



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica  
"I. Sorgato"

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA**

(Laurea Triennale DM 509/99)

**RECUPERO DI TETRAIDROFURANO DA SOLUZIONE  
ACQUOSA MEDIANTE ESTRAZIONE CON SOLVENTE**

*Relatore : Prof. Alberto Bertucco*

*Correlatore : Ing. Michele Lora*

*Laureando : MARCO PITTARLIN*

Anno Accademico 2010-2011

*Vicenza, Marzo 2011*

# Riassunto

Il recupero dei solventi riveste, per l'industria di processo, un ruolo secondario ma di primaria importanza economica. Da questo consegue l'esigenza di sfruttare al massimo le potenzialità impiantistiche e tecnologiche a disposizione per ridurre al minimo i consumi dei solventi come materia prima. È chiaro che sebbene la maggior parte delle operazioni di recupero consistano in una semplice distillazione, spesso finalizzata all'anidrifazione del solvente, cercare di integrare la distillazione con altre tecniche può diventare allo stesso tempo una semplificazione, una limitazione ed un'opportunità. Capita a volte, infatti, di trovarsi di fronte a situazioni particolarmente favorevoli, se sfruttate convenientemente.

In questa sede è stato studiato e verificato sperimentalmente un procedimento, alternativo a quello tradizionale preesistente, per l'anidrifazione di una soluzione composta principalmente da tetraidrofurano (THF) e toluene, sfruttando la completa immiscibilità di quest'ultimo nei confronti dell'acqua. La marcata tendenza del THF a sciogliersi nella fase organica piuttosto che in quella acquosa, enfatizzata dalla particolare composizione dell'alimentazione da trattare, ha permesso di progettare un trattamento alternativo particolarmente favorevole, suffragato dalla simulazione di una colonna di distillazione batch. Alla simulazione ha fatto seguito una prova eseguita in laboratorio e quindi un test su impianto industriale, che hanno confermato in parte i risultati progettuali.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>7</b>
<b>CAPITOLO 1 – Disidratazione del THF</b> .....	<b>9</b>
1.1 Cenni sulla separazione dell'azeotropo THF-ACQUA .....	9
1.2 Il processo utilizzato .....	12
1.3 Introduzione al processo bifasico .....	14
<b>CAPITOLO 2 – Richiami teorici</b> .....	<b>17</b>
2.1 LLE – Equilibrio Liquido-Liquido .....	17
2.2 Determinazione dei parametri NRTL .....	20
2.3 Risultati .....	21
<b>CAPITOLO 3 – Simulazione del processo e risultati sperimentali</b> .....	<b>27</b>
3.1 Bilanci di materia .....	27
3.2 Simulazione del processo di distillazione .....	30
3.3 Prove di laboratorio e su impianto industriale .....	34
<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>39</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	<b>41</b>



# Introduzione

Lo spunto per questa tesi è stato il periodo di tre mesi trascorso presso lo stabilimento F.I.S. di Montecchio Maggiore. La Fabbrica Italiana Sintetici è un'azienda che opera nel settore della chimica farmaceutica e produce principi attivi e intermezzi chiave per conto di grosse multinazionali del settore.

Il recupero di solventi esausti, pur essendo un'operazione a sostegno del processo produttivo principale, offre notevoli vantaggi di carattere principalmente economico, ma anche ambientale. Infatti, con l'aumentare dei costi delle materie prime e dello smaltimento dei rifiuti, la concorrenzialità di un'azienda rispetto ad un'altra si gioca anche sulla possibilità di riutilizzare una corrente di scarto o di trasformarla in sottoprodotti che trovano collocazione nel mercato.

Per le aziende che producono con impianti continui possono essere studiate ad hoc soluzioni tecnologiche che garantiscano la massima efficienza di riduzione degli sprechi, anche a fronte di investimenti ammortizzabili nel medio o lungo periodo. Al contrario, per aziende che lavorano secondo campagne di produzione, che possono variare anche di anno in anno, viene richiesta un'elevata flessibilità impiantistica, e questo fa sì che spesso, ci si trovi ad operare con impianti sovra dimensionati o strutturalmente non predisposti per certi tipi di lavorazione, o ancora con macchinari particolarmente costosi, e quindi sottoposti ad impieghi svariati, che richiedono una particolare attenzione.

