

96  
200

G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA

---

# **Separazione dei componenti di miscele gassose per ab- sorbimento frazionato isoter- mico in un solvente selettivo.**

**Nota II: Frazionamento di miscele ternarie**

=

Estratto dalla Rivista  
"La Chimica e l'Industria,,

Anno XXXV - Settembre 1953 - pag. 622

M I L A N O  
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA

---

# **Separazione dei componenti di miscele gassose per ab- sorbimento frazionato isoter- mico in un solvente selettivo.**

**Nota II: Frazionamento di miscele ternarie**

---

Estratto dalla Rivista  
"La Chimica e l'Industria,,

Anno XXXV - Settembre 1953 - pag. 622

M I L A N O  
VIA S. PAOLO, 10

**G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA: Separazione dei componenti di miscele gassose per assorbimento frazionato isotermico in un solvente selettivo. - Nota II: Frazionamento di miscele ternarie.**

*Lo studio della separazione dei componenti di miscele gassose per assorbimento frazionato isotermico, che in una prima nota pubblicata su questa rivista (1) era stato limitato alle miscele binarie, viene ora esteso a miscele gassose più complesse; in particolare vengono esaminate miscele composte da due gas differentemente solubili nel solvente e da altri gas praticamente insolubili. Sono proposti e discussi diversi cicli di frazionamento, comprendenti la rigenerazione finale del solvente mediante eliminazione dei componenti più solubili rimasti sciolti per strappamento con i componenti meno solubili della miscela stessa da frazionare.*

*Viene sviluppato un metodo nuovo di rappresentazione grafica, da impiegarsi nel caso di sistemi costituiti da tre gas e dal solvente, nel quale è applicato il concetto di equivalente di solubilità.*

*Per ogni ciclo considerato sono indicate alcune espressioni che consentono una rapida valutazione delle grandezze in gioco ed un confronto tra le varie possibilità di effettuare un certo frazionamento.*

*Inoltre si considera l'estensione dei calcoli, eseguiti per i cicli isotermici, a casi non isotermici nei quali il solvente viene degasato per riscaldamento.*

*Si riportano infine alcuni esempi di calcolo di colonne di frazionamento.*

Nella nota I <sup>(1)</sup> è stato esaminato il frazionamento isotermico di miscele binarie, con l'impiego di solventi che sciolgono in modo diverso i due componenti gassosi. Lo studio viene ora esteso alle miscele ternarie o più complesse, costituite da due componenti, solubili diversamente in un solvente, e da uno o più componenti praticamente insolubili. Tale studio presenta un certo interesse per l'industria chimica, perchè recentemente sono diventati di attualità diversi importanti problemi di frazionamento di gas naturali, di gas provenienti dal cracking del metano o di idrocarburi superiori, dalla deidrogenazione di frazioni  $C_4$  ecc., i quali contengono alcuni componenti di diversa solubilità in opportuni solventi ed altri, che sono praticamente insolubili, come l'idrogeno e l'azoto, o pochissimo solubili, come il metano.

Il problema del frazionamento viene qui affrontato dapprima limitandosi all'impostazione di cicli di frazionamento isotermici, che possono presentare un notevole interesse per molti paesi dell'Europa, nei quali il costo della caloria è superiore a quello che si ha in quelle località americane dove si è maggiormente sviluppata l'industria petrochimica. Ciò non esclude che, anche nelle nostre condizioni, non possa talvolta convenire ricorrere ad un moderato riscaldamento per la parziale degasazione dei solventi, in considerazione del basso costo delle calorie di recupero a temperatura poco elevata (acque calde di scarico di altre lavorazioni ecc.). In questi casi, come vedremo, è facile modificare gli schemi studiati originariamente come isotermici, per adattarli alle nuove condizioni derivanti da una degasazione parziale del solvente per riscaldamento.

Nella trattazione generale che segue, considereremo sempre una miscela gassosa che contenga due componenti  $A$  e  $B$  aventi una diversa, ma notevole solubilità (solubilità di  $A$  maggiore di quella di  $B$ ) ed altri componenti gassosi che chiameremo  $I$  (insolubili), aventi solubilità praticamente nulla nel solvente.

Nello studio del funzionamento ideale degli schemi di impianto presi in esame riterremo sempre valide le seguenti ipotesi semplificative:

- 1) La solubilità di  $A$  e  $B$  segua la legge di Henry.
- 2) La solubilità di  $I$  sia trascurabile.
- 3) Le solubilità di  $A$  e  $B$  non si influenzino mutuamente.
- 4) La tensione del vapore del solvente sia trascurabile.
- 5) Il processo sia isotermico (ossia il calore sviluppato nella dissoluzione del gas sia immediatamente disperso all'esterno).
- 6) La pressione sia praticamente uniforme in ogni colonna.

Le prime tre ipotesi sono praticamente accettabili qualora non si abbia formazione di composti chimici o di associazioni fra  $A$  e  $B$  ed il solvente, e purchè le concentrazioni di  $A$  e  $B$  nel solvente siano sufficientemente piccole.

Nelle colonne industriali di grandi dimensioni, le due ultime ipotesi non sono completamente valide, perchè la perdita di carico, causata dal riempimento o dai piatti, ha per conseguenza una diminuzione di pressione dalla base alla sommità della colonna, e perchè il calore svolto nella dissoluzione di  $A$  dà luogo in genere ad un aumento di temperatura (ciò avviene anche nel caso che  $A$  si sciogla, mentre  $B$  si libera, poichè il numero di moli di  $B$  spostate è minore del numero di moli di  $A$  assorbite, come risulta dal concetto di equivalente di solubilità che verrà esposto in seguito). Ma un aumento di temperatura porta ad una diminuzione di solubilità, cioè ad un effetto opposto a quello prodotto da un aumento di pressione, quindi

— qualora le variazioni, sia di temperatura che di pressione siano contenute entro limiti ristretti — si può ammettere che i coefficienti di solubilità (espressi in volumi o moli di soluto per volume di solvente) si mantengano costanti per tutta la colonna anche nelle condizioni reali. Essi pertanto dovranno riferirsi ai valori medi della pressione e della temperatura.

Indichiamo con  $\alpha$  e  $\beta$  i coefficienti di solubilità dei gas  $A$  e  $B$  (espressi in  $N$ -volumi di gas per volume di solvente e pressione unitaria) e con  $\gamma$  il rapporto  $\beta/\alpha$ . Supponendo che sia sempre  $\alpha > \beta$ , sarà  $\gamma < 1$ . Quindi, indicando con  $\pi_A$  e  $\pi_B$  le pressioni parziali di  $A$  e di  $B$ , le quantità di gas  $A$  e  $B$  disciolte nell'unità di volume di solvente sono:

$$x_A = \alpha \pi_A \quad \text{e} \quad x_B = \beta \pi_B \quad (*)$$

Un ciclo di assorbimento frazionato può essere realizzato in svariati modi e, per quanto riguarda il mezzo strappante necessario per il funzionamento del tronco di arricchimento, fra le possibili soluzioni, presentano notevole interesse le due seguenti:

- 1) Ciclo con riflusso del gas solubile (fig. 1)
- 2) Ciclo con riflusso di gas insolubili (fig. 4)

(\*) Tale espressione è valida in genere con sufficiente approssimazione per piccoli valori del coefficiente di solubilità e per basse pressioni parziali. E' valida inoltre in molti casi di elevata solubilità, quando il solvente ed il soluto non sono sostanze di analoga costituzione chimica (ad es. soluzione di acetilene in dimetilformammide). Invece, nel caso che il solvente ed il soluto presentino analoga costituzione chimica (ad es. siamo entrambi idrocarburi), la solubilità sarebbe più opportunamente rappresentata dalla legge di Henry generalizzata:

$$x'_A = \frac{1}{H_A} \pi_A \quad \quad \quad x'_B = \frac{1}{H_B} \pi_B$$

dove  $x'_A$  è la frazione molare del componente  $A$  nel liquido, ossia:

$$\frac{\text{moli di } A}{\text{moli di } A + \text{moli di } B + \text{moli di solvente}}$$

e similmente  $x'_B$ .

M. BENEDICT (3) ha seguito quest'ultima ipotesi nel calcolo della minima quantità di solvente in un ciclo di assorbimento isotermico analogo a quello da noi descritto nella nota I.

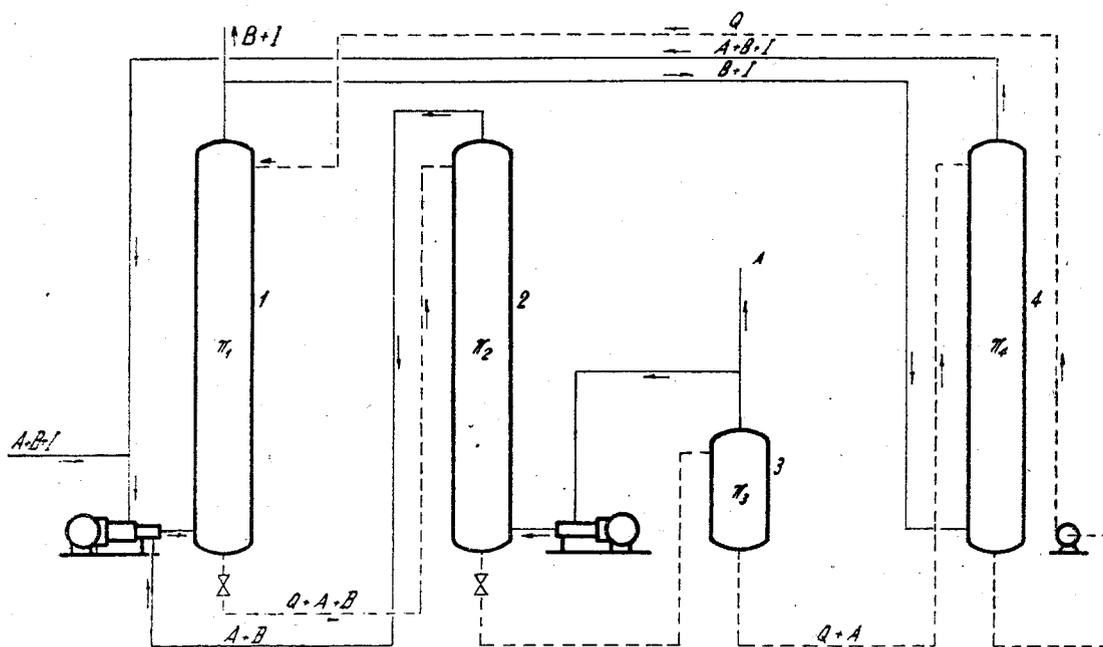


Fig. 1 - Ciclo isotermico con riflusso del componente più solubile.

Esamineremo dapprima i due cicli nell'ipotesi di funzionamento con riflusso minimo e separazione completa dei componenti allo stato puro, cioè supponendo che le colonne siano costituite da un infinito numero di piatti. Pur trattandosi di casi limiti ideali, il loro raffronto consente già di fornire degli elementi comparativi che sono sufficienti per stabilire quale dei cicli esaminati sia il più vantaggioso, per un caso particolare reale, preso in considerazione.

#### Ciclo con riflusso del gas più solubile.

Tale ciclo <sup>(3)</sup> comprende quattro colonne (fig. 1) e cioè:

1) *Colonna di esaurimento*, operante alla pressione  $\pi_1$ . Essa è alimentata alla base dalla miscela gassosa  $A+B+I$  ed alla sommità da una certa quantità  $Q$  di solvente. Il componente  $A$  viene completamente assorbito, e fuoriesce il gas esaurito composto di  $B$  ed  $I$ .

Al fine di semplificare i calcoli di massima supponiamo che nella colonna ideale (infiniti piatti) in coda

ci sia equilibrio, rispetto ad  $A$ , fra il gas entrante ed il solvente uscente (\*).

Se il solvente in coda è saturo rispetto al componente più solubile  $A$ , consegue intuitivamente che esso è saturo anche rispetto al componente meno solubile  $B$ , che è presente in quantità tale che una parte non è disciolta e sfugge in testa.

2) *Colonna di arricchimento*, nella quale non sono presenti i gas insolubili. Opera alla pressione  $\pi_2$ , inferiore a  $\pi_1$ . Essa è alimentata in testa dal solvente saturo che proviene dalla colonna 1, ed in coda da una corrente di gas  $A$  puro (« riflusso »  $R$ ).

Nella colonna 2 si ha la completa sostituzione di tutto il  $B$  contenuto nel solvente, mediante  $A$ . In testa alla colonna fuoriesce un gas  $G_2$  — contenente  $A$  e  $B$  — che viene ricompresso ed immesso nella colonna 1, insieme con l'alimentazione fresca e con il gas di riciclo  $G$ , proveniente dalla colonna 4 di cui si dirà in seguito.

La colonna 2 viene calcolata con le ipotesi che il solvente sia saturo rispetto ad entrambi i componenti, sia in coda (\*\*), che in testa (\*\*); essa quindi deve operare a pressione  $\pi_2$  inferiore a quella  $\pi_1$  della colonna 1, nella quale è presente il componente gassoso insolubile.

---

(\*) Ciò equivale a porre la condizione di operare con  $\pi_1 Q = \min$ . In una colonna reale, in coda si sarà più o meno lontani dall'equilibrio, a seconda del numero di piatti, quindi, per assorbire una eguale quantità di  $A$ , bisognerà operare ad una pressione maggiore di quella teoricamente dedotta per il caso ideale.

