

Laboratorio di impianti chimici

Questa presentazione, insieme alle dispense del laboratorio, è scaricabile:

<http://cpirolaicl.ariel.ctu.unimi.it/v3/Home/>

<http://bianchi.chimica.unimi.it/home.html>

carlo.pirola@unimi.it

claudia.bianchi@unimi.it




The banner features a background image of an industrial chemical plant at night. On the left, the text 'InChem & ProLab' is displayed in a stylized font, with 'Industrial Chemistry and Process Lab' underneath. On the right, the text reads 'Dipartimento di Chimica Università degli Studi di Milano' and 'Laboratorio di Processi e Impianti per la Chimica Industriale'. The University of Milan logo is in the bottom right corner. Below the banner is a navigation menu with five items: Home, Collaborazioni, Didattica, Ricerca, and In evidenza.

InChem & ProLab
Industrial Chemistry and Process Lab

Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Milano
Laboratorio di Processi e Impianti per la Chimica Industriale

Home Collaborazioni Didattica Ricerca In evidenza



Scienze e Tecnologie
Impianti chimici con laboratorio

Giorni	Assorbimento1	Assorbimento 2	Eq. Liq.Vap.	Rettifica	tens vapore	aria arricchita	Simulaz/elab dati
17 mar (L)	1	2			10	3	
18 marz (Ma)	3	4			9	2	
19 mar (Mer)	5	6			8	1	
20 mar (GM)	7	8			1	4	
20 mar (GP)	9	10			6	5	
21 mar (VM)					5	6	
21 mar (VP)			1		4	7	
24 mar (L)					3	8	
25 mar (Ma)			5		2	9	
26 mar (Mer)					7	10	
27 mar (GM)			3	1			
27 mar (GP)				2			
28 mar (VM)			4	3			
28 mar (VP)				4			
31 mar (L)			2	5			
01 apr (Ma)				7			
02 apr (Mer)			6	8			
03 apr (GM)				6			
03 apr (GP)			7	9			1, 2
04 apr (VM)				10			1, 2
04 apr (VP)			8				3, 4
07 apr (L)							3, 4
08 apr (Ma)			9				5, 6,7
09 apr (Mer)							5, 6,7
10 apr (GM)			10				8, 9, 10
10 apr (GP)							8, 9, 10

L: lunedì, Ma: martedì, Mer: mercoledì; GM: giovedì mattina; GP: giovedì pomeriggio; VM: venerdì mattina; VP: venerdì pomeriggio

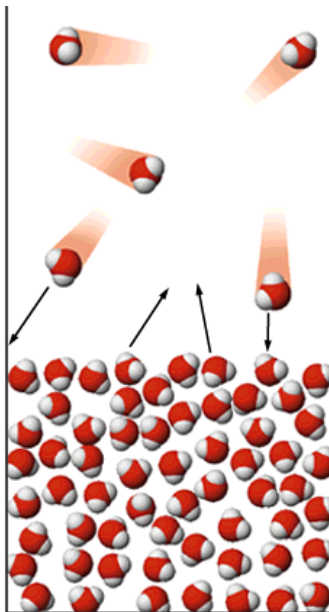
1) Ciascun gruppo è pregato di comunicare almeno 1 indirizzo mail di riferimento a: carlo.pirola@unimi.it
2) Per qualsiasi segnalazione, richiesta o chiarimento su gruppi o calendario rivolgersi a Carlo Pirola (Capannone Impianti Pilota, 02-50314293 o carlo.pirola@unimi.it)

Assorbimento: 1 giorno a gruppo, ogni gruppoo lavoro su una colonna con un set di portate
ELV: 2 giorni a gruppo, ogni gruppo lavora su un HALA e poi si scambiano i dati.
Rettifica: 1 giorno a gruppo, ogni gruppo lavora R finito o infinito e poi si scambia i dati sperimentali con un altro (lo stesso con cui hanno fatto l'ELV)
Tensione di vapore: 1 giorno a gruppo. Ogni gruppo fa la tens di vap di eptano, toluene, acqua (servono 3 isotecniscopi). Si lavora 2 gruppi in contemporanea
Aria arricchita: 1 giorno a gruppo
Elab dati/simulazione 2 giorni a gruppo
Totale: 8 giorni a gruppo

Tensione di vapore di un liquido

Il processo di evaporazione in un contenitore chiuso procede fino al raggiungimento di un equilibrio tra le molecole che escono dalla fase liquida e quelle che ritornano alla fase liquida stessa.

A questo punto il vapore è detto saturo e la sua pressione (espressa generalmente in mmHg) si dice pressione (o tensione) di vapore saturo



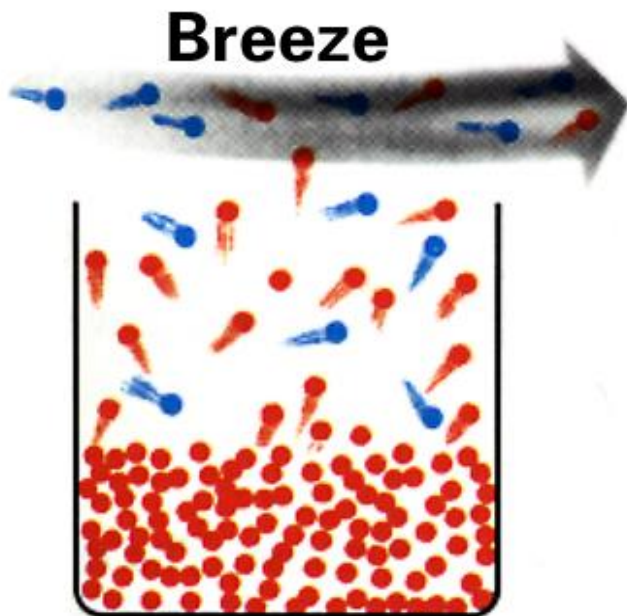
La TENSIONE DI VAPORE DI UN LIQUIDO è la PRESSIONE (parziale se il recipiente non è chiuso) del suo vapore quando si raggiunge l'equilibrio tra fase liquida e fase gassosa

Poichè l'energia cinetica delle molecole cresce all'aumentare della temperatura, più molecole possono fuggire dalla superficie e la pressione di vapore saturo cresce a sua volta.

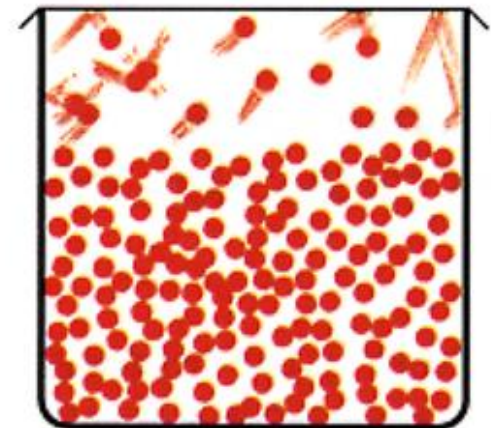
Se il liquido si trova in un recipiente aperto, allora la pressione di vapore deve essere vista come pressione parziale (insieme ai contributi degli altri costituenti dell'aria).

La temperatura a cui la pressione di vapore eguaglia la pressione atmosferica è detta punto di ebollizione.

- Se il recipiente è aperto, l'equilibrio non viene mai raggiunto, e il liquido evapora



- Se il recipiente è chiuso, la pressione del gas aumenta sino ad arrivare al valore di equilibrio



Equazione di Clausius-Clapeyron

$$\frac{d \ln p^\circ}{dT} = \frac{\lambda_{ev}}{RT^2}$$

Dove λ_{ev} è il calore latente di evaporazione, ovvero il calore per il passaggio di una mole da liquido a gas.

Per ricavare l'equazione di Clausius-Clapeyron si parte dal presupposto dell'equilibrio del liquido con il vapore, entrambi ovviamente puri. Le condizioni dell'equilibrio sono date dall'uguaglianza dei potenziali chimici.

E' possibile integrare la Clausius-Clapeyron supponendo che il calore latente di evaporazione dipenda dalla temperatura con equazioni del tipo:

$$\lambda_{ev} = a + bT + cT^2$$

Ottenendo

$$\ln p^\circ = A - \frac{B}{T} + c \ln T + dT$$

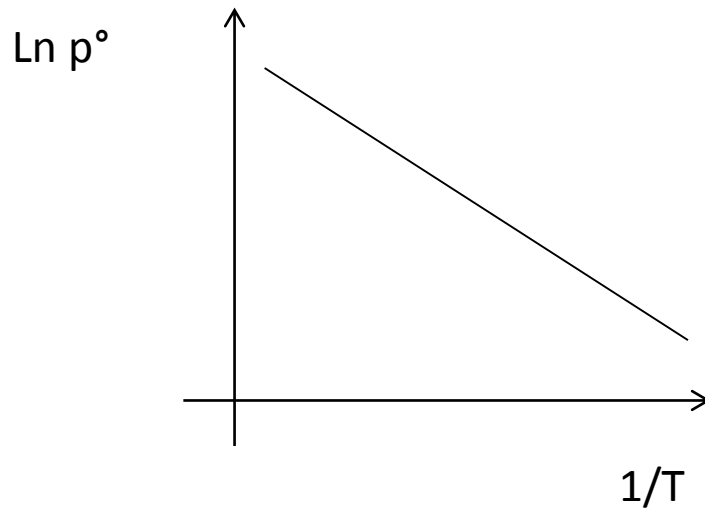
Essendo A la costante di integrazione.

I parametri A, B, C, D (caratteristici di ogni sostanza) si trovano tabulati in vari testi

$$\ln p^\circ = A - \frac{B}{T} + c \ln T + dT$$

Se supponiamo invece il λ_{ev} come indipendente dalla temperatura, l'integrazione si semplifica:

$$\ln p^\circ = A - \frac{B}{T} = A - \frac{\lambda_{ev}}{RT}$$

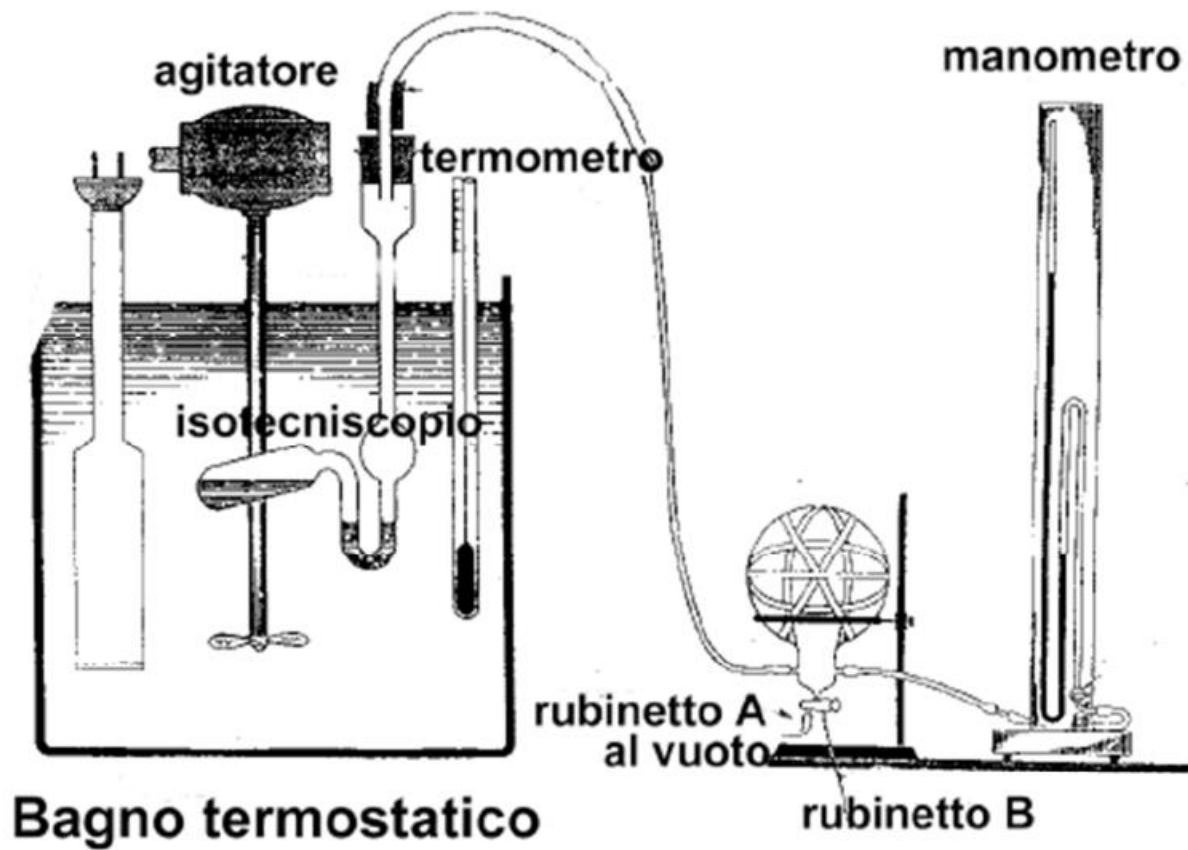


La pendenza della retta è -B

Un'espressione alternativa è
l'EQUAZIONE DI ANTOINE

$$\log p^\circ(T) = A - \frac{B}{C + T}$$

Determinazione della TENSIONE DI VAPORE di un liquido a differenti temperature





Sostituendo nell'eq. (5) ricaviamo la seguente equazione nota come **equazione di Clausius Clapeyron**

$$\frac{dP}{dP} = \frac{\lambda_{ev}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (6)$$

Se vogliamo ricavare un'equazione analitica che ci permetta di studiare come varia la tensione di vapore di un liquido al variare di T, dobbiamo allora integrare l'eq. (6). Otterremo i seguenti due risultati, a seconda se consideriamo il calore di vaporizzazione indipendente o dipendente da T

- $\Delta H = \lambda_{ev}$ **indipendente da T**

$$\ln P = A - \frac{\lambda_{ev}}{R} \cdot \frac{1}{T} = A - \frac{B}{T}$$

$$\text{ove } B = \frac{\lambda_{ev}}{R}$$

- $\Delta H = \lambda_{ev}$ **dipendente da T** (ovvero $\lambda_{ev} = a + bT + cT^2$)

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T$$

$$\text{ove: } B = \frac{\lambda_{ev}}{R} \quad C = \frac{b}{R} \quad D = \frac{c}{R}$$

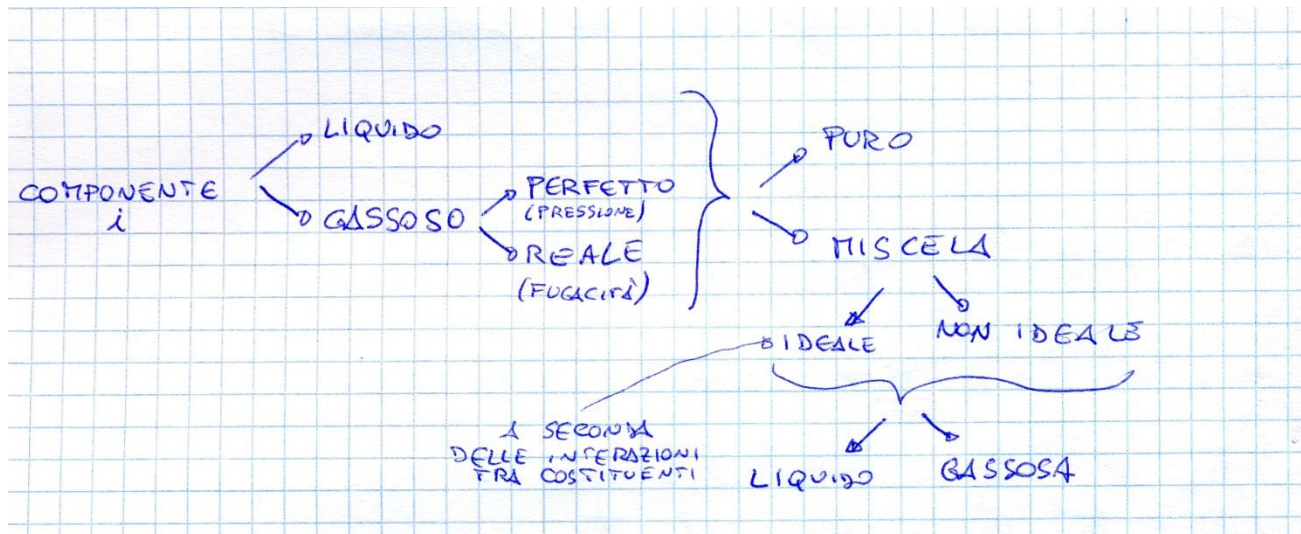
Tensione di vapore dei liquidi.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Acqua (mm Hg)</i>	<i>Alcol etilico (mm Hg)</i>	<i>Tetracloruro di carbonio (mm Hg)</i>	<i>Salicilato di metile (mm Hg)</i>	<i>Benzene (mm Hg)</i>
-10	2,1	5,6	19		15
-5	3,2	8,3	25		20
0	4,6	12,2	33		27
5	6,5	17,3	43		35
10	9,2	23,6	56		45
15	12,8	32,2	71		58
20	17,5	43,9	91		74
25	23,8	59,0	114		94
30	31,8	78,8	143		118
35	42,2	103,7	176		147
40	55,3	135,3	216		182
45	71,9	174,0	263		225
50	92,5	222,2	317		271
55	118,0	280,6	379		325
60	149,4	352,7	451	1,41	389
65	190,0	448,8	531	1,90	462
70	233,7	542,5	622	2,52	547
75	289,1	666,1	720	3,40	643
80	355,1	812,6	843	4,41	753
85	433,6	986,7	968	5,90	877
90	525,8	1187	1122	7,63	1020
95	633,9	1420	1270	9,93	1180
100	760,0	1693,3	1463	12,8	1360

Cenni di base dell'Equilibrio liquido vapore di una miscela binaria

L'equilibrio liquido vapore di una miscela quantifica come i costituenti della miscela stessa si ripartiscano in fase liquida e vapore in funzione della composizione, della temperatura e della pressione del sistema. Per semplificarne la rappresentazione, si è soliti riferirsi o a una pressione o a una temperatura costanti.

L'equilibrio liquido vapore si basa sull'uguaglianza delle fugacità dei singoli componenti nelle due fasi, traducibile come eguaglianza delle pressioni parziali dei singoli componenti se si considera il sistema come ideale. Quest'ultima affermazione significa che consideriamo **perfetto il comportamento del gas puro** e **ideale il comportamento della miscela in fase vapore e in fase liquida**.



Relazioni di equilibrio liquido-vapore

Per tali relazioni si considera sia il comportamento della miscela liquida e di quella gassosa, che il comportamento dei singoli componenti delle 2 fasi.

L'idealità o non idealità delle 2 fasi comporta l'impiego o meno dei **coefficienti di attività** dei vari componenti (γ_i).

Il comportamento da gas perfetto o reale dei singoli componenti comporta invece l'uso della **fugacità** al posto della pressione. Vediamo i possibili comportamenti:

Caso n.	Singoli componenti nel gas puro	fase vapore	Fase liquida	osservazioni
1	Perfetto	Ideale	Ideale	$P < 2 \text{ atm}$; no interazioni
2	Perfetto	Ideale	Non ideale	$P < 2 \text{ atm}$ Interazioni in fase liquida
3	Reale	Ideale	Ideale	P alta no interazioni
4	Reale	Ideale	Non ideale	P alta Interazioni in fase liquida
5	Reale	Non ideale	Non ideale	P alta Interazioni in fase liquida e gas

Introduciamo due parametri fondamentali:

1) Costante di equilibrio liquido-vapore

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

2) Volatilità relativa di i rispetto a j

$$\alpha_{i j} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}}$$

Il principio base di tutte le relazioni di equilibrio liquido-vapore è l'uguaglianza delle fugacità nelle due fasi (come abbiamo già detto):

$$\overline{f_i^{vap}} = \overline{f_i^{liq}}$$

Caso 1

Si ha comportamento ideale sia per i singoli componenti che per le singole fasi (liquida/vapore). Quindi si opera a bassa P (< 2 atm) e con componenti che non danno interazioni causate da gruppi polari o legami H.

Siamo in presenza di una miscela gassosa ideale di gas perfetto ($p_i^{vap} = y_i P$, Dalton) e una miscela liquida ideale di gas perfetto ($p_i^{liq} = x_i p_i^0(T)$, Raoult).

All'equilibrio avremo: $y_i P = x_i p_i^0(T)$

Con questa ipotesi la Costante di equilibrio liquido-vapore ($K_i = \frac{y_i}{x_i}$) diventerà: Costante di equilibrio

liquido-vapore $K_i = \frac{p_i^0(T)}{P}$ da cui si deduce che è funzione solo di T e P e non della composizione.

La Volatilità relativa di i rispetto a j ($\alpha_{i j} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}}$) diventa:

$\alpha_{i j} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{p_i^0(T)}{p_j^0(T)}$ quindi funzione solo di T dato che le tensioni di vapore variano con T secondo la Clausius-Clapeyron.

Nel caso particolare di una miscela binaria con componenti 1 e 2, sarà:

$$\alpha_{12} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}}$$

Ma: $x_1 + x_2 = 1$

E $y_1 + y_2 = 1$

Perciò:

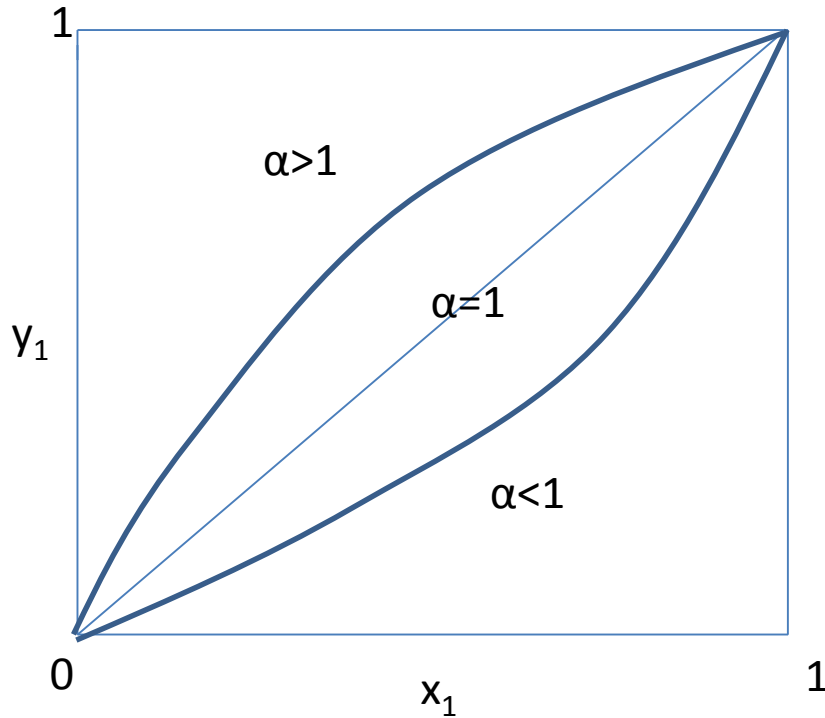
$$\alpha_{12} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{1 - y_1}{1 - x_1}}$$

Da cui.

$$y_1 = \frac{\alpha_{12}x_1}{1 + (\alpha_{12} - 1)x_1}$$

Se la volatilità relativa $\alpha_{12} = 1$, si ottiene $y_1 = x_1$ cioè la composizione del vapore è uguale a quella del liquido.