Il caso preso in esame fa riferimento ad una campagna di produzione le cui numerose reazioni vengono condotte in THF come mezzo di reazione, ad eccezione delle ultime fasi per le quali si può optare per il più economico toluene. La linea di produzione opera in discontinuo, e per ogni carica vengono prodotte due qualità diverse di solvente da sottoporre a successivo trattamento; THF che deve essere ripulito dal toluene e, viceversa, toluene da purificare. È del recupero del THF che si occupa questa tesi (Tabella 1). Il THF entra in contatto con il toluene al momento del cambio del solvente, eseguito all'interno di un reattore mediante vaporizzazione parziale sotto vuoto, che risulta essere per nulla selettiva. Oltre a questi due componenti principali è presente anche dell'acqua, di cui viene richiesto di abbassare il tenore al di sotto dei 300 ppm. È proprio la presenza dell'acqua, anche se poca, a creare la maggior parte dei problemi.

**Tabella 1** *Composizione media della miscela da trattare e principali caratteristiche dei componenti.*

<b>Componente</b>	<b>PM [g/mol]</b>	<b>n.b.p. [°C]</b>	<b><math>\rho_{20^{\circ}\text{C}}</math> [kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>%wt</b>
THF	72,107	65,9	889	80,5
toluene	92,141	110,6	867	13,5
acqua	18,015	100,0	998	4,0
altro				< 1

La tesi è stata articolata in tre capitoli, nel primo dei quali, oltre ad introdurre il processo progettato, viene fatta una breve panoramica sui sistemi di anidificazione del THF e viene presentato il procedimento tradizionale utilizzato in azienda. Il secondo capitolo è dedicato ai richiami teorici in merito all'equilibrio liquido-liquido ed alla determinazione dei parametri NRTL per un sistema bi-componente. Nel terzo ed ultimo capitolo vengono riportati i risultati della simulazione del processo, insieme ai risultati sperimentali ricavati prima in laboratorio, e poi in impianto industriale.

Desidero ringraziare sentitamente la F.I.S. per avermi accolto come tirocinante e avermi dato l'opportunità di realizzare questa esperienza. I miei ringraziamenti vanno in maniera particolare al mio tutor aziendale, Ing. Michele Lora, che nonostante i moltissimi impegni si è sempre dimostrato disponibile e attento nei miei confronti; al direttore di stabilimento Ing. Franco Moro, al direttore di produzione Dott. Destro e al responsabile di reparto Dott. Girardi per aver acconsentito alla prova su impianto industriale; al responsabile in giornata Flavio Leonardi e agli operai Giacomo Mazzarella, Ottavio Masiero, Ariano Bellia, Flavio Burato, Roberto Billo, Marco De Antoni, Dimitri Spanevello, Maurizio Meneguzzo e Rodolfo Strobbe per le innumerevoli delucidazioni fornite sul campo; all'RTS Flavio Basili per le presentazioni e le visite ai diversi reparti della F.I.S.

Per concludere vorrei ringraziare anche il mio relatore, Prof. Alberto Bertucco, per avermi seguito nella stesura di questa tesi ed in particolar modo per l'aiuto fornito nel calcolo del diagramma di miscibilità ternario.