(\*\*) L'equilibrio di  $A$  in coda è una condizione necessaria come conseguenza della completa assenza di  $B$ . Infatti il liquido dell'ultimo piatto inferiore è in equilibrio col gas soprastante (per definizione di piatto teorico) e se questo liquido non contiene  $B$ , neppure nel gas deve esserci  $B$ , cioè nel gas la pressione di  $A$  è  $\pi_2$ ; il liquido che è in equilibrio con questo gas è quindi saturo rispetto ad  $A$  puro.

(\*\*\*) Il che equivale a porre  $R = \min$ . Per diminuire ulteriormente il riflusso si potrebbe operare ad una pressione  $\pi_1$  più elevata e tale che il solvente, passando alla pressione  $\pi_2$ , si degasi parzialmente, arricchendosi del componente  $A$ . Abbiamo ritenuto opportuno porre la condizione di cui sopra, onde evitare valori eccessivi di  $\pi_1$ .

Il solvente arricchito passa quindi alla successiva degasazione.

3) *Colonna di degasazione*, operante alla pressione  $\pi_3$ , inferiore a  $\pi_2$ . Per l'espansione da  $\pi_2$  a  $\pi_3$ , il solvente si degasa fino a portarsi in equilibrio colla soprastante atmosfera di *A* puro alla pressione  $\pi_3$ . In testa si estrae il componente *A* in quantità corrispondente alla produzione netta, più il reflusso *R*, che viene compresso e introdotto nella colonna 2.

4) *Colonna di rigenerazione* (o di «stripping»), operante alla pressione  $\pi_4$ , dove, mediante una corrente di gas prelevata dal prodotto di testa della colonna 1 (costituito da *B* ed *I*), si strappa tutta la quantità di *A* rimasta dissolta nel solvente che esce dal degasatore 3. Così si rigenera il solvente *Q* per l'alimentazione della colonna 1. Questo solvente, nel caso di funzionamento ideale, è esente da *A* e contiene solo la quantità di *B* corrispondente alla saturazione in coda alla colonna 4.

Dalla testa della colonna di «stripping» esce un gas (*A+B+I*) che viene riciclato alla base della colonna 1 insieme con l'alimentazione fresca e con il gas di testa della colonna di arricchimento.

Il ciclo è nel suo complesso praticamente isotermico e consente di separare *A* puro da *B + I*. Il calore svolto nella dissoluzione del gas *A* nel solvente, che può portare, in alcuni casi pratici, ad un aumento di qualche grado della temperatura del solvente, è eguale a quello assorbito nella degasazione del solvente stesso; ma poichè l'assorbimento è effettuato in presenza di un eccesso di inerti, che presentano una certa capacità termica, l'aumento di temperatura del solvente nella fase assorbimento risulta un po' minore dell'abbassamento di temperatura nella fase di degasazione e strappamento. In pratica si tratta di una differenza minima che è più che compensata dagli effetti termici secondari.

Riassumiamo i simboli che useremo nel seguito:

- $\alpha$  coefficiente di solubilità del gas *A* (N-volumi per volume di solvente a pressione parziale unitaria)
- $\beta$  coefficiente di solubilità del gas *B* (N-volumi per volume di solvente a pressione parziale unitaria)

$\gamma = \beta/\alpha$  coefficiente di selettività

$\pi_1$  pressione assoluta di esercizio della colonna di esaurimento 1

$\pi_2$  pressione di esercizio della colonna di arricchimento 2

$\pi_3$  pressione di esercizio della colonna di degasazione 3

$\pi_4$  pressione di esercizio della colonna di rigenerazione 4

$Q$  quantità di solvente (volumi/unità di tempo)

$R$  riflusso gassoso, composto di  $A$  puro espresso in  $N$ -volumi/unità di tempo

$F$  gas di alimentazione fresco ( $N$ -volumi/unità di tempo) avente la composizione:

$$y_{Af} \text{ di } A, \quad y_{Bf} \text{ di } B, \quad y_{If} = 1 - y_{Af} - y_{Bf} \text{ di } I$$

$G_1 = F + G + G_2$  gas di alimentazione combinata avente la composizione:

$$y_{A1} \text{ di } A, \quad y_{B1} \text{ di } B, \quad 1 - y_{A1} - y_{B1} \text{ di } I$$

$G_2$  gas uscente dalla colonna 2, composto da:

$$y_{A2} \text{ di } A \quad \text{ed} \quad (1 - y_{A2}) \text{ di } B$$

$G$  gas uscente dalla colonna 4 e che viene riciclato alla colonna 1.

$G_0$  uscente dalla colonna 1 avente la composizione:

$$y_{B0} = \frac{y_{Bf}}{1 - y_{Af}} \text{ di } B \quad \text{e} \quad 1 - y_{B0} = \frac{y_{If}}{1 - y_{Af}} \text{ di } I$$

$G_s$  gas strappante che entra nella colonna 4 e che contiene:  $y_{B0}$  di  $B$  ed  $1 - y_{B0}$  di  $I$

Indicheremo in generale con  $y_A$  e  $y_B$  le frazioni molari di  $A$  e di  $B$  in fase gassosa, con  $x_A$  ed  $x_B$  le quantità di  $A$  e di  $B$  disciolte in un volume di solvente.

Studiamo quantitativamente il ciclo descritto (funzionamento ideale). Il solvente che esce dall'esaurimento ed entra nell'arricchimento è in equilibrio col gas  $G_1$  alla pressione  $\pi_1$ , ed anche col gas  $G_2$  alla pressione  $\pi_2$ :

$$\pi_1 y_{A1} = \pi_2 y_{A2} \quad (1)$$

$$\pi_1 y_{B1} = \pi_2 (1 - y_{A2}) \quad (2)$$

Dal bilancio materiale del degasatore, ricordando che la quantità di  $A$  disciolta nel solvente che esce dalla colonna di arricchimento è di  $\alpha \pi_2 Q$ , si ha:

$$R = \alpha Q (\pi_2 - \pi_3) - y_{Af} F \quad (3)$$

I bilanci materiali nella colonna di arricchimento 2, con le ipotesi di equilibrio in testa ed in coda, sono:

$$\begin{aligned} \text{per } A \quad & R + \alpha \pi_2 y_{A2} Q = y_{A2} G_2 + \alpha \pi_2 Q \\ \text{per } B \quad & \beta \pi_2 Q (1 - y_{A2}) = G_2 (1 - y_{A2}) \\ \text{da cui} \quad & G_2 = \beta \pi_2 Q \end{aligned} \quad (4)$$

e ricordando la (3):

$$y_{A2} = \frac{\alpha \pi_3 Q + y_{Af} F}{\pi_2 Q (\alpha - \beta)} \quad (5)$$

Sostituendo nelle (1) e (2) ad  $y_{A2}$  l'espressione (5) si ricava:

$$y_{A1} = \frac{\alpha \pi_3 Q + y_{Af} F}{\pi_1 Q (\alpha - \beta)} \quad (1')$$

$$y_{B1} = \frac{\pi_2 Q (\alpha - \beta) - \alpha \pi_3 Q - y_{Af} F}{\pi_1 Q (\alpha - \beta)} \quad (2')$$

I bilanci materiali nella colonna di esaurimento (tenendo presente che il solvente proveniente dal rigeneratore 4 è in condizioni di saturazione, cioè contiene  $\beta \pi_4 y_{Bo} Q$  di  $B$ ) sono:

$$\begin{aligned} \text{per } A \quad & y_{A1} G_1 = \alpha \pi_1 y_{A1} Q \\ \text{per } B \quad & y_{B1} G_1 = y_{Bo} G_0 + \beta \pi_1 y_{B1} Q - \beta \pi_4 y_{Bo} Q \\ \text{per } I \quad & (1 - y_{A1} - y_{B1}) G_1 = (1 - y_{Bo}) G_0 \end{aligned}$$

da cui si deduce:

$$G_1 = \alpha \pi_1 Q \quad (6)$$

e osservando che dal bilancio totale dell'impianto si ha

$$y_{Bo} = \frac{y_{Bf}}{1 - y_{Af}}$$

e ricordando le (1') e (2'):

$$G_0 = \alpha Q \frac{1 - y_{Af}}{1 - y_{Af} - y_{Bf}} (\pi_1 - \pi_2) \quad (7)$$

$$\frac{F}{Q} = -\frac{\alpha \pi_1 y_{Bf}}{y_{Af} y_{If}} + \pi_2 \left\{ \frac{\alpha - \beta}{y_{Af}} + \frac{\alpha y_{Bf}}{y_{Af} y_{If}} \right\} - \frac{\alpha \pi_3}{y_{Af}} + \frac{\beta \pi_4 y_{Bf}}{y_{Af} (1 - y_{Af})} \quad (8)$$

Dalle (4) e (6) deduciamo anche:

$$G = G_1 - F - G_2 = \alpha \pi_1 Q - \beta \pi_2 Q - F \quad (9)$$

Il volume di gas  $G_o$  è formato dal fabbisogno della colonna di rigenerazione 4 più la normale produzione di gas esausto ( $B+I$ ), la quale è  $(1 - y_{Af})F$ ; quindi:

$$G_o = (1 - y_{Af}) F + G_s$$

da cui, tenendo presente la (7):

$$G_s = \frac{\alpha Q (1 - y_{Af}) (\pi_1 - \pi_2) - F (1 - y_{Af}) (1 - y_{Af} - y_{Bf})}{1 - y_{Af} - y_{Bf}} \quad (10)$$

Affinchè nella colonna 4 si abbia completo strappamento di  $A$  deve essere (\*):

$$G_s = \alpha \pi_4 Q$$

da cui, confrontando con la (10):

$$\alpha \pi_4 Q (1 - y_{Af} - y_{Bf}) = \alpha Q (\pi_1 - \pi_2) (1 - y_{Af}) - F (1 - y_{Af}) (1 - y_{Af} - y_{Bf}) \quad (11)$$

Concludendo, dalle (8) e (11), con ovvi passaggi, si ha:

$$\pi_1 (1 - y_{Af}) (y_{Bf} + y_{Af}) - \pi_2 (1 - y_{Af}) (1 - y_{Af}) + \pi_3 y_{If} (1 - y_{Af}) - \pi_4 y_{If} (y_{Af} + y_{Bf}) = 0 \quad (12)$$

E' questa l'equazione globale di bilancio di tutto il ciclo, alla quale devono soddisfare le variabili indipendenti  $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ .

(\*) Calcoliamo la minima quantità di gas necessario per strappare completamente  $A$  dal solvente. Supponiamo di essere in condizioni tali che, detta  $y_A$  la frazione molare di  $A$  nel gas che esce in testa alla colonna di rigenerazione 4, sia:

$$y_A \pi_4 < \pi_3$$

(è superfluo considerare altri casi, perchè questa condizione è sempre largamente verificata nei cicli del tipo in esame). Questa condizione significa che il punto della curva di lavoro corrispondente alla testa della colonna (fig. 2) sta al disotto della retta di equilibrio cioè è in condizioni di strappamento. Per tutta la lunghezza della colonna si ha perciò strappamento di  $A$  ed assorbimento di  $B$ .

La precedente trattazione del problema non è completa, infatti bisogna tener conto di alcune condizioni, quale la limitazione delle pressioni minime  $\pi_3$  e  $\pi_4$ .

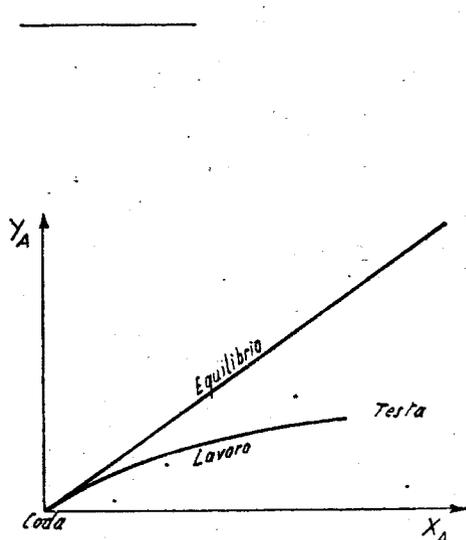


Fig. 2

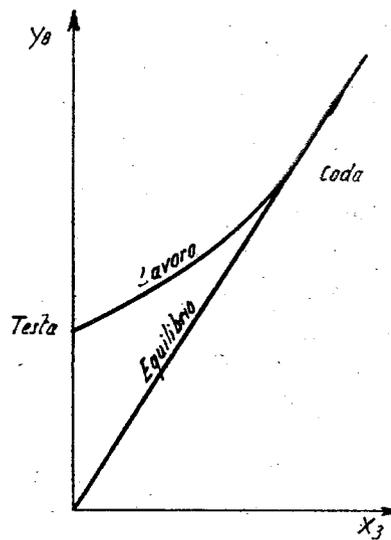


Fig. 3

Strappamento di A con una miscela B+I.

Dalle equazioni di bilancio di un tronco di colonna compreso fra il fondo ed un piatto generico « n »

$$x_{An}Q = y_{An}G_n \quad (I)$$

$$x_{Bn}Q = y_{Bn}G_n - \beta y_{B0}\pi_4 Q - y_{B0}G_s \quad (II)$$

$$(1 - y_{B0})G_s = (1 - y_{An} - y_{Bn})G_n \quad (III)$$

si ricava che le curve di lavoro date dalle equazioni (I) e (II) hanno l'andamento indicato qualitativamente nelle fig. 2 e 3.