Riportando in grafico y_1 vs. x_1 possiamo avere tre tipi di curve:



- 1) se $\alpha_{12} = 1$ $y_1 = x_1$ quindi abbiamo la diagonale a 45°
- 2) se $\alpha_{12} > 1$ $y_1 > x_1$ quindi la curva è sopra la diagonale
- 3) se $\alpha_{12} < 1$ $y_1 < x_1$ quindi la curva è sotto la diagonale

Caso 2

Siamo ancora a bassa P (< 2 atm), ma con molecole con gruppi polari e/o legami H che, anche se deboli, si fanno sentire nella fase liquida.

La fase vapore si comporta ancora in modo ideale.

E' il caso tipico di molte miscele di composti organici o inorganici e acqua.

Quindi abbiamo una miscela gassosa ideale di gas perfetto ($p_i^{vap} = y_i P$, Dalton) in equilibrio con una miscela liquida NON ideale di gas perfetto [$p_i^{liq} = \gamma_i x_i p_i^0(T)$]:

$$y_i P = \gamma_i x_i p_i^0(T)$$

Da cui è possibile calcolare la Costante di equilibrio:

$$K_i = \frac{\gamma_i p_i^0(T)}{P}$$

Ma il coefficiente di attività γ_i dipende da P , T e dalla composizione, per cui anche K_i dipende dalle stesse variabili (e non solo da P e T come nel caso 1).

La volatilità sarà:

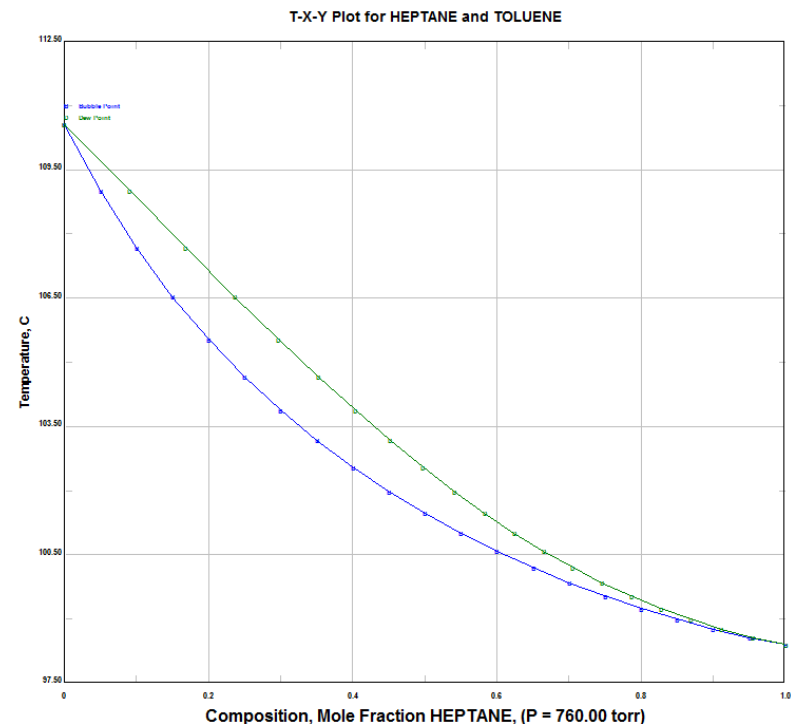
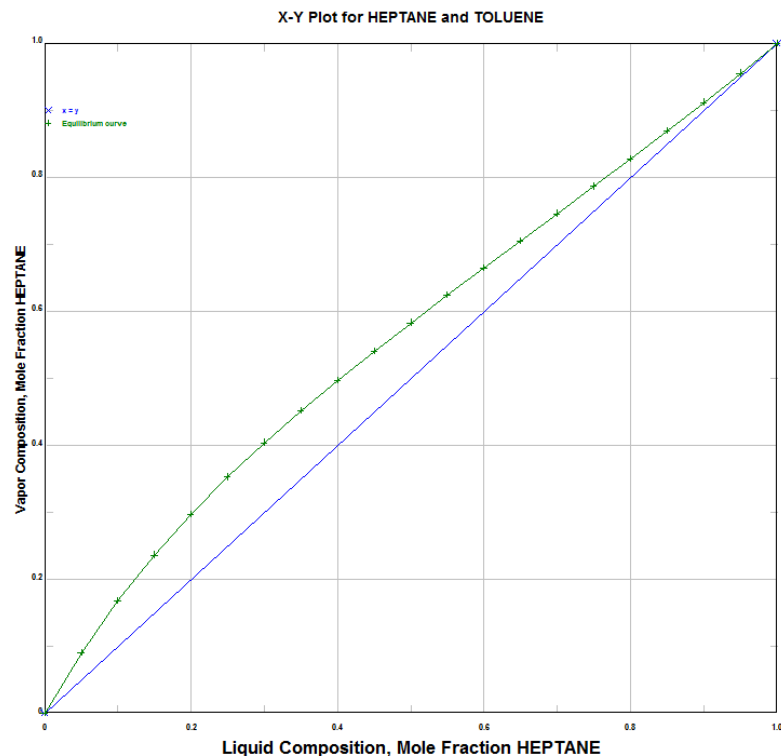
$$\alpha_{ij} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{\gamma_i p_i^0(T)}{\gamma_j p_j^0(T)}$$

I DATI con cui si esprime l'equilibrio liquido-vapore di una miscela binaria sono dunque

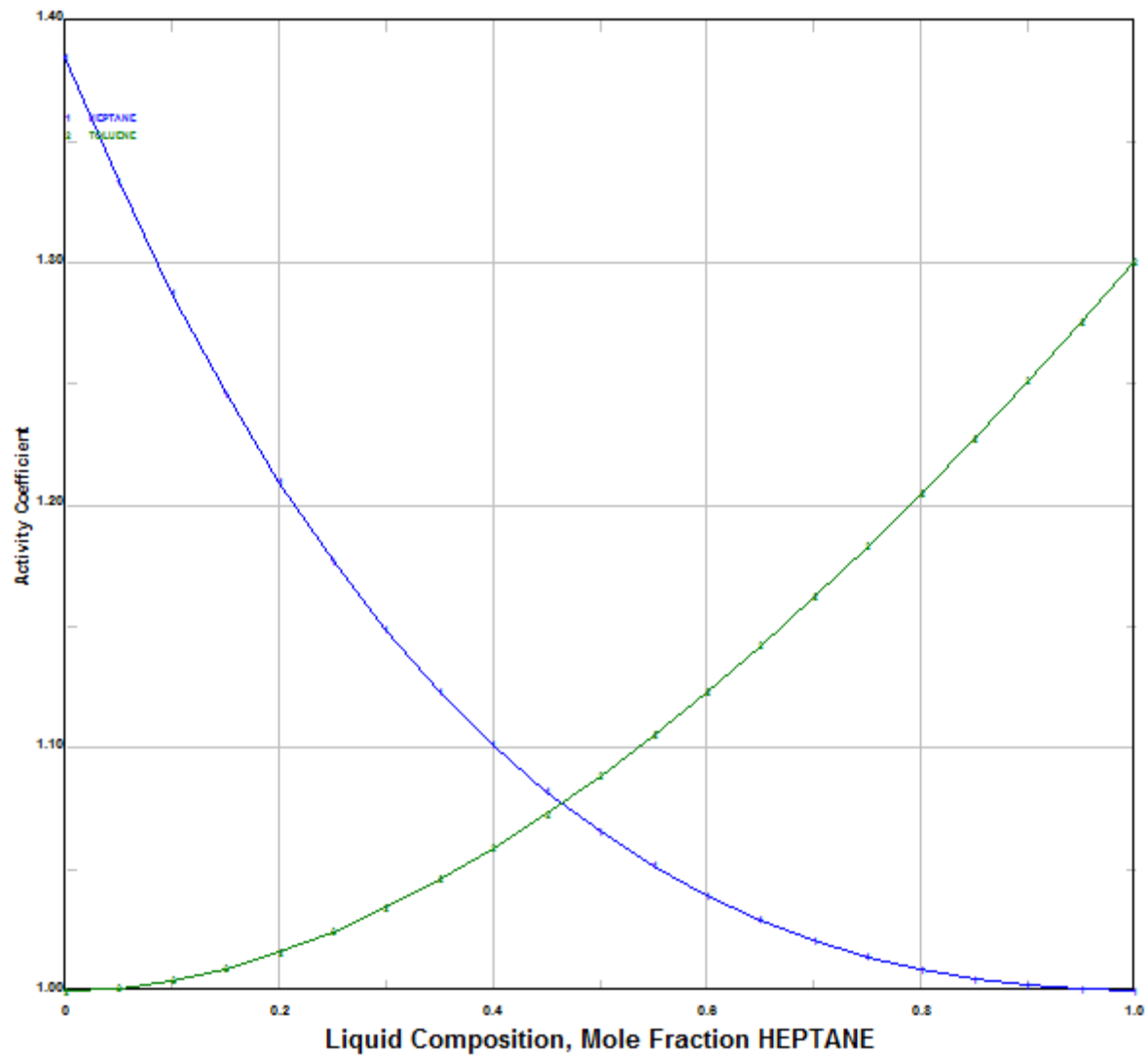
- 1) T: Temperatura di ebollizione
- 2) x_1 : frazione molare del costituente 1 nella fase liquida
- 3) y_1 : frazione molare del costituente 2 nella fase vapore

Ovviamente vale sempre che $x_2=1-x_1$ e $y_2=1-y_1$

Con questi dati si possono calcolare i coefficienti di attività e costruire i due principali diagrammi con cui si rappresenta l'ELV:



Liquid Activity Plot for HEPTANE and TOLUENE



Questo caso 2 è il caso tipico delle MISCELE AZEOTROPICHE cioè di quelle miscele di due o più sostanze che hanno una composizione caratteristica (detta «composizione azeotropica» alla quale, a P costante, la T è massima o minima (oppure a T costante è la P ad avere un massimo o un minimo).

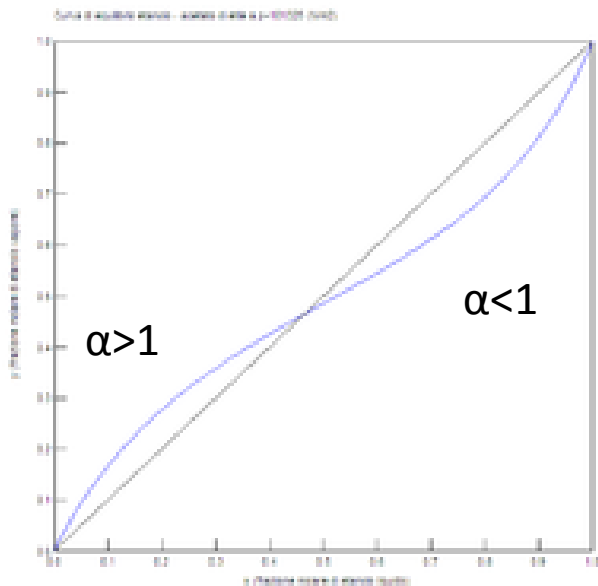
In tale punto azeotropico la composizione delle due fasi, liquida e vapore, è uguale.

Quindi si ha:

- a) A P cost, T ebollizione max o min
- b) A T cost, P max o min
- c) $x_i = y_i$ nel punto azeotropico

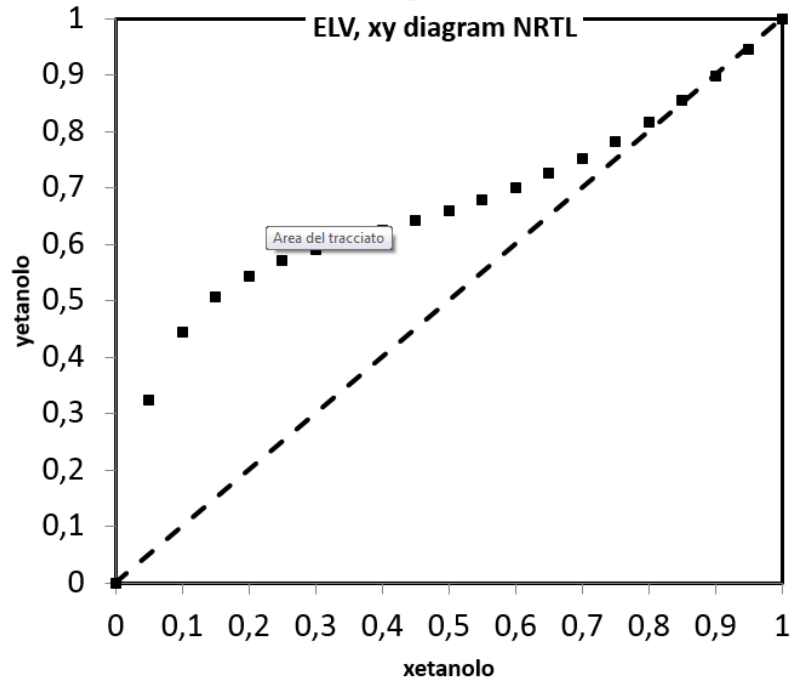
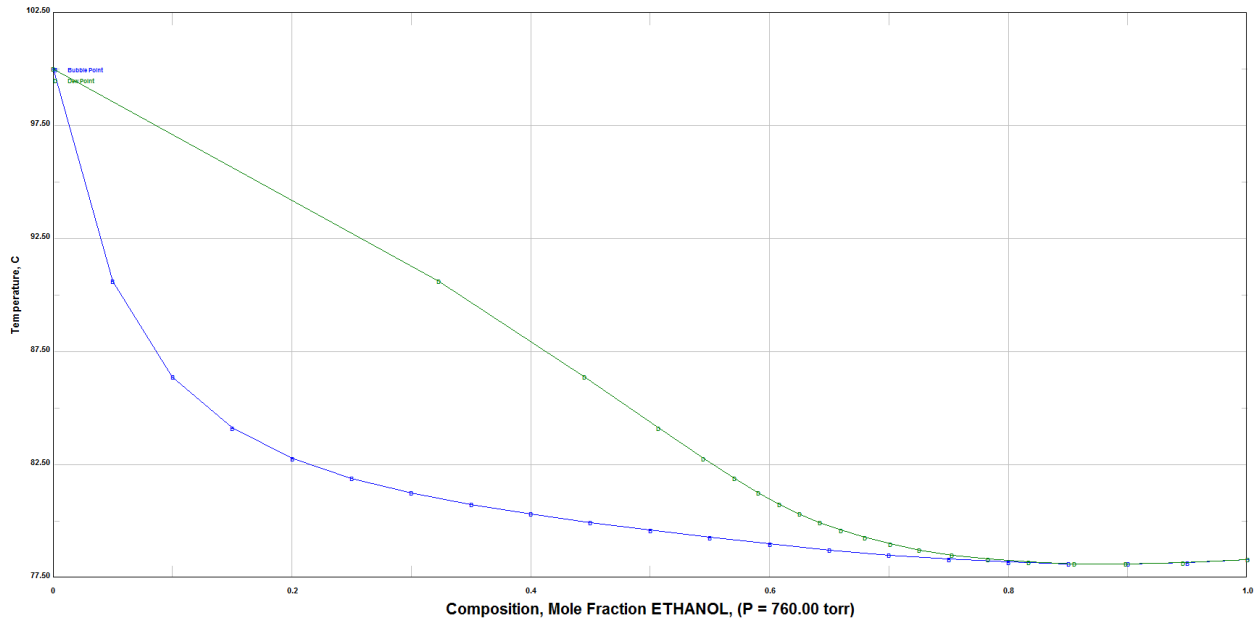
Graficamente, mentre nel caso 1 avevamo una curva che stava sempre sotto o sempre sopra la diagonale, in questo caso si ha una curva che interseca la diagonale.

Ad esempio:



Alla composizione azeotropica, le composizioni delle due fasi sono uguali e abbiamo il punto sulla diagonale ($x_{Az} = y_{Az}$).

T-X-Y Plot for ETHANOL and WATER



Determinazione dell'equilibrio Liquido-Vapore
(condizioni isobare)

apparecchi di HALA

Miscela: ACQUA + ETANOLO

SCOPO DELL'ESPERIENZA:

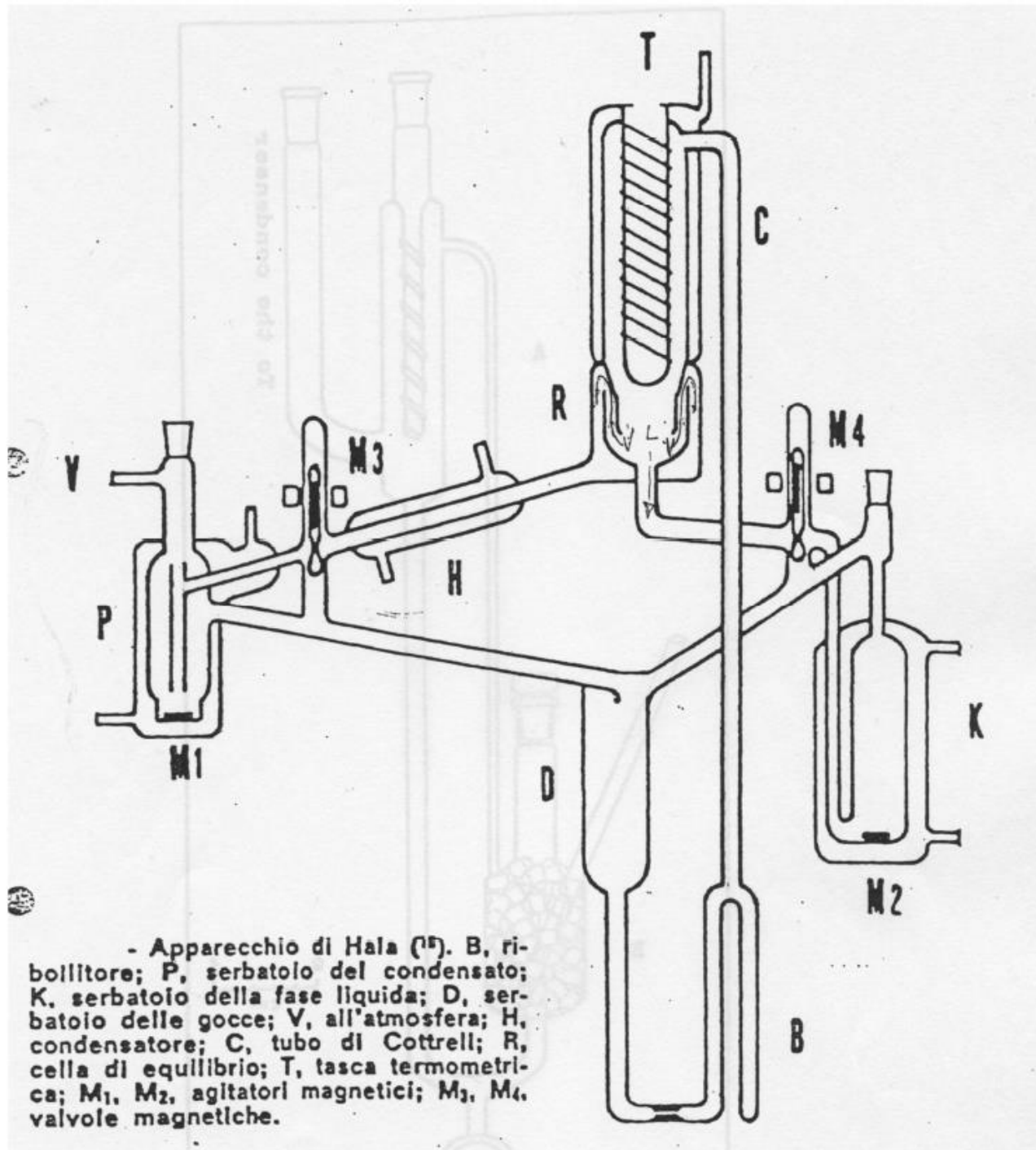
Determinazione sperimentale dei dati di equilibrio liquido(L)-vapore(V) per la miscela etano e toluene mediante misure di composizione (X e Y) delle due fasi L e V rispettivamente e della temperatura (T) in equilibrio a pressione fissata (P).

I dati di equilibrio liquido-vapore ottenuti sperimentalmente permettono di valutare i coefficienti di attività per la fase liquida (γ_i) calcolati assumendo che la fase vapore si comporti idealmente.

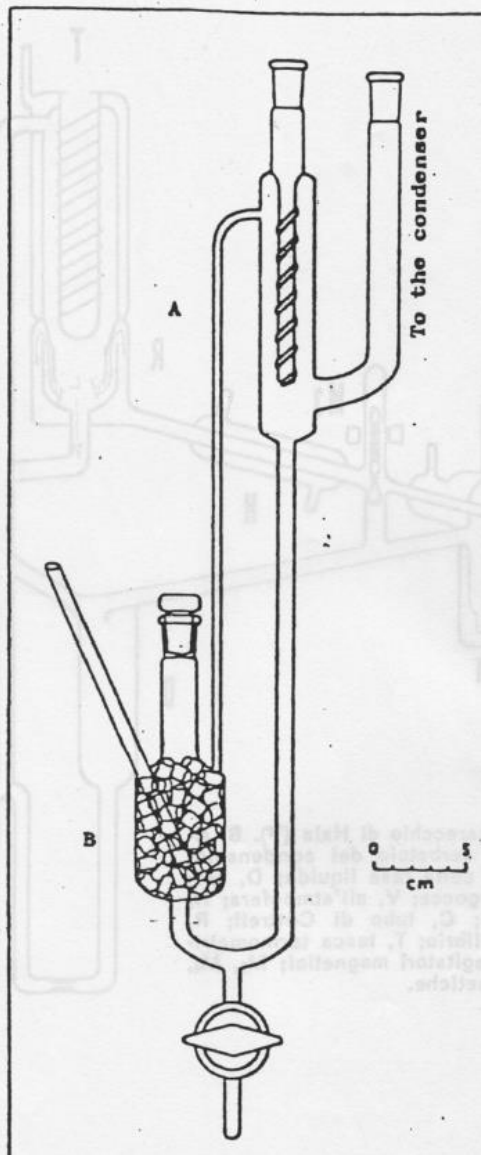
Dai dati ottenuti si costruiranno i seguenti diagrammi:

1. il diagramma temperatura-composizione (T vs. x_i) a P costante
2. il diagramma di equilibrio liquido-vapore (y_i vs x_i) a P costante
3. il diagramma, in scala semilogaritmica, per l'andamento dei logaritmi dei coefficienti di attività ($\ln \gamma_i$) in funzione della frazione molare del componente più volatile (cicloesano) a P costante
4. inoltre si valuterà la consistenza termodinamica dei dati raccolti mediante il metodo di Redlich-Kister-Herington (RKH). Tale metodo, com'è noto, consiste nel valutare nell'intervallo $x_1=0$ — $x_1=1$ il valore di $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ (1=Eptano , 2=Toluene) ed eseguire l'integrale:

$$I = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 \quad (\mathbf{T, P \text{ costanti}})$$



- Apparecchio di Hala (15). B, ribollitore; P, serbatoio del condensato; K, serbatoio della fase liquida; D, serbatoio delle gocce; V, all'atmosfera; H, condensatore; C, tubo di Cottrell; R, cella di equilibrio; T, tasca termometrica; M₁, M₂, agitatori magnetici; M₃, M₄, valvole magnetiche.