# Capitolo 1

## Disidratazione del THF

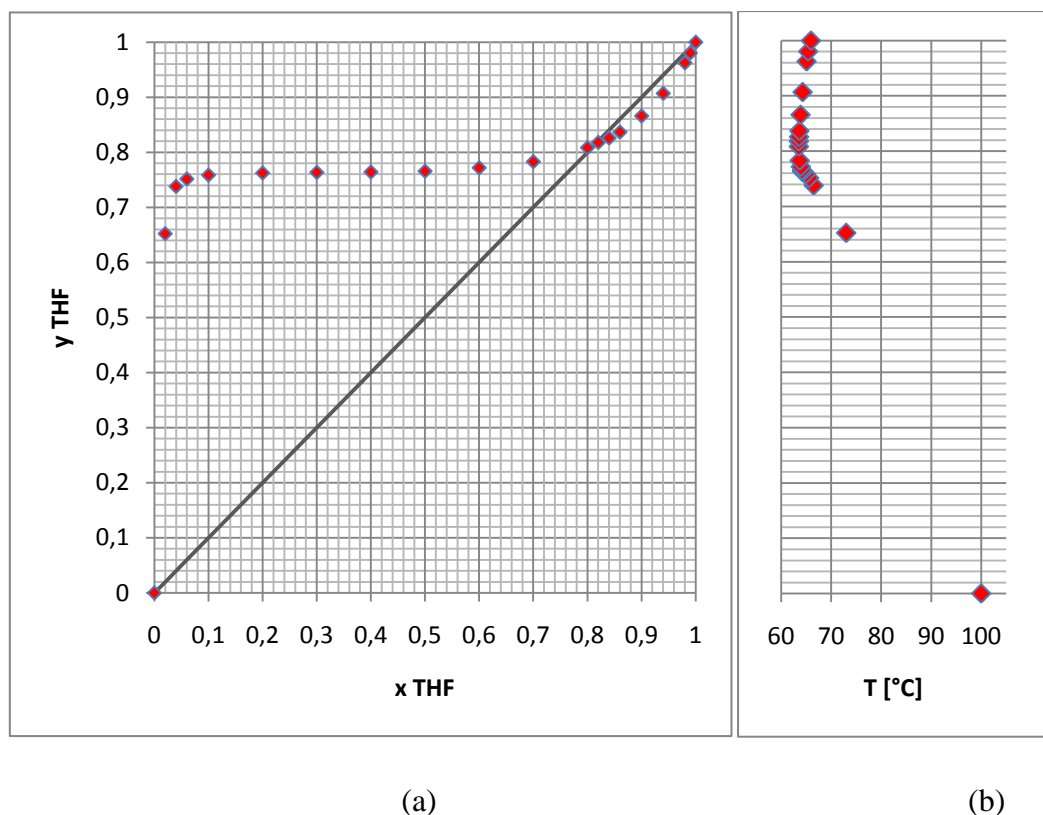
### 1.1 Cenni sulla separazione dell'azeotropo THF-ACQUA

Il THF, un etere ciclico e alifatico appartenente alla famiglia dei furani, è un solvente incolore, altamente volatile e dal caratteristico odore pungente simile a quello dell'acetone. È largamente utilizzato in diversi processi industriali come solvente, ma viene anche impiegato come reagente di partenza per alcune sintesi. Trova la sua applicazione principale come mezzo di reazione per le sintesi che coinvolgono sostanze organo-metalliche. A temperatura ambiente è presente allo stato liquido e tende a reagire con l'ossigeno dell'aria formando perossidi. Questi ultimi si possono decomporre con una reazione esotermica, che porta alla formazione di acidi organici. La formazione dei perossidi, accelerata dall'esposizione alla luce solare, sembra interessare quasi esclusivamente la fase liquida, e viene tenuta sotto controllo con l'aggiunta di stabilizzanti, ad esempio con 250-400 ppm di BHT ( 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenolo ) a seconda della purezza del solvente. Il THF è solubile nella maggior parte dei solventi organici di più comune applicazione come esteri, chetoni e alcoli, ed è completamente miscibile anche con l'acqua, con la quale forma un azeotropo omogeneo di minimo (Figura 1.1). È proprio la presenza di questo azeotropo a creare problemi nel processo di recupero del THF, dove infatti una comune distillazione non può spingersi al di sotto del 5,3%wt ( $\approx 20\%mol$ ) di acqua.

A questo proposito sono state messe a punto diverse tecniche e tecnologie per ottenere del THF perfettamente anidro, dal momento che molte operazioni richiedono l'utilizzo del solvente a bassissimo tenore di umidità.

Come molti altri solventi organici il THF può essere essiccato estraendo l'acqua con una soluzione salina satura, ad esempio di  $\text{CaCl}_2$ . Sfruttando la maggiore affinità dell'acqua con la fase polare formata dal cloruro di calcio si può arrivare ad ottenere una rimozione di circa i 2/3 dell'acqua azeotropica, che permette quindi di ottenere il THF anidro con una operazione di distillazione successiva. L'acqua rimasta in soluzione viene infatti concentrata in testa sotto forma di azeotropo THF-ACQUA, lasciando sul fondo THF praticamente anidro (0,1-0,5%wt). In maniera del tutto analoga si può anidrificare il THF operando con una colonna di distillazione in pressione. Infatti

all'aumentare di quest'ultima si osserva la tendenza dell'azeotropo a spostarsi verso miscele più concentrate in acqua.