D'altra parte su questi diagrammi l'equilibrio è rappresentato dalle rette:

$$y_A = \frac{x_A}{\alpha\pi_4} \quad (IV)$$

$$y_B = \frac{x_B}{\beta\pi_4} \quad (V)$$

E' evidente che, per avere strappamento di A, la curva di lavoro deve stare, per tutta la sua lunghezza, al disotto della retta di equilibrio, cioè:

$$\frac{Q}{G_s} \leq \frac{1}{\alpha\pi_4}$$

per avere assorbimento di B la curva di lavoro dovrà stare al disopra della retta di equilibrio, cioè:

$$\frac{Q}{G_s} \geq \frac{1}{\beta\pi_4}$$

La prima condizione è più restrittiva, perciò la « condizione di lavoro » della colonna 4 è:

$$G_s \geq \alpha\pi_4 Q$$

Nei precedenti svolgimenti analitici, per brevità, abbiamo tenuto conto implicitamente di un gruppo di equazioni molto semplici, e non abbiamo tenuto affatto conto di un altro gruppo che introduceva un numero di incognite uguale al numero di equazioni. Per chiarezza elenchiamo ora tutte le equazioni che costituiscono il sistema che, con opportune trasformazioni, si riduce all'equazione (12):

- 2 equazioni di equilibrio in coda alla colonna 1
- 2 equazioni di equilibrio in testa alla colonna 2
- 1 equazione di equilibrio in coda alla colonna 2
- 1 equazione di equilibrio in coda alla colonna 3
- 1 equazione di equilibrio in coda alla colonna 4
- 1 equazione di lavoro della colonna 4
- Totale: 8 equazioni indipendenti;
- 3 equazioni di bilancio della colonna 1
- 3 equazioni di bilancio della zona di miscelazione fra l'alimentazione netta  $F$ , il riciclo  $G$  ed il gas  $G_2$ , prodotto di testa della colonna di arricchimento
- 2 equazioni di bilancio della colonna 2
- 1 equazione di bilancio della colonna 3
- 3 equazioni di bilancio della colonna 4
- 1 equazione di bilancio alla derivazione del gas strappante
- 3 equazioni di bilancio dell'impianto nel suo complesso
- Totale: 16 equazioni di cui solo 13 indipendenti.

In tutto quindi 21 *equazioni indipendenti*.

Elenchiamo ora le incognite che compaiono nelle precedenti equazioni:

- 4 pressioni di esercizio delle 4 colonne
- 1 quantità di solvente
- 2 quantità di gas disciolte nel solvente uscente dalla colonna 1
- 1 quantità di gas nel solvente uscente dalla colonna 2
- 1 quantità di gas  $A$  nel solvente uscente dalla colonna 3
- 1 quantità di gas  $B$  nel solvente uscente dalla colonna 4
- 8 volumi di gas costituenti l'alimentazione combinata  $G_1$ , il riciclo  $G$ , il prodotto di testa dell'arricchimento  $G_2$ , il gas strappante  $G_s$ , il prodotto di testa dell'esaurimento  $G_o$ , il reflusso  $R$ , il gas uscente dal degasatore  $G_d$ , il gas esausto uscente dall'impianto  $G_e$ .

2	caratterizzanti	la	composizione	di	$G_1$	} che contengo-
2	»	»	»	»	$G$	
1	»	»	»	»	$G_2$	} che contiene $A$ e $B$
1	»	»	»	»	$G_0$	
					di $G_s$ e di $G_e$	} che contengo- no $B$ ed $I$

Totale: 24 incognite.

Perciò il sistema di 21 equazioni in 24 incognite è riducibile ad 1 equazione in 4 incognite [nella (12) abbiamo scelto come variabili indipendenti le pressioni].

In pratica, dopo aver determinato tutte le pressioni in modo che soddisfino alla equazione (12) ed alle altre 3 condizioni suesposte, nonché alle eventuali condizioni di carattere pratico che convenga imporre, si passa a determinare  $F/Q$  mediante la (8). Il valore così determinato non è da considerarsi come un minimo, ma come l'unico valore di  $F/Q$  per il quale si possa chiudere il ciclo ideale di separazione completa.

Se, mantenendo le stesse pressioni di esercizio, si variesse arbitrariamente  $F/Q$ , varierebbero (anche nel caso delle colonne ideali con un infinito numero di piatti) le composizioni dei gas prodotti, ossia la separazione non sarebbe completa.

#### Ciclo con riflusso di gas insolubili.

Il ciclo precedentemente considerato comporta un riflusso del componente più solubile, che proviene dalla prima degasazione del solvente, cosicchè del gas totale estratto in tale degasazione solo una parte rappresenta la produzione, mentre il restante ritorna in ciclo come riflusso. Inoltre il gas più solubile rimasto sciolto nel solvente viene strappato con una miscela dei componenti  $B$  ed  $I$ , che viene rimessa in ciclo, con conseguente aumento del volume dell'alimentazione della colonna di esaurimento.

Si è pensato alla possibilità di semplificare tale ciclo, utilizzando il gas ricco del componente più solubile, proveniente dalla degasazione finale per strappamento, come riflusso della colonna di arricchimento.

Poichè lo strappamento del solvente non fornisce  $A$  puro, ma una miscela di  $A$  con il gas insolubile di strappamento, sarà necessario che il tronco di arricchimento



$I$ , praticamente esente da  $A$ , e si porta in condizioni di saturazione rispetto a  $B$ . Chiamiamo « tronco di saturazione » la porzione di colonna nella quale ciò si verifica (\*). Successivamente il solvente entra nel sottostante « tronco di esaurimento » propriamente detto, nel quale viene completamente assorbito il componente  $A$ , introdotto alla base in miscela con  $B$  ed  $I$  (chiameremo « alimentazione combinata » questa miscela  $G_1$  di gas provenienti in parte,  $F$ , dall'esterno, ed in parte,  $G_2$ , dalla colonna di arricchimento) mentre una parte del  $B$  già disciolto nel solvente viene rimesso in libertà. Quindi in testa a questa colonna entra solvente fresco (o quasi) ed esce una miscela gassosa di  $I$  e  $B$ ; in coda entra una miscela gassosa di  $A$ ,  $B$  ed  $I$  ed esce solvente saturo rispetto ad  $A$  e a  $B$  (\*\*).

2) *Colonna di arricchimento*, operante alla pressione  $\pi_2$ . Il solvente proveniente dalla colonna 1 entra dall'alto ed è opportuno sia in equilibrio col gas uscente (\*\*\*)). In essa si ha strappamento di tutto il  $B$  disciolto nel solvente mediante una corrente costituita da  $I$ , cosicché in coda ad esso esce solvente contenente

---

(\*) Insistiamo sul fatto che in realtà fra il tronco di saturazione ed il sottostante tronco di esaurimento non vi è alcuna soluzione di continuità, nè riguardante l'apparecchiatura, nè riguardante il funzionamento.

In una colonna reale il solvente fresco entrante dalla sommità si incontra con una corrente gassosa costituita da  $B$  ed  $I$  con pochissimo  $A$ . In queste condizioni il solvente assorbe forti quantità di  $B$  (piccola solubilità, ma pressione parziale elevata) e piccolissime quantità di  $A$  (maggiore solubilità, ma pressione parziale minima).

Questo funzionamento viene da noi schematizzato in un semplice assorbimento di  $B$ , trascurando del tutto la presenza di  $A$ . Quando il solvente si è saturato di  $B$ , allora tutto il fenomeno si riduce all'assorbimento di  $A$ , che sposta una parte del  $B$  disciolto. Da questo punto non è più lecito trascurare l'effetto di  $A$ , neppure nella schematizzazione ideale.

(\*\*) Ciò significa operare con  $\pi_1 Q = \min$ .

(\*\*\*) Affinchè sia  $\pi_1 = \min$ , il solvente entrante dovrà essere saturo o sovrasaturo; inoltre, affinchè il reflusso gassoso sia minimo, non dovrà contenere disciolto un gas con un rapporto  $A/B$  inferiore a quello corrispondente all'equilibrio; infine, non dovrà contenere meno gas di quanto corrisponde all'equilibrio (in questo caso i piatti superiori della colonna dovrebbero funzionare come un tronco di saturazione, che, per semplicità di impianto, è opportuno evitare).

te solo  $A$ , in equilibrio col gas di strappamento ( $I+A$ ) che entra nella colonna (« riflusso gassoso »). E' chiaro che ammettere l'equilibrio in coda alla colonna significa operare in condizioni economicamente più favorevoli (minor quantità di solvente  $Q$ , ovvero minor pressione  $\pi_2$ ) di quelle che si avrebbero se il solvente contenesse una quantità di  $A$  inferiore alla saturazione. Viceversa, se il solvente fosse sovrassaturo rispetto al gas entrante, le condizioni sarebbero più favorevoli: schematizziamo questo comportamento considerando nella parte inferiore della colonna di arricchimento un « tronco di strappamento » nel quale si opera un *incompleto* strappamento di  $A$ , in assenza di  $B$  (\*\*\*\*), ottenendo un solvente più ricco in  $A$  di quanto corrisponda all'equilibrio con il gas entrante.

Di qui il solvente entra nella

3) *Colonna di degasazione*, operante alla pressione  $\pi_3 < \pi_2$  dove, per l'espansione da  $\pi_2$  a  $\pi_3$  si ha sviluppo di gas  $A$  puro che si estrae in testa. E' questo il principale prodotto della lavorazione. In coda esce il solvente contenente ancora una certa quantità di  $A$  (di elevatissima purezza).

4) *Colonna di rigenerazione*, operante alla pressione  $\pi_4$ , dove il solvente uscente dal degasatore viene rigenerato strappando tutto il gas disciolto mediante una corrente di gas insolubili,  $I$ . Il gas di testa va a costituire il « riflusso gassoso » nella colonna di arricchimento 2.

5) *Colonna di depurazione*, operante alla pressione  $\pi_0 \leq \pi_1$  (in pratica  $\pi_0 = \pi_1$ ). In essa si lava, con tutto il solvente fresco proveniente dalla colonna 4, una parte del gas ( $B+I$ ) che esce in testa alla colonna 1, in modo da ottenere la quantità di  $I$  puro necessaria per lo strappamento nella colonna 4.

---

(\*\*\*\*) Il « tronco di strappamento » è una schematizzazione del tutto analoga al « tronco di saturazione » e ne ha la stessa validità.

Studiamo quantitativamente (\*) il ciclo descritto: Dalle condizioni di equilibrio fra le fasi, sia per *A* che per *B*, in coda all'esaurimento ed in testa all'arricchimento, si ha

$$\pi_1 y_{A1} = \pi_2 y_{A2} \quad (13)$$

$$\pi_1 y_{B1} = \pi_2 y_{B2} \quad (14)$$

Poichè l'alimentazione combinata è:

$$G_1 = G_2 + F$$

$$y_{A1} G_1 = y_{A2} G_2 + y_{Af} F$$

$$y_{B1} G_1 = y_{B2} G_2 + y_{Bf} F$$

possiamo scrivere:

$$\frac{y_{A1}}{y_{B1}} = \frac{y_{A2}}{y_{B2}} = \frac{y_{Af}}{y_{Bf}} \quad (13')$$

e

$$\frac{y_{A1}}{y_{A2}} = \frac{y_{B1}}{y_{B2}} = \frac{\pi_2}{\pi_1} \quad (14')$$

Tenendo presente il bilancio totale dell'impianto, consideriamo il complesso costituito dalle colonne di esaurimento e di depurazione:

dal bilancio di *A*:  $G_1 = \alpha \pi_1 Q$  (15)

dal bilancio di *B*:  $y_{B1} (G_1 - \beta \pi_1 Q) = y_{Bf} F$

dal bilancio di *I*:  $(1 - y_{A1} - y_{B1}) G_1 = y_{If} F + I_R$

da cui:

$$y_{B1} = \frac{y_{Bf} F}{\pi_1 Q (\alpha - \beta)} \quad (16)$$

$$y_{A1} = \frac{y_{Af} F}{\pi_1 Q (\alpha - \beta)} \quad (16')$$

$$I_R = \alpha \pi_1 Q - F \frac{1 - \gamma y_{If}}{1 - \gamma} \quad (17)$$

(\*) Useremo gli stessi simboli del precedente capitolo, ed indicheremo con:

$I_R$ : la quantità di gas insolubili che costituiscono il reflusso gassoso;

$A_R$ : la quantità di *A* che entra alla base della colonna di arricchimento propriamente detta, provenendo dall'eventuale tronco di strappamento.

