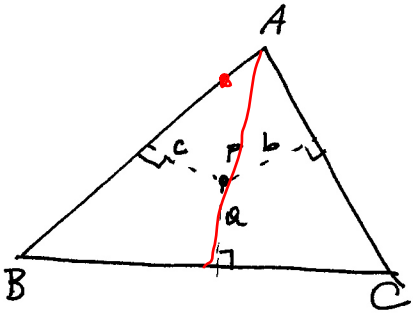
ESTRAZIONE LIQUIDO - LIQUIDO

Diagrammi Triangolari

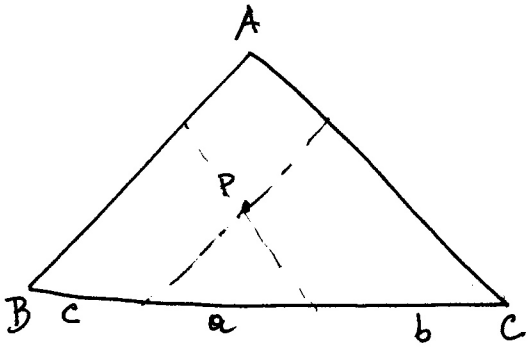
- Utili per rappresentare sistemi ternari.
- Il diagramma triangolare può essere costituito da un triangolo qualsiasi
- Triangoli utili: a) equilateri → scale uguali sui lati;
  b) rettangolari → facilità di lettura.
- Esistono 2 modi per leggere i diagrammi triangolari:

a)



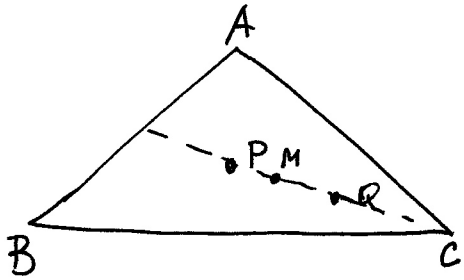
$n_A \propto a$
$n_B \propto b$
$n_C \propto c$

b)



$n_A \propto a$
$n_B \propto b$
$n_C \propto c$

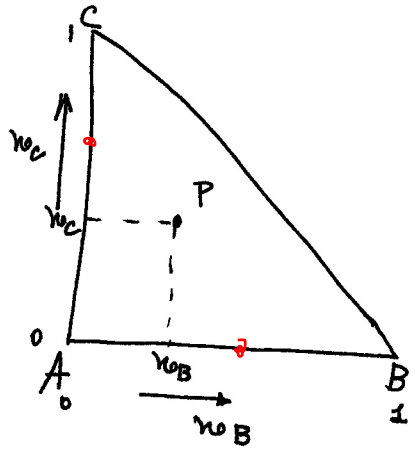
• <u>Proprietà</u> : a) Regola della leva



$$P + Q = M$$

$$\frac{\overline{PM}}{\overline{MQ}} = \frac{Q}{P} = \frac{x_A^M - x_A^P}{x_A^Q - x_A^M}$$

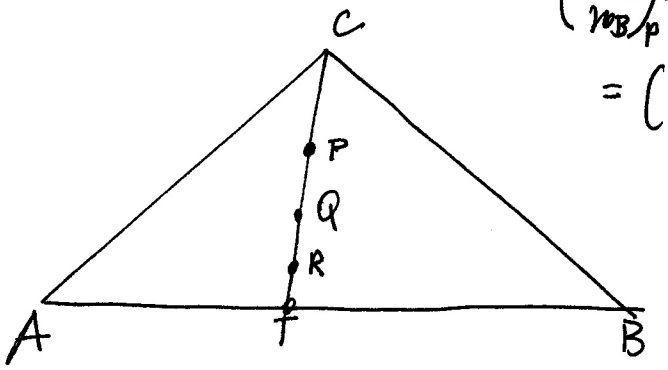
b) lettura diagramma triang. rett.



x_A si ottiene dalla stechiometrica

$x_A = 1 - x_B - x_C$.

c)

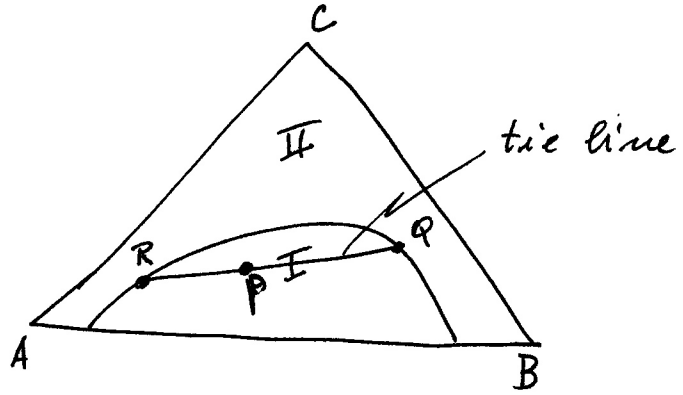


$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_P = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_Q = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_Q =$$

$$= \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_R = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_T$$

I punti allineati su una stessa retta uscente da uno dei 3 vertici rappresentano sistemi in cui il un rapporto degli altri 2 componenti è costante