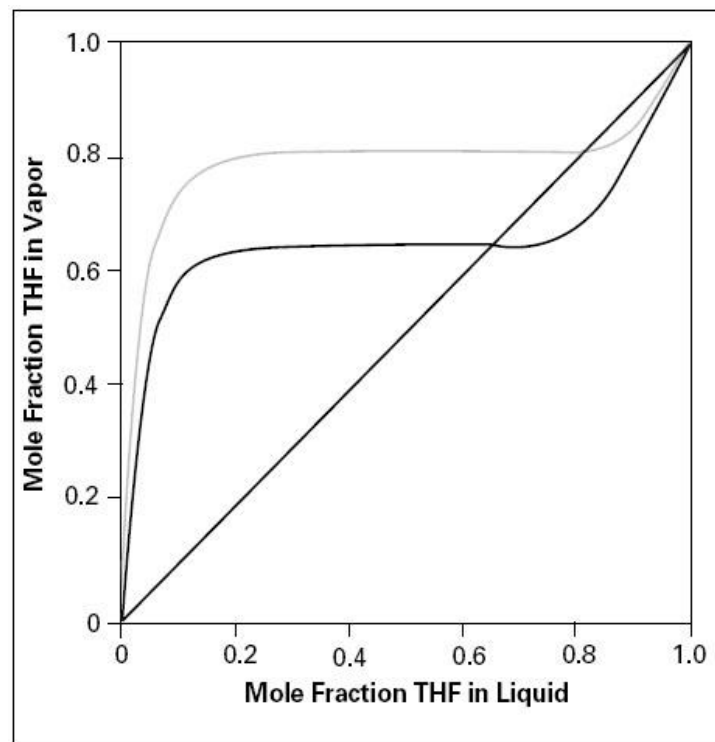


**Figura 1.1** Diagramma molare di equilibrio liquido-vapore THF-ACQUA isobaro ( $\pi = 101,3 \text{ kPa}$ ) (a), e relativo profilo di temperatura (b).

Già a 10 atmosfere (Figura 1.2) il contenuto di acqua all'azeotropo passa dal 5,3% wt al 12% wt, e può quindi essere efficacemente concentrata in testa ad una colonna di distillazione, liberando una parte di THF che rimane sul fondo. Un procedimento del genere richiede però di operare ad elevate temperature, aumentando i rischi dovuti alla presenza di perossidi. Inoltre si può andare incontro a limitazioni dovute alla potenzialità dell'impianto in cui si opera, ad esempio alla capacità di fornire calore del reboiler.