Nella colonna di arricchimento consideriamo:

$$\begin{aligned} \text{il bilancio di } B: & \quad G_2 = \beta \pi_2 Q & (18) \\ \text{il bilancio di } A: & \quad y_{A2} (\alpha \pi_2 Q - G_2) = y_{Af} F \\ \text{il bilancio di } I: & \quad (1 - y_{A2} - y_{B2}) G_2 = I_R \end{aligned}$$

da cui:

$$y_{B2} = \frac{y_{Bf} F}{\pi_2 Q (\alpha - \beta)} \quad (19)$$

$$y_{A2} = \frac{y_{Af} F}{\pi_2 Q (\alpha - \beta)} \quad (19')$$

[avremmo potuto altresì dedurre le due precedenti espressioni dalla (14')]

$$I_R = \beta \pi_2 Q - \gamma F \frac{1 - y_{If}}{1 - \gamma} \quad (20)$$

Eliminando  $I_R$  dalle (17) e (20), come pure sostituendo le (15) e (18) nella  $G_1 = G_2 + F$ , si ha:

$$Q = \frac{F}{\alpha \pi_1 - \beta \pi_2} \quad (21)$$

e conseguentemente:

$$I_R = F \gamma \frac{\pi_2 (1 - \gamma y_{If}) - \pi_1 (1 - y_{If})}{(1 - \gamma) (\pi_1 - \gamma \pi_2)} \quad (22)$$

Affinchè la colonna 4 funzioni, deve essere almeno:

$$I_R = \alpha \pi_4 Q \quad (23)$$

dalle (22) e (23), tenendo presente la (21) si ha:

$$(1 - \gamma) \pi_4 = \gamma [\pi_2 (1 - \gamma y_{If}) - \pi_1 (1 - y_{If})] \quad (24)$$

E' questa l'equazione globale di bilancio alla quale devono soddisfare le variabili indipendenti  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  e  $\pi_4$ .

La quantità di  $A$  disciolto nel solvente in coda alla colonna di arricchimento deve soddisfare all'equazione di bilancio del dagasatore:

$$\alpha \pi_2 Q \frac{A_R}{A_R + I_R} = A_R + y_{Af} F$$

da cui, con ovvi passaggi:

$$A_R^2 - A_R F \left( \frac{\pi_2 (1 - 2\gamma + \gamma^2 y_{II}) + \pi_1 \gamma (1 - y_{II})}{(1 - \gamma) (\pi_1 - \gamma \pi_2)} - y_{Af} \right) + F^2 \gamma y_{Af} \frac{\pi_2 (1 - \gamma y_{II}) - \pi_1 (1 - y_{II})}{(1 - \gamma) (\pi_1 - \gamma \pi_2)} = 0 \quad (25)$$

Risolvendo questa equazione, si ricavano due valori reali di  $A_R$  (talvolta uno è negativo e quindi si scarta). Nel seguito diremo che si opera con « riflusso ricco » se ci si riferisce alla radice maggiore, con « riflusso povero » nell'altro caso.

Chiariremo meglio nel capitolo successivo il significato fisico delle due soluzioni dell'equazione (25). Per ora osserviamo che il gas di riflusso  $A_R$  può essere fornito tutto dal gas di testa del rigeneratore 4, oppure solo in parte; in quest'ultimo caso si completerà prelevando la quantità necessaria dal degasatore 3, oppure effettuando un piccolo riscaldamento in coda alla colonna di arricchimento, oppure immettendo il riflusso povero di  $A$  direttamente in coda alla colonna di arricchimento, cosicché alcuni dei piatti inferiori della colonna funzioneranno da « tronco di strappamento » (in pratica ciò porterà ad un aumento dell'altezza della colonna).

Dopo queste considerazioni, è ovvia la disequazione:

$$\alpha \pi_3 Q = \frac{\pi_3 F}{\pi_1 - \gamma \pi_2} \leq A_R \quad (26)$$

• Ricavando  $A_R$  dalla (25) anche  $\pi_3$  resta così espresso in funzione di  $\pi_1$  e  $\pi_2$ .

La colonna di depurazione 5 opererà alla pressione

$$\pi_0 = \frac{1 - y_{Af}}{\beta y_{II}} \frac{I_R}{Q} \quad (27)$$

(dedotta facendo il bilancio di  $B$ ). Sarà opportuno, per fondamentale semplicità di impianto, porre

$$\pi_0 \leq \pi_1 \quad (28)$$

Naturalmente occorre infine porre come condizione che  $\pi_3$  e  $\pi_4$  siano positive.

### Risoluzione grafica.

Sebbene il ciclo precedentemente considerato appaia relativamente semplice nella sua realizzazione, ciò non di meno esso presenta delle difficoltà di calcolo, ed inoltre il reale funzionamento del tronco di arricchimento, ossia la variazione di concentrazione nei singoli componenti da piatto a piatto, non è facilmente prevedibile a causa della presenza del componente insolubile. Il fatto poi che l'equazione (25) porti in molti casi a due soluzioni reali, alle quali corrispondono composizioni e quantità di riflusso notevolmente diverse, complica il problema, che sfugge ad un primo esame intuitivo.

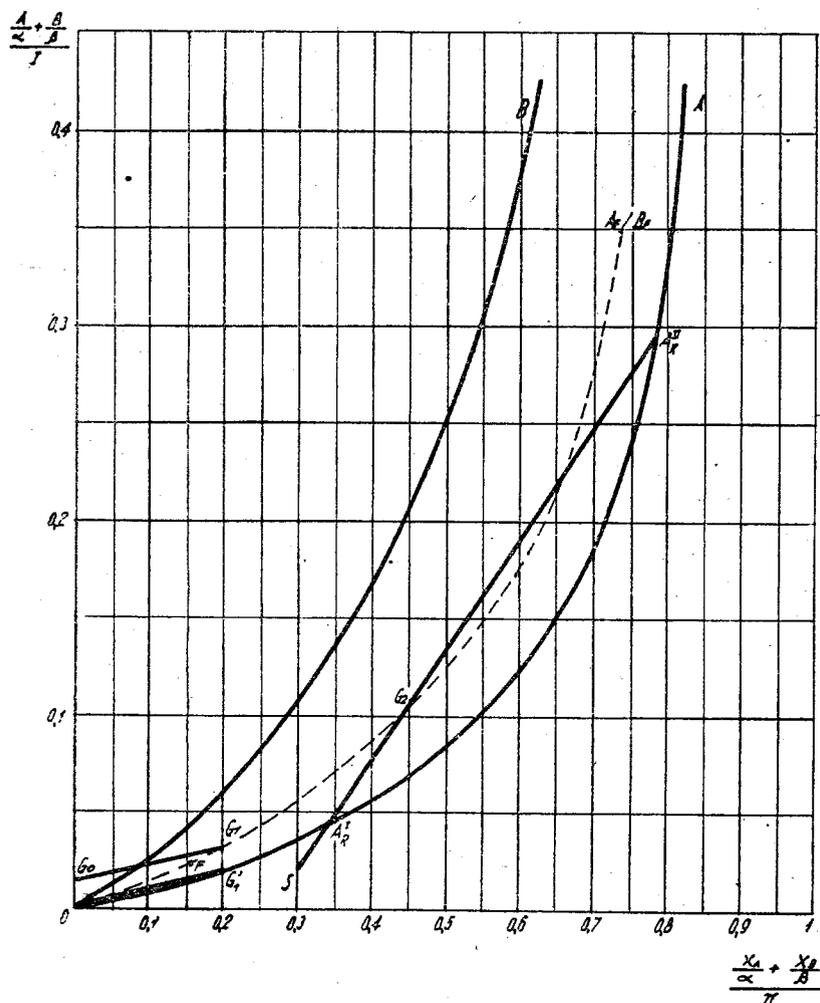


Fig. 5 - Diagramma degli equivalenti di solubilità.

Per meglio comprendere il funzionamento della colonna di frazionamento si è pensato di adottare una rappresentazione grafica, applicando delle nuove grandezze basate sul concetto di « equivalente di solubilità » che avevamo già introdotto con risultati pratici notevoli per il calcolo delle colonne reali nello studio del frazionamento di miscele gassose binarie.

Nel caso di un sistema quaternario (con due fasi presenti, una gassosa con tre componenti e l'altra liquida formata dal solvente — considerato a tensione di vapore nulla — che contiene sciolti 2 dei componenti della fase gassosa) una rappresentazione grafica sul piano non si presenta semplice. Vediamo come abbiamo cercato di risolvere il problema.

Siamo ricorsi al diagramma di fig. 5, costruito riportando su una coppia di assi ortogonali le grandezze così definite (equivalenti di solubilità):

$$X = \frac{\frac{x_A}{\alpha} + \frac{x_B}{\beta}}{\pi}$$

$$Y = \frac{\frac{A}{\alpha} + \frac{B}{\beta}}{I}$$

dove:  $x_A$  ed  $x_B$  indicano rispettivamente le quantità di  $A$  e di  $B$  sciolte in un volume di solvente;  
 $A$ ,  $B$  ed  $I$  indicano rispettivamente le quantità di  $A$ , di  $B$  e di  $I$  presenti in un certo gas (\*).

Riassumiamo alcune proprietà di questa rappresentazione grafica (\*\*):

(\*) Mettiamo in evidenza che  $y_A : y_B : (1 - y_A - y_B) = A : B : I$ .

(\*\*) Nella comunicazione preliminare presentata al Congresso dell'ACHEMA  $X$  si era accennato affrettatamente a tale rappresentazione. Nella fig. 7 della *Dechema Monographien*, vol. 21, pag. 273 è necessario modificare la posizione del punto  $F'$  che deve essere l'intersezione della verticale passante per  $F$  con la curva di equilibrio di  $A$  puro.

1) il funzionamento di una colonna di assorbimento o di strappamento operante in presenza di gas insolubili è rappresentato da una « retta di lavoro » la cui pendenza è (\*\*\*):

$$\pi Q/I$$

2) La equazione della curva di equilibrio fra le fasi, quando sono presenti solo A ed I, è (\*\*\*\*):

$$Y = \frac{X}{\alpha(1-X)}$$

e similmente, quando sono presenti solo B ed I, la equazione è:

$$Y = \frac{X}{\beta(1-X)}$$

(\*\*\*) Infatti le equazioni di bilancio di un tronco di colonna compreso fra due generici piatti sono:

$$A_{n+1} + x_{An}Q = A_n + x_{An+1}Q$$

$$B_{n+1} + x_{Bn}Q = B_n + x_{Bn+1}Q$$

e la pendenza della linea di lavoro è:

$$\frac{Y_n - Y_{n+1}}{X_n - X_{n+1}} = \frac{\pi}{I} \frac{A_n/\alpha + B_n/\beta - A_{n+1}/\alpha - B_{n+1}/\beta}{x_{An}/\alpha + x_{Bn}/\beta - x_{An+1}/\alpha - x_{Bn+1}/\beta}$$

sostituendo i valori ricavati dalle equazioni di bilancio, si ricava per questo rapporto il valore  $\frac{\pi Q}{I}$ , che è costante per tutta la colonna.

(\*\*\*\*) Si deduce facilmente dalle definizioni di equivalenti di solubilità. Infatti in questo caso diventano:

$$Y = \frac{A}{\alpha I}; \quad X = \frac{X_A}{\alpha \pi} = y_A = \frac{A}{A+I}$$

Ricavando A dalla prima, e sostituendolo nella seconda, si ottiene:

$$X = \frac{\alpha Y}{\alpha Y + 1}$$

che si può scrivere:

$$Y = \frac{X}{\alpha(1-X)}$$

3) I punti che rappresentano l'equilibrio fra il liquido ed i gas in cui la frazione molare di  $I$  è costante [ $y_I = I/(A + B + I) = \text{cost}$ ] giacciono su di una retta parallela all'asse  $Y$  (\*).

Sussiste una proprietà analoga alla cosiddetta «regola della leva»: sono inversamente proporzionali al rapporto  $A/B$  le distanze fra il punto che rappresenta una certa miscela gassosa di  $A$ ,  $B$  ed  $I$ , ed i punti che rappresentano miscele gassose contenenti la stessa quantità di  $I$ , ma esenti rispettivamente di  $B$  e di  $A$  (intersezioni delle curve di equilibrio per  $A$  e per  $B$  dianzi definite con la retta  $X = \text{cost}$  passante per il punto rappresentativo) (\*\*). Con ciò è facile costruire le curve di equilibrio per ogni rapporto  $A/B$ . Poichè tale rapporto assume valori diversi su ogni piatto, le curve di equilibrio relative ad una colonna sono tracciabili soltanto procedendo piatto per piatto.

---


$$(*) \text{ Infatti } X = \frac{\frac{x_A}{\alpha} + \frac{x_B}{\beta}}{\pi} = y_A + y_B = 1 - y_I = \text{cost}$$

(\*\*) Infatti, detto  $G = A + B + I$  il volume del gas in questione, l'ordinata del punto che rappresenta  $A+I$  è:

$$Y_A = \frac{G - I}{\alpha I}$$

l'ordinata del punto che rappresenta  $B+I$  è:

$$Y_B = \frac{G - I}{\beta I}$$

l'ordinata del punto che rappresenta  $A+B+I$  (posto  $K = A/B$ ) è:

$$Y = \frac{G - I}{(K+1)I} \left( \frac{K}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \right)$$

Quindi:

$$\frac{Y_B - Y}{Y - Y_A} = K \text{ c.v.d.}$$

Nel diagramma la retta  $G_0G_1$  rappresenta il funzionamento della colonna di esaurimento (\*\*\*) . La sua pendenza è:

$$\frac{\pi_1 Q}{I_F + I_R}$$

(per omogeneità abbiamo introdotto il simbolo  $I_F = y_{IF}F$ ).

L'ordinata del punto  $G_1$  corrisponde alla composizione dell'alimentazione combinata, inoltre — poichè in coda alla colonna di esaurimento c'è equilibrio fra le fasi — il punto  $G_1$  dovrà stare sulla linea di equilibrio caratterizzata da  $A/B = y_{A1}/y_{B1} = y_{Af}/y_{Bf}$ .

