

53
135
G. NATTA e G. F. MATTEI

**Frazionamento di una miscela gassosa
per assorbimento con un solvente in presenza di
un riflusso del componente gassoso più solubile.
Nota II - Metodo grafico per la determinazione
del numero dei piatti e del riflusso gassoso**

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

.....
ANNO XXIV - AGOSTO 1942-XX - pag. 271
.....

M I L A N O
VIA S. PAOLO 10

G. NATTA e G. F. MATTEI: Frazionamento di una miscela gassosa per assorbimento con un solvente in presenza di un riflusso del componente gassoso più solubile. - Nota II - Metodo grafico per la determinazione del numero dei piatti e del riflusso gassoso.

In una nota pubblicata in un altro fascicolo di questa rivista è stato descritto un nuovo procedimento per la separazione continua dei componenti di una miscela gassosa a mezzo di un comune solvente in una colonna di frazionamento. Tale procedimento di importanza industriale consente, anche in casi particolarmente difficili, di separare i componenti allo stato puro.

Viene ora completato lo studio per quanto riguarda la determinazione del numero di piatti teorici della colonna in relazione al valore adottato per il riflusso gassoso. Vengono inoltre riportati alcuni dati sperimentali sulle altezze di colonna equivalenti ad un piatto teorico.

In una precedente nota (1) è stato descritto un nuovo metodo che permette la separazione continua di una miscela gassosa binaria nei suoi due componenti; esso è basato sull'impiego di una colonna di frazionamento in cui scende dall'alto un solvente selettivo saturato in testa dal prodotto gassoso meno solubile. Ad un punto intermedio della colonna si immette la miscela da separare, mentre alla base della stessa viene introdotta come riflusso una frazione del gas più solubile ottenuta per degasazione del solvente uscente. Si realizza in tal modo nella parte inferiore della colonna l'arricchimento del componente più solubile, mentre nella parte superiore questo viene spostato man mano che il gas sale verso l'alto, dal componente meno solubile.

Nella nota precedente era stata dimostrata la possibilità di separare allo stato puro i due componenti di una miscela gassosa, anche nel caso che questi ultimi presentino tensioni di vapore praticamente eguali (ossia nel caso che essi siano difficilmente separabili con una comune rettifica) purchè vi sia

una certa, sia pur piccola, differenza tra le loro solubilità in un comune solvente. È stato inoltre sviluppato un metodo di calcolo che permette di determinare il riflusso minimo e la quantità minima di solvente necessario per una determinata separazione, sia per il caso in cui si operi isotermicamente, sia quando l'operazione venga condotta per via adiabatica.

Abbiamo ora esaminato come si possa calcolare il numero dei piatti teorici occorrenti per una data separazione con un dato riflusso e come vari tale numero con il variare del riflusso. Poichè un maggior numero di piatti significa maggiore spesa di impianto, mentre ad un maggiore riflusso corrisponde una maggiore spesa di conduzione dello stesso, risulta importante in pratica determinare per ogni caso quale sia la soluzione più economica, tra le infinite possibili. Tale soluzione dipende dall'efficienza pratica di un piatto, ossia dall'equivalenza in numero di piatti teorici dell'unità di altezza del tipo di colonna impiegato.

Calcolo del numero dei piatti teorici per via analitico-grafica.

Per il calcolo del numero teorico dei piatti occorrenti per ottenere un determinato effetto di frazionamento è necessario conoscere il diagramma di equilibrio del sistema *A-B*-solvente. Tale equilibrio si può convenientemente esprimere con una curva che ha per ascisse la composizione *x* della fase gassosa e per ordinate:

$$Y = \frac{y'}{y' + y''}$$

che rappresenta la composizione della fase disciolta espressa come rapporto tra la quantità di *A* presente nella fase liquida e la quantità totale di gas disciolti *A* e *B*.

Nel caso di mancanza di dati sperimentali si può, quando le solubilità dei due gas disciolti non si influenzino reciprocamente, tracciare teoricamente tale curva come luogo dei punti che corrispondono all'equazione:

$$Y = \frac{x}{x + \gamma(1-x)}$$

dove γ è eguale a β/a .

Tale curva presenta $Y = x$ solo all'origine e per $x = 1$; in tali punti la tangente alla curva

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\gamma}{[\gamma + (1-\gamma)x]^2}$$

assume rispettivamente i valori $\frac{1}{\gamma}$ e γ .