Ebullimetro			
	Resistenza (Ω)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pressione (Torr)
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			
9.			
10.			
11.			
12.			
13.			
14.			
15.			
16.			
17.			
18.			
19.			
20.			
Valor medio	\pm	\pm	\pm

La **Temperatura** viene determinata per via indiretta mediante delle termoresistenze al Platino (Pt-100). Per convertire il valore in ohm reso dal display in gradi centigradi si devono applicare le seguenti equazioni opportunamente elaborate:

Termoresistenza 1: $R(\text{ohm}) = 0,3845 T(^{\circ}\text{C}) + 100,70$

Termoresistenza 2: $R(\text{ohm}) = 0,3847 T(^{\circ}\text{C}) + 100,68$

Termoresistenza 3: $R(\text{ohm}) = 0,3849 T(^{\circ}\text{C}) + 100,96$

Termoresistenza 4: $R(\text{ohm}) = 0,3861 T(^{\circ}\text{C}) + 100,87$

Valide solo per la termoresistenza specificata in un Range di temperature compreso tra 0°C e 200°C

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C (continued)

Temp. °C	Temp. °C					Temp. °C	Temp. °C				
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
4	6.101	6.187	6.274	6.363	6.453	53	107.20	108.2	109.3	110.4	111.4
5	6.543	6.635	6.728	6.822	6.917	54	112.51	113.6	114.7	115.8	116.9
6	7.013	7.111	7.209	7.309	7.411	55	118.04	119.1	120.3	121.5	122.6
7	7.513	7.617	7.722	7.828	7.936	56	123.80	125.0	126.2	127.4	128.6
8	8.045	8.155	8.267	8.380	8.494	57	129.82	131.0	132.3	133.5	134.7
9	8.609	8.727	8.845	8.965	9.086	58	136.08	137.3	138.5	139.9	141.2
10	9.209	9.333	9.458	9.585	9.714	59	142.60	143.9	145.2	146.6	148.0
11	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380	60	149.38	150.7	152.1	153.5	155.0
12	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085	61	156.43	157.8	159.3	160.8	162.3
13	11.231	11.379	11.528	11.680	11.833	62	163.77	165.2	166.8	168.3	169.8
14	11.987	12.144	12.302	12.462	12.624	63	171.38	172.9	174.5	176.1	177.7
15	12.788	12.953	13.121	13.290	13.461	64	179.31	180.9	182.5	184.2	185.8
16	13.634	13.809	13.987	14.166	14.347	65	187.34	189.2	190.9	192.6	194.3
17	14.530	14.715	14.903	15.092	15.284	66	196.09	197.8	199.5	201.3	203.1
18	15.477	15.673	15.871	16.071	16.272	67	204.96	206.8	208.6	210.5	212.3
19	16.477	16.685	16.894	17.105	17.319	68	214.17	216.0	218.0	219.9	221.8
20	17.535	17.753	17.974	18.197	18.422	69	223.73	225.7	227.7	229.7	231.7
21	18.650	18.880	19.113	19.349	19.587	70	233.7	235.7	237.7	239.7	241.8
22	19.827	20.070	20.316	20.565	20.815	71	243.9	246.0	248.2	250.3	252.4
23	21.068	21.324	21.583	21.845	22.110	72	254.6	256.8	259.0	261.2	263.4
24	22.377	22.648	22.922	23.198	23.476	73	265.7	268.0	270.2	272.6	274.8
25	23.756	24.039	24.326	24.617	24.912	74	277.2	279.4	281.8	284.2	286.6
26	25.209	25.509	25.812	26.117	26.426	75	289.1	291.5	294.0	296.4	298.8
27	26.739	27.055	27.374	27.696	28.021	76	301.4	303.8	306.4	308.9	311.4
28	28.349	28.680	29.015	29.354	29.697	77	314.1	316.6	319.2	322.0	324.6
29	30.043	30.392	30.745	31.102	31.461	78	327.3	330.0	332.8	335.6	338.2
30	31.824	32.191	32.561	32.934	33.312	79	341.0	343.8	346.6	349.4	352.2
31	33.695	34.082	34.471	34.864	35.261	80	355.1	358.0	361.0	363.8	366.8
32	35.663	36.068	36.477	36.891	37.308	81	369.7	372.6	375.6	378.8	381.8
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.457	82	384.9	388.0	391.2	394.4	397.4
34	39.898	40.344	40.796	41.251	41.710	83	400.6	403.8	407.0	410.2	413.6
35	41.175	42.644	43.117	43.595	44.078	84	416.8	420.2	423.6	426.8	430.2
36	44.563	45.054	45.549	46.050	46.556	85	433.6	437.0	440.4	444.0	447.5
37	47.067	47.582	48.102	48.627	49.157	86	450.9	454.4	458.0	461.6	465.2
38	49.692	50.231	50.774	51.323	51.879	87	468.7	472.4	476.0	479.8	483.4
39	52.442	53.009	53.580	54.156	54.737	88	487.1	491.0	494.7	498.5	502.2
40	55.324	55.91	56.51	57.11	57.72	89	506.1	510.0	513.9	517.8	521.8
41	58.34	58.96	59.58	60.22	60.86	90	525.76	529.77	533.80	537.86	541.95
42	61.50	62.14	62.80	63.46	64.12	91	546.05	550.18	554.35	558.53	562.75
43	64.80	65.48	66.16	66.86	67.56	92	566.99	571.26	575.55	579.87	584.22
44	68.26	68.97	69.69	70.41	71.14	93	588.60	593.00	597.43	601.89	606.38
45	71.88	72.62	73.36	74.12	74.88	94	610.90	615.44	620.01	624.61	629.24
46	75.65	76.43	77.21	78.00	78.80	95	633.90	638.59	643.30	648.05	652.82
47	79.60	80.41	81.23	82.05	82.87	96	657.62	662.45	667.31	672.20	677.12
48	83.71	84.56	85.42	86.28	87.14	97	682.07	687.04	692.05	697.10	702.17
49	88.02	88.90	89.79	90.69	91.59	98	707.27	712.40	717.56	722.75	727.98
50	92.51	93.5	94.4	95.3	96.3	99	733.24	738.53	743.85	749.20	754.58
51	97.20	98.2	99.1	100.1	101.1	100	760.00	765.45	770.93	776.44	782.00
52	102.09	103.1	104.1	105.1	106.2	101	787.57	793.18	798.82	804.50	810.21

Tabella prelievi

Prelievo	Resist/Temp	P(E)	P(Ces)	A.C. E	A.C. Ces	A.C. E	A.C. Ces	X(E)	X(Ces)	Y(E)	Y(Ces)	γ(E)	γ(Ces)	Ln Ln (E)	Lnγ(Ces)
				Fase liquida		Fase vapore									

Si possono calcolare le tensioni di vapore dei due componenti con le seguenti equazioni:

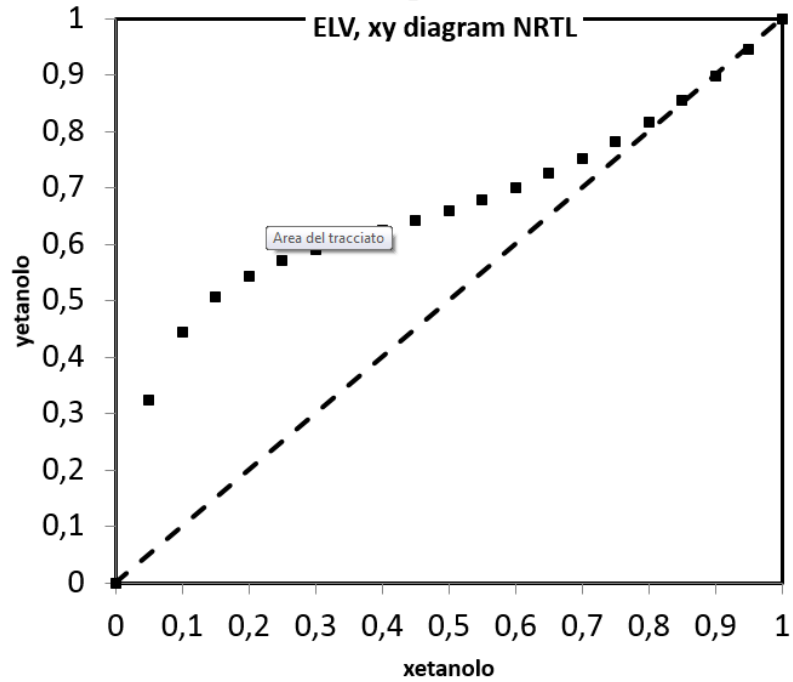
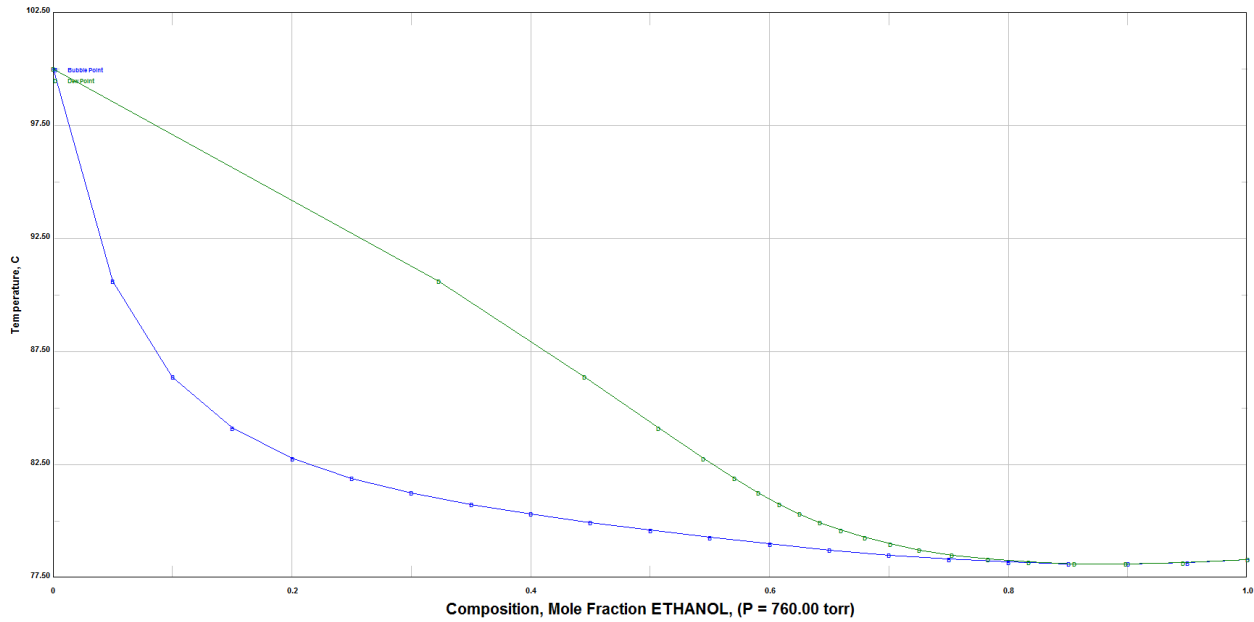
Equazione di Antoine per due componenti (Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P, The properties of gases and liquids, fifth edition):

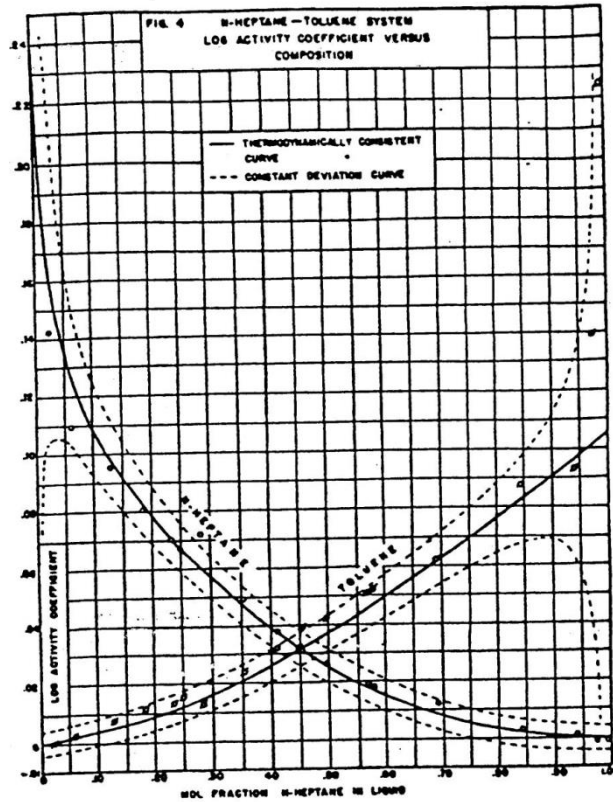
$$\log_{10} p^s = A - \frac{B}{t + C}$$

con **p** in bar e **t** in °C e dove

	A	B	C
ACQUA:	5.11564	1687.537	230.17
ETANOLO:	5.33675	1648.220	230.918

T-X-Y Plot for ETHANOL and WATER





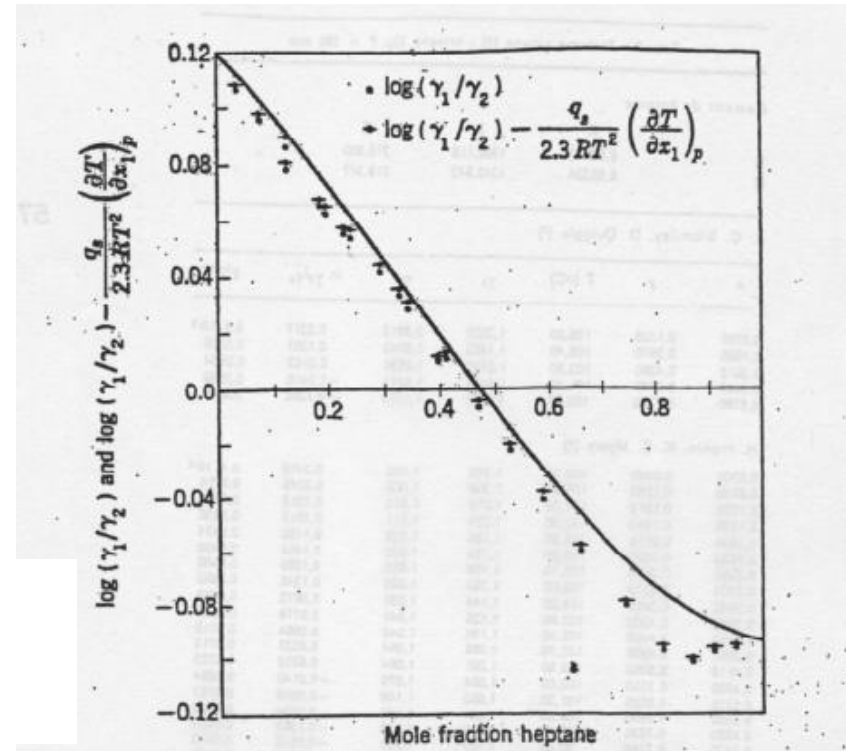
where p_i = vapor pressure of the component at the equilibrium temperature.

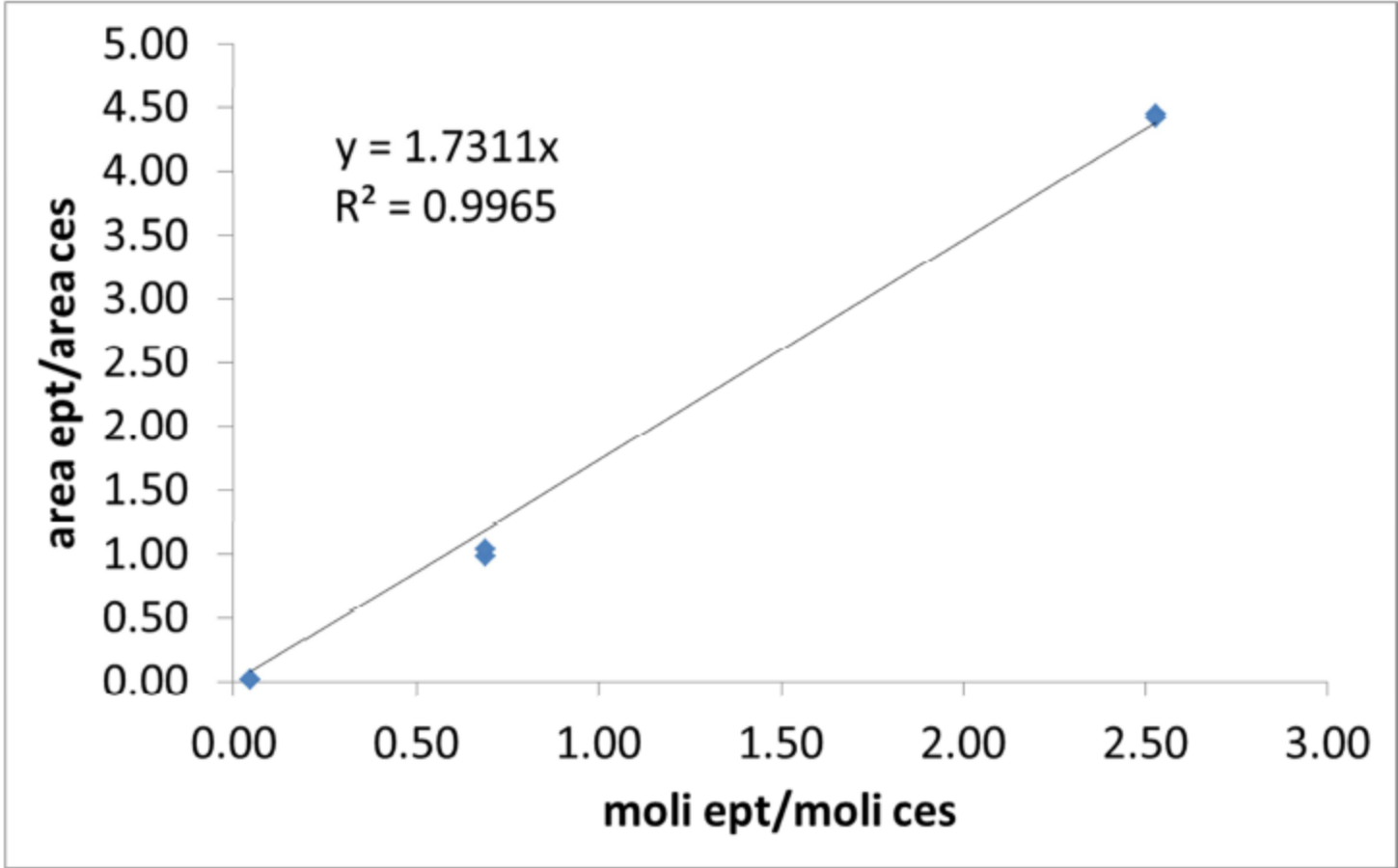
The vapor pressures of the hydrocarbons were calculated from the following equations

$$\text{n-Heptane: } \log p_i = 6.90479 - 1268.586/(216.954 + t) \quad (7)$$

$$\text{Toluene: } \log p_i = 6.95334 - 1343.943/(219.377 + t) \quad (8)$$

$$I = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 \quad (T, P \text{ costanti})$$







Cenni di base sull'utilizzo delle colonne di rettifica



Il termine distillazione indica la produzione di vapore da un liquido e la seguente condensazione del vapore prodotto.

Più in particolare i processi distillativi comportano una vaporizzazione di una miscela di liquidi con produzione di una fase vapore arricchita del componente o dei componenti più volatili che già costituivano la fase liquida.

Lo scopo primario della distillazione è quindi quello di produrre da un'unica miscela liquida delle fasi liquide diversamente ricche degli originali componenti della miscela.

Il principio fondamentale è quello dell'equilibrio tra liquidi e vapori, cioè il fatto che una miscela di liquidi tende a produrre per evaporazione un vapore che può stare in equilibrio con essa in quelle condizioni di P , T e di concentrazione (se si fanno variare P , T o la concentrazione di un sistema liquido-vapore in equilibrio cambierà anche la composizione delle due fasi del sistema).

D'altra parte la composizione del vapore è diversa da quella del liquido con cui è in equilibrio, per cui se si condensa la fase vapore, si ottiene un liquido avente la stessa composizione del vapore, ma differente da quella della miscela originale.