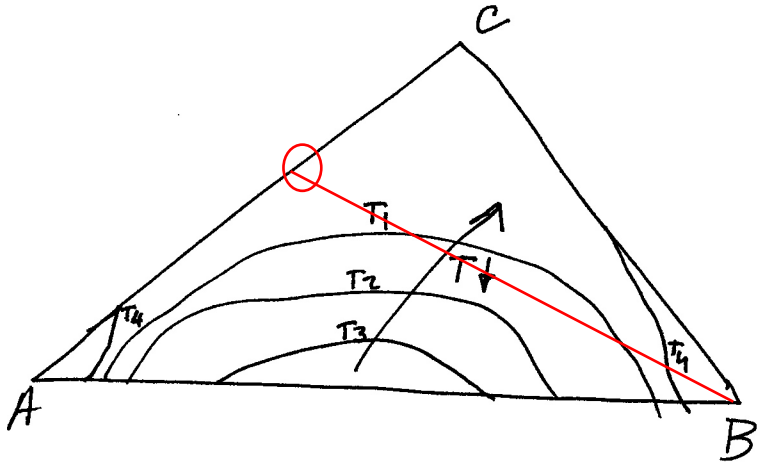
• Rappresentazione di sistemi con lacune di Miscibilità



Regione II: regione delle miscele omogenee

Regione I: regione delle miscele ~~k~~ eterogenee

La miscela eterogenea rappresentata da P si smiscela in 2 fasi omogenee, rappresentate da R e Q, in equilibrio tra di loro. La linea congiungente R con Q è chiamata tie line



$T_4 > T_3 > T_2 > T_1 < T_4$

Estrazione Liquido - Liquido

Scopo: Estrarre un soluto C da una miscela A+C tramite l'aggiunta di un secondo solvente B.
La scelta di B è dettata da:

a) selettività

b) massimo coefficiente di ripartizione
(C in B)/(C in A)

c) insolubilità di B in A → smiscelamento
fase ricca in A : raffinato
fase ricca in B : estratto.

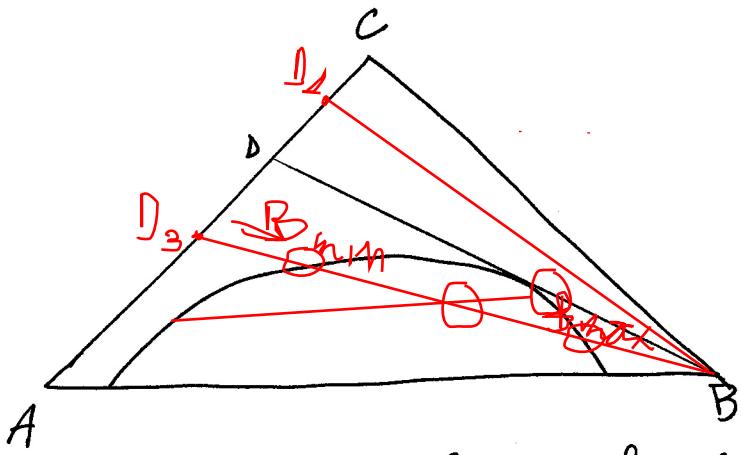
d) recupero di B

e) tensione superficiale

f) stabilità chimica e fisica

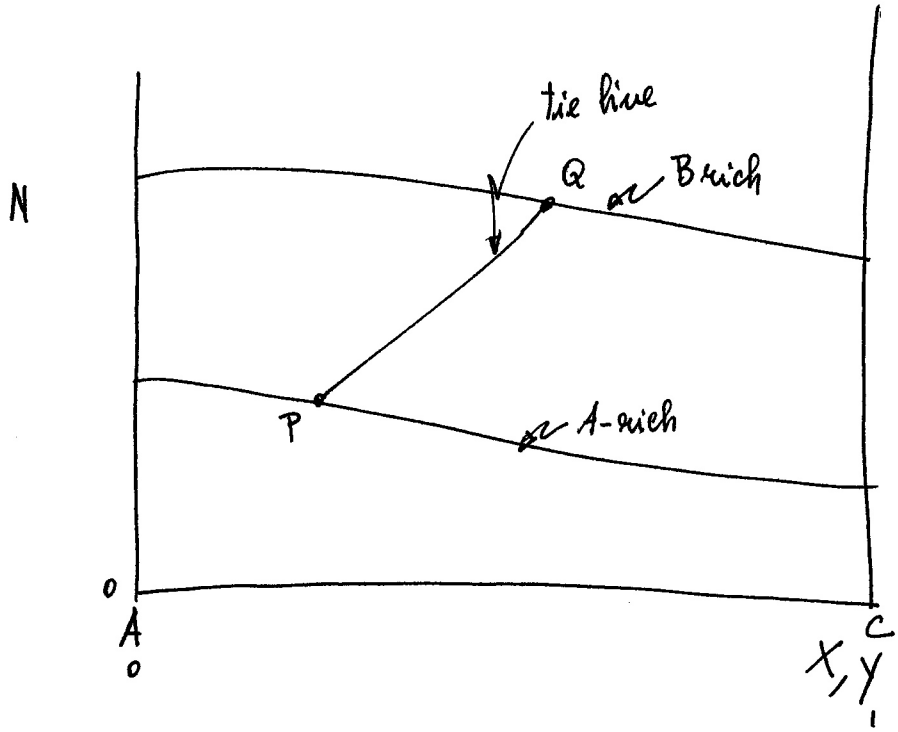
g) viscosità, punto di congelamento

h) tossicità, costo, infiammabilità.