L'ordinata del punto  $G_0$  corrisponde alla composizione del gas che esce in testa alla colonna di esaurimento; la sua ascissa rappresenta il solvente che entra nella colonna contenendo una piccola quantità di  $B$ . Il tratto da  $G_0$  all'intersezione con la curva di equilibrio per  $B$  puro rappresenta il tronco di saturazione. Sulla stessa linea di equilibrio  $A/B = y_{A1}/y_{B1}$  sta pure il punto  $G_2$  che rappresenta il gas di testa della colonna di arricchimento. La retta di lavoro della colonna di arricchimento passa per  $G_2$  ed ha pendenza

---

(\*\*\*) Osserviamo che la retta  $G_0G_1$  è parallela alla  $OG'_1$ . Ciò si può spiegare col seguente ragionamento: supponiamo di variare la composizione dell'alimentazione combinata fino ad eliminare completamente  $B$ , ma lasciando invariata sia la quantità totale di gas che la quantità di  $I$ ; in queste nuove condizioni il solvente necessario resterà invariato, essendo  $Q = \frac{G_1}{\pi_1}$  [dalla (15)], perciò sarà pure invariata la pendenza della retta di lavoro  $\frac{\pi Q}{I_F + I_R}$ .

In queste nuove condizioni, l'alimentazione combinata ( $A+D$ ) è rappresentata dal punto  $G'_1$  (che ha la stessa ascissa di  $G_1$ , ma giace sulla curva di equilibrio di  $A$ ); il gas di testa ( $I$  puro) è rappresentato dall'origine. Pertanto la corrispondente retta di lavoro passa per tali punti, ed è parallela alla retta di lavoro effettiva. c.v.d.

$\pi_2 Q/I_R$ (\*). Essa interseca la curva di equilibrio di  $A+I$  in due punti che rappresentano le due soluzioni dell'equazione (25). E' evidente che le due soluzioni sono sempre reali, e che, per pendenze minori di  $Y_{G_2}/X_{G_2}$ , una delle soluzioni diviene negativa.

Adottando la soluzione minore  $A_R^I$  (riflusso povero) nel tronco di arricchimento si ha diminuzione di  $X$  dalla testa alla coda, cioè predomina lo strappamento. Viceversa, adottando la soluzione maggiore  $A_R^{II}$  (riflusso ricco) predomina l'assorbimento.

Infine osserviamo che il tronco di strappamento della colonna 2 è rappresentato dal segmento  $S A_R^I$ .

Sebbene in pratica sia più interessante il caso in cui il tronco di arricchimento e quello di esaurimento lavorano a pressioni diverse, abbiamo riportato anche in fig. 6 un esempio di rappresentazione grafica per una colonna operante con entrambi i tronchi alla stessa pressione (analiticamente il ciclo si può studiare ponendo  $\pi_2 = \pi_1$  nella equazione (25)). Lo abbiamo fatto anche per correggere alcune imprecisioni che appaiono nella fig. 7 a pag. 273 del 21° volume delle monografie della DECHEMA (3).

Il punto  $R_3$ , che dà la concentrazione della fase in equilibrio in testa alla colonna di esaurimento nel caso ideale, viene tracciato come intersezione della retta passante per  $F$  parallela alle rette  $O F'$ .  $F$  è l'intersezione con la curva per  $A$  puro della verticale passante per  $F$ .

(\*) Osserviamo che l'equazione della curva di equilibrio  $A/B = y_{Af}/y_{Bf}$  è:

$$Y = \frac{X \left( \frac{A_F}{\alpha} + \frac{B_F}{\beta} \right)}{(1-X)(A_F + B_F)}$$

e la sua tangente nel punto  $G_2$  è:

$$\left( \frac{dY}{dX} \right)_{G_2} = \frac{\beta \pi_2^2 Q^2 (\gamma A_F + B_F)}{(A_F + B_F) I_R^2}$$

Essa non coincide con la retta di lavoro, sebbene in alcuni casi particolari questa coincidenza possa sembrare verificata. Nella conferenza preliminare presentata alla Achema X, era stato appunto considerato uno di tali casi.

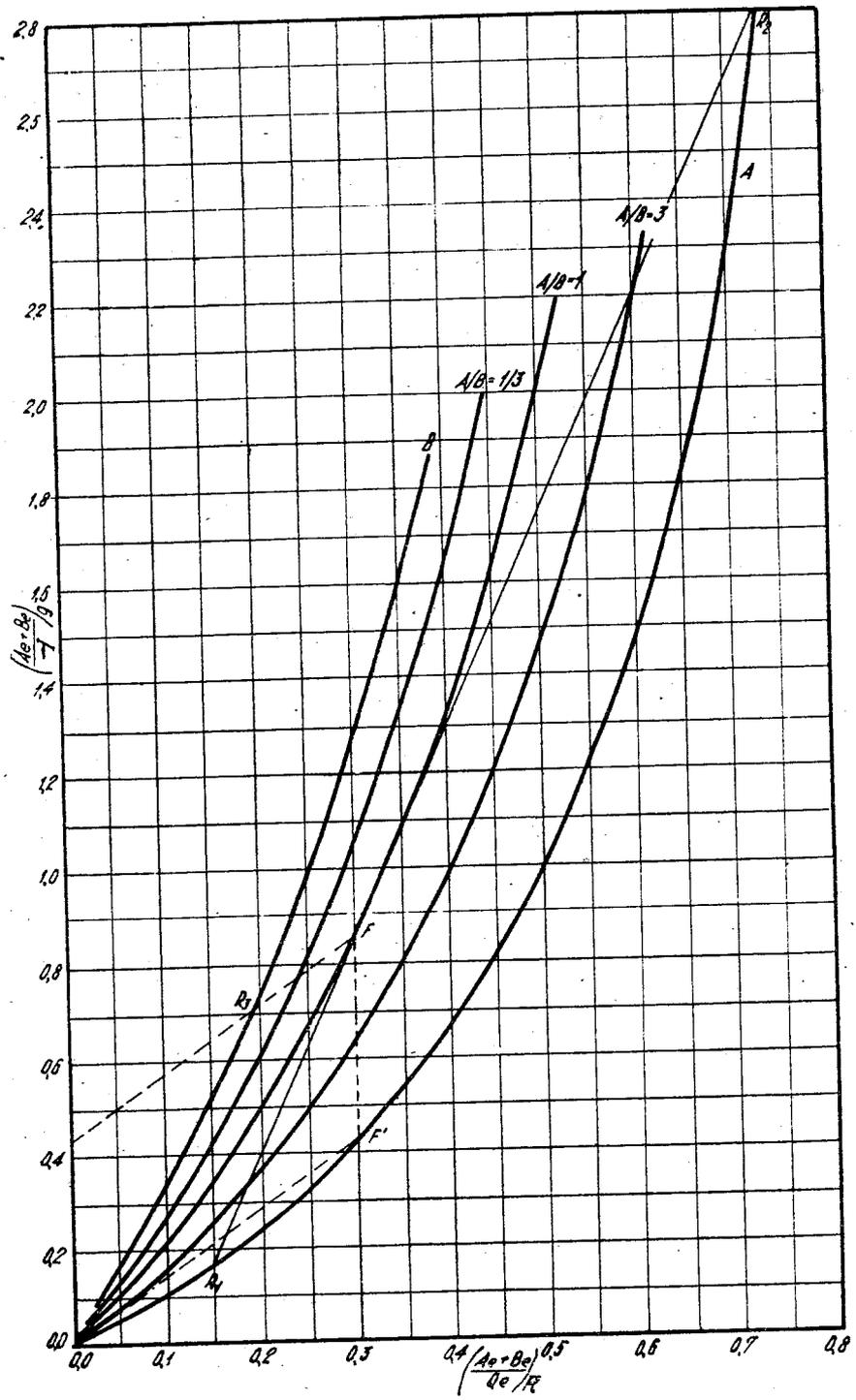


Fig. 6 - Diagramma degli equivalenti di solubilità.

Le due soluzioni dell'equazione (25)  $R_1$  ed  $R_2$  stanno entrambe su di una retta passante per  $F$  il cui coefficiente angolare viene dato dal rapporto  $Q/I$ , che è costante in tutto il tronco di arricchimento, qualora si ponga come condizione di esercizio che si abbia equilibrio in testa ed in coda dei due tronchi e che la composizione in sommità della colonna di arricchimento sia eguale a quella alla base della colonna di esaurimento.

Solo in certe condizioni particolari la retta  $R_1FR_2$  è tangente o quasi coincidente con la tangente in  $F$  alla curva  $A/B = \text{cost.}$  passante per  $F$ ; ma più spesso la interseca al di sopra del punto  $F$ .

### Procedimenti non isotermici.

Qualora si disponga di energia termica a poco costo, può essere conveniente effettuare la prima degasazione parziale del solvente ad una temperatura superiore a quella esistente nella colonna di frazionamento. In questi casi il volume di  $A$ , che deve essere strappato nel corso della rigenerazione del solvente, e quello di gas inerti strappanti possono essere molto ridotti.

Supponendo che la temperatura  $t_2$  delle colonne di degasazione e di «stripping» sia più elevata rispetto alla temperatura  $t_1$  della colonna di arricchimento, e che il solvente degasato e il gas riciclato vengano riportati alla temperatura di esercizio delle altre colonne, è facile impiegare anche in questo caso i metodi di calcolo già citati e riferentisi ai cicli isotermici.

Allo scopo è sufficiente sostituire nelle formule già indicate le pressioni reali  $\pi_3$  e  $\pi_4$  con delle pressioni convenzionali  $\pi_3'$  e  $\pi_4'$ , tali che:

$$\frac{\pi_3'}{\pi_3} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

dove  $\alpha_2$  ed  $\alpha_1$  rappresentano i coefficienti di solubilità di  $A$  alle rispettive temperature  $t_2$  e  $t_1$ .

Il riscaldamento del solvente durante il processo di degasazione dà luogo ad una diminuzione del volume totale dei gas che devono alimentare la colonna di as-

sorbimento e comporta perciò anche una diminuzione del solvente e del consumo complessivo di energia meccanica.

Mentre la degasazione totale per via termica delle soluzioni di gas in solventi di elevata capacità termica si rivela in genere costosa, può essere invece conveniente procedere alla degasazione per « stripping » mediante gas inerti, dopo avere ottenuto una degasazione parziale per trattamento termico. Un riscaldamento di 30-40 °C consente nella maggior parte dei casi di dimezzare il volume dei gas che devono essere strappati, nonché il volume dei gas inerti da riciclare.

Un particolare interesse presenta il riscaldamento applicato al ciclo per la separazione di miscele, sia binarie che ternarie, con riflusso del componente più solubile. Infatti, disponendo di una opportuna sorgente termica, tutto il riflusso  $R$  può essere costituito da gas liberato riscaldando il solvente sul fondo della colonna, cosicchè l'impianto si semplifica, mancando il compressore di riflusso (fig. 7).

Per poter applicare i cicli descritti a casi pratici e per essere in grado di determinare le dimensioni delle apparecchiature, occorrono dati sperimentali di carattere cinetico, onde stabilire l'equivalenza fra piatti reali e piatti teorici.

#### **Scelta delle condizioni di esercizio più convenienti - Impostazione di calcolo dei cicli reali.**

La trattazione sviluppata nelle pagine precedenti ci ha condotto ad equazioni e formule risolutive relativamente semplici, che consentono di studiare quantitativamente, in modo rapido e senza difficoltà, i cicli di frazionamento nella loro schematizzazione ideale. Ci sembra opportuno, ora, mostrare come sia possibile, in base ai risultati di tale studio, giungere ad una scelta sufficientemente orientativa delle condizioni di esercizio economicamente preferibili per un determinato processo e, infine, determinare la logica impostazione di calcolo di un ciclo di frazionamento « reale ».

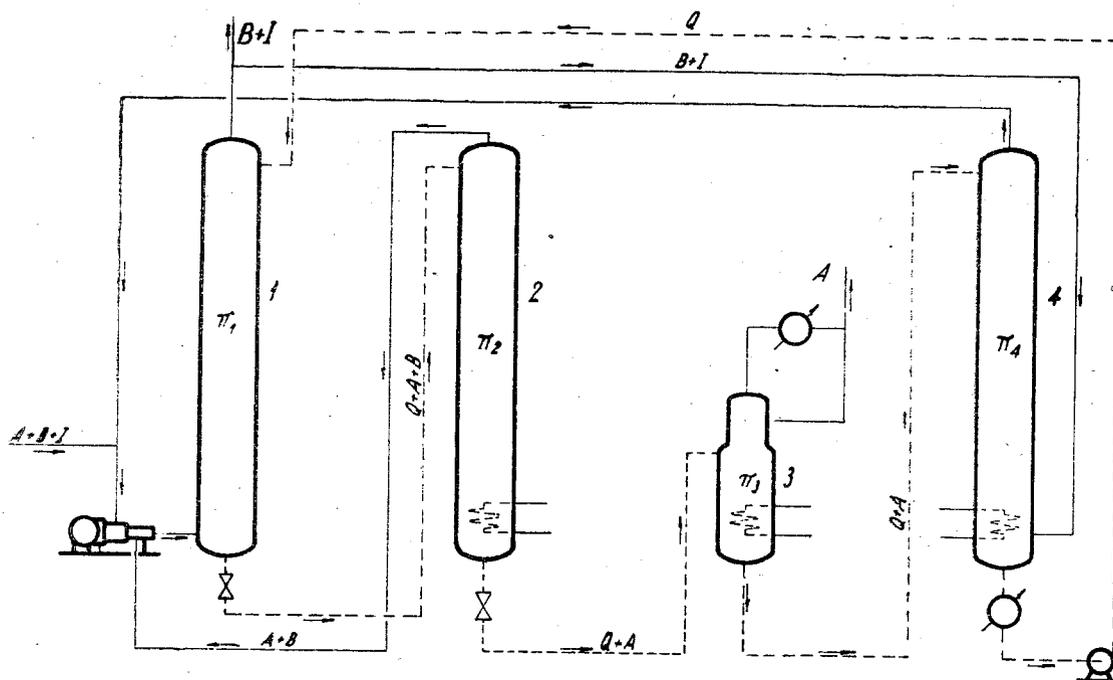


Fig. 7 - Ciclo con riflusso del componente più solubile (il riflusso è stato ottenuto completamente per degasazione termica).