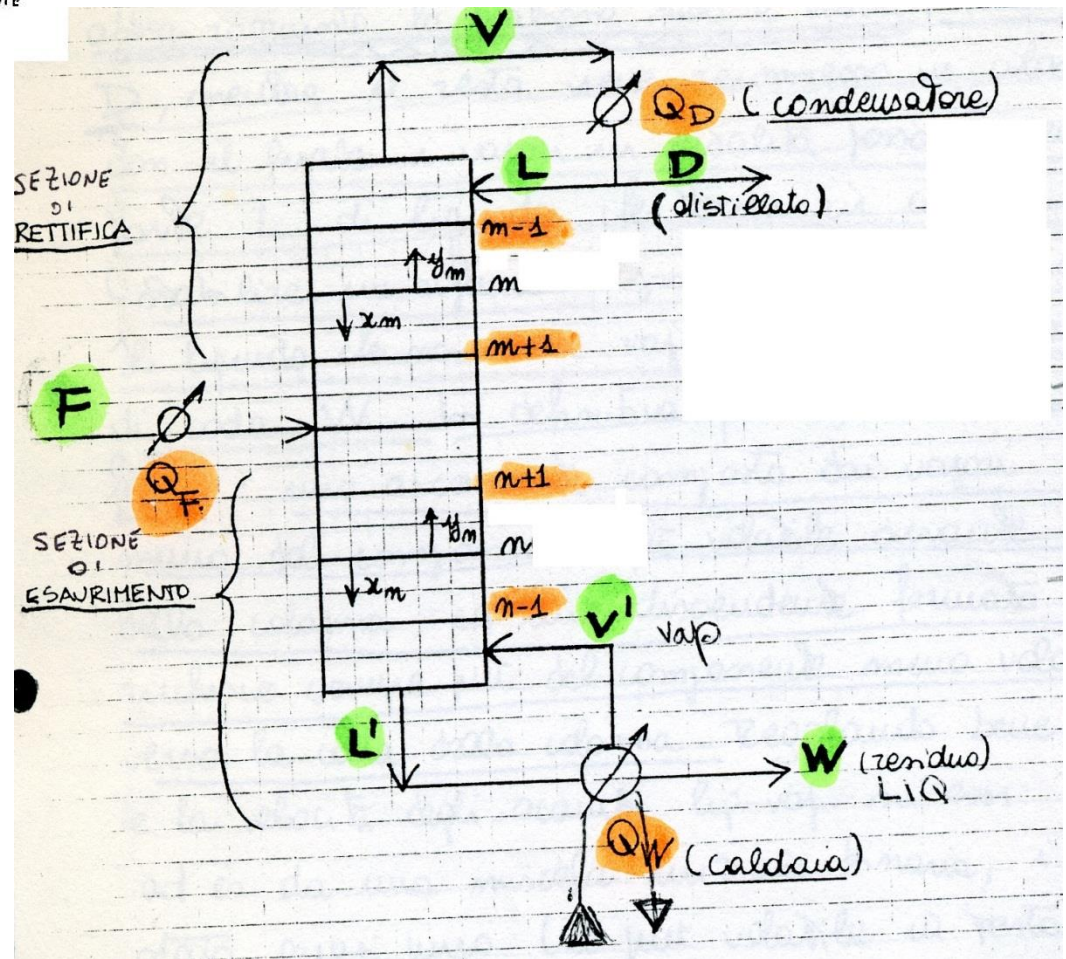
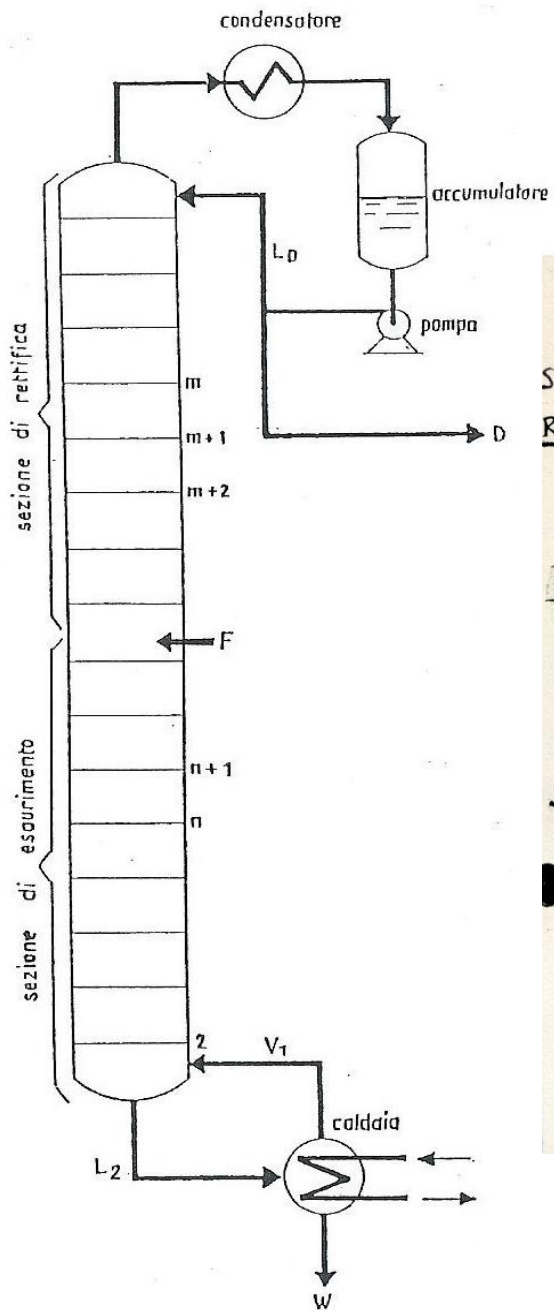
Tale liquido, ridistillato, darà un nuovo vapore diverso dal precedente e ancora più ricco del componente più volatile. Procedendo in questo modo si comprende come sia possibile ottenere praticamente uno dei componenti puro.

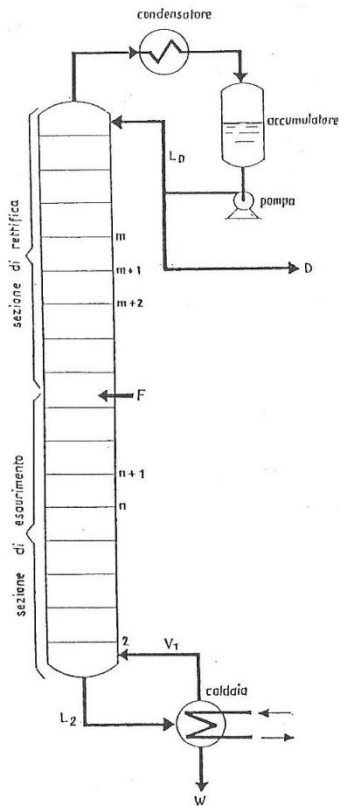
Accanto a questa frazione di componente praticamente puro, alla fine del processo avremo anche il liquido non evaporato all'inizio e tanti altri prodotti rappresentanti le varie frazioni di liquido rimaste dopo ogni processo di evaporazione, fatto seguire al primo.

RETTIFICA

Questo metodo implica una successione di stadi di equilibrio in controcorrente, in modo tale che ogni stadio successivo contiene, rispetto al precedente, un vapore sempre più arricchito del componente più volatile.

Tale processo può essere continuo e discontinuo e differisce sostanzialmente dalla distillazione per il fatto che si ha controcorrente tra vapore che sale e liquido che rifluisce (derivante dalla condensazione del vapore che scende). Può essere in continuo e in discontinuo.





La zona della colonna sopra l'alimentazione F si chiama SEZIONE DI RETTIFICA e quella sotto l'alimentazione SEZIONE DI ESAURIMENTO.

I piatti della sezione di rettifica vengono indicati con m , quelli della sezione di esaurimento con n .

F è l'alimentazione che viene immessa in colonna sul piatto in cui la frazione molare del componente volatile corrisponde, ad esercizio continuo, a quella dell'alimentazione stessa (o per lo meno il più vicino possibile).

L'alimentazione viene preriscaldata da Q_F per evitare di mandarla fredda su un piatto sul quale sta bollendo un liquido, perché in tal caso si sbilancerebbe la colonna.

Il liquido L' (che scende dall'alto) viene scaldato nella caldaia, che fornisce il calore Q_w , producendo dei vapori V' che rientrando in colonna e risalendola, gorgogliano nel primo piatto che incontrano in colonna.

Qui condensano parzialmente e cedono il loro calore latente al liquido posto su quel piatto. La condensazione non è ovviamente completa: condensano solo i vapori che si stanno liberando dal liquido e salgono nel secondo piatto dove, come prima, una parte condensa facendo evaporare la parte più volatile del liquido di quel secondo piatto e così via.

I vapori che sviluppano dal piatto più in alto della colonna, fuoriescono da questa (V) e vengono condensati dal condensatore che sottrae il calore Q_D .

Parte del condensato, purché abbia raggiunto la frazione molare voluta, viene prelevato come distillato D, mentre il resto viene reimpresso in colonna per costituire il liquido con il quale i vapori in risalita possano venire in contatto. Questa parte L di liquido che torna in colonna è chiamato RIFLUSSO (stabilire un riflusso è proprio la caratteristica principale della rettifica).

Il liquido che viene scaricato dal fondo della colonna è detto prodotto di coda W.

In definitiva, quindi, dentro la colonna si stabiliscono man mano del componente più volatile durante tutta la salita verso la testa della colonna, ed uno discendente formato dal liquido che si arricchisce sempre più del componente meno volatile durante la discesa verso la coda della colonna.

Regolando bene il riflusso, il n. di piatti e la velocità degli scambi liquido-vapore su essi si può arrivare ad ottenere, ad es. da una miscela binaria, i due relativi componenti in stato quasi puro (il più volatile in testa, il meno volatile in coda).

La T, costante in ogni stadio, decresce gradualmente avvicinandosi alla testa della colonna.

Si definisce **RAPPORTO DI RIFLUSSO** il rapporto tra il vapore condensato e rinviato in colonna L e il prodotto di testa, cioè il distillato D:

$$R = \frac{L}{D}$$

Quando tutto il vapore, che sale dall'ultimo piatto in testa alla colonna, vi ritorna dopo condensazione completa come liquido di riflusso L, si parla di RIFLUSSO TOTALE.

In questo caso il distillato è nullo, in quanto tutto V viene condensato ad L:

$$R = \frac{L}{D} = \infty$$

Ma se $D = 0$, per una questione di bilancio molare, ciò che entra deve essere uguale a quello che esce:

$$F = W$$

In questi casi si blocca l'alimentazione ($F=0$) e quindi $W=0$.

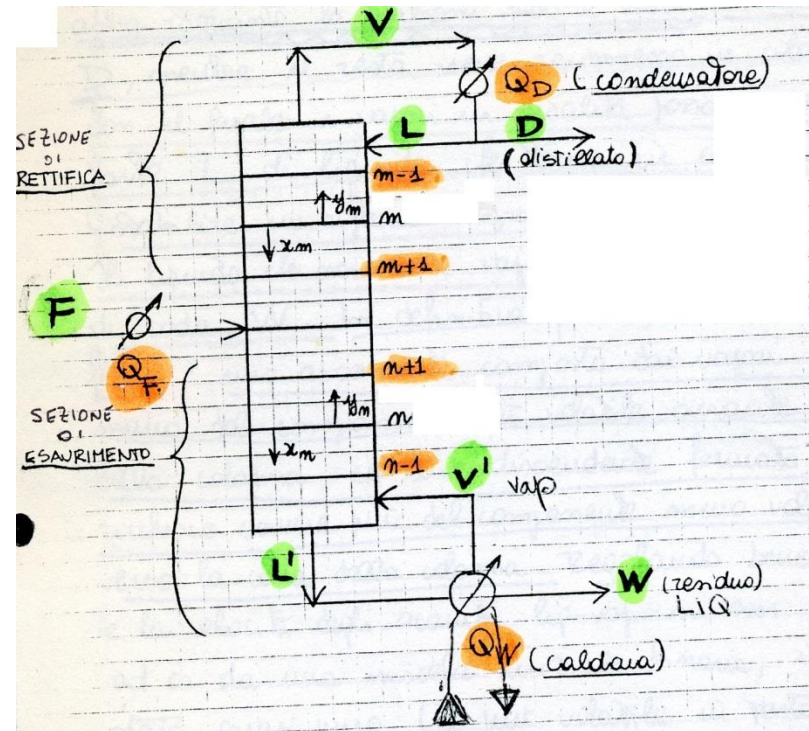
Quindi nel RIFLUSSO TOTALE abbiamo:

$$F = W = D = 0$$

$$R = \infty$$

$$V = L$$

$$V' = L'$$

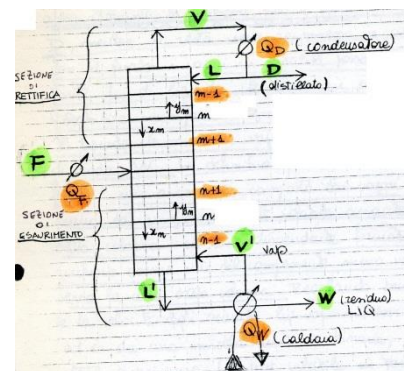


BILANCIO MOLARE TOTALE

$$F = D + W$$

BILANCIO MOLARE RISPETTO AD UN COMPONENTE

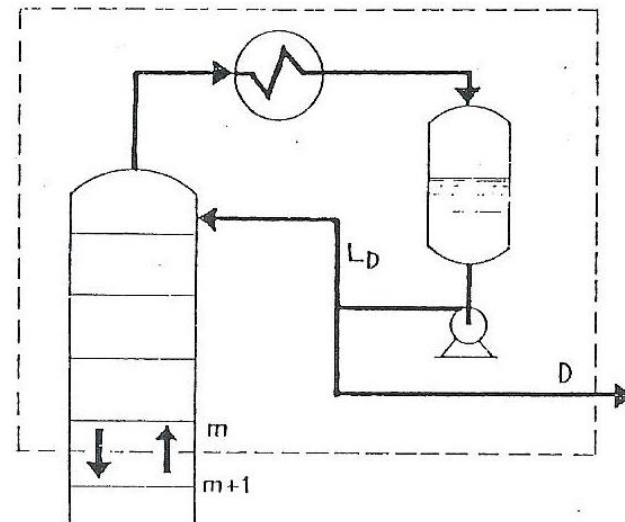
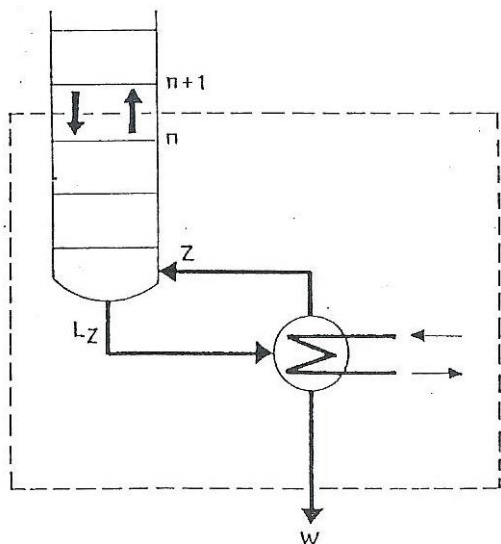
$$F x_i = D x_{Di} + W x_{Wi}$$



Se abbiamo due componenti, il bilancio viene fatto su quello più volatile e si omette la i .

BILANCIO MOLARE SUL CONDENSATORE

$$V = L + D$$



BILANCIO MOLARE SULLA CALDAIA

$$L' = V' + W$$

BILANCI TERMICI

$$Fh_F + Q_F + Q_W = Dh_D + Wh_W + Q_D + Q_{perdite}$$

$$H = \sum_i y_i c_{pi} (T - T^\circ) + \sum_i y_i \lambda_i \quad \text{entalpia vapore}$$

$$h = \sum_i x_i c_{pi} (T - T^\circ) + h_{mescolamento} \quad \text{entalpia liquido}$$

Per il calcolo dei vari calori bisogna distinguere tra riflusso totale e riflusso non totale.

- Riflusso totale

$$F = W = D = 0$$

Quindi:

$$Q_W = Q_D + Q_{perdite}$$

Ma se siamo a riflusso totale, tutto il liquido che va in caldaia (L') viene vaporizzato (V') per cui:

$$Q_W = V'H' = L'H'$$

H' entalpia del vapore

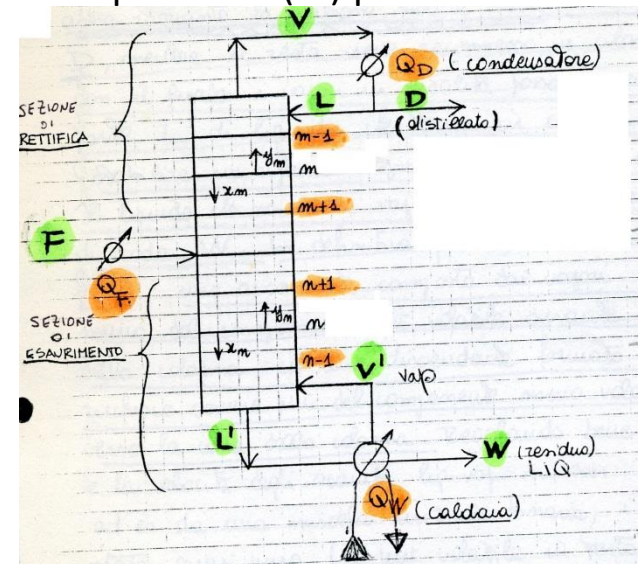
Se per il vapore si trascura il calore sensibile:

$$H \approx \sum y_i \lambda_i$$

Quindi:

$$Q_W = L' \sum y_i \lambda_i$$

CALORE DELLA CALDAIA



Analogamente per il condensatore di testa.

$$D = 0$$

Tutto il V è condensato come L (V = L) e quindi il calore da sottrarre è:

$$Q_D = V \bar{\lambda}_V = L \bar{\lambda}_V$$

$\bar{\lambda}_V$ valore medio del calore latente di condensazione

$$Q_D = L \sum y_{iD} \bar{\lambda}_V$$

- NON riflusso totale

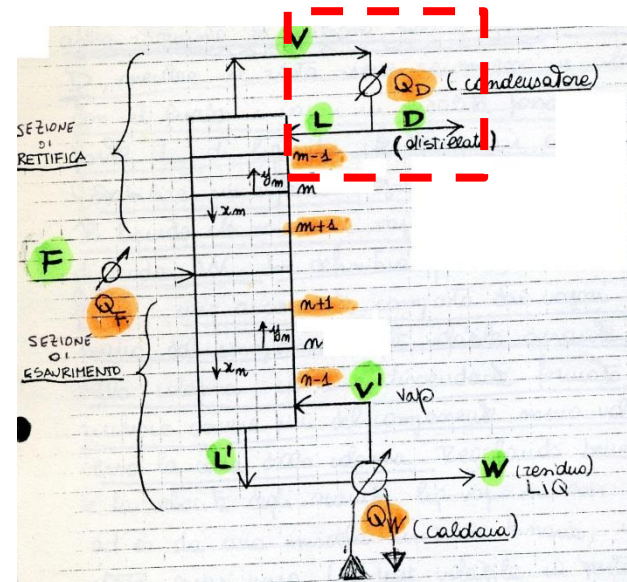
Facendo un bilancio in testa per il condensatore:

$$VH = Q_D + (L + D)h$$

$$Q_D = VH - (L + D)h$$

$$Q_D = VH - (V)h = V(H - h) = V\bar{\lambda}$$

$$Q_D = V \sum (y_i \lambda_i)_V$$



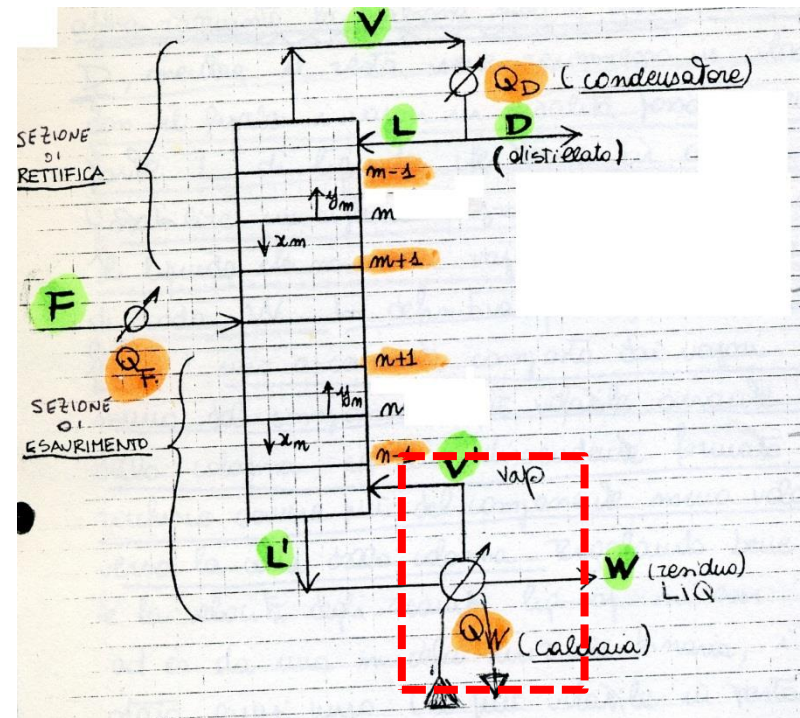
In coda alla colonna:

$$L'h' + Q_W = W h_W + V'H'$$

$$Q_W = W h_W + V'H' - L'h'$$

Introducendo l'approssimazione $h' \approx h_W$:

$$Q_W = h'(W - L') + V'H'$$



Ma per il bilancio molare è anche $L' = V' + W$, quindi:

$$Q_W = -h'V' + V'H' = V'(H' - h') = V'\overline{\lambda}_V,$$

E se ho x_W vedo sulla curva di equilibrio quanto vale y_W da cui:

$$Q_W = V' \sum (y_i \lambda_i)_{V'}$$

NOTA: le perdite in colonna vengono generalmente tenute fisse per tutta la lunghezza.

Il calore Q_F per l'alimentazione lo posso calcolare dal bilancio termico totale:

$$Fh_F + Q_F + Q_W = Dh_D + Wh_W + Q_D + Q_{perdite}$$

$$Q_F = Dh_D + Wh_W + Q_D + Q_{perdite} - Fh_F - Q_W$$

In questa formula h_F potrebbe anche essere zero, essendo:

$$h_F = \sum x_i c_{p_{liq}} (T_F - T^\circ) + h_m(x, T)$$

Se prendo come T di riferimento una T uguale a T_F il primo termine va a zero. Quindi è sufficiente, in prima approssimazione, non considerare il calore di mescolamento.

Efficienza dei piatti

Fino ad ora si è sempre considerato che sui piatti sussistano le condizioni di equilibrio termodinamico, cioè che, ad esempio, dal piatto n si liberino un vapore y_n^* in equilibrio col vapore x_n , cioè $y_n^* = kx_n$; in realtà ciò non è vero in quanto si libera un vapore y_n non in equilibrio [$y_n < y_n^*$].

Bisogna quindi correggere i risultati ottenuti finora per tenere conto della deviazione delle condizioni di equilibrio e questa correzione viene effettuata introducendo l'EFFICIENZA degli stadi.

Ci sono tre tipi di efficienza:

- 1) Efficienza totale
- 2) Efficienza del piatto, o di Murphree
- 3) Efficienza locale

Efficienza totale

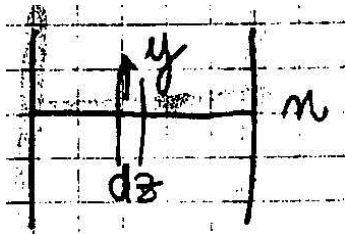
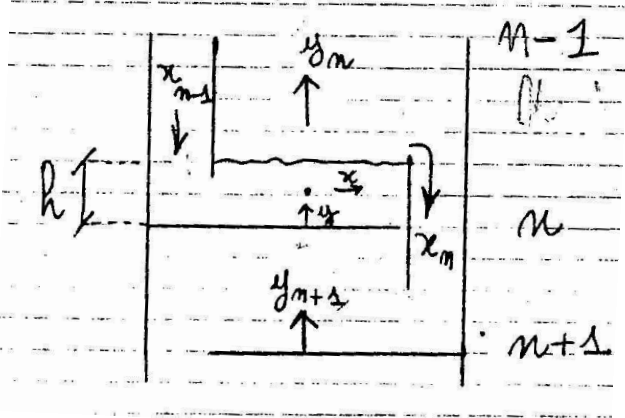
E' un dato che si riferisce all'intera colonna ed è definito come il rapporto tra il numero dei piatti teorici e il numero di piatti effettivi.

$$E_T = \frac{n. \text{piatti teorici}}{n. \text{piatti effettivi}}$$

Efficienza del piatto

Per definire questa efficienza bisogna fare delle assunzioni:

- 1) Il liquido all'entrata e all'uscita del piatto ha composizione uniforme e costante, mentre sul piatto la composizione è costante solo lungo le linee verticali (cioè il liquido cambia composizione solo quando scorre sul piatto).
- 2) Il vapore che arriva al piatto ha composizione costante per tutta la sezione della colonna.
- 3) Il vapore che si libera dal piatto ha composizione diversa da punto a punto su tutta la sezione della colonna, cioè ha composizione legata a quella del liquido in ogni punto.



Tutto ciò significa che il liquido arriva sul piatto n come x_{n-1} , attraversa il piatto cambiando composizione e scende sul piatto inferiore come $x_n < x_{n-1}$ (ci riferiamo sempre al componente più volatile, e esso diminuirà nella fase liquida scendendo lungo la colonna fino al valore x_w).

Il vapore, invece, arriva sul piatto n (da sotto) come y_{n+1} e sul piatto n-1 come y_n e queste composizioni sono costanti lungo tutta la larghezza del piatto; mentre il vapore che si libera dal piatto n non ha composizione costante nei confronti della larghezza del piatto (elemento dz).