Per aggiunta di B, solo miscele il cui punto rappresentativo giace al di sotto della retta DB, possono dare origine a smiscelamento.

Un altro tipo di diagramma molto usato nelle estrazioni liquido-liquido, è il diagramma basato sulle composizioni riferite alla miscela binaria A+C



$$X = \left(\frac{A}{A+C}\right)_{\text{Raffinato} \equiv \text{fase ricca in A}} \quad ; \quad Y = \left(\frac{C}{A+C}\right)_{\text{Estratto} \equiv \text{fase ricca in B}}$$

$$N = \frac{B}{A+C}$$

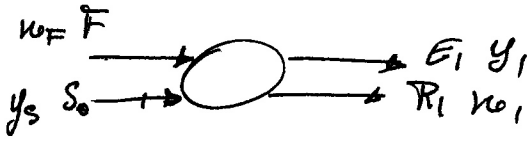
<u>Nota</u>: il diagramma N-x,y è simile al diagramma Entalpia-Composizione, già introdotto nella distillazione.

$$N \Rightarrow H$$

$$x, y \Rightarrow x_0, y.$$

B puro è rappresentato dal punto all'infinito!

Estrazione in un Singolo Stadio



Dal BM. su C segue:

$$F x_F + y_S S_0 = E_1 y_1 + R_1 x_1 \equiv M_1 x_M$$

$$F + S_0 = E_1 + R_1 = M_1$$

o

$$\frac{S_1}{F} = \frac{x_F - x_M}{x_M - y_S}$$

cioè: il punto M_1 è allineato sia con la coppia (F, S_0) che con la coppia (E_1, R_1)

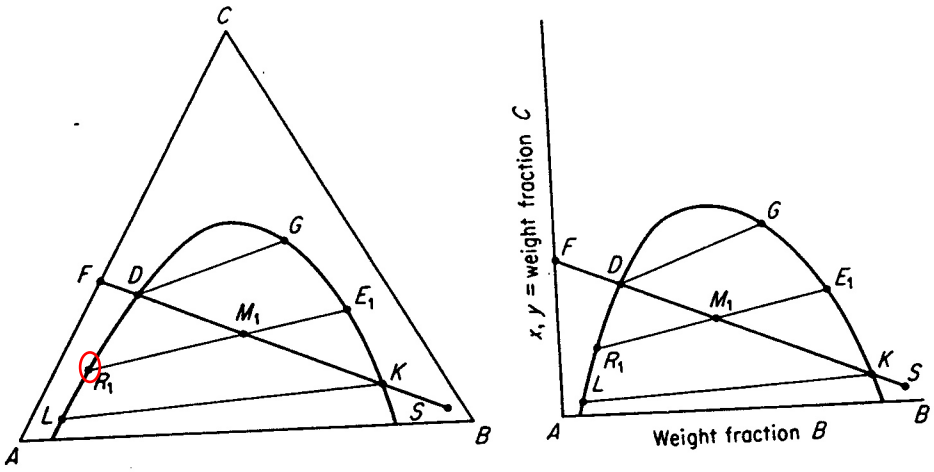


Figure 10.12 Single-stage extraction.

<u>Nota</u> La congiungente $\overline{R_1 E_1}$ è una tie line, quindi assegnate: F, S_0, le relative composizioni M_1 è subito determinato.

Tracciando la tie line passante per M_1 si possono determinare immediatamente le due correnti E_1 e R_1

I punti D e K definiscono due portate critiche di B: la portata minima S_m e la portata massima, S_M

Per $S_0 < S_m$ M_1 giacerà al di fuori della curva di smiscelamento (lungo $\overline{FD}$)

Per $S_0 = S_m$ si ha un incipiente smiscelamento con una portata infinitamente piccola di E_1:

$$E_1/R_1 \to 0$$

In questo caso la fase estratta è estremamente ricca in C. Nota con le composizioni di F e S_0 assegnate non possiamo ottenere una fase E_1 più ricca (in C) di G

Per $S_0 = S_M$ la portata di R_1 è infinitamente piccola

$$E_1/R_1 \to \infty$$

Non possiamo ottenere una fase R_1 più povera (in C) di L

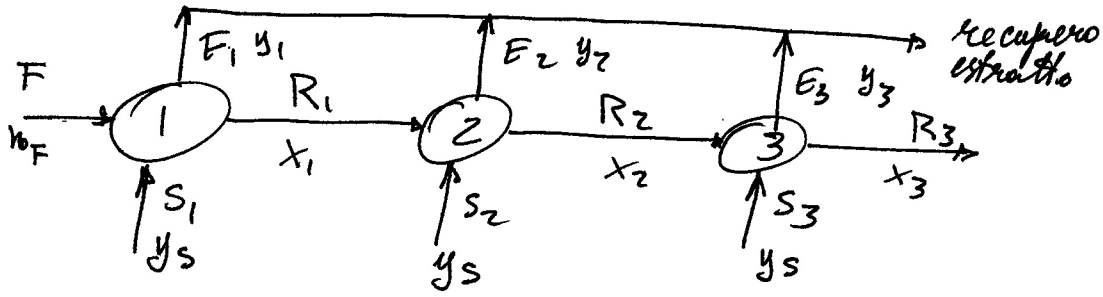
Per $S_0 > S_M$ M_1 giacerà sulla congiungente $\overline{K S_0}$ al di fuori della lacuna di miscibilità.