Esemplificheremo il primo punto con riferimento al ciclo con riflusso costituito dal gas più solubile, il secondo con riferimento al ciclo con riflusso costituito dal gas insolubile; in entrambi i casi considereremo la separazione del componente più solubile da una miscela gassosa contenente acetilene ( $A$ ), anidride carbonica ( $B$ ) ed altri gas poco solubili ( $I$ ), avente la seguente composizione:

$$y_{Af} = 0,09 \quad y_{Bf} = 0,04 \quad y_{If} = 0,87$$

I coefficienti di solubilità dei due componenti solubili (alla temperatura di esercizio delle colonne di frazionamento) siano:

$$\alpha = 12 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \text{ at.a.} \quad \beta = 4 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \text{ at.a.}$$

e quindi:

$$\gamma = \beta/\alpha = 1/3$$

Supponiamo inoltre che la disponibilità di una sorgente di calore a basso livello termico (caso frequente negli stabilimenti chimici) consigli di operare una parziale degasazione del solvente mediante riscaldamento

Alla massima temperatura economicamente raggiungibile (prevista in circa 50 °C) corrisponda  $\alpha = 7$ . Come già detto, nel calcolo terremo conto del riscaldamento come se si trattasse di un abbassamento fittizio di pressione, cioè, indicando genericamente con  $\pi$  la pressione reale e con  $\pi'$  quella fittizia di calcolo sarà:

$$\pi' = \frac{7}{12} \pi = 0,58 \pi$$

a) *Scelta delle migliori condizioni di esercizio per il ciclo con riflusso del gas più solubile.*

Nello studio di questo ciclo introduciamo una ulteriore limitazione (che non pregiudica, del resto, la generalità dell'esempio), ammettiamo cioè che le pressioni di esercizio della colonna di arricchimento (che opera in assenza di gas insolubile) non debba superare, per ragioni di sicurezza, 1,5 at.a; fissiamo, appunto  $\pi_{2 \max} = 1,5 \text{ at.a.}$

I calcoli sono stati sviluppati applicando le formule generali da (1) a (12) dedotte precedentemente, sia per il caso in cui si raggiungano la pressione minima e la temperatura massima del ciclo nella colonna di rigenerazione (o di «stripping»), sia per il caso in cui si raggiungano nella colonna di degasazione; in simboli:

I° Caso

$$\begin{aligned} \pi_4 &= \pi_3 = 1 \text{ at.a.} \\ t_3 &\leq t_4 = 50 \text{ °C} \\ \pi_3' &\geq \pi_4' = 0,58 \text{ at.a.} \end{aligned}$$

II° Caso

$$\begin{aligned} \pi_4 &\geq \pi_3 = 1 \text{ at.a.} \\ t_3 &= t_4 = 50 \text{ °C} \\ \pi_4' &\geq \pi_3' = 0,58 \text{ at.a.} \end{aligned}$$

Si è preso in considerazione anche il caso in cui *tutto* il riflusso  $R$  sia costituito dal gas più solubile  $A$  liberato per riscaldamento del solvente a  $t_2 = t_3 \text{ °C}$  in coda alla colonna di arricchimento, (con la conseguente semplificazione dell'impianto, illustrata in fig. 7) (\*).

(\*) Questo schema differisce da quello tipico della distillazione estrattiva (fig. 1 della nota precedente) solo perchè il tronco di esaurimento opera alla pressione  $\pi_1 > \pi_2$ . Questo aumento di pressione ha lo scopo di compensare, in certo qual modo, la presenza dei componenti insolubili.



sunta, ai campi indicati con I e II sul diagramma della fig. 8. Dalla condizione di « riflusso totalmente termico » si deducono due ulteriori limitazioni per le pressioni  $\pi_1$  e  $\pi_2$ , rappresentabili graficamente con una iperbole (nel campo I) e con una retta (nel campo II) rispettivamente; dall'esame della figura si conclude che il riflusso totalmente termico non è sempre attuabile.

Il diagramma così costruito permette di individuare rapidamente le condizioni di esercizio più interessanti, che sono quelle rappresentate dai punti della retta  $\pi_3' = \pi_4'$ , poichè, in tali condizioni, la quantità di solvente è la minima per una data pressione  $\pi_2$  (e sono minimi, di conseguenza, i volumi dei ricicli gassosi) ed è, al tempo stesso, attuabile il riflusso completamente termico. Per scegliere definitivamente la condizione economicamente più vantaggiosa, posto  $\pi_3' = \pi_4' = 0,58$  at.a., nel diagramma della fig. 9 abbiamo rappresentato in funzione di  $\pi_2$  la variazione della pressione di esaurimento  $\pi_1$ , della quantità di solvente per unità di volume di alimentazione  $Q/F$ , e del fabbisogno di energia per la compressione dei gas  $W/F$  (l'energia di compressione e circolazione del solvente è relativamente trascurabile). Dall'osservazione di quest'ultimo diagramma si conclude che è opportuno operare nelle condizioni rappresentate dal punto A della fig. 8 perchè:

- 1) Le quantità di solvente e, conseguentemente, i diametri della colonna sono minimi, compatibilmente con le esigenze di sicurezza.
- 2) La potenza assorbita dai compressori è praticamente minima.
- 3) Resta eliminato il compressore di riflusso.

In tali condizioni risulta:

*Riflusso completamente termico*

$$\pi_1 = 4,2 \text{ at.a.}$$

$$\pi_3 = \pi_4 = 1 \text{ at.a.}$$

$$\pi_2 = 1,4 \text{ at.a.}$$

$$t_2 = t_3 = t_4 = 50^\circ$$

$$W/F = 4,5 \text{ kWh/100 Nm}^3$$

$$Q/F = 3,22\%$$

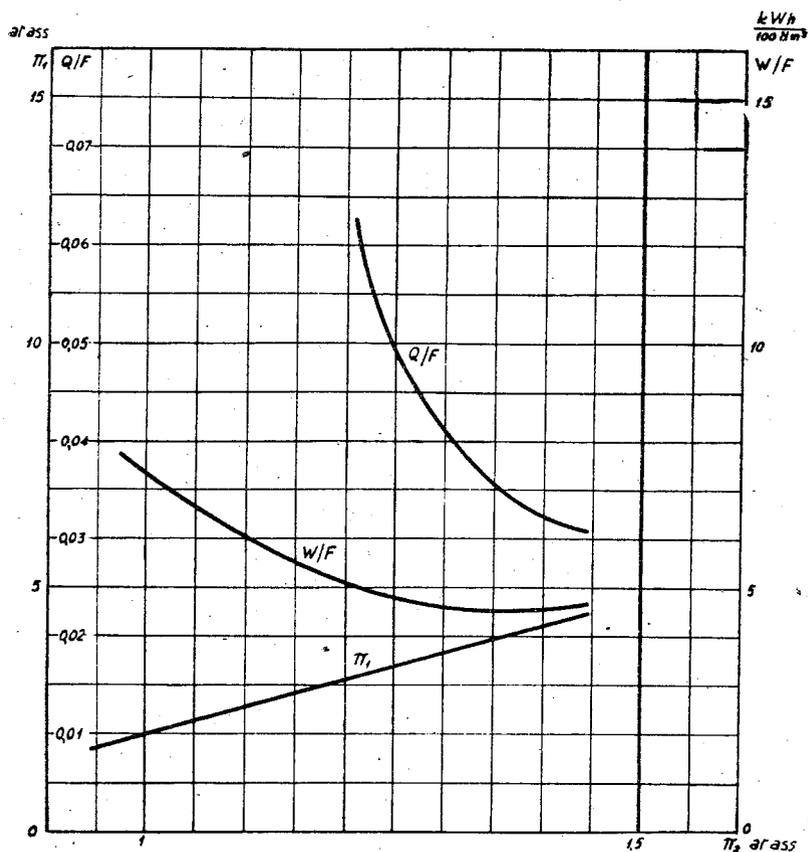


Fig. 9 - Energie di compressione dei gas per  $\pi'_3 = \pi'_4$ .

b) *Impostazione di calcolo del ciclo reale con riflusso di gas insolubili.*

Mediante calcoli basati sulle formule generali da (13) a (25) ricavate dallo studio del ciclo ideale e sviluppate in analogia a quanto si è fatto nel precedente paragrafo per il ciclo con riflusso del gas più solubile, si è giunti ad individuare le condizioni di esercizio più convenienti per un ciclo con riflusso di gas insolubili,, alimentato con la stessa miscela di cui sopra.:

$\pi_1 = 13 \text{ at.a.}$	$t_3 = t_4 = 50^\circ\text{C}$
$\pi_3 = \pi_4 = 1 \text{ at.a.}$	$A_R^1/F = 16,7\%$
$I_R/F = 4,95\%$	$Q/F = 0,71\%$
$\pi_2 = 4 \text{ at.a.}$	$W/F = 6,6 \text{ kWh}/100 \text{ Nm}^3$

Un riflusso di questa composizione non può essere fornito tutto dal gas di testa della colonna di rigenerazione (la massima concentrazione del componente

solubile nel gas di stripping è, come è noto, 50%), ma occorrerà far funzionare alcuni piatti inferiori della colonna 2 come tronco di strappamento (v. la trattazione generale precedentemente esposta).

E' interessante confrontare tali condizioni con quelle ricavate per il ciclo con riflusso del gas più solubile: quest'ultimo richiede una minor potenza ai compressori che, però, contrariamente a quanto si verifica per il ciclo con riflusso di gas insolubile, non si presta ad un ricupero economico, dato il basso livello energetico, e, d'altra parte, richiede una quantità di solvente notevolmente superiore, ciò che comporta diametri molto maggiori della colonna; gli spessori dei fasciami saranno grossolanamente dello stesso ordine di grandezza in entrambi i casi.

Sviluppando queste considerazioni, qui enunciate solo qualitativamente, si può dunque giungere ad un confronto, almeno orientativo, anche sulla convenienza relativa di diversi cicli applicati ad uno stesso problema di frazionamento.

Per il calcolo del ciclo reale si deve procedere alla determinazione contemporanea dei bilanci materiali e dei numeri di piatti teorici delle singole colonne che dovranno ovviamente risultare di altezza finita e praticamente accettabile. All'uopo si comincia a fissare l'esigenza di purezza dei prodotti e si stabilisce quindi il bilancio complessivo dell'impianto. Assumiamo:

<i>alimentazione</i>	<i>prodotto depurato</i>	<i>gas esaurito</i>
100 Nm <sup>3</sup> /h	9,1 Nm <sup>3</sup> /h	90,9 Nm <sup>3</sup> /h
9 % vol A	98 % vol A	0,1 % vol A
4 » B	2 » B	4,4 » B
87 » I	0 » I	95,5 » I

Usiamo la quantità di solvente dedotta dal calcolo in condizioni ideali:  $Q/F^i = 0,71\%$ .

Prescindendo dalla tensione di vapore del solvente e trascurando la piccolissima solubilità dei gas I, è agevole impostare, in base ai dati precedenti, il bilancio materiale della *colonna di degasazione* 3, assumendo che il solvente uscente sia in equilibrio con il gas de-

purato a 50 °C (l'operazione richiede un solo piatto teorico).

Si passa poi al calcolo della *colonna di rigenerazione* 4, anch'essa funzionante a 50 °C, assumendo  $I/F = 4,95\%$  come risulta dallo studio del funzionamento ideale. Nella pratica, il solvente non potrà evidentemente essere strappato in modo completo come si è invece ammesso nello studio della schematizzazione ideale; il contenuto di componente *A* nel solvente uscente dalla colonna verrà fissato in modo che risulti minore del valore corrispondente all'equilibrio con il gas esaurito in testa alla colonna 1. Nel nostro caso, con  $x_A = 0,01 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , il numero di piatti teorici, ottenuto dal calcolo condotto per via grafica con il noto metodo di Mc CABE-THIELE, risulta 12.

Si può ora stabilire il bilancio della *colonna di depurazione* 5, tenendo presente che essa deve fornire in testa il gas *I* praticamente puro nel quantitativo occorrente per lo strappamento: il calcolo del numero di piatti teorici può farsi solo dopo aver determinato la pressione di esaurimento  $\pi_1$ , ma è facile prevedere (dato il piccolo volume del gas di alimentazione in rapporto al solvente disponibile) che la separazione sarà agevole pur realizzando una depurazione spinta del gas esaurito rispetto al componente *B* (si troverà, infatti, che sono sufficienti 2 piatti teorici). Si viene così a determinare la composizione del solvente entrante nella colonna di esaurimento e quella del gas uscente.

