispondente evaporazione del componente meno solubile, che si sviluppa in quantità minore.

Risulta quindi in genere:

$$\sigma' (v_{n+1} Y'_{n+1} - v_n Y'_n) > \sigma'' (v_n Y''_n - v_{n+1} Y''_{n+1})$$

in cui σ' e σ'' sono i calori di dissoluzione dei due gas, e perciò la temperatura, anche in condizioni di regime, seguirà un andamento crescente dal livello n a quello sottostante $n+1$.

I rispettivi coefficienti di solubilità α e β dei componenti A e B non risultano perciò costanti, come nel caso dell'operazione isoterma, ma variano da piatto a piatto.

Per poter prevedere la composizione teorica nei singoli livelli risulta quindi necessario conoscere la variazione di temperatura nella colonna e la variazione dei coefficienti di solubilità con la temperatura.

Indicando con α , β e con α' , β' rispettivamente i coefficienti di solubilità alle temperature T_n e T_{n+1} , che regnano rispettivamente ai livelli (o piatti) n ed $n+1$, dove le composizioni della fase gassosa sono caratterizzate dalle concentrazioni x_n ed x_{n+1} , per poter sviluppare la equazione (12):

$$v_{n+1} (Y_{n+1} - x_{n+1}) = V_n (x_{n+1} - x_n) + v_n (Y_n - x_{n+1}) \quad (12)$$

bisogna tener presente che:

$$\begin{aligned} v_{n+1} &= p Q [\alpha' x_{n+1} + \beta' (1 - x_{n+1})] \\ &= v_n + p Q [\alpha' x_{n+1} - \alpha x_n + \beta' (1 - x_{n+1}) - \beta (1 - x_n)] \end{aligned}$$

Sostituendo e semplificando risulta:

$$\begin{aligned} \frac{V_n}{v_n} &= \frac{Y_{n+1} - Y_n}{x_{n+1} - x_n} + \frac{(\alpha - \beta) (Y_{n+1} - x_{n+1})}{\alpha x_n + \beta (1 - x_n)} + \\ &+ \frac{[(\alpha' - \alpha) x_{n+1} + (\beta' - \beta) (1 - x_{n+1})] (Y_{n+1} - x_{n+1})}{\alpha x_n + \beta (1 - x_n) (x_{n+1} - x_n)} \end{aligned}$$

La risoluzione di tale equazione presenta difficoltà essendo α' e β' funzione della temperatura al piatto $n+1$, ed essendo la temperatura dipendente oltre che dalle costanti fisiche delle sostanze trattate (calori specifici dei gas e delle soluzioni e calori di dissoluzione) anche dal valore di V_n e di v_n .

Nel caso che si voglia estrarre il componente A allo stato puro, prendendo in considerazione il tronco della colonna tra il piatto n e quello finale e si estenda a tale tronco l'equazione precedente, che è valida entro un intervallo qualsiasi, tale equazione si semplifica risultando $x_{n+1} = Y_{n+1} = 1$.

Sostituendo Y_n con il suo valore in funzione di x_n si ha:

$$\frac{v_n}{V_n} = \frac{1 - \frac{x_n}{x_n + \gamma (1 - x_n)}}{1 - x_n} = \frac{\gamma}{\gamma + x_n (1 - \gamma)}$$

ed

$$R = \frac{\gamma}{(1 - \gamma) x_n}$$

Tale formula è identica a quella trovata per il processo

isotermo. Per calcolare però il valore del rapporto $\frac{V_n}{v_n}$

alla base della colonna, che è quello che interessa in pratica, bisogna tener conto della variazione incognita della temperatura e della variazione di solubilità dei due componenti in funzione di quest'ultima.

L'equazione del bilancio termico che dovrebbe permettere di calcolare la variazione della temperatura si può scrivere in modo semplificato ammettendo che il calore che si sviluppa nel piatto n nella dissoluzione del componente A , meno quello assorbito nella estrazione del componente B , equivalga al calore assorbito per riscaldare dalla temperatura T_{n+1} alla temperatura T_n la soluzione proveniente dal piatto $n+1$, detratto il calore ceduto dai gas nel loro raffreddamento dalla temperatura T_{n+1} regnante nel piatto $n+1$ a quella T_n .

$$\sigma' (v_{n+1} Y_{n+1} + v_n Y_n) + \sigma'' [v_{n+1} (1 - Y_{n+1}) - v_n (1 - Y_n)] = (Q q + v_{n+1} s - V_n c) \Delta T \quad (32)$$

dove q ed s sono rispettivamente i calori specifici del solvente e delle sostanze disciolte e c è il calore specifico della fase gassosa (ammettendo, per semplicità, che i calori specifici della fase liquida e della fase gassosa non varino sensibilmente con la composizione).