Tracciata tale curva che presenta un andamento analogo a

(1) *La Chimica e l'Industria*, vol. 24, febbraio 1942-XX, pag. 43.

quello indicato in fig. 1 (curva A) è necessario poi tracciare la curva che esprime il luogo dei punti la cui tangente è eguale a $\frac{V}{v}$ (per il significato di tali simboli vedi la precedente

nota) (1), partendo da punti della diagonale che corrispondono alle composizioni finali che si vogliono raggiungere.

E' da tener presente che $\frac{V}{v}$ varia con il variare di x . Ad

es. assumendo i valori di $\frac{V}{v}$ risultanti dalla formula

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

si ottengono delle curve B, C, ... quali sono indicate nella fig. 1.

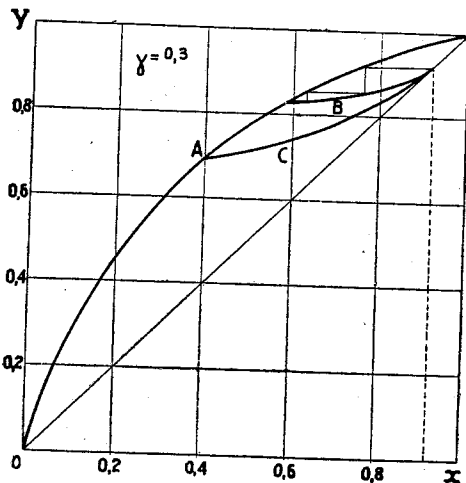


Fig. 1 - Curva di equilibrio A per $\gamma=0,3$ e linee di operazione esprimendo le grandezze in concentrazioni molari.

Tali curve possiamo denominarle linee di operazione perchè permettono di prevedere la variazione teorica di composizione nei piatti della colonna. Le distanze dei punti della curva di equilibrio e della linea di operazione, che corrispondono ad eguali valori dell'ordinata, rappresentano gli arricchimenti massimi che è possibile teoricamente raggiungere in un piatto.

Un diagramma a gradinata, come è rappresentato in fig. 1, ci permette di calcolare il numero minimo di piatti occorrenti teoricamente per ottenere un determinato effetto. Tale sistema di calcolo non è tuttavia molto comodo richiedendo una soluzione analitica e non potendo essere condotto semplicemente per via grafica.

Determinazione del riflusso e numero dei piatti per via grafica.

Come risulta dal paragrafo precedente ciò che impedisce di operare per via puramente grafica è il fatto che le curve di operazione non sono rette, e questo è dovuto a sua volta al variare del rapporto V/v .

La difficoltà può essere girata con il seguente artificio. Anzichè esprimere le frazioni dei due gas in peso od in volume, le esprimeremo in «equivalenti di solubilità». L'equivalente di solubilità di un gas è definito come l'inverso del suo coefficiente di solubilità. Per esprimere una quantità di gas in equivalenti sarà sufficiente dividerla per il suo coefficiente di solubilità.

Poichè il coefficiente di solubilità può essere espresso in grammimole o volume di gas disciolto nell'unità di volume del solvente ad una determinata temperatura e pressione, così gli equivalenti corrisponderanno a grammimole o volumi. Nel caso in cui il gas segua la legge di Henry, le unità riferentisi ai volumi risulteranno indipendenti dalla pressione. Esprime-

remo così in equivalenti sia le pressioni parziali, sia le frazioni di gas disciolto.

Per es. possiedano due gas A e B rispettivamente le solubilità $\alpha=20$ e $\beta=10$ in volume di gas per volume di liquido. Se si ha una miscela dei due gas contenente A e B entrambi alla pressione parziale di 0,5, esprimendo la composizione del

gas in equivalenti, risulterà per A: $\frac{0,5/20}{0,5/20 + 0,5/10} = 0,333$

e per B = 0,666.

Secondo il metodo già adottato (1) chiamiamo x'_M e x''_M le frazioni molari (o in volume) dei due gas in fase gassosa. Se la pressione totale è p le pressioni parziali saranno $p x'_M$ e $p x''_M$. D'ora in avanti assumeremo $p=1$ e quindi x' e x'' indicheranno direttamente le pressioni parziali dei due componenti gassosi. Le frazioni disciolte nel liquido y'_M e y''_M valgono $y'_M = \alpha x'_M$ e $y''_M = \beta x''_M = \beta(1-x'_M)$.