Come nel funzionamento ideale, la *colonna di arricchimento* 2 opera a 4 at.a, però il riflusso contiene molto meno acetilene di  $A_R^1$  e quindi la parte inferiore della colonna funziona come «tronco di strappamento»; per diminuire il numero di piatti necessari per tale operazione sarà opportuno effettuare un riscaldamento del tronco inferiore della colonna (a 50 °C). Il calcolo analitico, piatto per piatto, procede dal basso, dove sono note portate e composizioni delle due fasi, verso l'alto; i risultati dei calcoli sono riportati, graficamente, nella fig. 10. Come si vede dal diagramma, si ha, dal basso verso l'alto, 1 piatto teorico per il tronco di strappamento (nel quale entrambi i componenti solubili *A* e *B* vengono strappati dal gas introdotto), 3

piatti per il tronco di arricchimento (nel quale si ha strappamento di  $B$  ed assorbimento di  $A$ ); nel piatto 5 la quantità di  $A$  disciolta nel solvente è superiore a quella corrispondente all'equilibrio con il gas sovrastante, il che indica che bisogna passare ad una pressione più elevata.

Il piatto superiore della colonna funziona dunque come « tronco di espansione » in cui il solvente immerso nella colonna si trova in condizioni di sovrassaturazione e libera una parte del componente  $A$  disciolto. Questa particolarità di funzionamento non era stata presa in considerazione nello studio del ciclo ideale, poichè è svantaggiosa sia rispetto al fabbisogno di solvente e di potenza meccanica che rispetto alle pressioni di esercizio; essa presenta invece il vantaggio di diminuire il numero di piatti della colonna 1, elemento che non compariva nello studio del funzionamento ideale.

Sono ora note le portate e le composizioni delle due fasi alle estremità della *colonna di esaurimento* 1 (ricordiamo che il gas di alimentazione di tale colonna è costituito dal gas grezzo più il gas di testa dell'arricchimento). Si tratta di determinare per tentativi la pressione effettiva di esercizio della colonna di esaurimento (maggiore di quella ideale); assunto un valore di  $\pi_1$ , si procederà al calcolo piatto per piatto dall'alto verso il basso e si ripeteranno i tentativi fino ad ottenere che la composizione del solvente uscente dall'esaurimento sia eguale a quella del solvente entrante in arricchimento, fissata con il calcolo di questa colonna, sopra descritto. I risultati delle calcolazioni sono rappresentati graficamente sulla fig. 10 già citata. La pressione definitiva è risultata  $\pi_1 = 21,3$  at.a ed il numero dei piatti teorici 9.

In questo modo si è completato il calcolo del ciclo « reale »: per passare al dimensionamento effettivo della colonna occorrono poi dei dati di carattere cinetico, onde stabilire l'equivalenza fra piatti teorici e piatti effettivi o altezza di riempimento (H.E.T.P.). La discussione di tale argomento esorbita dai limiti di questa nota.

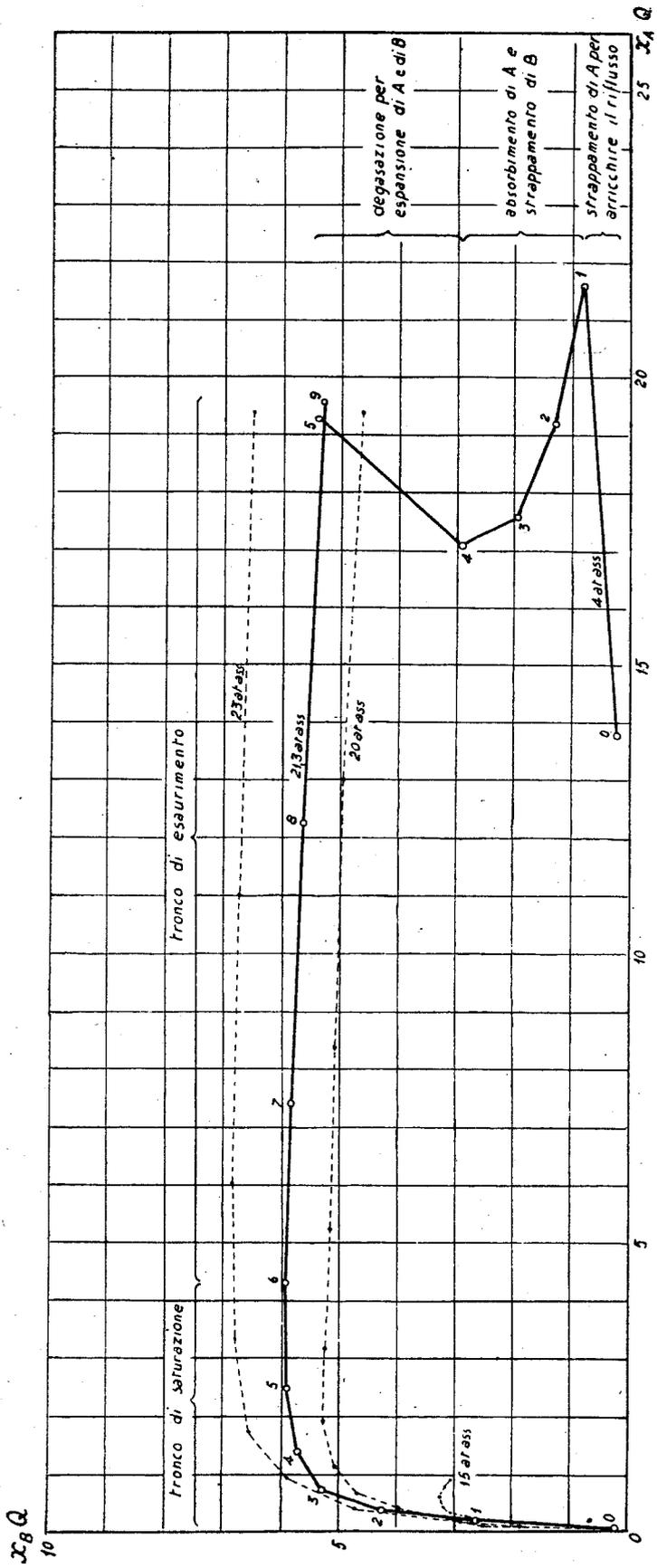


Fig. 10 - Determinazione grafica per tentativi della pressione della colonna di esaurimento.

### **Separazione totale dei tre componenti di una miscela gassosa.**

Nei casi precedenti si era considerata la separazione di un solo componente ( $A$ ) da una miscela gassosa ternaria, e l'ottenimento in testa alla colonna di frazionamento di una miscela degli altri due gas ( $B+I$ ). Vediamo ora come sia possibile modificare alcuni dei cicli precedenti in modo da ottenere completamente separati tra di loro e dagli inerti i due componenti solubili ( $A$  e  $B$ ).

La fig. 11 mostra il processo che si può adottare per questo frazionamento. Tale ciclo comprende quattro colonne, e cioè:

1) *Colonna di assorbimento* per la dissoluzione di  $A$  e  $B$  in un solvente e separazione di  $I$  in testa. La colonna, operante alla pressione  $\pi_1$ , è alimentata alla base dalla miscela gassosa  $A+B+I$  ed alla sommità da una certa quantità  $Q_1$  di solvente.

2) *Colonna di frazionamento*, operante alla pressione  $\pi_2$ , inferiore a  $\pi_1$ , alimentata in una zona intermedia dalla soluzione di  $A$  e  $B$  nel solvente  $Q_1$  proveniente dalla prima colonna, in testa da un'ulteriore quantità  $Q_2$  di solvente  $A$ . La colonna fornisce in testa il componente  $B$  puro.

3) *Colonna di degasazione*, operante alla pressione  $\pi_3$ , dove, per un salto di pressione da  $\pi_2$  a  $\pi_3$ , viene parzialmente degasato il solvente estraendo il componente  $A$  in quantità corrispondente alla produzione netta più il riflusso, che viene riciclato alla colonna 2.

4) *Colonna di «stripping»*, operante alla pressione  $\pi_4$ , dove viene strappata (mediante una corrente di gas inerte) la parte di  $A$  rimasta in soluzione dopo la degasazione, riottenendo il solvente esente da  $A$  e  $B$  per l'alimentazione delle colonne 1 e 2. Dalla testa esce una miscela di  $A$  ed  $I$  che viene riciclata alla colonna 1.

Prendendo in esame il caso ideale di una separazione totale dei componenti  $A$ ,  $B$  ed  $I$  allo stato puro, la colonna 1 sarà calcolata come una comune colonna di assorbimento con l'ipotesi dell'equilibrio in coda del componente meno solubile  $B$  e di assenza di entrambi i componenti  $A$  e  $B$  in testa.

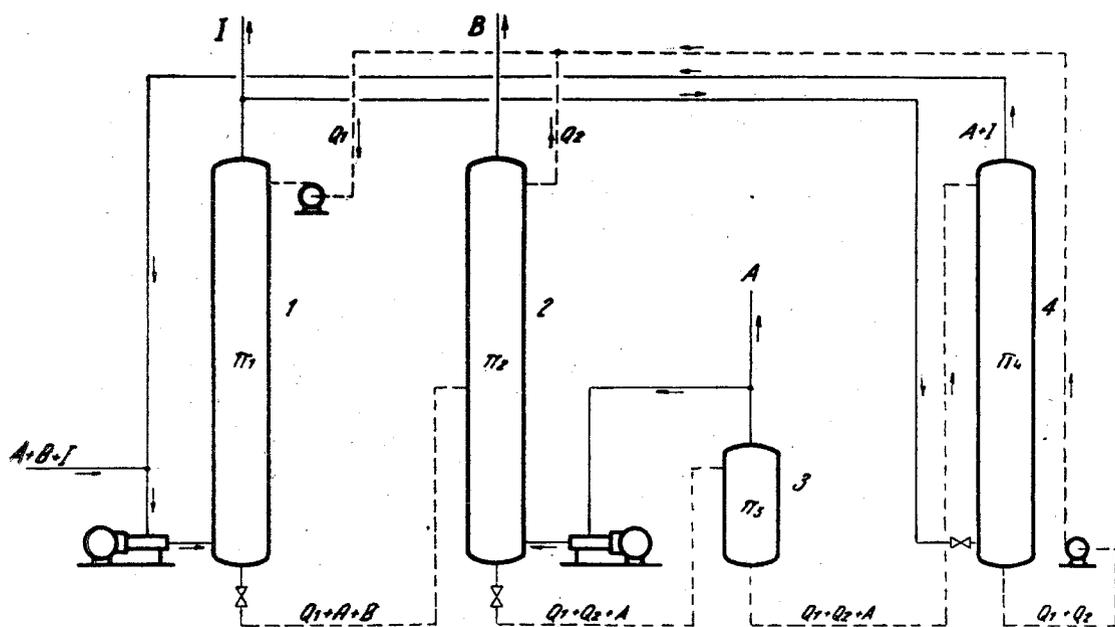


Fig. 11 - Separazione completa A-B-I.

La colonna di frazionamento 2 verrà calcolata come una colonna di assorbimento frazionato con alimentazione intermedia di  $A$  e  $B$  in fase liquida e riflusso gassoso di  $A$  in coda; si ammette il raggiungimento dell'equilibrio del componente  $A$  in coda alla colonna. Tale colonna è stata da noi studiata nella Nota I di questo lavoro.

La pressione di  $\pi_3$  sarà la più bassa possibile compatibilmente con la pressione di utilizzazione di  $A$ . La colonna 4, funzionando ad una pressione  $\pi_4$  che converrà assumere uguale a  $\pi_3$ , verrà calcolata come una comune colonna di strappamento.

Poniamo:

- $F$  miscela gassosa fresca da frazionare (N-volumi/unità di tempo);
- $G$  gas uscente dalla colonna 4 di strappamento;
- $G_1 = F + G$  gas che alimenta la prima colonna;
- $Q_1$  solvente introdotto nella prima colonna;
- $Q_2$  solvente introdotto in testa alla seconda colonna;
- $y_{Af}$  concentrazione molare di  $A$  nella miscela  $F$ ;
- $y_{Bf}$  concentrazione molare di  $B$  nella miscela  $F$ .

Con le ipotesi fatte si ha:

$$Q_1 = \frac{G_1}{\pi_1 \beta} \quad (29)$$

e, ricordando la (32) della nota I:

$$Q_2 = \frac{\gamma}{1 - \gamma} Q_1 \quad (30)$$

In base alla teoria dello strappamento completo di una soluzione satura di un componente A con un gas insolubile alla pressione  $\pi_4$  assunta eguale a  $\pi_3$ , si ottiene che il gas uscente dalla colonna 4 è:

$$G = 2 (Q_1 + Q_2) \alpha \pi_3 \quad (31)$$

L'alimentazione combinata della colonna 1 risulta:

$$G_1 = F + G = F + 2\alpha \pi_3 (Q_1 + Q_2) \quad (32)$$

da cui, sostituendo nelle (29) e (30), si ricava:

$$Q_1 = F \frac{1 - \gamma}{\pi_1 \gamma (\alpha - \beta) - 2\alpha \pi_3} \quad (33)$$

$$Q_2 = F \frac{\gamma}{\pi_1 \gamma (\alpha - \beta) - 2\alpha \pi_3} \quad (34)$$

e sostituendo nelle (31) e (32):

$$G = F \frac{2\pi_3}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2\pi_3} \quad (35)$$

$$G_1 = F \frac{\pi_1 \gamma (1 - \gamma)}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2\pi_3} \quad (36)$$

Poichè la quantità minima di gas inerte da inviarsi alla colonna di « stripping » è:

$$I_s = \alpha \pi_4 (Q_1 + Q_2) = \frac{1}{2} G$$

il gas che esce dalla stessa colonna conterrà A ed I in parti uguali.