Nel caso che si voglia estrarre alla base della colonna il componente A allo stato puro risulta $x_n = 1$ e nel calcolo del bilancio termico relativo alla variazione della concentrazione del componente A da x_n a x_1 la formula (44) si riduce nella seguente:

$$\sigma' (v_{n+1} - v_n \frac{x_n}{\gamma + x_n (1 - \gamma)}) - \sigma'' v_n (1 - \frac{x_n}{\gamma + x_n (1 - \gamma)}) = Q q \Delta T \quad (46)$$

Il secondo membro è stato semplificato tenuto conto che $v_{n+1} s - V_n c$ risulta trascurabile in confronto di $Q q$.

Tale equazione si può scrivere:

$$\sigma' (v_{n+1} - v_n \frac{x_n}{\gamma + x_n (1 - \gamma)}) - \sigma'' v_n (1 - \frac{x_n}{\gamma + x_n (1 - \gamma)}) = Q q \Delta T \quad (33)$$

Sostituendo a v_n ed a v_{n+1} i loro valori in funzione di Q :

$$\begin{aligned} v_n &= Q [\alpha x_n + \beta (1 - x_n)] \\ v_{n+1} &= Q [\alpha' x_{n+1} + \beta' (1 - x_{n+1})] \end{aligned}$$

risulta:

$$\sigma' (\alpha' - \alpha x_n) - \sigma'' (1 - x_n) = q \Delta T \quad (34)$$

Per risolvere questa equazione bisogna esprimere σ' come funzione di T , cosa che è possibile se si conosce il calore di dissoluzione σ' . Infatti:

$$\alpha' = \alpha e^{-\frac{\sigma' \Delta T}{R T^2}}$$

Sostituendo e passando ai logaritmi risulta:

$$-\Delta T = \frac{R T^2}{\sigma'} \lg_* \left(\frac{q \Delta T}{\sigma' \alpha} + \frac{\sigma''}{\sigma'} \beta (1 - x_n) + \alpha x_n \right) \quad (35)$$

Questa equazione può essere risolta per via grafica, attribuendo a ΔT nel termine tra parentesi valori arbitrari ed esprimendo in funzione di essi i valori di ΔT ottenuti risolvendo la (35).

Il punto della curva così tracciata che presenta eguale distanza dai due assi cartesiani è la soluzione cercata.

In generale nel caso di Q grandissimo risulta ΔT piccolo ed in tal caso il funzionamento della colonna si avvicina a quello di una colonna isoterma. Ciò si può ammettere con sufficiente approssimazione, essendo q in genere per sostanze organiche non molto complesse almeno 100-200 volte minore di σ , solo per solubilità molto piccole (di poche unità per cento in peso, ossia per solubilità dell'ordine di grandezza della decina di volumi di gas disciolti per volume di liquido solvente).

Nel caso di solubilità grandi, ad es. di qualche decina o di un centinaio di volumi di gas per volume di liquido, si ha una sensibile variazione di temperatura tra piatto e piatto.

ESEMPIO: Riportiamo un esempio semplice corrispondente ad un caso di solubilità non elevatissima di idrocarburi aventi all'incirca un eguale calore di dissoluzione di 4,500 cal/mol in un solvente organico avente un calore specifico di 18 cal/mol/1°. Ammettiamo sia:

$$\begin{aligned} \alpha &= 0.050 \text{ molecole/mol} \\ \beta &= 0.025 \quad \gg \\ T_n &= 291^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Supponiamo di frazionare una miscela contenente i due componenti in parti eguali ($x_n = 0.5$).

Sostituendo questi valori nella (35) e passando ai logaritmi decimali risulta:

$$-\Delta T = 86.4 \lg_{10} (0.08 \Delta T + 0.0375)$$

che risulta fornisce $T = 9.3^\circ$.

Se la colonna fosse termicamente isolata la temperatura aumenterebbe perciò da 18° al piatto ennesimo a 27° alla base.

In realtà l'aumento è un poco minore di quanto si calcolerebbe con la (35) per l'azione raffreddante del riflusso, se questo è inviato a temperatura inferiore, e cioè per il calore che sottrae riscaldandosi e saturandosi inoltre di vapori del solvente, nel caso che il solvente presenti una sensibile tensione di vapore.