L'efficienza del piatto è quindi definita come:

$$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

Dove y_n^* è la composizione del vapore teoricamente in equilibrio col liquido di composizione x_n che lascia il piatto n , ed y_n è la composizione del vapore che ha lasciato il piatto e che va sul piatto $n-1$.

Essendo $y_n^* > y_n$ sarà ovviamente $E_{MV} < 1$.

NOTA L'EFFICIENZA DI MURPHREE SI PROCEDE AL CALCOLO DEL NUMERO DI PIATTI EFFETTIVI (anche graficamente)

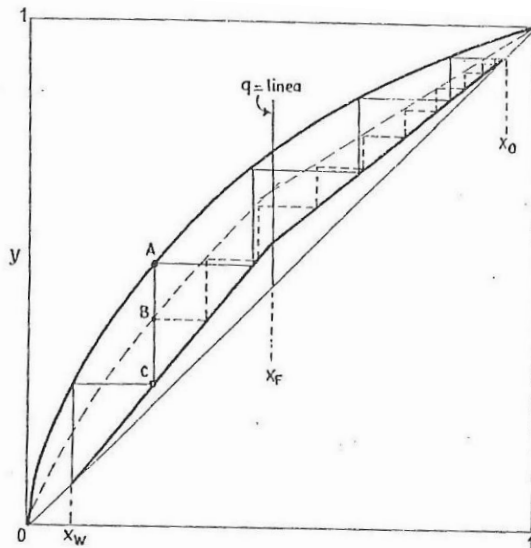


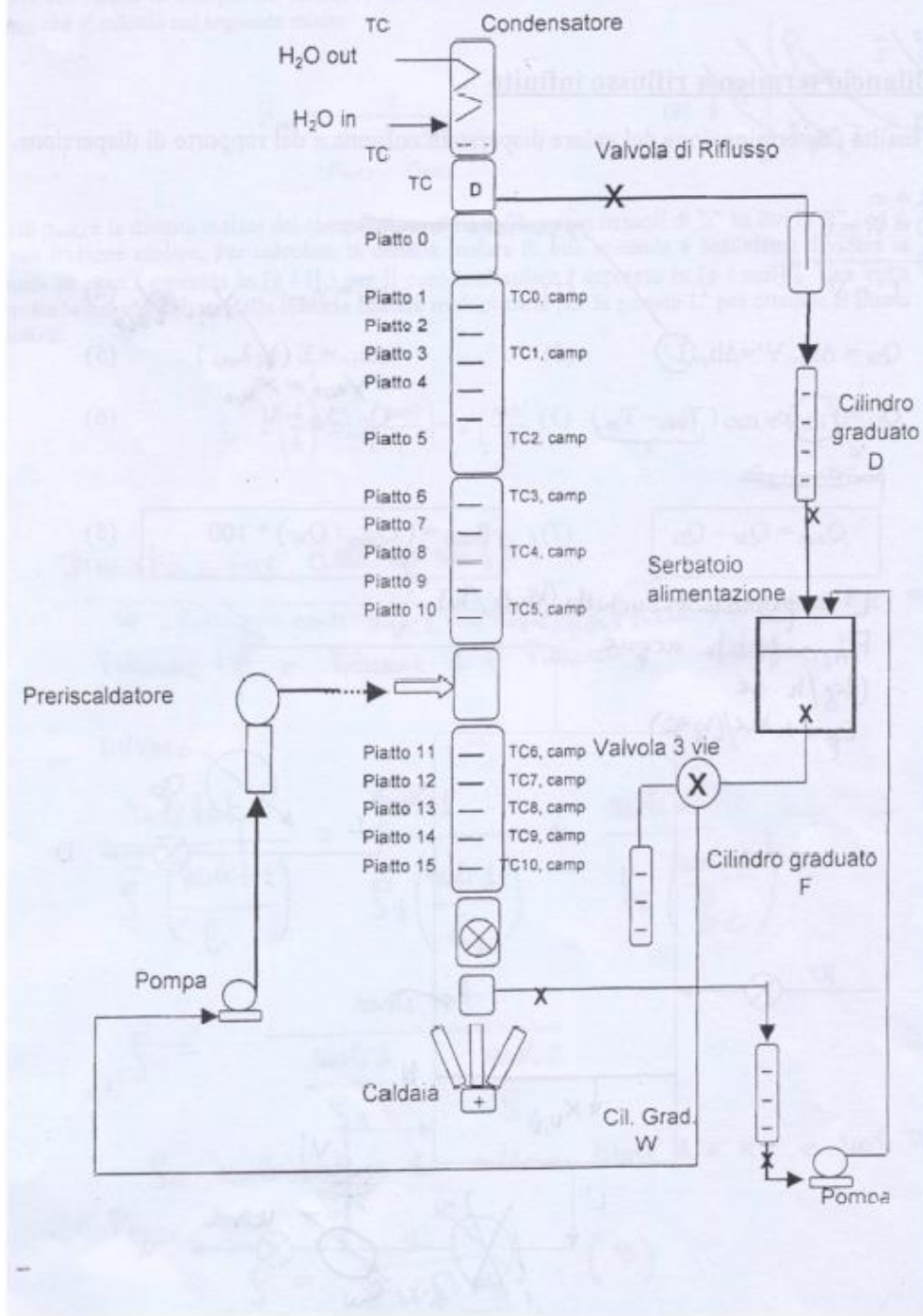
FIG. 9-36. - Calcolo grafico del numero di piatti di una colonna di rettifica tenendo conto dell'efficienza di Murphree per ognuno di essi.

Si determina per prima cosa il numero di piatti teorici e le corrispondenti composizioni.

Si calcola quindi l'efficienza di ciascun piatto e quindi si traccia una «pseudo linea di equilibrio» in modo tale che per ciascun piatto il rapporto BC/AC sia uguale a E_{MV} .

A questo punto si possono determinare il numero di piatti effettivi (linea tratteggiata) tenendo presente che, per il primo stadio, si usa ancora la vera curva di equilibrio perché si ritiene che in caldaia si raggiungano sempre le condizioni di equilibrio.

**Valutazione sperimentale del calore disperso,
dell'efficienza dei piatti, dei bilanci termici e materiali
per la miscela eptano / cicloesano mediante
COLONNA DI RETTIFICA**



Esperienza n. 1

Bilancio Termico a riflusso infinito

Finalità: determinazione del calore disperso in colonna e del rapporto di dispersione.

$$R = \infty$$

$$D = W = 0$$

$$L' = V' \quad (1) \quad X_{i,n} = y_{i,n+1} \quad (4)$$

$$Q_W = \Delta H_{ev} V' = \Delta H_{ev} L' \quad (2) \quad \Delta H_{ev} = \sum (y_{w,i} \lambda_{ev,i}) \quad (5)$$

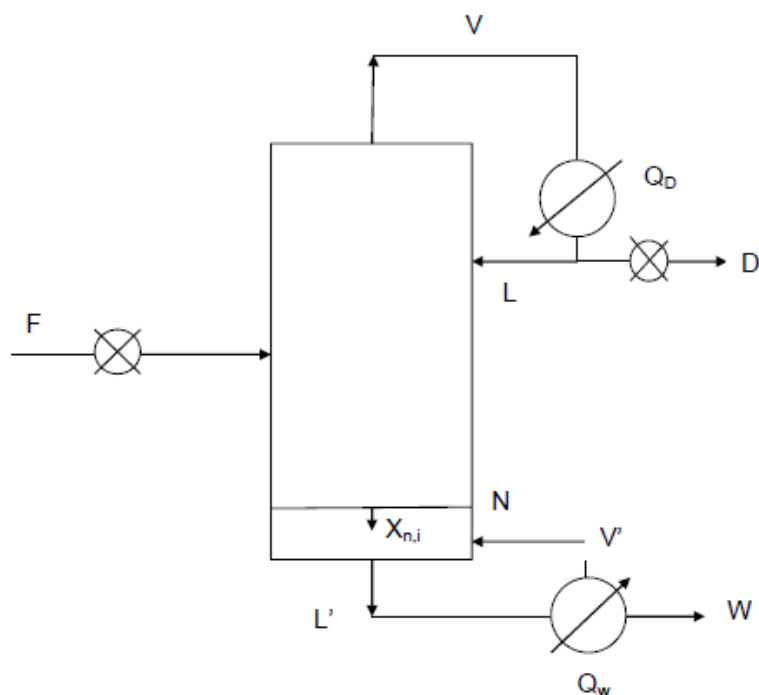
$$y_{w,i} = X_{n,i}$$

$$Q_D = F_{H_2O} c_p H_2O (T_{out} - T_{in}) \quad (3) \quad Q_D / \lambda_D = V \quad (6)$$

$$Q_{disp} = Q_W - Q_D \quad (7) \quad R_{disp} = (Q_{disp} / Q_W) * 100 \quad (8)$$

L' = portata tronchetto (kmoli/h)

F_{H_2O} = portata acqua (kg/h se $c_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg}^\circ\text{C})$)



etanolo			acqua		
Temp (K)	h_i (kJ/kg)	H_g (kJ/kg)	Temp (K)	h_i (kJ/kg)	H_g (kJ/kg)
300	63.070	975.206	300	112.794	2563.96
310	88.051	989.581	310	154.591	2582.61
320	113.965	1004.310	320	196.356	2601.30
330	140.893	1019.400	330	238.129	2620.01
340	168.920	1034.850	340	279.945	2638.75
350	198.134	1050.650	350	321.830	2657.53
360	228.625	1066.810	360	363.807	2676.34
370	260.486	1083.330	370	405.897	2695.20
380	293.813	1100.200	380	448.117	2714.10
390	328.705	1117.410	390	490.484	2733.04

La portata L' che viene misurata sperimentalmente è una portata volumetrica totale, la quale deve essere convertita in una portata massiva, facendo uso di una densità molare media della miscela $\bar{\rho}_{mol}$, che si calcola nel seguente modo:

$$\bar{\rho}_{mol} = \frac{1}{\frac{x_1}{\rho_{mol,1}} + \frac{x_2}{\rho_{mol,2}}} \quad (9)$$

In cui $\rho_{mol,i}$ è la densità molare del componente i -esimo (espressa in moli di "i" su litri di "i") ed x_i la sua frazione molare. Per calcolare la densità molare di una sostanza è sufficiente dividere la densità in peso (espressa in [g / l]) per il peso molecolare (espresso in [g / mole], vedi p.11). Una volta ricavata la densità molare della miscela basterà moltiplicarla per la portata L' per ottenere il flusso massivo:

$$L' \left(\frac{l}{h} \right) \bar{\rho}_{mol} \left(\frac{mol}{l} \right) = L' \left(\frac{mol}{h} \right) \quad (10)$$

.....

Esperienza n. 2

Efficienza dei piatti a riflusso infinito

Finalità: verificare che l'efficienza di Murphree dei piatti sia inferiore all'unità.

A $R=\infty$ la composizione del liquido che scende da un piatto è uguale a quella del vapore che sale dal piatto sottostante:

$x_5 \rightarrow y_6$

$x_6 \rightarrow y_7$

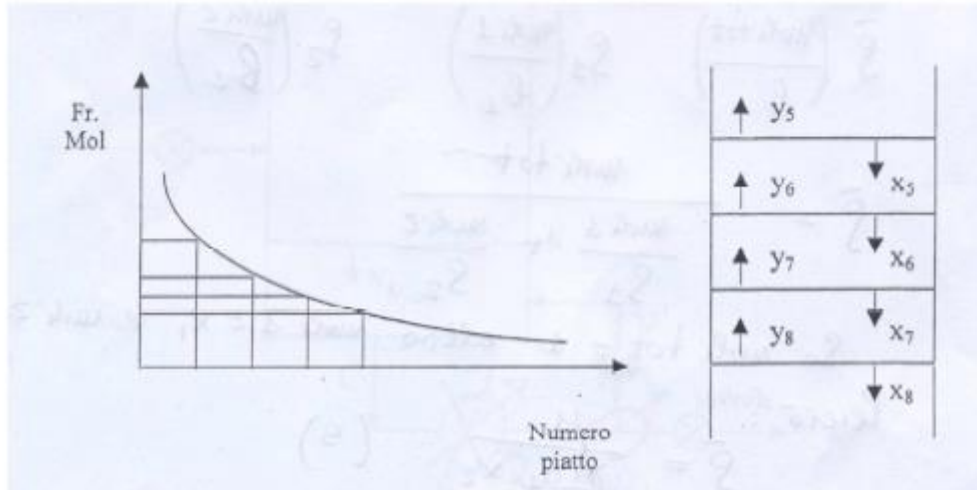
$x_7 \rightarrow y_8$

- 1) Si analizza la composizione del liquido sui diversi piatti e da questa si può risalire a quella del vapore. Per estrapolazione si ricavano le composizioni di esercizio sui piatti.
- 2) L'efficienza di Murphree è data da:

$$E_{M'}(\text{piatto } i) = \frac{(y_i - y_{i+1})}{(y_i^* - y_{i+1})} = \frac{(x_i - x_{i+1})}{(y_i^* - x_{i+1})} \leq 1 \quad (11)$$

Per calcolare y_i^* è necessario usare la formula $y_i = kx_i$ in cui k può essere ricavato dai dati di letteratura di equilibrio liquido-vapore (pendenza della retta che interpola i dati di equilibrio in un intervallo in cui è contenuto anche x_i)

Costante di equilibrio liq/vap – etanolo ($P = 760 \text{ mm Hg}$)

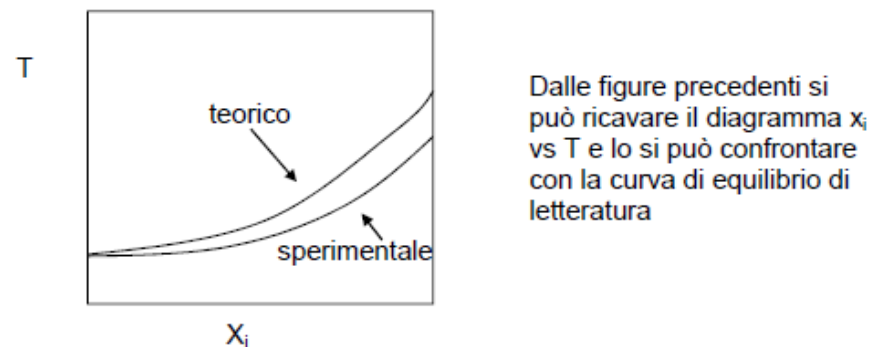
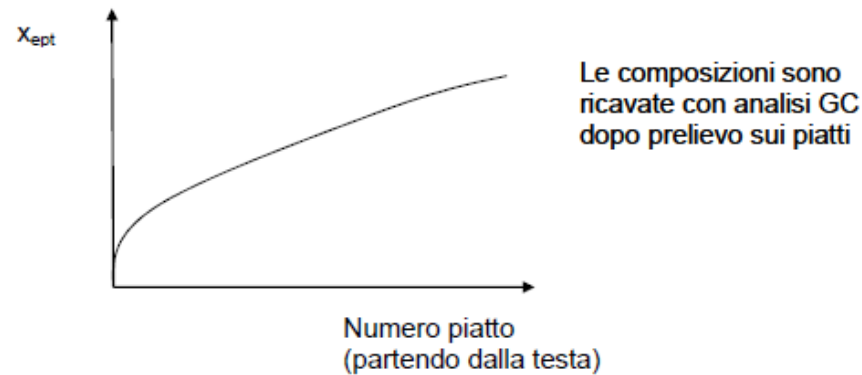
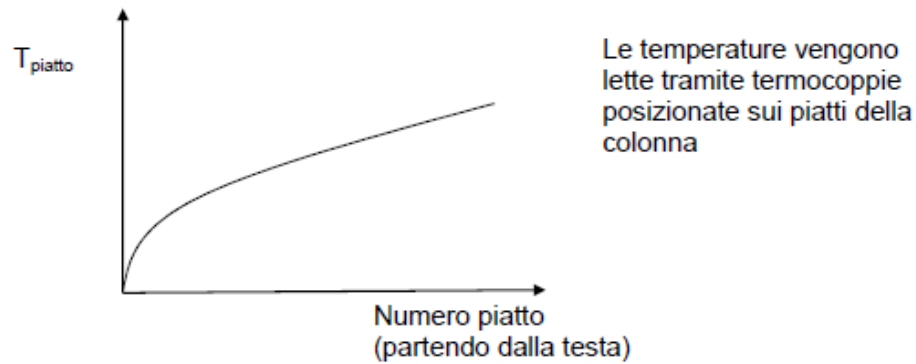


X (etanolo)	Y (etanolo)	T (°C)
0	0	100.018
0.071	0.3870	88.45
0.143	0.500	84.38
0.214	0.552	82.49
0.286	0.585	81.42
0.357	0.610	80.69
0.429	0.635	80.11
0.571	0.689	79.16
0.642	0.722	78.80
0.714	0.761	78.45
0.786	0.807	78.23
0.857	0.861	78.11
0.929	0.924	78.14
1	1	78.31

Esperienza n. 3

Confronto dei dati di equilibrio a riflusso totale ($R=\infty$)

Finalità: costruzione del diagramma x vs T_{piatto} e confronto con la curva di equilibrio pubblicata in letteratura (solo il ramo del liquido)



Esperienza n. 4

Bilancio materiale a riflusso infinito

Finalità: confrontare $x_{F,i}$ calcolato attraverso il bilancio materiale con $x_{F,i}$ ricavato mediante analisi gascromatografica.

$$R = L/D \quad (19)$$

$$F = D + W \quad (20)$$

$$F x_{F,i} = D x_{D,i} + W x_{W,i} \quad \text{quindi} \quad x_{F,i} = (D x_{D,i} + W x_{W,i}) / F \quad (21)$$

F, D, W si ricavano dalle misure sperimentali trasformate in kmoli / h.

Si misurano sulla colonna le portate W e D da cui si ricava F grazie al bilancio materiale totale (eq. 20).

Mediante analisi gascromatografica di W, D ed F (da prelievo in colonna) si ottengono le frazioni molari di ciascun componente, da usare per i relativi bilanci (eq. 21).

Si calcola $x_{F,i}$ dal bilancio materiale totale riferito al componente i-esimo (eq. 21) e si confronta il dato con quello ricavato direttamente da gascromatografo, attraverso il parametro R_{XF} :

$$R_{XF} = \frac{(x_{F,i})_{calc}}{(x_{F,i})_{spertm}} \cdot 100$$

Esperienza n. 5

Bilancio termico a riflusso finito

Finalità: verifica del bilancio termico globale in condizioni di riflusso finito.

$$1) R = L + D \quad (22)$$

$$2) F h_F + Q_W = D h_D + W h_W + Q_D + Q_{Disp} \quad (23)$$

- Q_{Disp} si determina dall'esperienza 1 (*)
- $Q_D = F_{H_2O} C_{pH_2O} (T_{OUT} - T_{IN})$ in cui $C_{pH_2O} = 1 \text{ kcal} / (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$
- Le portate D, W e F vengono misurate manualmente

Si effettuano le analisi con il gascromatografo di D, W, F ed L' al fine di determinare $x_{D,i}$, $x_{W,i}$, $x_{F,i}$ ed $x_{L',i}$ che serviranno al calcolo delle entalpie della miscela liquida attraverso la formula:

$$h_k(T) = (\sum_i C_{pi}(T) x_i) (T_k - T^0) + h_m(x_i, T) = \sum \bar{h}_i(T) x_i \cong \sum h_i^0(T) x_i \quad (24)$$

ove h_i^0 (p.13) sono le entalpie dei componenti puri.

L'indice k si riferisce al tipo di flusso (D, W o F) e T^0 indica la temperatura di riferimento. Infine si determina Q_W :

$$Q_W = V' \bar{\lambda}_{ev} \quad (25)$$

Poiché $L' = V' + W$

Segue:

$$V' = L' - W \quad (26)$$

(Attenzione L' e W vanno trasformati in kmol/h)

$$\bar{\lambda}_{ev} = \sum_i y_{V',i} \lambda_{ev,i} \quad (27)$$

$$L' x_{L',i} = V' y_{V',i} + W x_{W,i} \quad \rightarrow \quad y_{V',i} = \frac{L' x_{L',i} - x_{W,i} W}{V'} = \frac{L' x_{L',i} - W x_{W,i}}{L' - W} \quad (28)$$

(*) Per calcolare Q_{disp} con $R \neq \infty$ si può anche imporre la condizione per cui il rapporto di dispersione del calore (calcolato come Q_{disp} / Q_W) sia lo stesso sia per $R = \infty$ che per $R \neq \infty$ cioè:

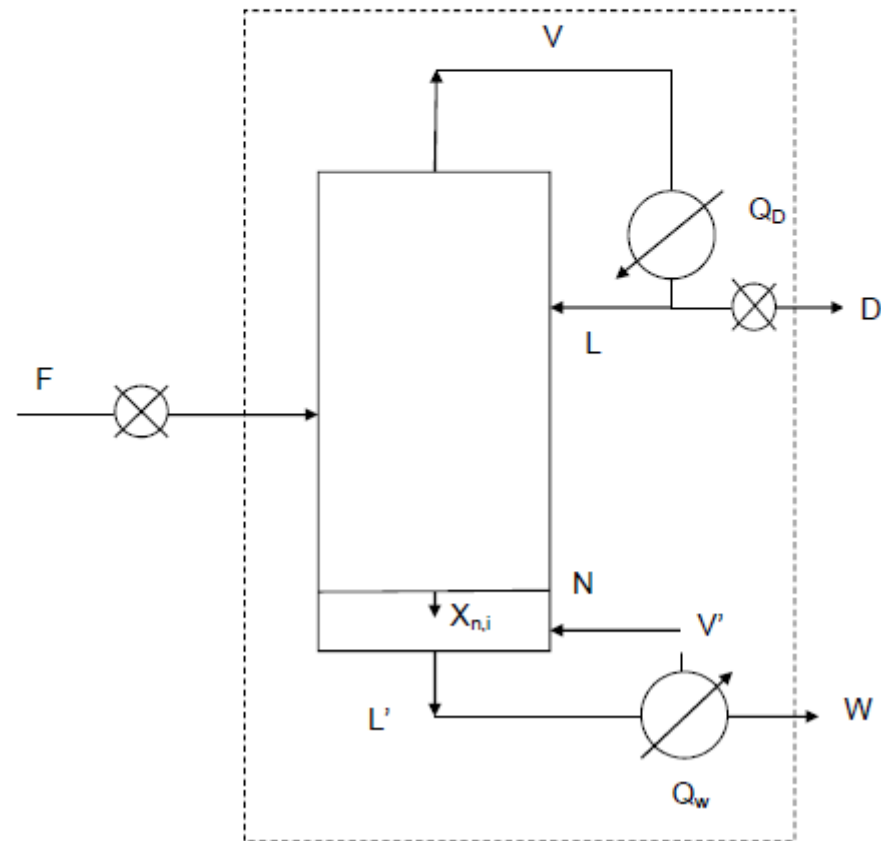
$$\left(\frac{Q_{disp}}{Q_W}\right)_{R_{disp}} = \left(\frac{Q_{disp}}{Q_W}\right)_{R_{disp}} = R_{disp} \quad (29)$$