NOMENCLATURA USATA

A	=	componente gassoso più solubile
B	=	» » meno solubile
Tutte le grandezze qui sotto indicate sono espresse in equivalenti di solubilità.		
x	=	frazione di A nel gas
$1-x$	=	frazione di B nel gas
y	=	concentrazione di A nel liquido
Y	=	frazione parziale di A nel liquido calcolato sul totale della parte disciolta
v	=	quantità di gas disciolto che percorre la colonna nella parte inferiore al piatto di alimentazione
V	=	quantità totale di gas che percorre la colonna nella parte inferiore al piatto di alimentazione
\bar{v}	=	quantità di gas disciolto che percorre la colonna al di sopra del piatto di alimentazione
\bar{V}	=	quantità totale di gas disciolto che percorre la colonna al di sopra del piatto di alimentazione
I	=	quantità di gas di alimentazione
P_1	=	quantità di gas estratto definitivamente al fondo della colonna
P_2	=	quantità di gas estratto definitivamente in testa alla colonna
x_1	=	frazione di A nel gas di alimentazione
x_{M1}	=	frazione di A nel gas P_1
x_{M2}	=	frazione di A nel gas P_2
r	=	piatto generico della parte superiore della colonna
m	=	piatto generico della parte inferiore della colonna.

Porremo ancora

$$Y'_M = \frac{y'_M}{y'_M + y''_M} \quad \text{e} \quad Y''_M = \frac{y''_M}{y'_M + y''_M}$$

Se ora vogliamo esprimere tutte queste grandezze in equivalenti di solubilità anzichè in volumi, in pesi o in mole risulta:

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

$$y'_e = \alpha \cdot x'_e = x'_M \quad y''_e = \beta \cdot x''_e = x''_M$$

(gli indici e indicano che la grandezza è espressa in equivalenti di solubilità, mentre le grandezze senza indici sono espresse nell'unità come volumi, pesi, ecc.)

$$Y'_e = \frac{y'_e}{y'_e + y''_e} = x' \quad Y''_e = \frac{y''_e}{y'_e + y''_e} = x'' = (1-x')$$

D'ora in avanti per semplicità, se non sarà indicato diversamente, tutte le grandezze saranno espresse in equivalenti e riportate senza indici particolari. Il vantaggio di usare gli equivalenti di solubilità consiste essenzialmente nel fatto che, a temperatura e pressione costante, i due gas si spostano reciprocamente dal liquido in quantità (espresse in equivalenti) numericamente eguali. Per es. nel caso riferito precedentemente ogni equivalente di A sposta un equivalente di B, mentre in volume 1 parte di A ne sposta 2 di B.

perciò il valore analitico del riflusso minimo. Graficamente fissati x_{p1} e x_1 si traccia la retta che passa per A e H (fig. 2), la quale interseca l'asse delle Y al punto I . Essendo dalla (6)

$$\overline{OI} = \frac{x_{p1}}{R+1} \text{ segue}$$

$$R = \frac{x_{p1} - \overline{OI}}{\overline{OI}} = \frac{\overline{LA}}{\overline{OI}} = \frac{\overline{LA}}{\overline{ML}}$$

Misurando quindi semplicemente la lunghezza dei segmenti \overline{LA} e \overline{LM} e facendone il rapporto, si ottiene il valore per il riflusso corrispondente ad una data retta di operazione. Nel caso da noi considerato si otterrà il riflusso minimo. A questo corrisponde un numero infinito di piatti. A tutte le altre rette comprese tra questa e la diagonale corrispondono numeri di piatti decrescenti con l'aumentare di R .

Tronco di esaurimento.

Del gas \overline{V} uscente in testa una parte $\overline{V} - P_2$ viene usata per saturare il solvente che entra in colonna. La quantità \overline{V} di gas che sale è data da:

$$\overline{V} = V + I \quad (8)$$

mentre quella di gas disciolto che scende:

$$\overline{v} = v = \overline{V} - P_2 \quad (9)$$

quindi:

$$v = V + I - P_2 \quad (10)$$

equivalente al bilancio totale. Per il bilancio del componente più solubile vale:

$$Y_r v = x_{r+1}(V + I) - P_2 x_{p2}$$

Da cui combinando con la (10) otteniamo l'equazione esplicita della retta di operazione:

$$Y_r = \frac{V + I}{V + I - P_2} x_{r+1} - \frac{P_2}{V + I - P_2} x_{p2} \quad (11)$$