Conoscendo l'aumento di temperatura dal piatto n al piatto inferiore z , si può calcolare come varia il riflusso da piatto a piatto:

Infatti sappiamo che:

$$\begin{aligned} \frac{V_n}{v_n} &= \frac{\gamma}{\gamma + x_n (1 - \gamma)} \\ R_n &= \frac{\gamma}{(1 - \gamma) x_n} \end{aligned} \quad (36)$$

Per determinare il riflusso al piatto z vediamo quale valore assume il rapporto V_z/v_z .

Sappiamo che:

$$\begin{aligned} v_n &= p Q [a_n x_n + \beta_n (1 - x)] \\ v_z &= p Q [a_z x_z + \beta_z (1 - x_z)] \end{aligned}$$

e per $x_z = 1$ risulta:

$$v_z = p Q \alpha_z$$

$$v_z = v_n \frac{\alpha_z}{\alpha_n x_n + \beta_n (1 - x_n)} \quad (37)$$

Sostituendo tale valore di v_z nella (5):

$$V_n + v_z = V_z + v_n$$

si ha:

$$\frac{V_z}{v_z} = \frac{V_n - v_z - v_n}{v_z}$$

da cui sostituendo a V_n ed a v_z i valori risultanti dalla (36) e dalla (37), risulta:

$$\frac{V_z}{v_z} = \frac{\alpha_z - (\alpha_n - \beta_n) x_n}{\alpha_z} \quad (38)$$

Il riflusso R_z risulta:

$$\begin{aligned} R_z &= \frac{V_z}{v_z - V_z} \\ &= \frac{\alpha_z - (\alpha_n - \beta_n) x_n}{\alpha_z} \frac{1}{1 - \frac{\alpha_z - (\alpha_n - \beta_n) x_n}{\alpha_z}} = \frac{\alpha_z - (\alpha - \beta) x_n}{(\alpha - \beta) x_n} = \\ &= \frac{\alpha_z}{(\alpha - \beta) x_n} - 1 \end{aligned} \quad (39)$$

Si conclude perciò che in una operazione adiabatica il riflusso minimo necessario per ottenere una separazione completa risulta alquanto minore che in una operazione isoterma.

ESEMPIO:

Riferiamoci all'esempio precedente nel quale si era considerato il frazionamento di una miscela di due gas, caratterizzato da $\gamma = 1/2$ e $\sigma' = \sigma'' = 4500$.

Si è visto che nella operazione adiabatica ΔT risulterebbe tra il piatto n ed il piatto z eguale a 9.3° , se il calore specifico del solvente è di 18 cal/mol.

E' possibile allora calcolare α_z in funzione di T .

$$\lg \frac{\alpha_z}{\alpha} = \frac{-\sigma'}{2.3 R T_n T_z} (T_n - T_z)$$

Sostituendo i valori precedenti e risolvendo risulta $\alpha = 1.39 \alpha_n$.

$$R_z = \frac{\alpha}{1.39 \cdot 0.5 \alpha_n} - 1 = 1.88$$

Il riflusso minimo risulta notevolmente minore che nel caso di una operazione isoterma, per la quale, si è visto, che per $\gamma = 1/2$ e per $x_n = 0.5$ R_z risulta eguale a 3.

Nelle calcolazioni precedenti si è supposto che l'operazione di frazionamento avvenga a pressione costante. Ciò si verifica con sufficiente approssimazione nel caso che si usino delle colonne di frazionamento con riempimento ad anelli (ad esempio tipo Raschig).

Esse si prestano bene per questo procedimento, a differenza di quanto si verifica negli impianti di rettifica, per i quali è preferibile una colonna a piatti, perchè il rapporto tra le portate istantanee della fase liquida e della fase gassosa risulta nel nostro caso molto maggiore che nel caso della colonna di rettifica, ciò che rende favorevole l'impiego di colonne aventi riempimenti ad anelli.

Con l'impiego di colonne a piatti, con campanelle di gorgogliamento, si ha un notevole aumento di pressione verso la base della colonna.

Tale aumento di pressione, al quale corrisponde un aumento di solubilità dei gas da frazionare nel solvente, può in alcuni casi compensare la diminuzione di solubilità dovuta all'aumento di temperatura, qualora si operi in modo adiabatico.

In alcuni casi perciò, per calcolazioni orientative, usando colonne a piatti termicamente isolate, si possono adottare gli stessi dati che si calcolano teoricamente per un processo isoterma a pressione costante.

In una seconda nota su questo stesso giornale comunicheremo i metodi per il calcolo del numero dei piatti teorici di una colonna di frazionamento che occorre impiegare per ottenere un determinato effetto.

Riassunto.