La concentrazione di  $A$  e di  $B$ , nell'alimentazione combinata  $F+G$ , è:

$$y_{A1} = \frac{y_{Af} [\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2\pi_3] + \pi_3}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma)} \quad (37)$$

$$y_{B1} = \frac{y_{Bf} [\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2\pi_3]}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma)} \quad (38)$$

Dalle precedenti relazioni, affinché le frazioni molari siano grandezze positive, consegue la condizione:

$$\pi_1 \gamma (1 - \gamma) > 2\pi_3$$

cioè:

$$\pi_1 > \frac{2}{\gamma (1 - \gamma)} \pi_3 \quad (39)$$

E' da notare che  $G$ ,  $G_1$ ,  $y_{A1}$ ,  $y_{B1}$  ed il rapporto minimo  $\pi_1/\pi_3$  sono indipendenti dai valori assoluti di  $\alpha$  e di  $\beta$ , ma dipendono solo dal coefficiente di selettività  $\gamma$ .

La pressione di esercizio della seconda colonna si ricava dalle equazioni:

$$\begin{aligned} x_{A1} &= \pi_2 \alpha y_{A2} \\ x_{B1} &= \pi_2 \beta (1 - y_{A2}) \end{aligned}$$

dove  $y_{A2}$  rappresenta la frazione volumetrica di  $A$  nella miscela binaria in equilibrio con il liquido, che alimenta la seconda colonna alla pressione  $\pi_2$  e che contiene disciolti  $N$ -volumi  $x_{A1}$  di  $A$  e  $x_{B1}$  di  $B$  per volume di solvente.

Eliminando  $y_{A2}$  dalle due soprascritte equazioni, si ricava:

$$\pi_2 = \frac{x_{A1}}{\alpha} + \frac{x_{B1}}{\beta} \quad (40)$$

da cui essendo altresì  $x_{A1} = y_{A1}G_1/Q_1$  e  $x_{B1} = \beta \pi_1 y_{B1}$ , ricordando le (37) e (38), deriva:

$$\pi_2 = \frac{1}{(1-\gamma)} \left\{ \pi_3 + [\gamma \pi_1 (\alpha - \beta) - 2\alpha \pi_3] \left( \frac{y_{Af}}{\alpha} + \frac{y_{Bf}}{\beta} \right) \right\} \quad (41)$$

Il volume del riflusso di coda della colonna 2, ricordando la (33) della nota precedente, è dato da:

$$R = F \left( \frac{\pi_3}{\gamma \pi_1 (1 - \gamma) - 2\pi_3} + y_{Af} + y_{Bf} + \frac{1 - \gamma}{\gamma} y_{Bf} \right) \quad (42)$$

Per lo studio di un ciclo ideale di questo tipo si procede perciò nella maniera seguente:

1) Si fissa la pressione di degasazione  $\pi_3$  (generalmente uguale ad 1 at. a) e la pressione  $\pi_4$  (generalmente uguale a  $\pi_3$ ).

2) Si fissa la pressione  $\pi_1$  verificando che sia:

$$\pi_1 > \frac{2}{\gamma (1 - \gamma)} \pi_3$$

3) Si calcola la pressione della colonna di frazionamento in base alla formula (41).

4) Si calcola la portata e la composizione delle varie miscele in ciclo in base alle formule da (33) a (42).

#### **Separazione totale di A puro da B ed I, con separazione parziale di B puro.**

Se nel ciclo precedentemente descritto si opera con quantità di solvente minori di quelle risultanti dalle formule (33) e (34) non si può ottenere una separazione completa dei tre componenti della miscela di alimentazione, ma ci si limita ad una completa separazione del componente più solubile A allo stato puro, e ad una separazione di una certa parte del componente meno solubile B anch'esso allo stato puro in testa alla colonna 2, mentre la restante parte di B esce, miscelata con i gas insolubili I, in testa alla colonna di assorbimento 1.

Un ciclo di questo genere fu da noi esaminato nella citata conferenza tenuta a Francoforte sul Meno in occasione della Achema X. Riteniamo qui superfluo riportare i risultati allora esposti, perchè tale ciclo presenta minore interesse pratico. Per operare la suddetta separazione parziale è opportuno modificare il ciclo nel modo indicato in fig. 12. La modifica consiste nell'usare il gas B, proveniente dalla *colonna di frazionamento* 2, per strappare il componente A che resta disciolto nel solvente dopo la degasazione per espansione nel *degasatore* 3.

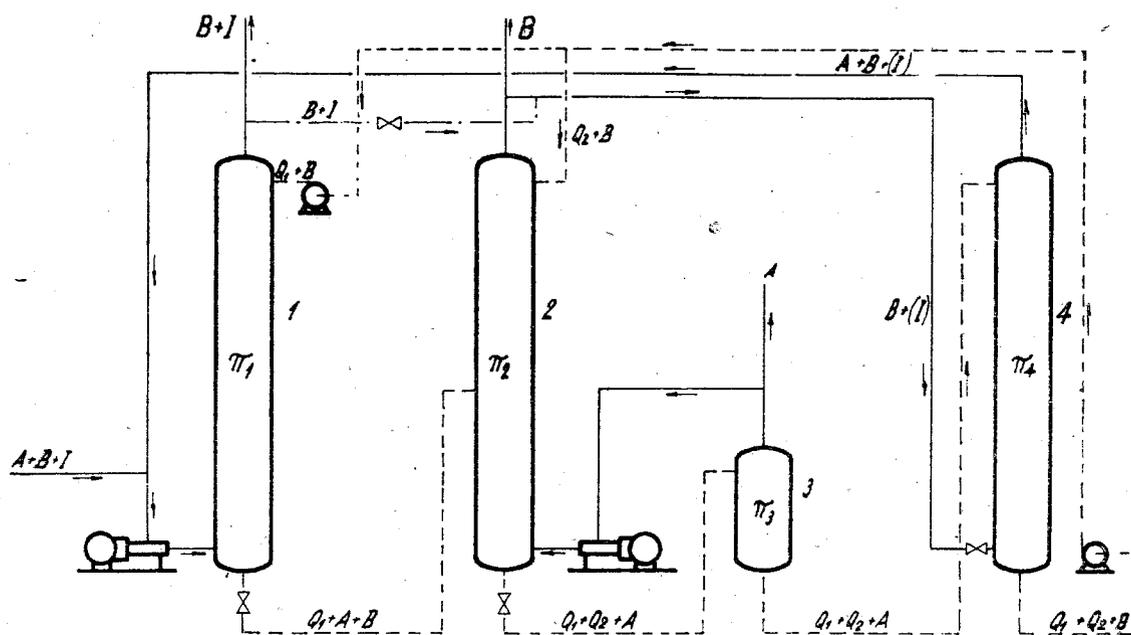


Fig. 12 - Frazionamento di una miscela gassosa ternaria con separazione completa del componente più solubile A e parziale del componente meno solubile B.

Un gas solubile, come agente strappante, è più vantaggioso di un gas insolubile, perchè le quantità da introdurre affinché lo strappamento sia completo sono uguali, ma, nel caso del gas solubile, una parte resta disciolta nel solvente, cosicché il gas di testa della colonna di strappamento 4, che deve essere riciclato insieme con l'alimentazione fresca, risulta in quantità minore, e in composizione più ricco del componente A strappato (\*).

Usando le solite notazioni, brevemente riportiamo le formule risolutive di tale ciclo, nel caso di funzionamento ideale.

Per la colonna di frazionamento 2 vale la relazione (32) sviluppata alla nota I:

$$Q_2 = \frac{\gamma Q_1}{1 - \gamma} \quad (30)$$

per cui

$$Q_1 + Q_2 = \frac{Q_1}{1 - \gamma}$$

(\*) V. la Nota I, ultimo paragrafo.

Quindi il gas necessario per lo strappamento è:

$$G_s = \alpha \pi_4 (Q_1 + Q_2) = \frac{\alpha \pi_4 Q_1}{1 - \gamma}$$

e dalla colonna di strappamento 4 escono:  
 $\alpha \pi_3 Q_1 / (1 - \gamma)$  N-volumi di A con  $\alpha \pi_4 Q_1$  di B

L'alimentazione combinata è:

$$G_1 = F + \frac{\alpha \pi_3 Q_1}{1 - \gamma} + \alpha \pi_4 Q_1 \quad (43)$$

Affinchè nella colonna 1 si abbia completo assorbimento del componente A, deve essere:

$$G_1 = \alpha \pi_1 Q_1 \quad (44)$$

Dalle (43) e (44) si ricava:

$$Q_1 = \frac{F (1 - \gamma)}{(\alpha - \beta) (\pi_1 - \pi_4) - \alpha \pi_3} \quad (45)$$

$$\pi_1 = \frac{F (1 - \gamma) + \alpha \pi_3 Q_1 + (\alpha - \beta) \pi_4 Q_1}{\alpha Q_1 (1 - \gamma)} \quad (46)$$

Affinchè la pressione nella colonna 2 sia uguale alla pressione parziale dei componenti solubili nella colonna 1, deve essere:

$$\pi_2 = \pi_1 (y_{A1} + y_{B1}) = \frac{(y_{Af} + y_{Bf}) F + \frac{\alpha \pi_3 Q_1}{1 - \gamma} + \alpha \pi_4 Q_1}{\alpha Q_1} \quad (47)$$

In base alla (33) della nota I:

$$R = \frac{\alpha Q_1 (\pi_2 - \pi_3)}{1 - \gamma} - y_{Af} F \quad (48)$$

Affinchè sia  $Q_1 > 0$  deve essere

$$\pi_1 > \frac{\pi_3}{1-\gamma} + \pi_4 \quad (49)$$

Dobbiamo infine verificare che la quantità di  $B$  prodotto in testa alla colonna 2 sia sufficiente per lo strappamento. All'uopo osserviamo che in coda alla colonna 1, nel solvente  $Q_1$ , si scioglie la quantità:

$$\gamma F \left\{ y_{Bf} + \frac{\pi_4 (1-\gamma)}{(1-\gamma)(\pi_1 - \pi_4) - \pi_3} \right\} \quad \text{di } B$$

che viene introdotto nella colonna 2, nella quale, disciolto nel solvente  $Q_2$  viene pure introdotta la quantità:

$$\frac{\pi_4 \gamma^2 F}{(1-\gamma)(\pi_1 - \pi_4) - \pi_3} \quad \text{di } B$$

Entrambe le quantità usciranno in testa alla colonna e, dopo il prelevamento del gas per lo strappamento, resta:

$$F \left\{ y_{Bf} - \frac{(1-\gamma)\pi_4}{(1-\gamma)(\pi_1 - \pi_4) - \pi_3} \right\}$$

affinchè questa quantità sia positiva, deve essere:

$$\pi_1 \geq \frac{\pi_4 (1-\gamma) (1 + \gamma y_{Bf}) + \pi_3 \gamma y_{Bf}}{(1-\gamma) \gamma_{Bf}} \quad (50)$$

Tale condizione può risultare troppo restrittiva, corrispondendo a pressioni di assorbimento assai elevate, per miscele povere di  $B$ . In questi casi, operando a pressioni più basse, la quantità di  $B$  separata in testa alla colonna 2 non risulta sufficiente per effettuare lo strappamento, e perciò è necessario aggiungerci una porzione del gas  $B+I$  prelevata in testa alla colonna 1 (vedi linea a tratto e punto nella fig. 12). Con ciò le condizioni di esercizio saranno evidentemente diverse; non ne esponiamo, per brevità, la trattazione completa.

Tale ciclo, oltre a risolvere il problema (invero eccezionale) di una parziale separazione, può essere utilizzato, come i cicli di fig. 1 e fig. 4 per estrarre il componente A puro. Rispetto ad essi presenta il vantaggio che non occorre comprimere il gas dalla colonna 2 alla colonna 1, e lo svantaggio che occorre anche il solvente  $Q_2$ . E' quindi impossibile a priori decidere quale ciclo sia più conveniente per una certa separazione, ma bisognerà fare il confronto fra i cicli di fig. 1, 4 e 12.

Prima di finire, vorremmo rilevare l'importanza che assume uno studio approfondito dei processi di frazionamento fisici nei confronti dell'industria chimica, e come questo costituisca uno dei più interessanti campi di indagine dell'ingegneria chimica.

*Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e «Montecatini» Soc. Gen., Settore Progetti e Studi, maggio 1953.*

**G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA**

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA, *La Chimica e l'Industria* 35, 403 (1953).
- (2) M. BENEDICT, *Chem. Eng. Progress* 43, 41 (1947).
- (3) G. NATTA e G. NEGRI, *Dechema Monograph.* 21, 258 (1952).
- (4) Procedimento continuo per la separazione di componenti da miscele almeno ternarie per estrazione con solventi - *Brev. ital.* domanda n. 6378 (21 maggio 1952).