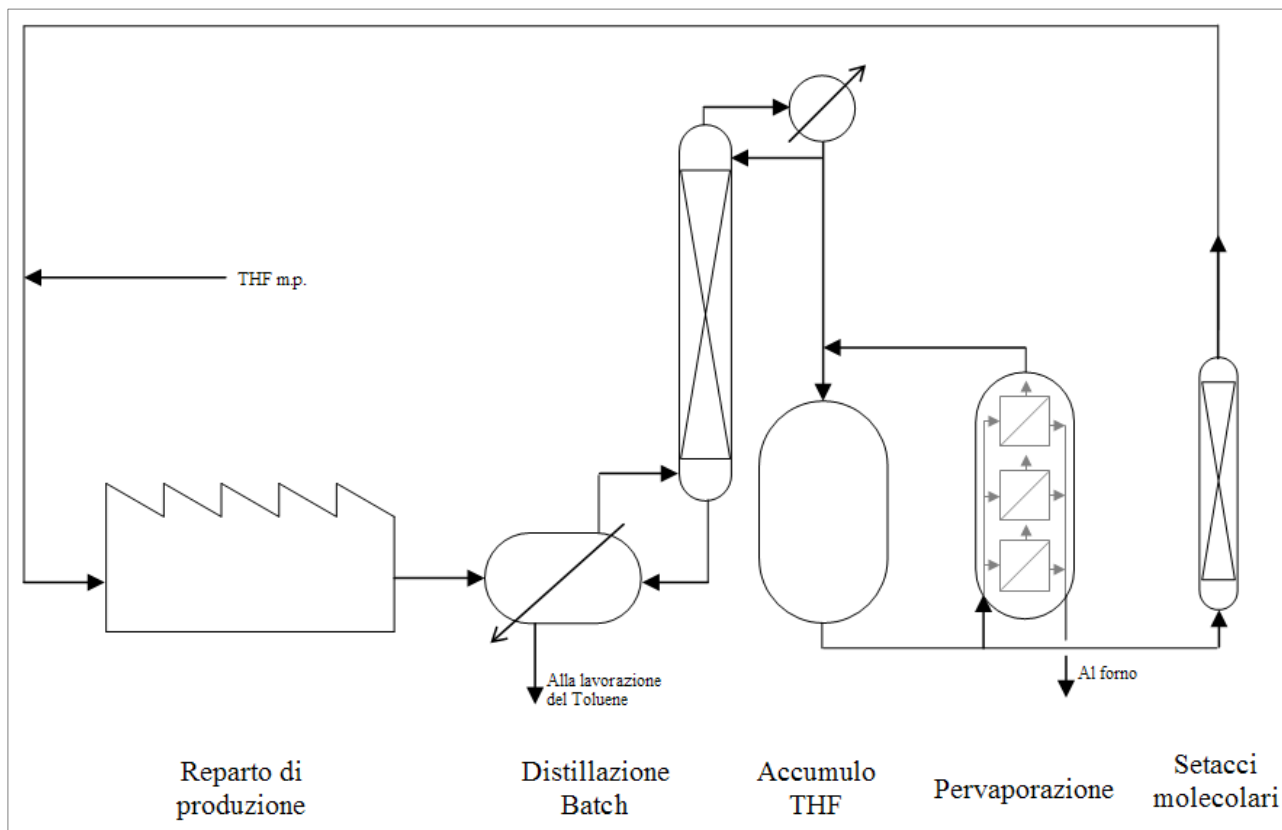
Alternative diverse sono essere l'impiego della pervaporazione o dell'adsorbimento con setacci molecolari, metodologie che però richiedono impianti dedicati e una marcata purezza del solvente da trattare, che deve essere completamente esente da componenti pesanti o da particelle sospese che potrebbero intasare, e quindi rovinare, le membrane del pervaporatore, o adsorbirsi irreversibilmente sui setacci molecolari.

Si può infine pensare di ricorrere ad un'estrazione con solvente, pratica che potrebbe rivelarsi particolarmente interessante nel recupero di THF da miscele con più componenti. Anche in questo caso sono necessarie delle apparecchiature adeguate, come ad esempio un decantatore o una torre di estrazione in cui sia possibile realizzare un'efficace contatto tra le due fasi liquide in controcorrente. Un altro importante punto è la scelta del solvente da utilizzare, che deve manifestare una particolare affinità per il THF, e al contempo una buona separabilità dallo stesso. La scelta del solvente deve tenere poi conto della differenza di peso specifico tra le due fasi liquide che si originano, che costituirà la forza motrice dell'operazione di decantazione. Il solvente potrebbe essere ricercato tra i componenti già presenti all'interno della soluzione: ricordando la composizione della miscela da trattare (Tabella 1), un ottimo solvente per l'estrazione del THF dall'acqua è il toluene.



**Figura 1.2** Diagramma molare di equilibrio liquido-vapore THF-ACQUA isobaro. In nero  $\pi = 10$  bar, in grigio  $\pi = 1$  bar.

## 1.2 Il processo utilizzato



**Figura 1.3** Schema del processo utilizzato per l'anidificazione del THF

Il processo utilizzato dall'azienda per recuperare il tetraidrofurano, schematizzato in Figura 1.3, si articola in tre fasi successive :