La condizione $\underline{S_0 = S_M}$ è antieconomica in quanto non si avrebbe una raffinazione adeguata, $R_1 \equiv D$

La condizione $\underline{S_0 = S_M}$ è antieconomica in quanto si recupererebbe un estratto troppo diluito in C, cioè si lavorerebbe con portate troppo grandi di S_0.

La portata ottimale è quella a cui corrisponde un M_1 all'interno della lacuna di miscibilità.

Estrazione Multistadi a Correnti Incrociate



Le tre correnti S_1, S_2 e S_3 hanno la stessa composizione, si differenziano solo nelle portate

La costruzione grafica è simile a quanto visto per un singolo stadio.

Il raffinato uscente dallo stadio <u>i-mo</u> diventa l'alimentazione allo stadio (i+1)-mo

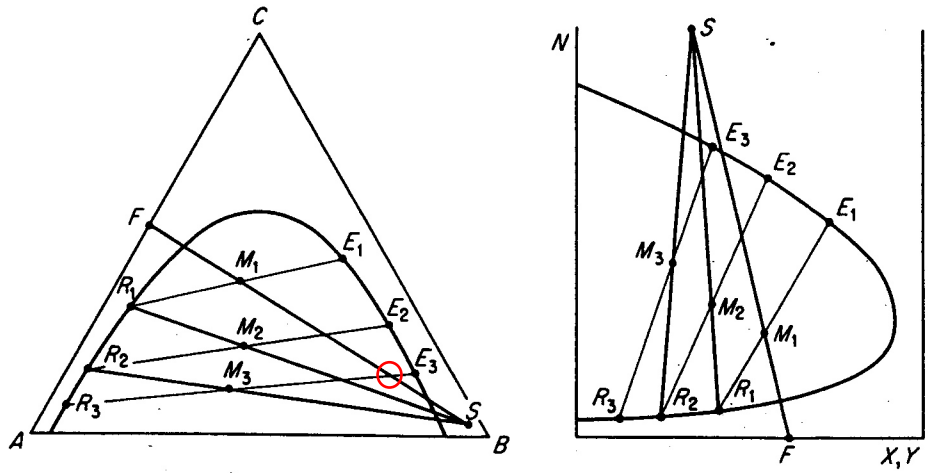


Figure 10.14 Crosscurrent extraction.

Caso Particolare : Solventi A e B insolubili

Questo vuol dire che avremo due fasi in equilibrio; ciascuna fase è costituita da un sistema binario: avremo una fase ~~unica in~~ A : A + C

" " " B : B + C

È comodo in questo caso riferirsi a composizioni binarie :

$$x' = \frac{C}{A} \quad ; \quad y' = \frac{C}{B}$$

Nota : parallelo con l'assorbimento : A e B sono equivalenti alle 2 correnti di inerti evidenziate per la fase liquida e gassosa.

$$x' \rightarrow X$$
$$y' \rightarrow Y$$

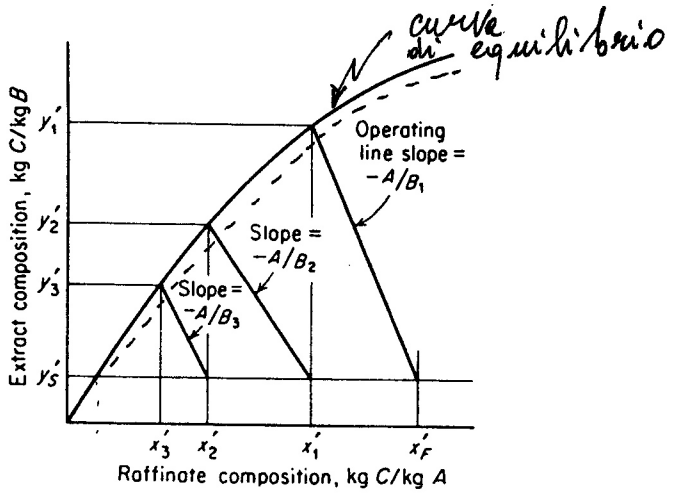
Dai Bilanci Materiali segue :

$$A\, x'_{n-1} + y'_s B_n = A\, x'_n + B_n y'_n$$

Cioè :