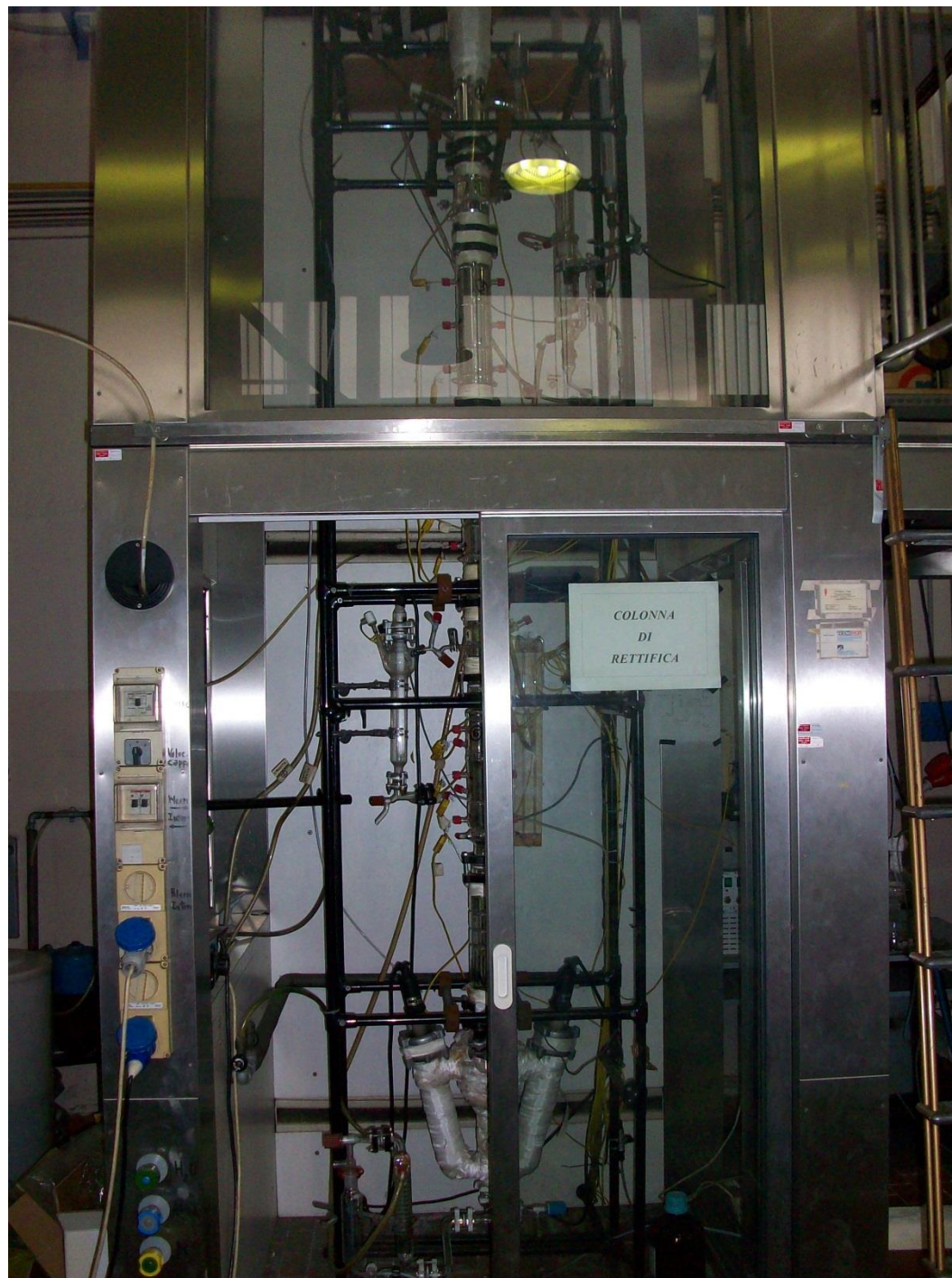
Dove R_{disp} = rapporto di dispersione. Pertanto si può scrivere:

$$(Q_{disp})_{R_{disp}} = (Q_W)_{R_{disp}} R_{disp} \quad (30)$$

Dall'eq. 23 si può quindi calcolare:

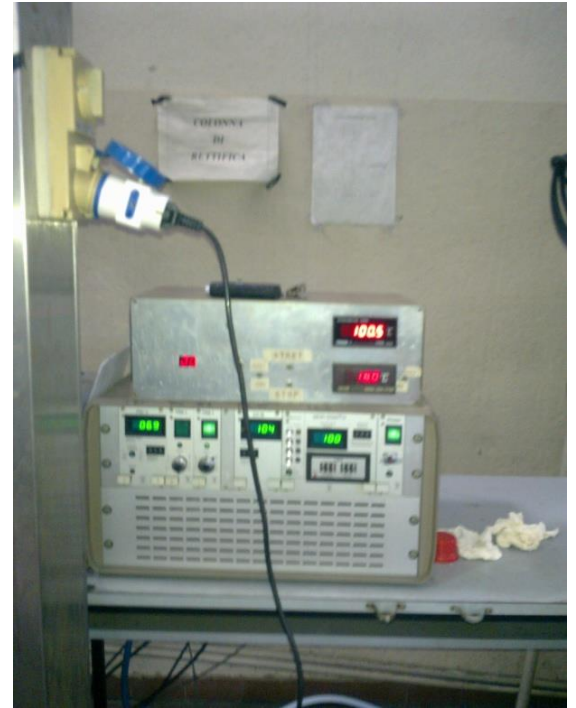
$$R_{\varphi} = \frac{Fx_F + Q_W}{Dh_D + Wh_W + Q_D + Q_{disp}} \times 100 \quad (31)$$





COLONNA
DI
RETTIFICA

Wierc. Cap
Messa. Zain
Basso Zain



Cenni di base sull'utilizzo delle colonne di assorbimento

Sono tecniche per eliminare delle impurezze da una fase gassosa (o liquida).

Il sistema più diffuso per la separazione di uno o più componenti gassosi da altri gas è infatti quello del lavaggio con liquidi appropriati, aventi un carattere selettivo agli effetti dell'assorbimento.

Ad es. il lavaggio di gas contenenti NH_3 formano soluzioni ammoniacali, il lavaggio di gas contenenti SO_2 o CO_2 e così via.

L'assorbimento può essere puramente fisico o associato ad una reazione chimica.

Ad es. per rimuovere la CO_2 si può lavare con H_2O a 20 atm (si opera ad alta P per aumentare la solubilità della CO_2 in H_2O) oppure con soluzioni di etanolamina a P atm per formare i corrispondenti carbonati.

L'operazione di assorbimento viene condotta in colonne operanti in CONTROCORRENTE: il gas entra nella parte inferiore della colonna e il liquido nella parte superiore, dove un distributore a pioggia lo spruzza sotto forma di piccole gocce.

Al contatto tra il gas e il liquido viene trasferito il componente che costituisce l'impurezza e che è solubile nel liquido.

Per aumentare il rendimento dell'assorbimento è utile operare ad alta P in quanto, per P non eccessive, la solubilità di un gas in un liquido è proporzionale alla sua pressione parziale, e alla più bassa T economicamente possibile in quanto il raffreddamento dei fluidi favorisce l'assorbimento.

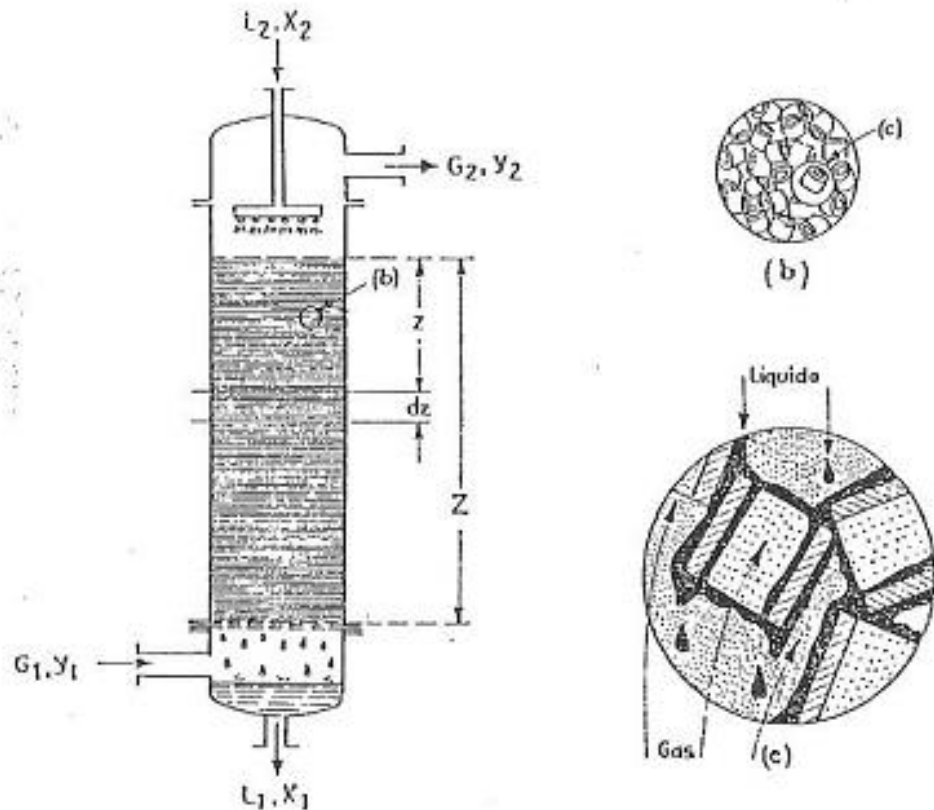


FIG. 8-1. - Schema di colonna di assorbimento. Gli indici 1 e 2 indicano gli estremi della colonna.

Ma la condizione fondamentale è quella di avere un intimo contatto tra gas e liquido.

Perciò, allo scopo di avere una grande superficie di contatto tra i due fluidi si riempie la colonna con del materiale detto **MATERIALE DI RIEMPIMENTO**, sul quale si distribuisce il liquido aumentando la propria superficie.

Si parlerà quindi di **COLONNE A RIEMPIMENTO**.

Caratteristiche del materiale di riempimento:

- 1) Avere una grande superficie per unità di volume, in modo da avere una notevole superficie complessiva bagnata e lambita dal gas. Si calcola la **SUPERFICIE SPECIFICA INTERFASICA**

$$a = \frac{\text{superficie}}{\text{volume}} \quad \left(\frac{m^2}{m^3} \right) \quad \text{oppure} \quad \left(\frac{ft^2}{ft^3} \right)$$

2) avere una grande sezione libera al passaggio dei gas: se questa sezione fosse troppo piccola la perdita di carico tra ingresso e uscita dalla torre sarebbe elevata e quindi sarebbe necessario un alto consumo di energia per la circolazione del gas.

Inoltre se la sezione di passaggio fosse piccola per una data quantità di gas, la velocità di questo potrebbe essere troppo alta e tale da provocare trascinamenti del liquido.

3) Avere basso peso specifico per unità di volume per evitare che il peso complessivo del riempimento abbia influenza sui sostegni della torre e sulla robustezza complessiva della torre.

4) Avere una buona resistenza meccanica per evitare che si schiacci sotto il proprio stesso peso (il materiale viene comunque sorretto da una o più griglie) e una buona resistenza chimica ai vari componenti che passano nella colonna.

Tra i materiali più usati ci sono gli **ANELLI RASHIG** che sono degli anelli di altezza uguale al diametro.

Generalmente hanno dimensioni di qualche centimetro e spessore di qualche millimetro e sono disposti in maniera casuale all'interno della torre, cioè non sono geometricamente ben ordinati, ma «versati» alla rinfusa.

A seconda dell'impiego sono realizzati in gres, carbone, materiali ceramici o metallici.

Ci sono molte varianti costruttive agli anelli Rashig: gli anelli a setti incrociati, gli anelli a spirale, le sellette di Beri, gli anelli di Pryn, ecc., ma il principio comune è lo stesso.

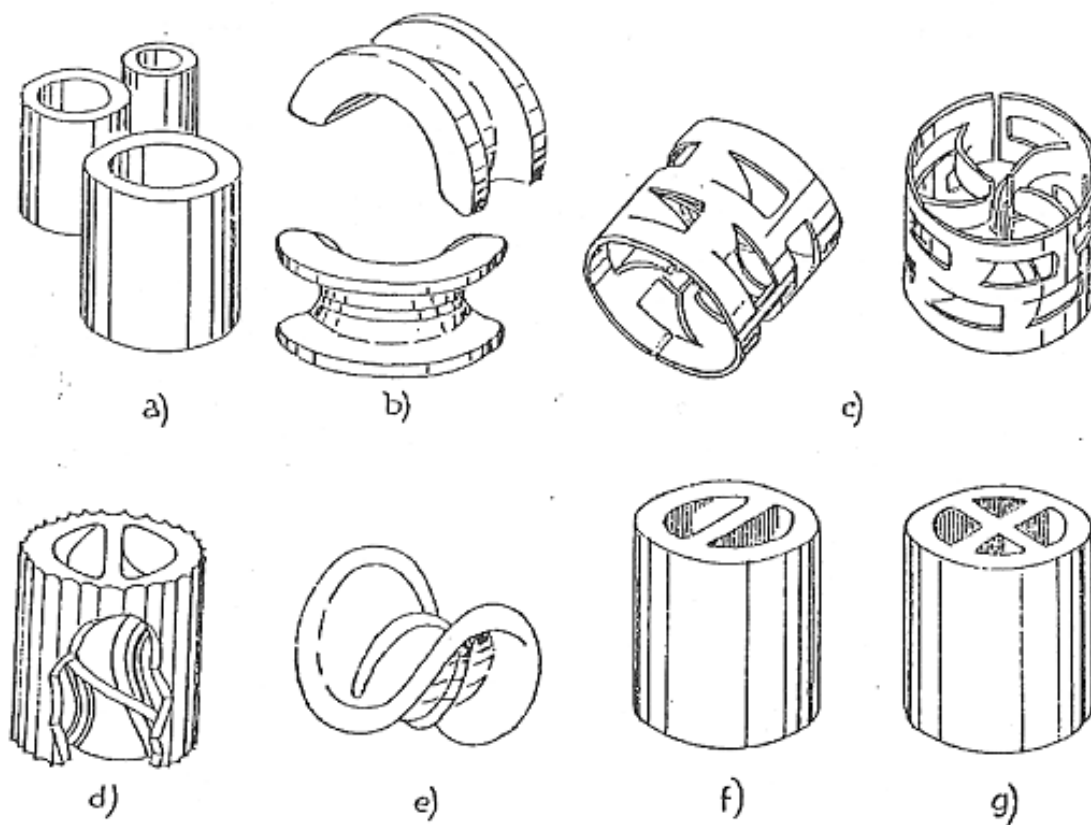


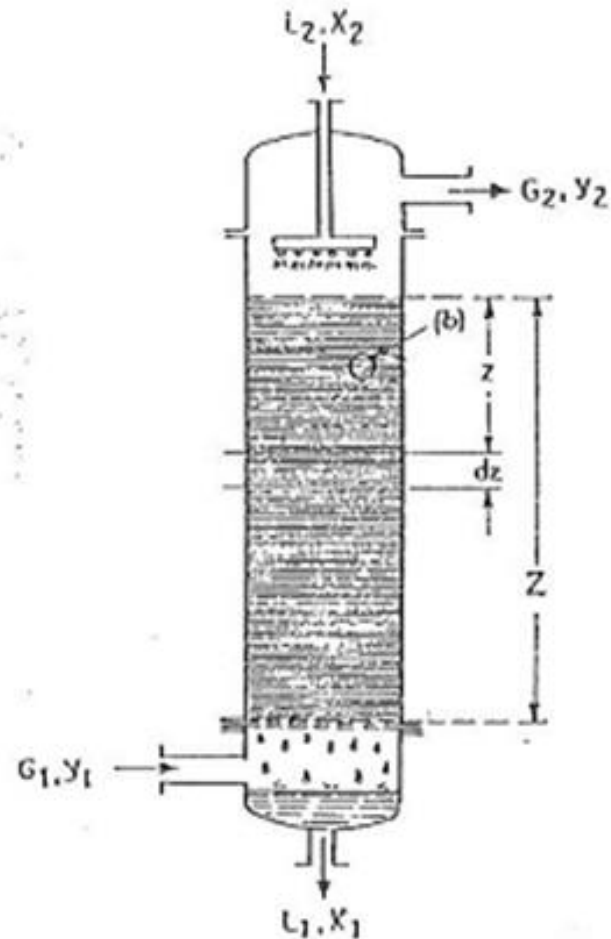
FIG. 8-2. - *Tipi di materiali di riempimento: a) Anelli Raschig; b) Sellette Intalox; c) Anelli di Pall; d) Anelli a spirale; e) Sellette di Beri; f) Anelli di Lessing; g) Anelli a setti incrociati.*

Principio di funzionamento:

- 1) Si indica con 1 la base e con 2 la sommità della colonna.
- 2) Con G e L le portate del gas e del liquido.
- 3) Il gas impuro G_1 con impurezza iniziale y_1 entra dal basso e viene lavato da liquido L_2 con impurezza iniziale x_2 .
- 4) Il liquido finale L_1 uscirà dal basso con impurezza finale x_1 .

Generalmente comunque il liquido iniziale L_2 non contiene impurezza o ne contiene poca [$x_2 \approx 0$].

Questo è quello che succede nell'assorbimento. Nel deassorbimento è il contrario: è il gas a «pulire il liquido impuro e quindi ad «inquinarsi».



ASSORBIMENTO

$$Y_1 > Y_2$$

il gas si purifica

$$x_2 < x_1$$

il liquido si inquina

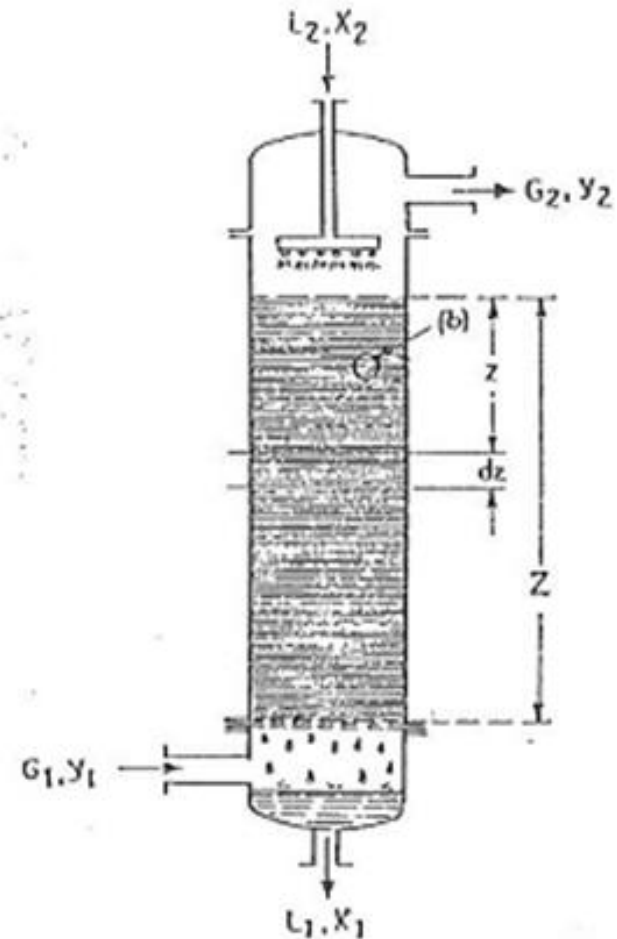
DeASSORBIMENTO

$$Y_1 < Y_2$$

il gas si inquina

$$x_2 > x_1$$

il liquido si purifica



Vedremo più avanti che è possibile tracciare dei grafici in cui si riportano la frazione molare dell'impurezza nel gas in funzione di quella nel liquido, nelle condizioni di equilibrio e nelle condizioni di esercizio, ottenendo le corrispondenti curve di equilibrio e di esercizio.

Riportando tutte le curve x, y per le varie sezioni della colonna, ottengo la curva di esercizio, cioè la curva dei valori che ho in pratica, non quelli che avrei se fossi all'equilibrio.

Data una certa frazione molare x , dell'impurezza nel liquido, il corrispondente valore all'equilibrio nel gas sarebbe y^* e invece ho y .

Se $y > y^*$, cioè se ho un valore maggiore di quello di equilibrio, il composto solubile (impurezza) tenderà a passare nella fase liquida, cioè ad assorbirsi nel liquido.

Nei processi di assorbimento, quindi, la curva di esercizio sta sopra quella di equilibrio ed è proprio quel Δy la forza motrice che spinge il componente solubile a passare nel liquido.

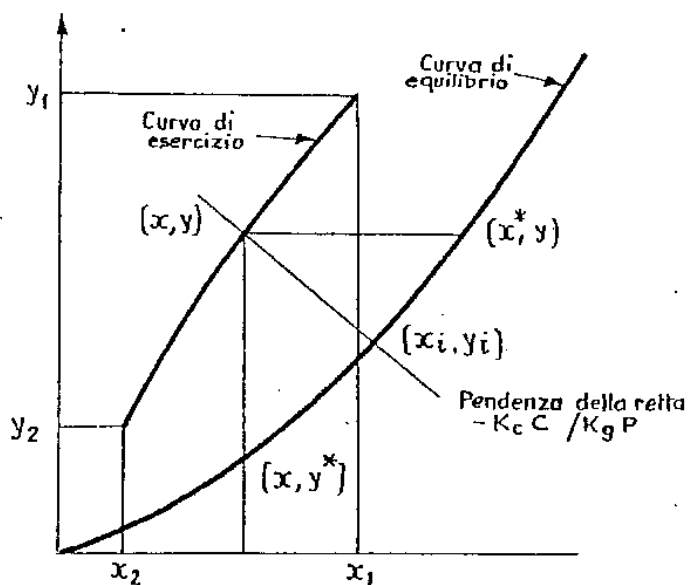


FIG. 8-4. - Curva di equilibrio e di esercizio per una colonna di assorbimento.

Nel deassorbimento la curva di esercizio è sotto la curva di equilibrio.

Equilibrio tra liquido e gas

Nei processi di assorbimento si stabilisce sempre un equilibrio tra la concentrazione nel liquido del componente che si vuole assorbire (impurezza) e la corrispondente concentrazione nel gas o, per essere più precisi, esiste sempre un equilibrio, determinato dalle pressioni parziali e dalla T, che regola l'andamento dell'operazione.

Perciò ad ogni concentrazione del gas solubile presente nella fase gassosa corrisponde una determinata concentrazione dello stesso nel liquido.

Quindi potremo scrivere:

$$p = f(c)$$

Significa che la pressione parziale del componente solubile nella fase gassosa e la sua concentrazione nella fase liquida sono funzione una dell'altra.

Per **SOLUZIONI DILUITE** tale relazione può essere espressa dalla semplice **Legge di Henry** che può essere scritta in vari modi:

$$p = H c \quad \text{unità di misura di H} \quad [\text{atm}/(\text{mol}/\text{l})]$$

$$y = m x \quad \text{unità di misura di m} \quad [\text{adimensionale}]$$

$$p = H' x \quad \text{unità di misura di H'} \quad [\text{atm}]$$

Ponendo a sistema le prime due forme si può ricavare il legame fra H e m:

$$\begin{cases} p = H c \\ y = m x \end{cases}$$

$$p = y P = H c = H C x$$

$$y = \frac{H C x}{P} = m x$$

$$m = \frac{H C}{P}$$

Dove C (C grande) è la concentrazione molare totale

c.v.d.