Nella prima fase, la miscela di scarto prodotta dal reparto di produzione viene inviata al reparto distilleria dove viene stoccata, e frazionata in una colonna di distillazione batch in cariche da circa 11 mila litri. Questa prima lavorazione, oltre a rimuovere gli inquinanti più leggeri come il Metanolo e l'Acetone, produce due frazioni principali. Di testa viene estratto il THF sotto forma di azeotropo con l'acqua, mentre alla fine della distillazione rimane in caldaia tutto il toluene e una quantità più o meno consistente di THF, generalmente intorno al 10% di quello alimentato. È interessante notare che in queste condizioni il rapporto acqua/THF è maggiore nella frazione estratta rispetto che nella miscela caricata. La causa di questa concentrazione dell'acqua nel distillato è dovuta alla formazione dell'azeotropo tra Acqua e THF, che essendo azeotropo di minimo risulta la miscela più volatile. Di conseguenza, perdendo del THF nel residuo, si ottiene un distillato con una concentrazione di acqua maggiore rispetto alla partenza. In sostanza, l'utilità di

questa distillazione è di separare gli altobollenti ed il toluene da una frazione centrale di THF ed acqua prossima all'azeotropo. Le osservazioni sperimentali hanno portato all'identificazione dei valori medi riportati in Tabella 1.1.

**Tabella 1.1** *Media di 5 osservazioni compiute sulla distillazione batch.*

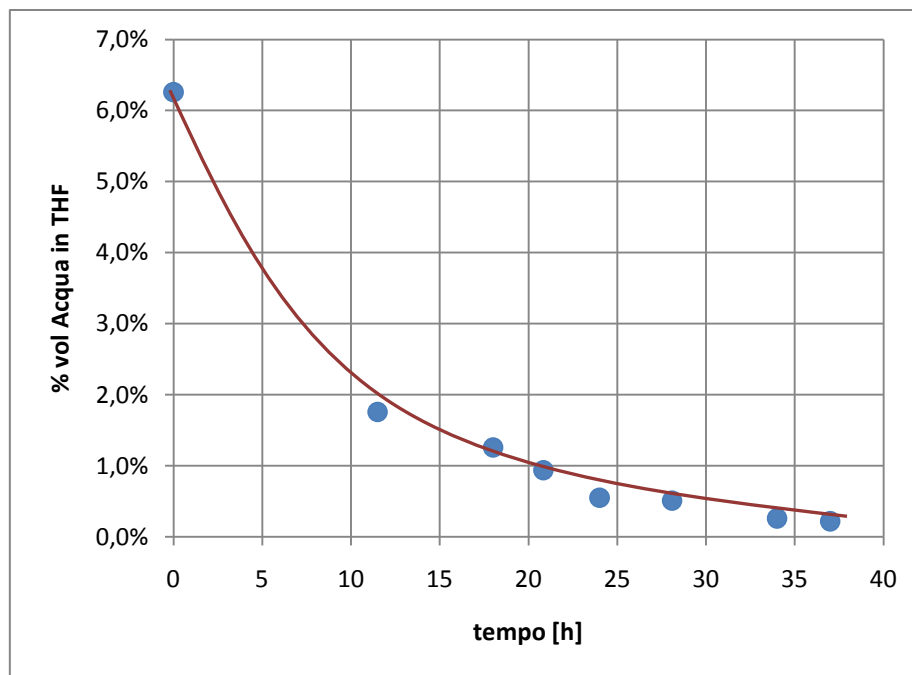
<b>THF alimentato [kg]</b>	<b>THF estratto [kg]</b>	<b>THF al forno [kg]</b>	<b>Vapore consumato [kg]</b>	<b>kgVap/kgTHF</b>
8302	6669	757	9915	1,487

La frazione estratta viene quindi accumulata all'interno di un serbatoio fino al raggiungimento dei 30 mila litri, quantità minima per poter avviare la fase successiva.

La pervaporazione è il trattamento della seconda fase. Qui vengono fatti circolare i 30 mila litri di solvente all'interno del pervaporatore, con una portata di 20 m<sup>3</sup>/h. La separazione dell'acqua avviene grazie al passaggio di quest'ultima attraverso delle membrane; il permeato viene così allontanato e mandato al forno. L'eluato invece continua a ricircolare fino al raggiungimento del grado di umidità desiderato, fissato a 2-3000 ppm. Osservando l'andamento della curva di pervaporazione (Figura 1.4) si capisce che l'operazione è molto lunga (circa 35 ÷ 40 ore) e che, anche se è energeticamente molto efficiente, viene persa una quantità elevata di solvente, in particolar modo nella fase di avviamento e in quella finale. Questo si ripercuote sull'economicità globale del processo facendone levitare i costi, in termini di un maggior consumo di materia prima, anche se si ha un deciso miglioramento dal punto di vista energetico. Si veda in proposito la Tabella 1.2.