Viene descritto un nuovo procedimento continuo per il frazionamento di una miscela di due gas, utilizzando un solvente selettivo, caratterizzato dall'impiego di una colonna di frazionamento (a piatti o munita di adatto riempimento) che, in condizioni di regime, viene alimentata in alto dal solvente saturo del gas meno solubile (B), in basso da un riflusso gassoso costituito dal componente (A) più solubile, ottenuto per degasazione del solvente, ed in un punto intermedio della miscela da frazionare. La parte inferiore della colonna sotto il punto di alimentazione funziona da colonna di arricchimento del componente più solubile, quella superiore di esaurimento.

Tale procedimento, a differenza dei vecchi processi di assorbimento, permette di separare una miscela gassosa in modo quantitativo nei suoi componenti puri, anche nel caso di piccola selettività del solvente, qualora si usino quantità di solvente e valori del riflusso superiori a valori minimi determinabili in base alla conoscenza del diagramma di stato del sistema A - B -solvente.

Supposta trascurabile la tensione di vapore del solvente, viene allora svolto il calcolo del riflusso minimo teorico occorrente per un determinato arricchimento ed infine di quello occorrente per separare ambedue i gas allo stato puro, sia nel caso in cui si operi in modo isoterma, sia quando l'operazione venga condotta per via adiabatica.

Nel primo caso (isoterma) operando a pressione costante partendo da una miscela di composizione x_n è richiesto per separare i due componenti allo stato puro un riflusso minimo R_z del gas A alla base del tronco di arricchimento:

$$R_z = \frac{1}{(1-\gamma)x_n} - 1$$

in cui γ è il rapporto $\frac{\beta}{\alpha}$ tra la solubilità di B e quella di A . Alla sommità del tronco di arricchimento risulta di conseguenza un riflusso gassoso:

$$R_n = \frac{\gamma}{(1-\gamma)x_n}$$

Alla base di quello di esaurimento il riflusso di B in so-

luzione è:

$$R_{m+1} = \frac{\gamma + (1-\gamma)x_{m+1}}{(1-\gamma)(1-x_{m+1})}$$

Alla sommità dello stesso il riflusso minimo del componente meno solubile sotto forma di soluzione risulta:

$$R_t = \frac{\gamma}{(1-\gamma)(1-x_n)}$$

dove, se l'introduzione della miscela gassosa da frazionare è fatta in corrispondenza al piatto n , risulta $x = x_{m+1}$.

Viene anche calcolata la quantità di solvente necessaria per il frazionamento, in funzione del riflusso:

$$Q = \frac{R_t}{p[\alpha x_t + \beta(1-x_t)]}$$

che, nel caso in cui si estragga il componente B puro ($x_t = 0$) diventa:

$$Q = \frac{R_t}{p\beta} = \frac{\gamma}{p\beta(1-\gamma)(1-x_n)}$$

Riferendo la quantità Q di solvente, anziché alla quantità unitaria di prodotto B , a quella di prodotto da frazionare, risulta:

$$Q' = \frac{1}{p(\alpha - \beta)}$$

La quantità minima di solvente da impiegarsi per frazionare una miscela binaria nei suoi componenti risulta indipendente dalla composizione della miscela, ma dipende solo dalla sua quantità e dai coefficienti di solubilità α e β dei suoi componenti.

Le formule valgono poi per qualsiasi pressione, quando i gas considerati seguono la legge di Henry.

Anche per il caso del processo *adiabatico* vengono ricavate le espressioni che danno i reflussi minimi quando si considerino indipendenti dalle concentrazioni i calori di soluzione σ' e σ'' dei due gas. Per il riflusso di fondo colonna vale:

$$R_z = \frac{\alpha_z}{(\alpha - \beta)x_n} - 1$$

dove α_z e α indicano le solubilità di A alle temperature T_z e T_n che si hanno rispettivamente ai piatti z ed n .

Tale riflusso risulta quindi minore di quello necessario per la stessa separazione nel processo isoterma essendo $\alpha_z < \alpha$.

Viene pure data la formula per il calcolo del gradiente di temperatura lungo la colonna.

Il procedimento è stato applicato con ottimi risultati per la separazione di idrocarburi gassosi non saturi, il cui punto di ebollizione differisce anche di un solo grado, la cui separazione per distillazione con rettifica comporterebbe difficoltà paragonabili a quelle che si incontrerebbero nella separazione per rettifica di due isotopi di un elemento di medio peso atomico.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico e
Centro Studi di Tecnologia Chimica del Consiglio
Nazionale delle Ricerche - Milano, gennaio 1942-XX.

Giulio NATTA