Le quantità P_1 e P_2 estratte dalla colonna devono corrispondere a quella di alimentazione; quindi:

$$I = P_1 + P_2 \quad (12)$$

combinando la (11) e la (12)

$$Y_r = \frac{V + I}{V + P_1} x_{r+1} - \frac{I - P_1}{V + P_1} x_{p2} \quad (12)$$

Poniamo ora la condizione che le due rette si incontrino per $x_{m+1} = x_{r+1} = x_1$, dovrà essere dalla (4) e dalla (12)

$$\frac{V}{V + P_1} x_1 + \frac{P_1}{V + P_1} x_{p1} = \frac{V + I}{V + P_1} x_1 - \frac{I - P_1}{V + P_1} x_{p2}$$

e quindi

$$P_1 = I \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} \quad (13)$$

sostituendo nella (12):

$$Y_r = \frac{V + I}{V + I \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}}} x_{r+1} - \frac{I \left(1 - \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} \right)}{V + I \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}}} x_{p2} \quad (14)$$

in cui l'arricchimento è dato in funzione del gas di riflusso, della quantità iniziale e delle composizioni del gas di alimentazione e dei prodotti ottenuti P_1 e P_2 .

Dalla (14) e dalla (5) si ottiene poi:

$$Y_r = \frac{\left(R \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} + I \right)}{\frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} (R + I)} x_{r+1} - \frac{\left(1 - \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} \right)}{\frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} (R + I)} x_{p2} \quad (15)$$

La intersezione Q di tale retta con la diagonale ($x = y$) porta alla conseguenza $x = x_{p2}$: corrisponde quindi al punto di in-

contro tra la diagonale stessa e l'ordinata innalzata da x_{p2} . Ponendo $y = 0$ si ottiene il punto P di intersezione con l'asse delle ascisse.

$$\overline{OP} = \frac{\left(1 - \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} \right)}{\left(R \frac{x_1 - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} + I \right)} \quad (16)$$

abbiamo quindi la possibilità di tracciare la retta corrispondente all'equazione (15), congiungendo i punti N e Q (fig. 2), determinati rispettivamente dalla (6) e da x_{p2} .

Per ottenere il numero dei piatti è ora sufficiente, partendo dal punto A e procedendo tra la curva di equilibrio e le rette AN ed NQ , a scalini, giungere fino a Q . Per ottenere il massimo rendimento della colonna la immissione del gas deve evidentemente avvenire nel punto della colonna ove la fase gassosa in regime stazionario ha la composizione del gas di alimentazione.

Nel caso in cui si estraiano i prodotti gassosi A e B puri ($x_{p1} = 1$, $x_{p2} = 0$) la (6) e la (15) divengono rispettivamente:

$$Y_m = \frac{R}{R + 1} x_{m+1} + \frac{I}{R + 1} \quad (17)$$

$$Y_r = \frac{R + \frac{I}{x_1}}{R + 1} x_{r+1} \quad (18)$$

Nella (17) per $x_{m+1} = 1$ si ottiene $Y_m = 1$ e nella (18) per $x_{r+1} = 0$ $Y_r = 0$. Le due rette di operazione passano quindi per l'origine e per il punto $x, y = 1, 1$, come deve evidentemente essere.

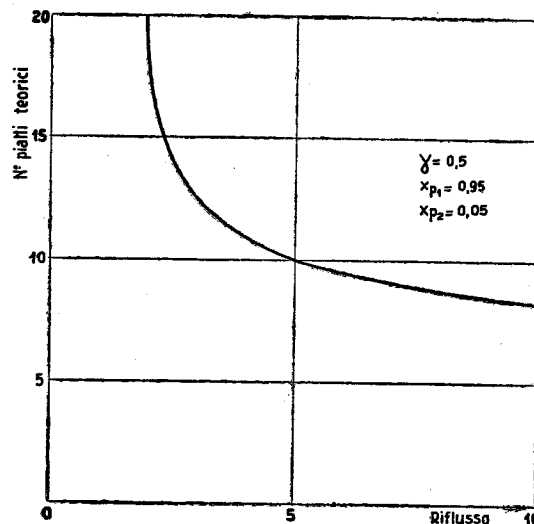


Fig. 4 - Numero di piatti teorici in funzione del riflusso occorrente per separare da una miscela al 50% i due componenti ad una purezza del 95% impiegando un solvente per cui $\gamma = 0,5$.