$$-\frac{A}{B_n} = \frac{y'_s - y'_n}{x'_{n-1} - x'_n} \qquad (1)$$

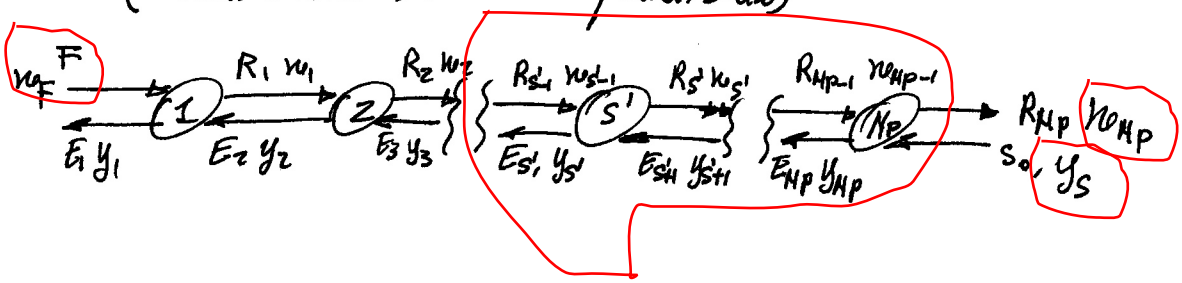
Nel piano (x', y') la (1) rappresenta una retta di pendenza $-A/B_n$



<u>Nota</u> Se gli stadi non sono <u>stadi ideali di equilibrio</u> (tempo di contatto non sufficiente o efficienza scarsa nel contattamento) allora la "curva di equilibrio operativa" è quella tratteggiata.

Estrazione Multistadi in Controcorrente

(Stadi ideali, cioè di equilibrio)



Da un bilancio totale segue:

$$F + S_0 = R_{NP} + E_1 \equiv M \qquad (2)$$

$$F x_F + S_0 y_S = R_{NP} x_{NP} + E_1 y_1 \equiv M x_M \qquad (3)$$

o

$$x_M = \frac{F x_F + S_0 y_S}{F + S_0} \qquad (4)$$

Quindi in un diagramma triangolare:

F, S_0, e M sono allineati

E_1, R_{NP}, e M sono allineati

$\Rightarrow$ M è il punto di intersezione delle due congiungenti: $\overline{F S_0}$ e $\overline{E_1 R_{NP}}$

Dalla (2) segue anche:

$$R_{Hp} - S_0 = F - E_1 \equiv \Delta_R \qquad (5)$$

cioè

R_{Hp}, S_0 e Δ_R sono allineati

F, E_1 e Δ_R " "

o

Δ_R è il punto di intersezione tra le congiungenti $\overline{R_{Hp} S_0}$ e $\overline{F E_1}$.

Da un bilancio totale tra gli stadi s'-mo e Hp-mo segue:

$$R_{s'-1} + S_0 = R_{Hp} + E_{s'}$$

cioè:

$$R_{Hp} - S_0 = R_{s'-1} - E_{s'} \equiv \Delta_R \qquad (6)$$

ovvero:

$R_{s'-1}$, $E_{s'}$ e Δ_R sono allineati.

<u>Nota</u> $R_{s'-1}$ e $E_{s'}$ definiscono un punto operativo, cioè un punto della curva di lavoro.

$E_{s'}$ e $R_{s'}$ sono in equilibrio quindi giacciono su una tie line.

la costruzione grafica è immediata.

i) generalmente $\underline{F}$ è noto in composizione e portata

$\underline{S_0}$ è noto in composizione.

R_{Hp} è noto in composizione.

ii) Si possono tracciare i punti rappresentativi di S_0, F e R_{Hp} sul diagr. triang.

iii) Fissato S_0 (in portata) si può determinare M. (S_0, F e M sono allin.)

iv) Noto $\underline{M}$ si determina E_1 (E_1, R_{Hp} e M sono allineati)

v) Noto E_1, F, S_0 e R_{Hp} si determina S_R (S_R è l'intersezione tra $\overline{R_{Hp} S_0}$ e $\overline{F E_1}$)

vi) Noto S_R si procede alla costruzione grafica tenendo conto che per il generico stadio k-mo si ha:

a) R_k e E_k sono in equilibrio e quindi allineati su una tie line.

b) R_k e E_{k+1} rappresentano un punto della curva di lavoro, quindi sono allineati con S_R.