Definiamo tutte le grandezze che useremo nei calcoli:

G, L portate totali del gas e del liquido in moli per unità di tempo e di sezione ($\text{moli}_{\text{totali}}/\text{h m}^2$)
Moli totali = impurezza + inerte

G_p, L_p portate totali del gas e del liquido in peso ($\text{g}_{\text{totali}} / \text{h m}^2$)

G_s, L_s portate del gas e del liquido INERTI (cioè del gas che NON si scioglie e del liquido SOLVENTE) ($\text{moli}_{\text{inerte}} / \text{h m}^2$)

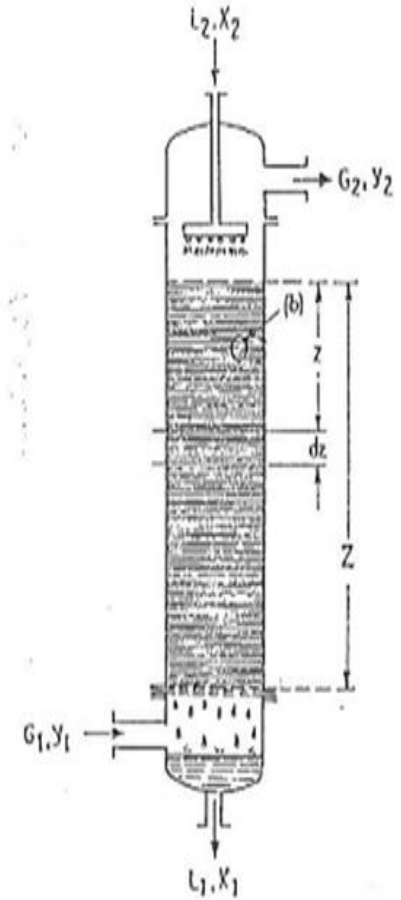
$$y = \frac{\text{moli di impurezza nel gas}}{\text{moli totali gas}}$$

$$x = \frac{\text{moli di impurezza nel liquido}}{\text{moli totali liquido}}$$

$$Y = \frac{\text{moli di impurezza nel gas}}{\text{moli gas inerte}}$$

$$X = \frac{\text{moli di impurezza nel liquido}}{\text{moli di solvente liquido puro}}$$

Bilancio materiale Retta di esercizio



Sarà anche:

$$Y = \frac{y}{1 - y}$$

Quindi:

$$y = \frac{Y}{1 + Y}$$

Ovviamente avremo anche:

$$X = \frac{x}{1 - x}$$

e

$$x = \frac{X}{1 + X}$$

Infatti presa 1 mole totale di gas, se tolgo y moli di impurezza, restano $1-y$ moli di gas inerte, da cui $y/(1-y)$ è la definizione di Y .

Idem per x .

Inoltre:

$$G = G_S + G_S Y$$

(Portata totale di gas = portata inerte + portata impurezza)

Da cui:

$$G_S = \frac{G}{1 + Y}$$

Per il liquido:

$$L = L_S + L_S X$$

(Portata totale di liquido = portata inerte + portata impurezza)

Da cui:

$$L_S = \frac{L}{1 + X}$$

BILANCIO MOLARE
DELL'IMPUREZZA

$$G_1 y_1 + L x = L_1 x_1 + G y$$

(impurezza totale entrante = impurezza totale uscente)

BILANCIO MOLARE TOTALE

$$G_1 + L = L_1 + G$$

BILANCIO MOLARE
DELL'IMPUREZZA
SUI FLUSSI DI INERTE

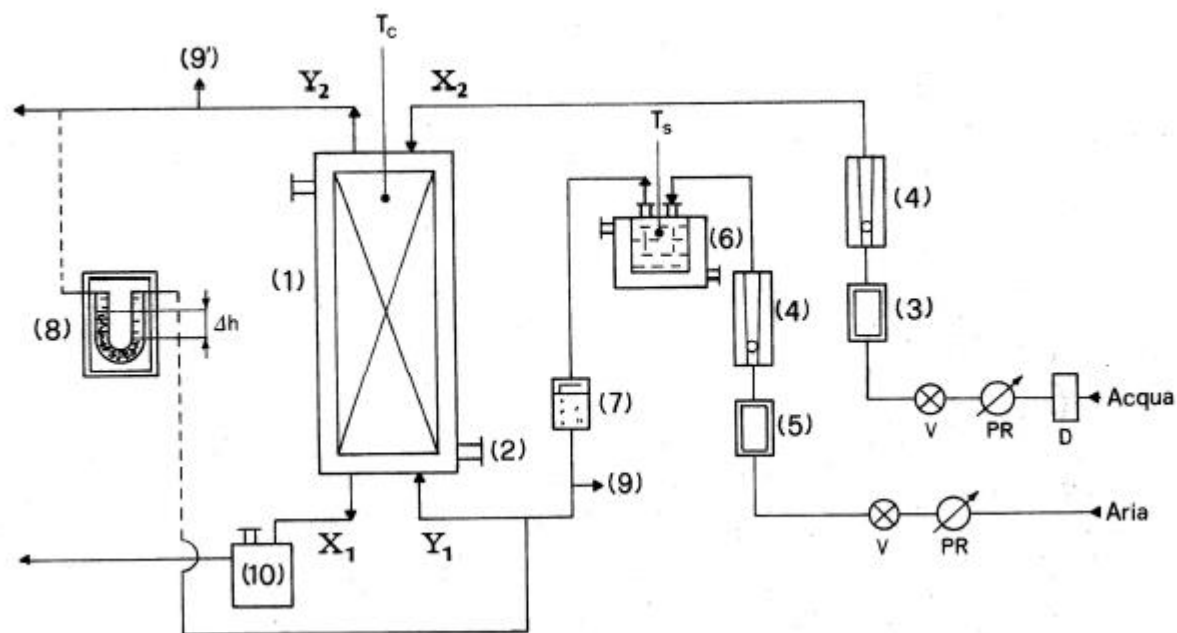
$$G_S Y_1 + L_S X = L_S X_1 + G_S Y$$

**Valutazione sperimentale dei
coefficienti globali di trasferimento di massa
per la fase liquida $K_c \cdot a$
e per quella gassosa $K_g \cdot a$
mediante colonne di assorbimento**

SCOPI DELL'ESERCITAZIONE

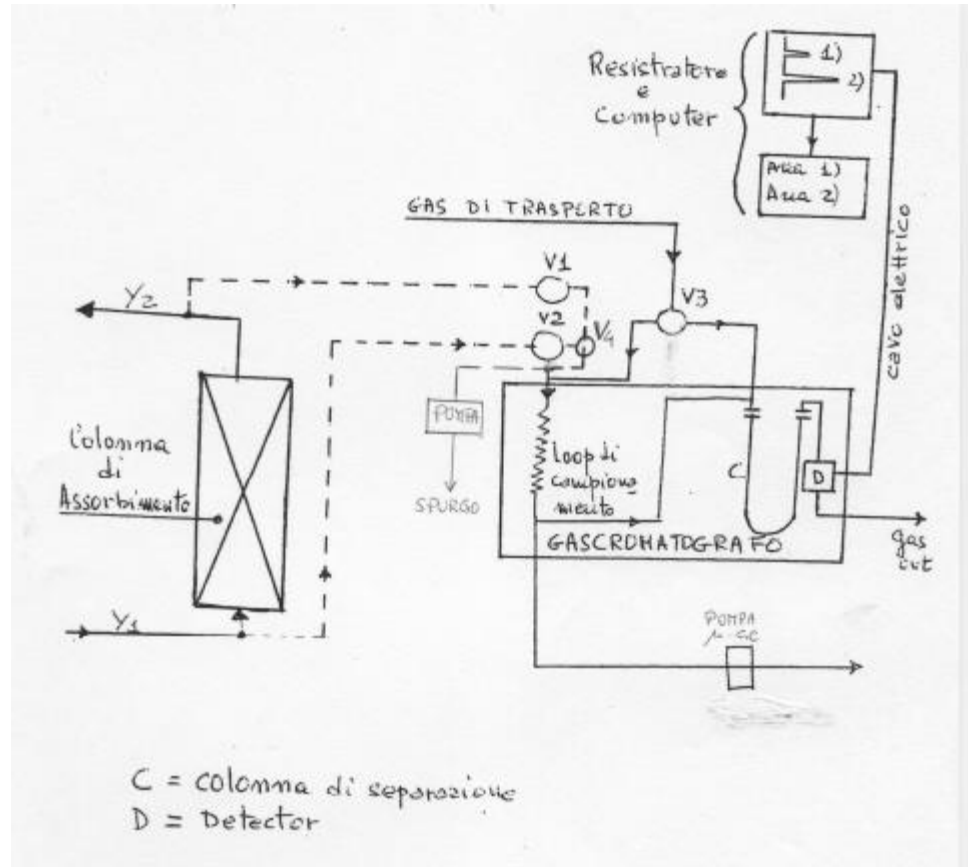
Gli scopi dell'esercitazione sono:

- I. Verifica del bilancio molare dell'impianto
- II. Valutazione dei coefficienti globali di trasferimento di massa per la fase gassosa (K_g) e per la fase liquida (K_c) moltiplicati per la superficie interfascia per unità di volume (a) per le differenti portate di liquido (L) e gas (G)



- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1) Colonna | 9) Prelevamenti automatici per gascromatografo |
| 2) Impianto di termostatazione | 10) Pozzetto |
| 3) Flussimetro ad induzione magnetica | D) Decalcificatore |
| 4) Flussimetro a galleggiante | PR) Regolatori di pressione |
| 5) Flussimetro massico | T _c) Temperatura colonna |
| 6) Saturatore | T _s) Temperatura saturatore |
| 7) Abbattitore | Δh) Perdita di carico del gas in colonna |
| 8) Manometro differenziale | |

Sistema analisi: microGC



PROCEDURA SPERIMENTALE PER L'ESPERIENZA "ASSORBIMENTO"

Questa procedura sperimentale va ripetuta per ogni "set" di portate G e L. Il primo giorno di laboratorio sarà effettuata l'esperienza con un primo set, il secondo giorno con due altri set.

Sperimentalmente si deve:

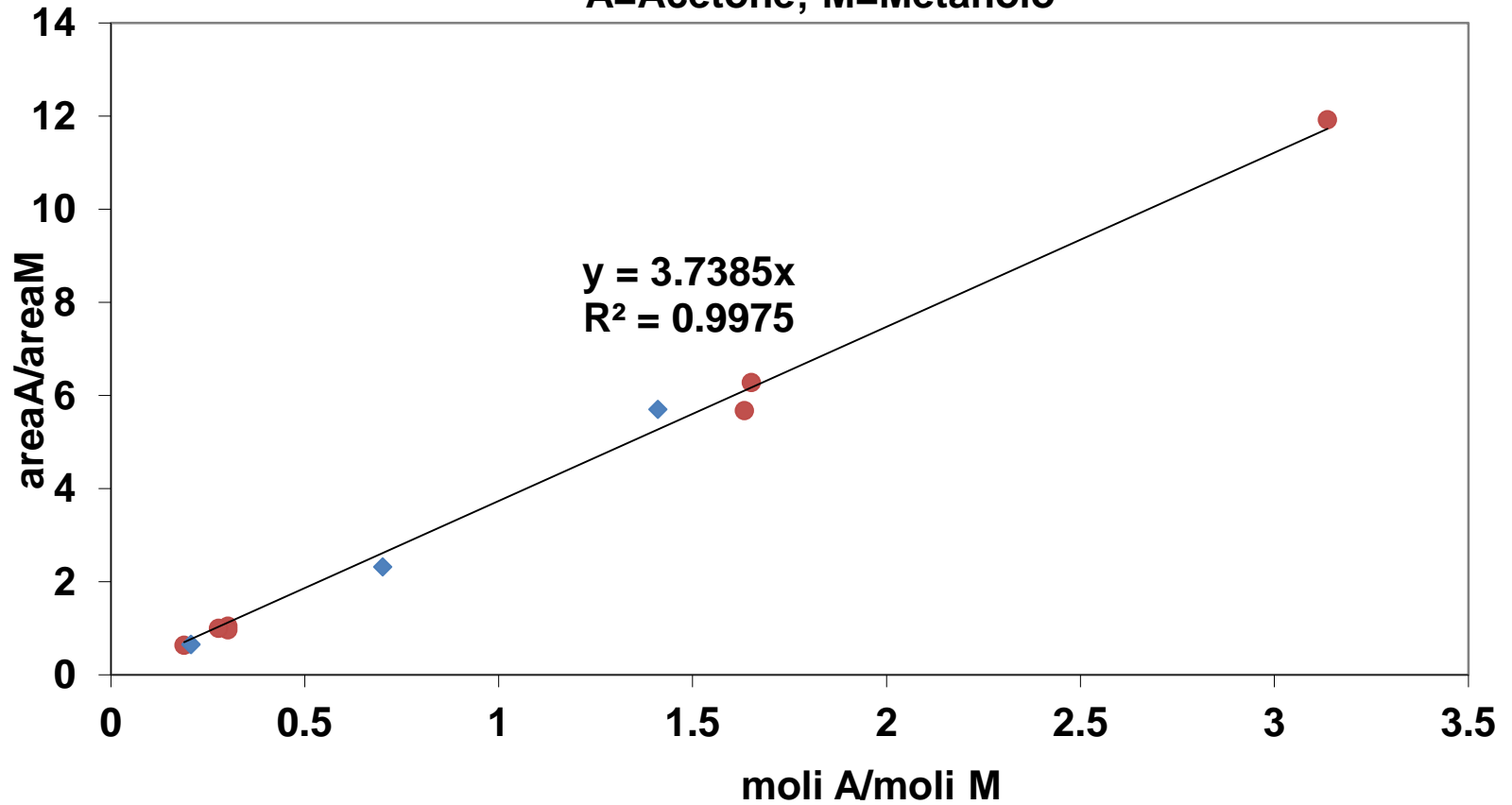
- 1) posizionare l'impianto di campionamento sulla posizione Y1 (alte concentrazioni), quindi decidere se si vuole campionare la Y1 sulzer o la Y1 rashig
- 2) Analizzare con il microGC la Y1: a) fare 5 analisi consecutive al microGC e considerare l'ultimo valore dell'area dell'acetone b) fare un'ulteriore singola analisi e considerare il valore risultante per la riproducibilità dell'analisi
- 3) Rifare il punto 1 e 2 da parte del gruppo dell'altra colonna
- 4) posizionare l'impianto di campionamento sulla posizione Y2 (basse concentrazioni), quindi decidere se si vuole campionare la Y2 sulzer o la Y2rashig
- 5) Analizzare con il microGC la Y2: a) fare 5 analisi consecutive al microGC e considerare l'ultimo valore dell'area dell'acetone b) fare un'ulteriore singola analisi e considerare il valore risultante per la riproducibilità dell'analisi
- 6) Rifare il punto 4 e 5 da parte del gruppo dell'altra colonna
- 7) Contemporaneamente ai punti 5 e 6, campionare la X1 (da parte di entrambi i gruppi), e completare la procedura per l'analisi della X1 (con il GC tradizionale)
- 8) Durante lo svolgimento dei punti da 1 a 7, annotare periodicamente i valori delle varie temperature, dei vari flussimetri e della pressione sia del laboratorio che della colonna.
- 9) UNA VOLTA TERMINATI TUTTI QUESTI PUNTI (da 1 a 9), NON DURANTE, è infine possibile misurare sperimentalmente la portata di gas con il flussimetro a bolle e la portata di liquido con il bicchiere tarato.
- 10) Scrivere tutti i dati ottenuti in nella tabella "dati sperimentali" e consegnarli al Dr. Pirola o alla Dr.ssa Rossetti.

Data:
Gruppo:
indirizzo e-mail per eventuali comunicazioni:
cellulare per eventuali comunicazioni:
Colonna:

Misura	1 set portate	2 set portate	3 set portate	4 set portate
G (l/h) da flussimetro				
L (l/h) da flussimetro				
G (l/h) da flux bolle				
L (l/h) da pesata				
Area acetone Y1				
Area acetone Y2				
Area acetone X1				
Area metanolo X1				
Peso campione X1				
Peso metanolo aggiunto X1				

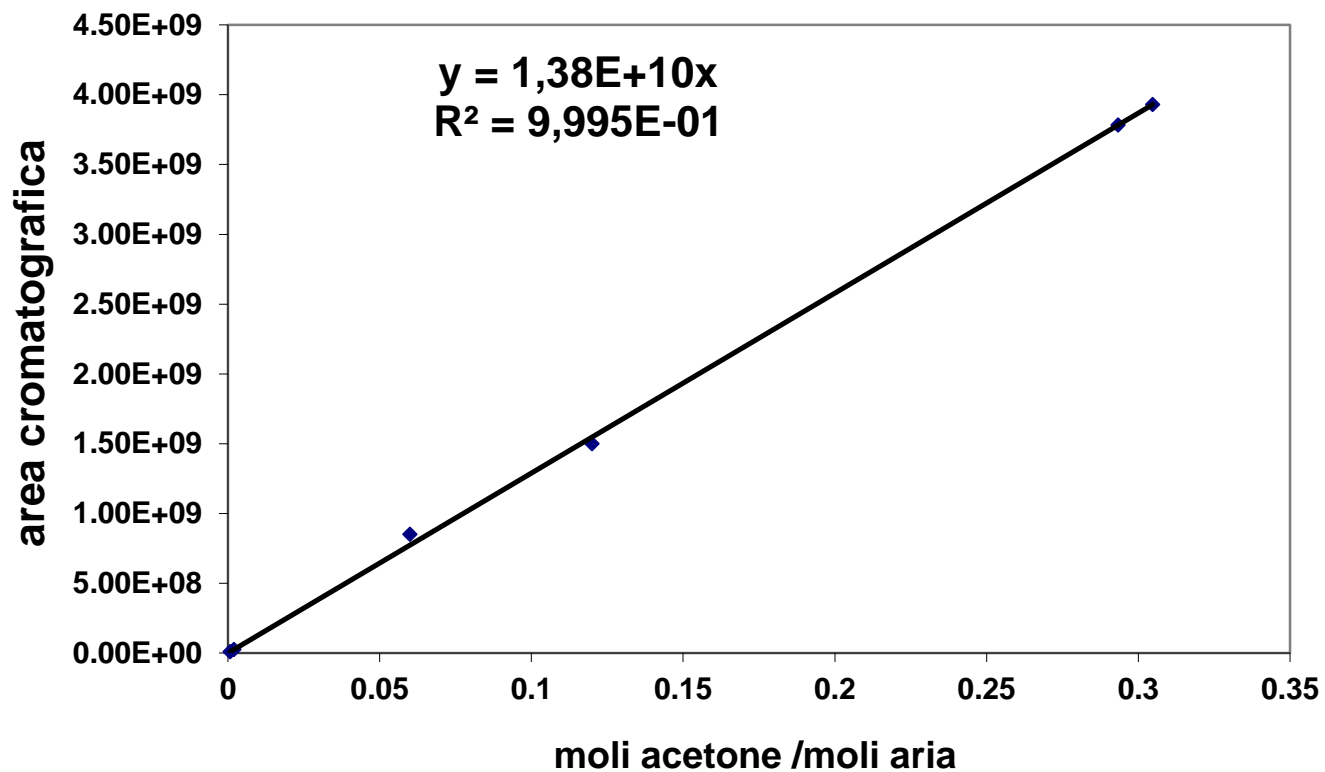
**QUESTO FOGLIO VA STACCATO DALLA
DISPENSA E CONSEGNATO AL TERMINE
DEL SECONDO GIORNO DI LAVORO**

taratura (T=190°C, iniezione=0,2 microlitri)
A=Acetone; M=Metanolo



30/03/11

taratura micro GC assorbimento



I. Verifica del bilancio molare

Questa verifica è possibile determinando sperimentalmente, oltre alle portate di liquido e gas puri -rispettivamente L_s e G_s in kmoli/h oppure kmoli/(h·m²)-, anche le frazioni molari $y_1, Y_1, y_2, Y_2, x_1, X_1, x_2, X_2$; nel nostro caso $x_2 = X_2 = 0$

Dal bilancio globale sulla colonna risulta:

$$L_s \cdot X_1 + G_s \cdot Y_2 = L_s \cdot X_2 + G_s \cdot Y_1 \quad \text{ovvero:}$$

$$L_s \cdot (X_1 - X_2) = G_s \cdot (Y_1 - Y_2) \quad (1)$$

Si dovrà pertanto determinare il valore dei termini al primo e al secondo membro e valutarne il rapporto, pari a:

$$R = \frac{L_s \cdot (X_1 - X_2)}{G_s \cdot (Y_1 - Y_2)} \quad (2)$$

Tale valore R sarà poi da confrontare con l'unità.