Nella figura 4 è riportata la variazione del numero di piatti teorici in funzione del riflusso. Risulta evidente il fatto che l'aumento del riflusso oltre un certo limite non porta più che a vantaggi insignificanti, così come un numero di piatti molto grande determina diminuzioni assai piccole del riflusso. Nel caso considerato in figura un numero di piatti superiore a 18 non porta a vantaggi apprezzabili mentre d'altra parte la diminuzione di numero di piatti, che si realizza aumentando il riflusso oltre valori di 3-4, non risulta economicamente vantaggiosa.

In pratica si potrà quindi scegliere nel caso considerato una colonna che abbia 18 piatti teorici con riflusso 2, oppure 12,5 piatti teorici e riflusso 3. Un aumento del riflusso a 5, che richiede un forte aumento della sezione della colonna, non consente che una ulteriore diminuzione di soli 2,5 piatti teorici.

Rapporto di equivalenza tra piatti pratici e piatti teorici.

Per il dimensionamento di una colonna di frazionamento risulta necessario conoscere il numero di piatti pratici a cui corrisponde un piatto teorico, o l'equivalente altezza di colonna di frazionamento riempita ad es. di anelli Raschig.

E' evidente che data la minore rapidità con cui si raggiunge l'equilibrio, nel caso della solubilità di gas in un liquido, in confronto alla condensazione di vapori in equilibrio con un liquido alla temperatura di ebollizione, l'equivalente ricercato assume valori molto più alti nel primo caso.

Nel frazionamento con solventi si ha da fare nella maggior parte dei casi con solubilità non elevatissime (dell'ordine di grandezza delle decine di volumi di gas per volume di liquido) mentre nella colonna di rettifica il rapporto tra il volume del gas che sale e quello del liquido che scende è dell'ordine di grandezza delle centinaia. Come conseguenza di ciò risulta che, mentre nella rettifica ordinaria è preferibile usare colonne a piatti, nel frazionamento con solvente è conveniente usare colonne a riempimento, tipo Raschig, poichè il bagnamento degli anelli è assicurato dalla relativamente notevole quantità di liquido che li irroro. Inoltre le colonne a Raschig presentano il vantaggio, per quanto riguarda il costo di esercizio, che la variazione di pressione tra la base e la sommità della colonna risulta molto minore che nelle colonne a piatti con campane di gorgogliamento.

Abbiamo effettuate numerose prove pratiche di separazione di diversi idrocarburi gassosi ad eguale numero di atomi di carbonio con solventi rispetto ai quali i gas esaminati presentano valori di γ compresi tra 1,5 e 3.

In numerose prove di laboratorio, eseguite anche in collaborazione con il dott. BOERI e l'ing. TETAZ, a temperatura di 12°-15°C con colonne a riempimento di anelli Raschig di 6 mm di diametro e per velocità di gas dell'ordine di grandezza di 10 cm/1" è risultato che nei diversi casi l'equivalenza di un

piatto teorico corrisponde ad altezze di colonna comprese tra 0,65-0,80 m.

In prove su scala industriale con colonne riempite con anelli Raschig di 15-25 mm di diametro e con velocità di gas di 10-20 cm/1" il piatto teorico è risultato equivalente ad un'altezza di colonna di circa 1,20 m.

Naturalmente l'altezza di colonna equivalente ad un piatto teorico varia non solo con la temperatura, con la velocità del gas e con la forma e dimensione del riempimento, ma anche con la natura ed in particolare con la viscosità del solvente. Prima di procedere perciò al dimensionamento di una colonna di frazionamento sarà opportuno determinare per ogni caso sperimentalmente in laboratorio l'altezza di colonna corrispondente ad un piatto teorico, tenendo conto nel calcolo della colonna industriale dell'influenza delle eventuali variazioni della forma e dimensioni del materiale di riempimento.

Il sistema di frazionamento sopra indicato è stato applicato industrialmente con successo in un caso di separazione di idrocarburi gassosi a egual numero di atomi di carbonio ed aventi una differenza di appena 1°C nella temperatura di ebollizione, caso che non sarebbe stato praticamente risolvibile mediante i comuni processi di rettifica. E' però prevedibile che tale procedimento possa trovare utili applicazioni in molti altri casi, e non solo in quelli per i quali un basso valore di γ renda inefficace una comune estrazione con solventi.

Anche nei casi corrispondenti ad altissimi valori di γ , nei quali già una comune colonna di assorbimento fornisce una buona separazione, l'adozione di un riflusso gassoso dal basso della colonna consentirebbe di migliorare notevolmente la purezza dei prodotti ottenuti.

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

G. NATTA e G. F. MATTEI