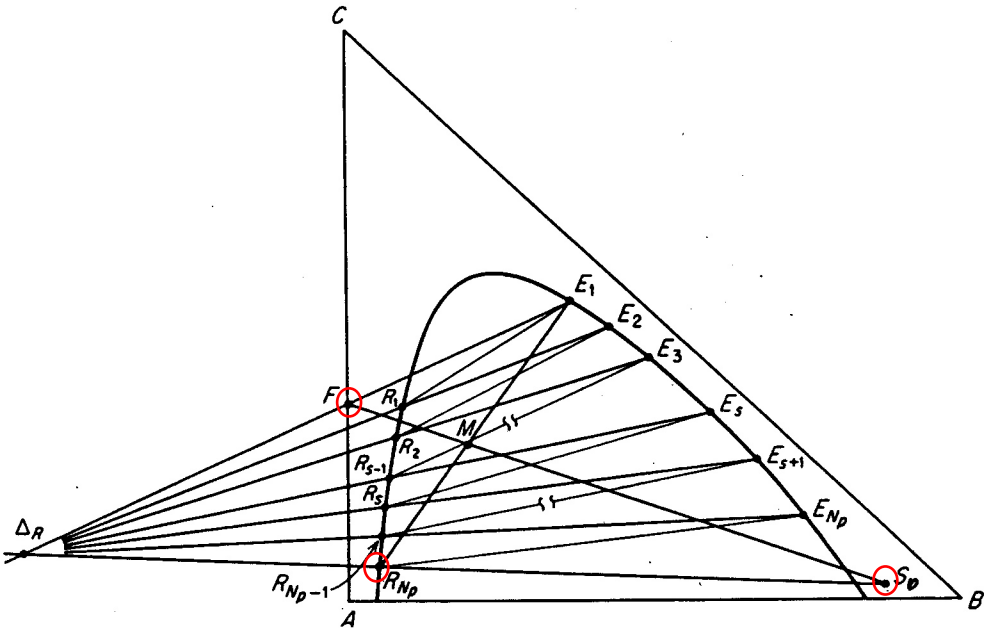
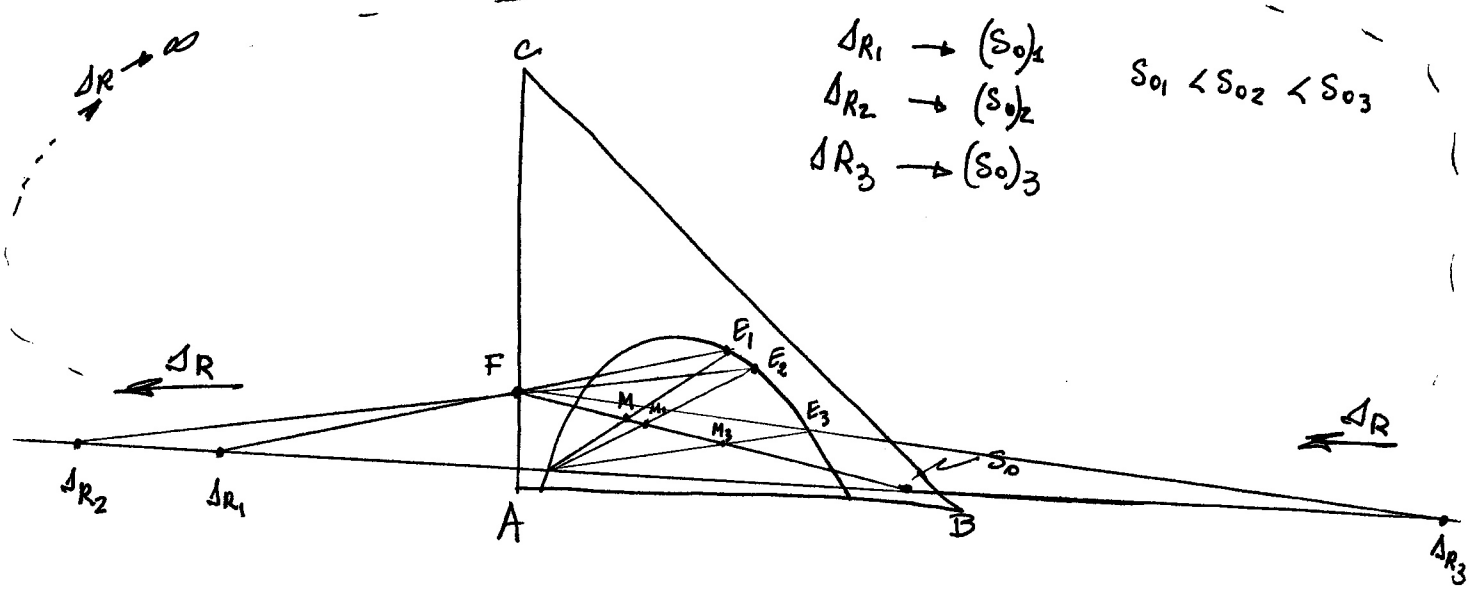


Figure 10.19 Countercurrent multistage extraction.

Portata Minima di Solvente

Si osservi che all'aumentare di S_0 Δ_R si muove verso sinistra, sia che Δ_R giacia a destra o a sinistra di S_0!



La condizione critica corrispondente ad un infinito numero di stadi si ha quando S_R, F ed E_1 sono allineati su una tie line.

La portata minima è definita individuando sulla congiungente $\overline{S_0 R_{Np}}$ il punto S_{Rm} ottenuto attraverso l'intersezione con tutte le tie line. La tie line critica è quella che ~~definisce~~ ~~individua~~ interseca $\overline{R_{Np} S_0}$ nel punto più distante da S_0 (se a sinistra) o nel punto più vicino a S_0 (se a destra).

Quindi si dovrà lavorare con una portata di $S_0 > (S_0)_{min}$!