**Tabella 1.2** *Media di 4 osservazioni compiute sulla fase di pervaporazione.*

<b>THF alimentato [kg]</b>	<b>THF estratto [kg]</b>	<b>THF al forno [kg]</b>	<b>Vapore consumato [kg]</b>	<b>kgVap/kgTHF</b>
27238	24946	2292	7055	0,283

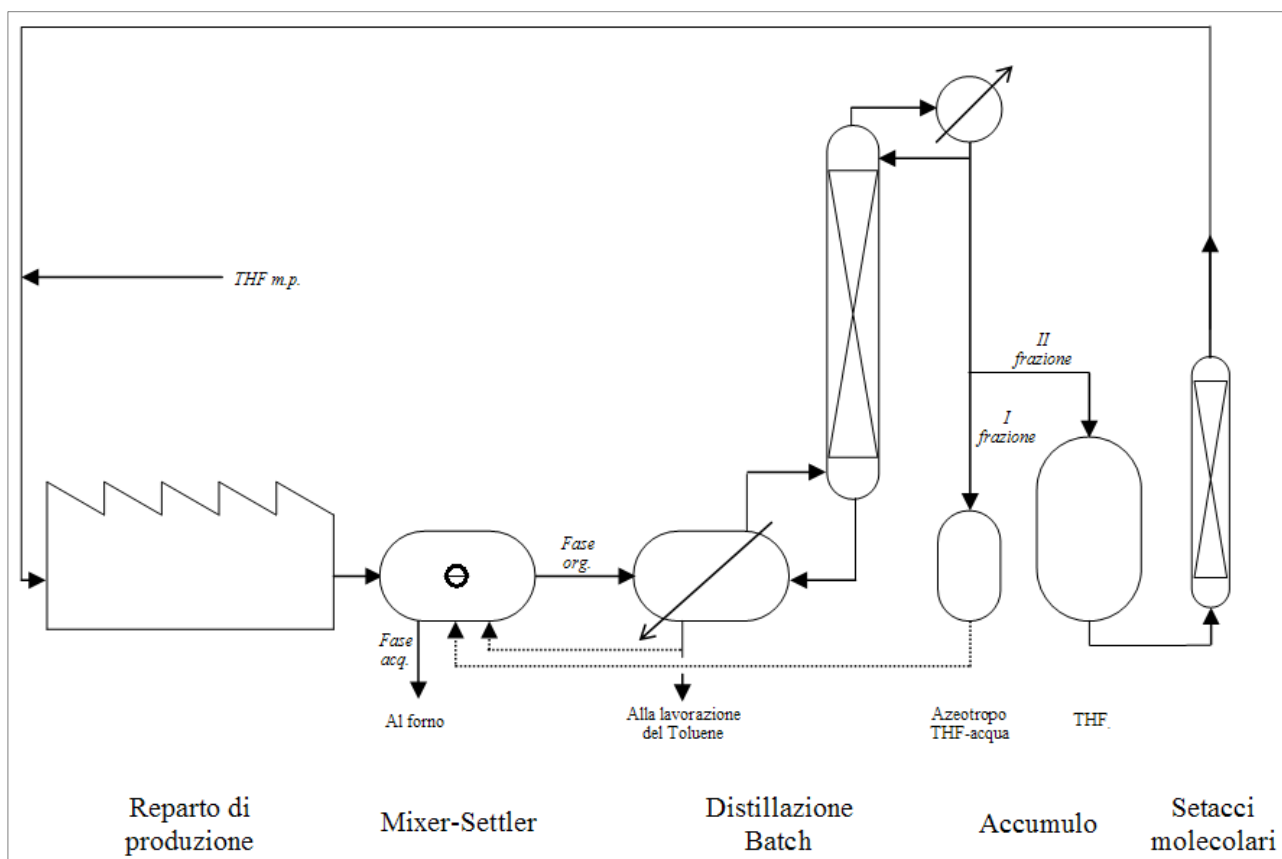


**Figura 1.4** La curva in rosso è la curva di pervaporazione fornita dal costruttore. I punti blu indicano la curva di pervaporazione sperimentale. Il tenore di acqua nel solvente è stato misurato con il reagente Karl Fischer.