II. Valutazione dei coefficienti globali di trasferimento di massa per la fase gassosa (K_g) e per la fase liquida (K_c) moltiplicati per la superficie interfascica per unità di volume (a) per le differenti portate di liquido (L) e gas (G)

$$K_c \cdot a = \left[\frac{L_s}{Z \cdot C_{media}} \right] \cdot \int_{x_2=0}^{x_1} \frac{1}{[(x^* - x) \cdot (1 - x)^2]} dx$$

Elaborazione dati:

	X	x	Y	y	$\gamma(x,T)$	m(x,T,P)	$x^*=y/m$	$1/[(1-x)^2(x^*-x)]$
x_1								
x_a								
x_b								
x_c								
x_d								
x_e								
x_f								
x_g								
x_h								
x_i								
x_2								

INTEGRALE = Σ (aree parziali)

$$K_c a = \left[\left(\frac{L_s}{CZ} \right) x(\text{integrale}) \right] \dots \left(\frac{1}{h} \right)$$

a) Calcolo diretto di $K_c \cdot a$ (1/h)

- 1) Eseguire analisi gas-cromatografiche sul liquido in uscita dalla colonna e, tramite le rette di taratura, calcolare X_1 .
- 2) Calcolare $x_1 = X_1 / (1 + X_1)$.
- 3) Suddividere l'intervallo $X_2 = 0 \rightarrow X_1$ in 50 parti, pertanto:

$$\Delta X = \frac{(X_1 - X_2)}{50}$$

- 4) Ricalcolare x per ogni valore di X corrispondente ad ogni suddivisione effettuata al punto 3, con l'equazione:

$$x = X / (1 + X).$$

Questo calcolo viene effettuato per tutti gli intervalli ΔX tra X_1 e $X_1 - 45 \Delta X$; gli ultimi cinque intervalli vengono nuovamente suddivisi in altre 50 parti. Per questi ultimi cinque intervalli si procede pertanto con una ulteriore suddivisione $\Delta X' = \Delta X / 50$

- 5) Calcolare Y per ogni valore di X dell'intervallo $X_2 \rightarrow X_1$ tramite un bilancio di massa tra una sezione generica e la testa della colonna di assorbimento; da tale bilancio risulta:

$$Y = L_s / G_s (X - X_2) + Y_2 \quad (3)$$

- 6) Calcolare $y = Y / (1 + Y)$.
- 7) Calcolare il valore di equilibrio x^* con l'equazione:

$$x^* = y / m \quad (4)$$

- 8) Il valore di m – coefficiente di Henry dell'acetone in acqua– si può calcolare per ogni temperatura della colonna con l'equazione:

$$m = \gamma(x,T)p^\circ(T)/P \quad (5)$$

$$\rightarrow \text{Log}(p^\circ) = 8,005 - (1687/T_{\text{colonna}}) \quad (6)$$

E' tuttavia meglio l'equazione di Antoine

:

$$\text{Log}(p^\circ) = 7.23967 - (1279.870/(t(^{\circ}\text{C})+237.500)) \quad (6\text{bis})$$

[Hala, p. 230]

dove:

- x sono le frazioni molari da cui dipendono i γ e sono quelle calcolate al punto 4)
- $p^\circ(T)$ è la tensione di vapore dell'acetone espressa in mmHg.
- T è la temperatura espressa in gradi Kelvin
- P è la pressione totale (mmHg)
- $\gamma(x,T)$ è il coefficiente di attività dell'acetone (pedice 1) in acqua (pedice 2) calcolabile con l'equazione NRTL (Non Random Two Liquids)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12}\tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} \right) \quad (7)$$

$$\text{dove: } \tau_{12} = \frac{C_{12}}{RT} \quad \text{e} \quad \tau_{21} = \frac{C_{21}}{RT} \quad (7)$$

bis)

$$C_{12} = C_{12}^c + C_{12}^r(T - 273.15)$$

$$C_{21} = C_{21}^c + C_{21}^r(T - 273.15)$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha_{12}^c + \alpha_{12}^r(T - 273.15)$$

(7 ter)

In 6 ter T è espresso in gradi Kelvin, in 6 bis $R = 1.987$ cal/(mole K)

I valori numerici per il sistema acqua-acetone sono:

$$C_{12}^C = 564 \quad C_{21}^C = 475 \quad \alpha_{12}^C = 0.1676$$

$$C_{12}^T = -11.71 \quad C_{21}^T = 19.27 \quad \alpha_{12}^T = -0.000409$$

Per l'equazione (7)-(7 bis)-(7 ter) si veda:

H. Renon et al: Calcul sur ordinateur des équilibres liquido-vapeur et liquide-liquide
Ed. Technip-Paris (1971).

In alternativa :

$$\text{Log} \gamma_1 = \frac{0.8660x_2^2}{\left(x_1 \left(\frac{0.8660}{0.7458}\right) + x_2\right)^2}$$

[Hala, p.230 per $T=25^\circ\text{C}$ Acetone (1)/ H_2O (2)]

- 9) Noto x^* per ogni suddivisione $X_1 - X_2$, costruire la funzione da integrare

$$1 / [(x^* - x) \cdot (1 - x)^2] \text{ in funzione di } x \text{ variabile tra } x_2 = 0 \text{ e } x_1.$$

- 10) Calcolare $K_c \cdot a$ dall'equazione:

$$K_c \cdot a = \left[\frac{L_s}{Z \cdot C_{media}} \right] \cdot \int_{x_2=0}^{x_1} \frac{1}{[(x^* - x) \cdot (1 - x)^2]} dx \quad (8)$$

dove C_{media} è la concentrazione media del liquido in colonna tra le sezioni 1 e 2 - testa e coda - ed è pari a :

$$C = (C_1 + C_2)/2$$

$$\text{con } C_2 = 55,5 \text{ Kmoli } \text{H}_2\text{O} / \text{m}^3 \text{ e } C_1 = C_2 \cdot (1 + X_1)$$

mentre Z è l'altezza del riempimento ed è pari a 0.39 m per il riempimento SULZER e 0.90 m per il riempimento RASCHIG". Il diametro della colonna, da cui ricavare la sezione, è di 43 mm.

Questa procedura è effettuabile solo se l'analisi gas-cromatografica, tramite retta di taratura, dà un risultato certo sia per Y_2 che per Y_1 .

- 11) Calcolare $y_1 = Y_1/(1+Y_1)$ e $y_2 = Y_2/(1+Y_2)$
- 12) Suddividere l'intervallo $Y_1 - Y_2$ in 50 parti, pertanto:

$$\Delta Y = \frac{(Y_1 - Y_2)}{50}$$

Come già detto per il calcolo di K_c a gli ultimi cinque intervalli da $Y_1 - 45\Delta Y$ a Y_2 vengono suddivisi in ulteriori 50 parti, pertanto il nuovo intervallo assume il valore di $\Delta Y' = \Delta Y/50$.

- 13) Calcolare il valore di X per ogni valore di Y dell'intervallo $Y_1 - Y_2$ con l'equazione:

$$X = (G_s/L_s) \cdot (Y - Y_2) + X_2 \quad (X_2 = 0 \text{ per questa esperienza}) \quad (9)$$

Ovvero:

$$X = X_1 - (G_s/L_s) \cdot (Y_1 - Y) \quad (10)$$

L'uso di queste due equazioni non è identico, anche se entrambe sono formalmente corrette.

Per la (9) infatti quando $Y = Y_2$, risulta $X = X_2 = 0$, com'è corretto

Per la (10) invece quando $Y = Y_2$, non è detto che risulti $X = X_2 = 0$ poiché, per errori sia nella misurazione dei flussi (G_s , L_s) che di determinazione di Y_1 e X_1 , può verificarsi che $X_1 - (G_s/L_s) \cdot (Y_1 - Y) \neq 0$

Si consiglia pertanto l'utilizzo dell'equazione (9).

Tuttavia, sempre a causa di errori sperimentali nelle misure sopra citate, può risultare che X (e quindi anche x) calcolato nella (9) generi un valore di $y^* = mx$ (vedi sotto punto 15) tale che $(y - y^*) < 0$ (vedi punto 17)

- 14) Calcolare $x = X/(1+X)$.
- 15) Calcolare il valore di equilibrio y^* con l'equazione:

$$y^* = mx$$

16) Il valore di m – coefficiente di Henry – si calcola come al punto 8, pag. 3)

17) Noto y^* per ogni suddivisione $Y_1 - Y_2$, costruire la funzione da integrare

$$1 / [(y - y^*) \cdot (1 - y)^2] \text{ in funzione di } y \text{ variabile tra } y_2 \text{ e } y_1 .$$

18) Calcolare $K_g \cdot a$ dall'equazione:

$$K_g \cdot a = \left[\frac{G_s}{Z \cdot P_{\text{media}}} \right] \cdot \int_{y_2}^{y_1} \frac{1}{[(y - y^*) \cdot (1 - y)^2]} dy \quad (11)$$

$$P_{\text{media}} = (P_1 + P_2) / 2 \quad (\text{atm})$$

P_1 e P_2 sono le pressioni alle due estremità della colonna ; P_2 è la pressione atmosferica mentre P_1 è data da

$$P_1 = P_2 + \Delta P$$

ΔP rappresenta la perdita di carico misurata in colonna, cioè la differenza dei due rami del tubo a U contenente olio di silicone. Se Δh è il dislivello in mm di olio di silicone, allora ΔP sarà:

$$(\Delta h_{\text{mm olio}}) / (\Delta h_{\text{mm Hg}}) = (\rho_{\text{Hg}} / \rho_{\text{olio}})$$

$$\text{da cui } (\Delta h_{\text{mm Hg}}) = (\rho_{\text{olio}} / \rho_{\text{Hg}}) \cdot \Delta h_{\text{mm olio}}$$

Quindi:

$$(\Delta P)_{\text{atm}} = \Delta h_{\text{mm Hg}} \cdot (1 / 760 \text{ mm Hg})$$

La formula finale da applicare è allora :

$$(\Delta P)_{\text{atm}} = \Delta h_{\text{mm olio}} \cdot (\rho_{\text{olio}} / \rho_{\text{Hg}}) \cdot (1 / 760 \text{ mm Hg}) \quad (12)$$

$$\rho_{\text{Hg}} = 13,59 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{olio}} = 0,91 \text{ g/cm}^3$$

In alternativa alla (11) è più corretto usare la seguente equazione derivata dalla teoria della diffusione attraverso gas stagnante:

$$K_g a = \left[\frac{G_s}{ZP_{\text{media}}} \right] \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y^*)_{\text{mlg}}}{(y-y^*)(1-y)^2} dy \quad (11)$$

bis)

$$\text{essendo } (1-y^*)_{\text{mlg}} = [(1-y^*) - (1-y)] / \ln[(1-y^*) / (1-y)]$$

$$K_g \cdot a = \left[\frac{G_s}{Z \cdot P_{media}} \right] \cdot \int_{y_2}^{y_1} \frac{1}{[(y - y^*) \cdot (1 - y)^2]} dy$$

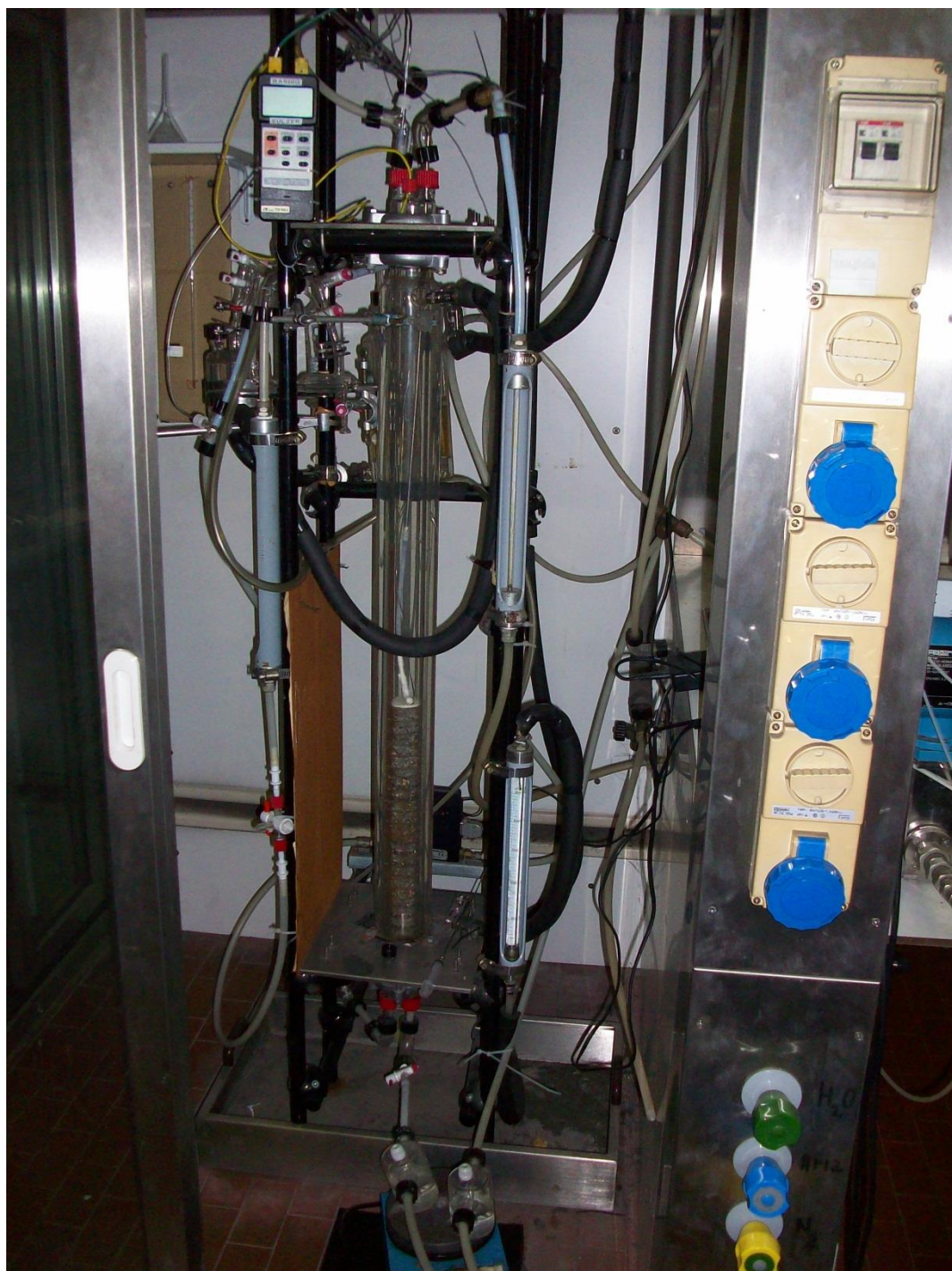
Elaborazione dati:

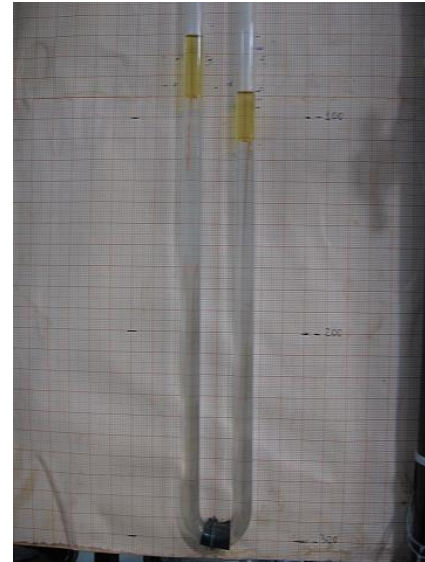
	Y	y	X	x	$\gamma(x,T)$	$m(x,T,P)$	$y^*=mx$	$1/[(1-y)^2(y-y^*)]$ (°)
y_1								
y_a								
y_b								
y_c								
y_d								
y_e								
y_f								
y_g								
y_h								
y_i								
y_2								

INTEGRALE= Σ (aree parziali)

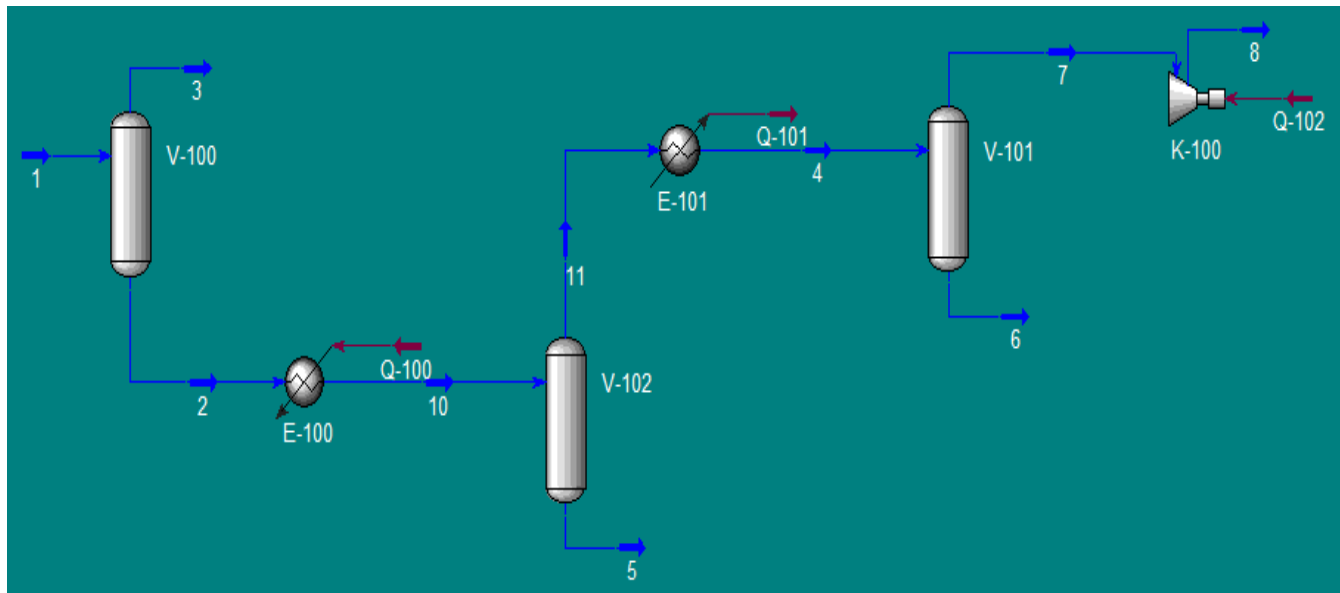
$$K_g a = \left[\left(\frac{G_s}{PZ} \right) x(\text{integrale}) \right] \dots \left(\frac{K_{moli}}{m^3 h.atm} \right)$$

(°) ovvero: $(1-y^*)_{min} / [(1-y)^2 (y-y^*)]$





Determinazione della variazione della concentrazione di ossigeno contenuto nell'aria arricchita prodotta a diverse temperature e pressioni



SCOPO DELL'ESPERIENZA:

Determinazione sperimentale della concentrazione di ossigeno e del volume di aria arricchita prodotta a diverse temperature e pressioni sfruttando le diverse dissoluzioni dell'azoto e dell'ossigeno atmosferico in equilibrio con le masse d'acqua, dove le rispettive costanti di Henry sono favorevoli alla maggiore dissoluzione di ossigeno, infatti, è possibile estrarre dall'acqua una quantità rilevante di aria arricchita poiché a seconda della temperatura, l'acqua può disciogliere dai 6 ai 20 l di aria per ogni metro cubo di acqua. Tale quantità di aria non rispetta la composizione atmosferica e presenta un contenuto in ossigeno circa la metà della frazione di azoto disciolto: 35% ossigeno e 65% azoto (aria particolarmente arricchita). Le percentuali scendono modestamente se si considera anche l'anidride carbonica.

$$c = P_g/H$$

In cui c è la solubilità del gas disciolto, H è la costante di proporzionalità, dipendente dalla natura del gas, dal solvente e dalla temperatura, e P_g è la pressione parziale del gas.

Fornendo calore, si ha un rilascio di azoto e ossigeno (e degli altri componenti atmosferici) dall'acqua, assieme ad una quantità di vapore acqueo correlata alla tensione di vapore e quindi direttamente correlata alla temperatura dell'acqua stessa. Rimanendo a temperature inferiori alla temperatura di ebollizione dell'acqua, la corrente di vapore che si ottiene è relativamente ricca di gas incondensabili come, appunto, azoto e ossigeno, ma nelle percentuali con cui essi si ritrovavano disciolti in acqua. Il rapporto azoto/ossigeno passa da poco meno di 4 dell'atmosfera fino ad un massimo di 2, con sostanziale arricchimento dell'aria in ossigeno.

Dai dati ottenuti in laboratorio si costruiranno i seguenti diagrammi:

1. il diagramma tempo-concentrazione relativo all'ossigeno (t vs. x_{O_2}) a P e T costante

dove:

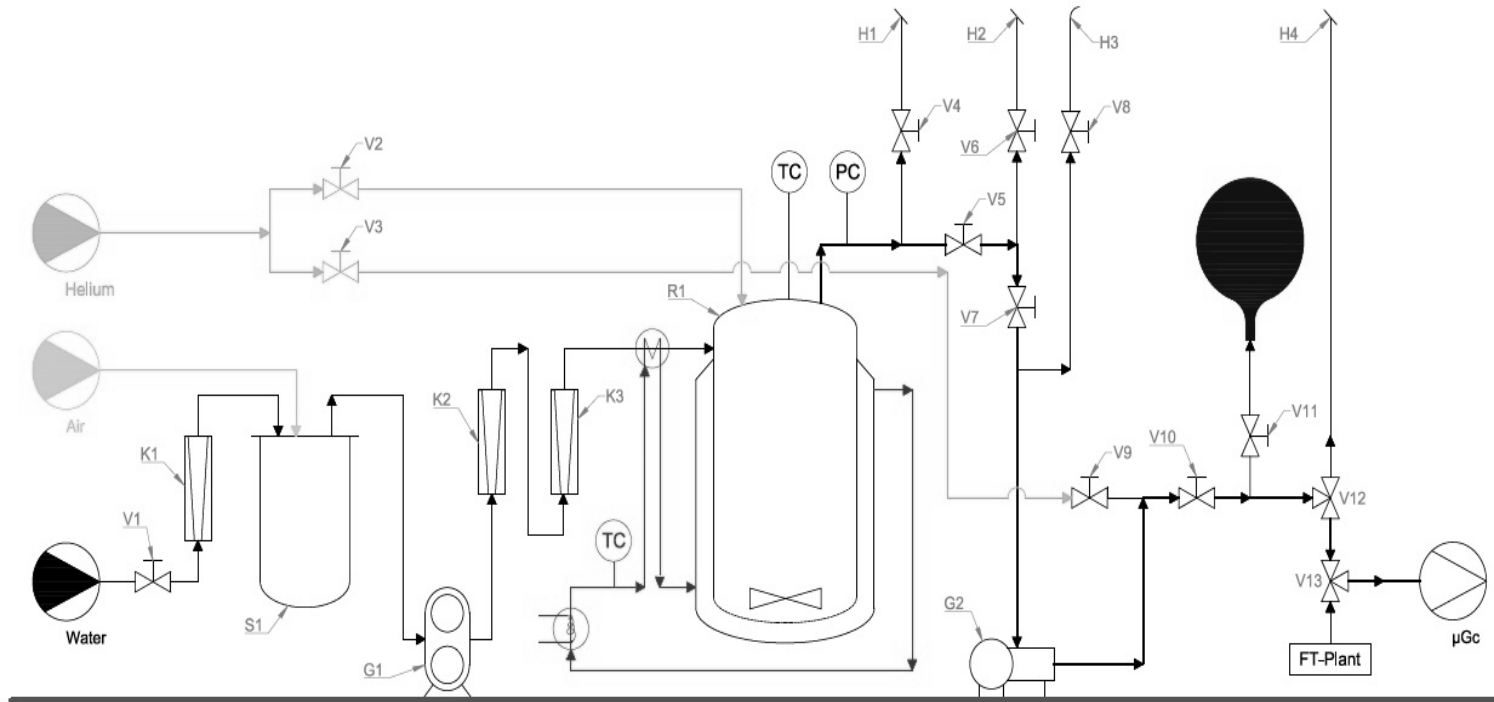
$$\%_{O_2} = \text{Area } O_2 / \text{Area } O_2 + \text{Area } N_2$$

Area_x = determinata da micro-GC

1. il diagramma tempo-volume di aria arricchita prodotta (t vs $V_{A.A}$) a P e T costante

dove:

$$V_{A.A} = [(V_{\text{Pallone}} \cdot \%_{O_2\text{Pallone}}) + (V_{\text{Morto}} \cdot \%_{O_2\text{Pallone}})] + [(V_{\text{Pallone}} \cdot \%_{N_2\text{Pallone}}) + (V_{\text{Morto}} \cdot \%_{N_2\text{Pallone}})]$$



Il reattore rappresentato in figura ed utilizzato in laboratorio ha un volume pari a 6 L ed è dotato di camicia riscaldante in modo da valutare l'effetto sinergico della temperatura (45-75 °C) e della depressione applicata mediante la pompa G2 e regolata grazie alla valvola V5 (500-260 torr).

Il flusso di aria arricchita prodotto viene raccolto in un palloncino dal quale vengono prelevati automaticamente i campioni analizzati in seguito con il micro-GC in modo da quantificare l'ossigeno presente e il volume di aria arricchita prodotto. L'acqua utilizzata, in equilibrio con l'ossigeno atmosferico, viene prelevata dalla vasca S1 con la pompa G1 ed immessa nel reattore dopo un leggero preriscaldamento. Per eliminare il problema della diluizione dell'aria arricchita prodotta con il volume morto di aria atmosferica presente nei tubi, nello spazio di testa del reattore e nel corpo della pompa è stato predisposto un sistema di spurgo con He, in modo da eliminare dall'impianto tutta l'aria atmosferica presente all'interno dell'impianto prima della prova.