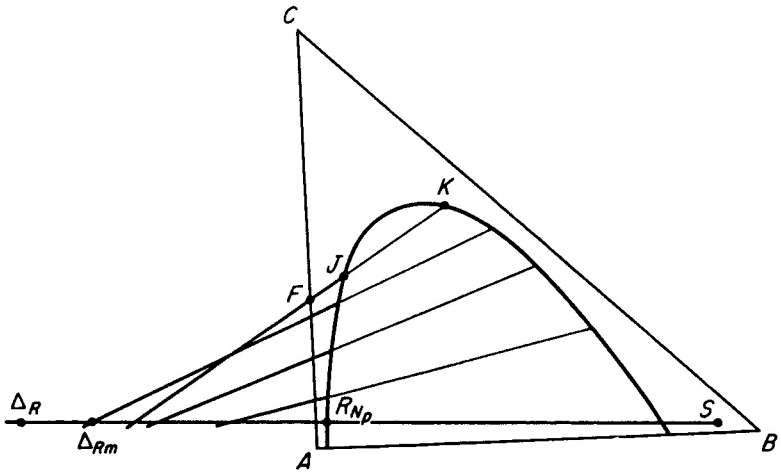


Figure 10.20 Minimum solvent for countercurrent extraction.

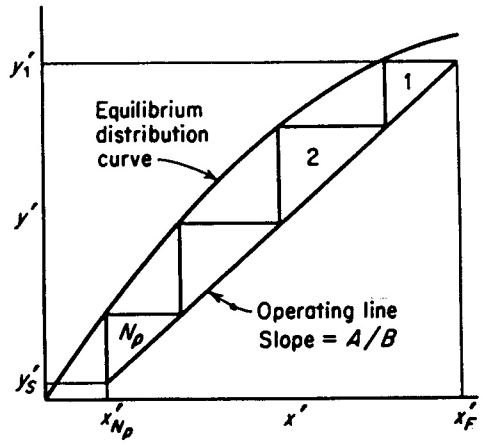
Caso particolare: solventi A e B completamente insolubili.

È opportuno ricorrere ad un diagramma binario in termini delle composizioni x' e y' definite precedentemente.
In questo caso si avrà una tipica costruzione a gradini, come quella vista per le colonne di assorbimento.

Dal bilancio materiale segue:

$$B\,y'_S + A\,x'_F = A\,x'_{Np} + B\,y'_1$$

$$\frac{A}{B} = \frac{y'_1 - y'_S}{x'_F - x'_{Np}}$$



La curva di lavoro, di pendenza A/B, è una retta

<u>Nota</u> Se in prima approssimazione la curva di equilibrio è rettilinea:

$$y'^*/x'^* = m' \text{ (cost.)}$$

allora segue:

$$\frac{x'_F - x'_{Np}}{y'_1 - y'_s/m'} = \frac{(m'B/A)^{Np+1} - m'B/A}{(m'B/A)^{Np+1} - 1} \qquad (7)$$

Estrazione Controcorrente con Riflusso

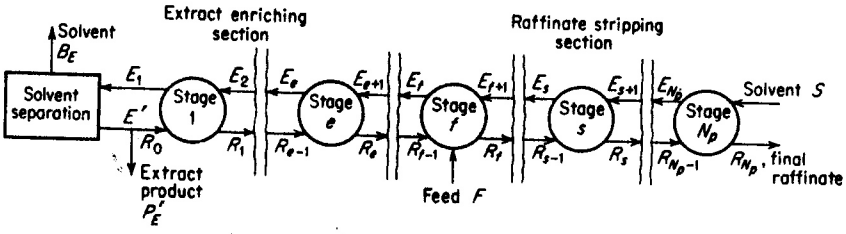


Figure 10.27 Countercurrent extraction with reflux.

È comodo lavorare in termini di N, x e y.
' indicherà portate non contenenti B!
E' e P'E non contengono B e BE non contiene né VC né A.

<u>BM. al separatore di solventi</u>

$$E'_1 = E' = P'_E + R'_0$$

ovvero:

$$P'_E = E' - R'_0 \equiv \Delta'_E \qquad (8)$$

$$x_{P_E} = x_{\Delta E} \qquad (9)$$

Da $N_{\Delta E'} \Delta'_E = B_E$ segue:

$$N_{\Delta E} = \frac{B_E}{P'_E} \equiv \frac{B_E}{\Delta'_E} \qquad (10)$$

Quindi Δ'_E è completamente definito nel diagramma (N, x, y).

Da un bilancio sugli stadi segue:

$$E'_{e+1} = P'_E + R'_e = S'_E + R'_e$$

o

$$S'_E = E'_{e+1} - R'_e \qquad (11)$$

cioè E'_{e+1} e R'_e sono allineati con S'_E

$\Rightarrow$ i punti della curva di lavoro della sezione di arricchimento sono definiti da S'_E

(le coppie E'_{e+1} e R'_e ~~son~~ rappresentano uno di questi punti)

Il rapporto di riflusso è:

$$R = \frac{R'_0}{P'_E} \equiv \frac{R_0}{P'_E} = \frac{N_{SE} - N_{E1}}{N_{E1}} \qquad (12)$$

Dato R la (12) permette di definire la posizione di S_E:

$$S_E : \begin{cases} x_{SE} = x_{P'_E} \\ N_{SE} = (R+1) N_{E1} \end{cases} \qquad (13)$$

Nota che $x_{P'_E}$ è assegnato come dato di progetto (corrisponde al x_D della distillazione!)

Dal bilancio totale alla colonna segue:

$$F' + S' = R'_{Np} + P'_E$$

Se definiamo:

$$\Delta'_R = R'_{Np} - S'$$

Segue:

$$R'_{Np} - S' = P' - P'_E \equiv F' - \Delta'_E$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta'_R + \Delta'_E = F' \qquad (14)$$

cioè:

Δ_R, Δ_E e F sono allineati.

<u>Nota</u> Eqn (13) mostra che all'aumentare del rapporto di riflusso R Δ_E ~~e così pure~~ e Δ_R vanno all'infinito.

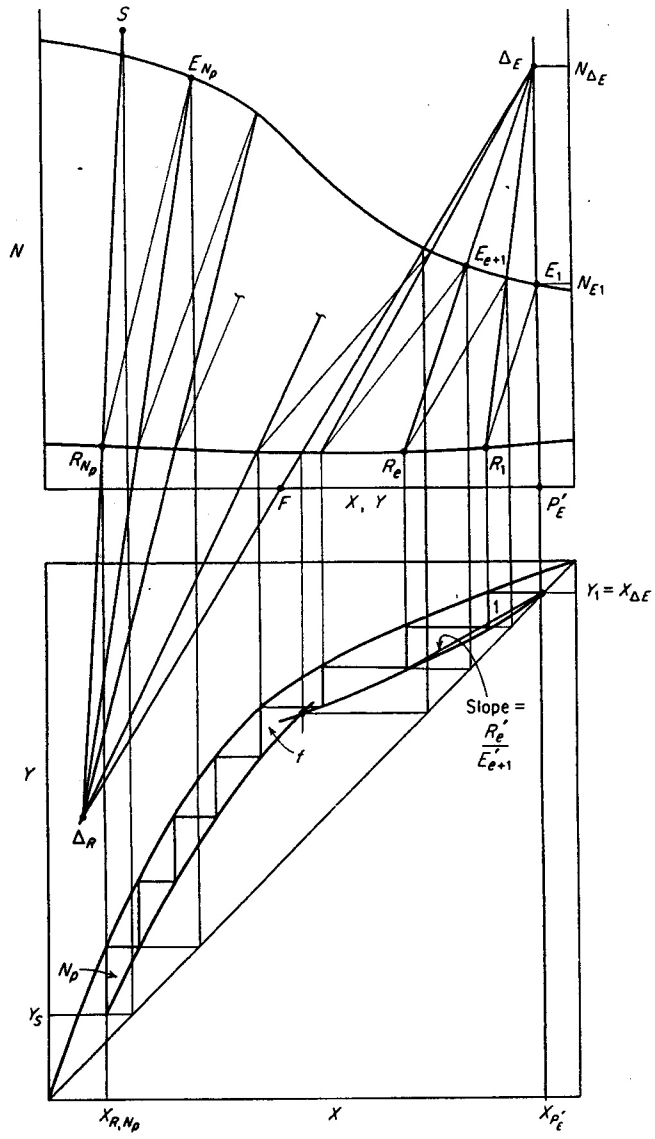
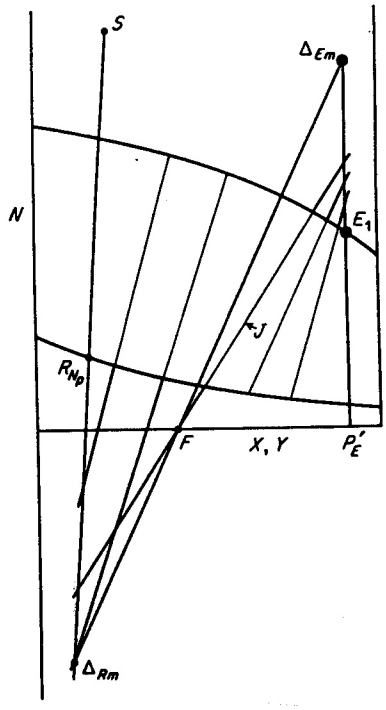


Figure 10.28 Countercurrent extraction with reflux.

Rapporto di Riflusso Minimo

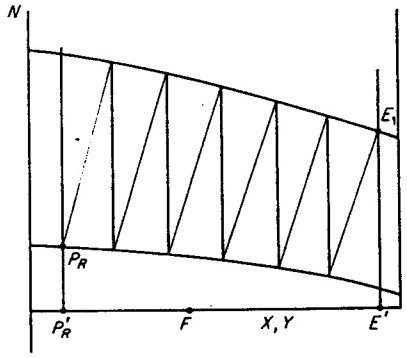
Situazione critica realizzata quando Δ_E e F sono allineati su una tie line. Questo corrisponde ad un numero infinito di stadi.



Rapporto di Riflusso ∞

Corrisponde alla situazione in cui S_E e $S_R \to \infty$.

$\Rightarrow$ N° minimo di stadi teorici per realizzare una desiderata separazione.



Tipi di Estrattori

Vedi Treybal
(leggere pag 521 – 547)

Progettazione

- Analogia con le colonne di assorbimento
(Treybal pg. 548 – 552)