La terza ed ultima fase del processo è resa necessaria dalle severe specifiche imposte al THF per poter essere riciclato. Viene richiesto infatti un tenore d'acqua al massimo di 300ppm, un valore che è impensabile raggiungere con la pervaporazione, e che richiede l'utilizzo di setacci molecolari. Il THF umido accumulato viene quindi inviato a due torri di adsorbimento riempite con zeoliti, ciascuna con la capacità di trattare 18 mila litri di THF con 3000ppm di acqua prima di dover essere rigenerate. La rigenerazione viene fatta per stripping con azoto riscaldato a 220°C.

### 1.3 Introduzione al processo bifasico

L'idea alla base di questo processo di estrazione con solvente (Figura 1.5) è basata, come del resto alcune delle metodologie brevemente illustrate, sull'ottenimento di una soluzione che abbia una minor concentrazione di acqua rispetto alla soluzione azeotropica. Infatti, una volta ottenuta questa fase "più che azeotropica" sarà sufficiente utilizzare una colonna di distillazione semplice per ottenere la separazione dell'acqua rimasta, che verrà estratta dalla testa della sotto forma di azeotropo THF-acqua. Al fondo rimarrà invece THF praticamente anidro ( 0,2 ÷ 0,3% wt), che nel seguito sarà indicato semplicemente come THF.



**Figura 1.5** Schema del processo utilizzato per l'anidificazione del THF

Il compito di ottenere la fase “più che azeotropica” è affidato per l'appunto, all'estrazione con solvente. A questo proposito, il toluene, oltre ad essere presente in larga misura nella soluzione di partenza, offre una marcata affinità con il THF, mentre con l'acqua è completamente immiscibile. Ha un peso specifico non troppo elevato,  $867 \text{ kg/m}^3$ , che in miscela con il THF ( $888 \text{ kg/m}^3$ ) risulta ben distante dalla densità dell'acqua ( $998 \text{ kg/m}^3$ ). È piuttosto economico, ha un punto di ebollizione molto diverso da quello del THF e non forma azeotropi con le sostanze in gioco. Tutte queste caratteristiche lo rendono il candidato ideale. Si è pensato pertanto, di aggiungere del toluene alla soluzione di partenza all'interno di un'apparecchiatura di mixer-settler, in modo da spostare la composizione globale all'interno della zona di immiscibilità e ottenere quindi la separazione di fase. Da questa operazione si originano dunque una fase acquosa, che verrà destinata al forno, e la fase organica, che verrà poi distillata. La distillazione della fase organica può essere condotta in modo da ottenere tre frazioni principali. La prima e più volatile frazione è costituita dall'azeotropo THF-acqua, che può essere stoccata in un monte liquidi dedicato, e riciclata all'interno dell'operazione successiva. A questa segue il distillato vero e proprio, ovvero il THF, che viene destinato all'accumulo e quindi al trattamento con le zeoliti per poter poi essere riutilizzato dal reparto di

produzione. La terza frazione, formata dal residuo in caldaia e dall'hold-up dinamico presente in colonna, contiene tutto il toluene e una certa quantità di THF. Questo solvente, dopo il raffreddamento, può essere riciclato come solvente da aggiungere all'operazione successiva. Ovviamente, onde evitare di trovarsi in una situazione di accumulo, è necessario di volta in volta allontanare dalla massa complessiva la porzione di toluene introdotta con l'alimentazione (Tabella 1). Questa porzione, viene poi destinata alla lavorazione per il recupero del toluene, non discussa in questa tesi.

Per poter esprimere un giudizio di previsione sulle quantità e le qualità delle due fasi, è necessario conoscere l'equilibrio termodinamico del sistema in gioco. Questo permette poi di tracciare la curva di immiscibilità alle condizioni desiderate e diviene il punto di partenza per la scrittura dei bilanci.



# Capitolo 2

## Richiami teorici

Per un sistema, la disponibilità di dati di equilibrio di fase attendibili, è indispensabile e preliminare a qualsiasi altra operazione. Nella fattispecie viene discusso il calcolo dell'equilibrio liquido-liquido, e il metodo utilizzato per la valutazione dei parametri per la valutazione dei coefficienti di attività secondo il modello *NRTL*.

### 2.1 LLE – Equilibrio Liquido-Liquido

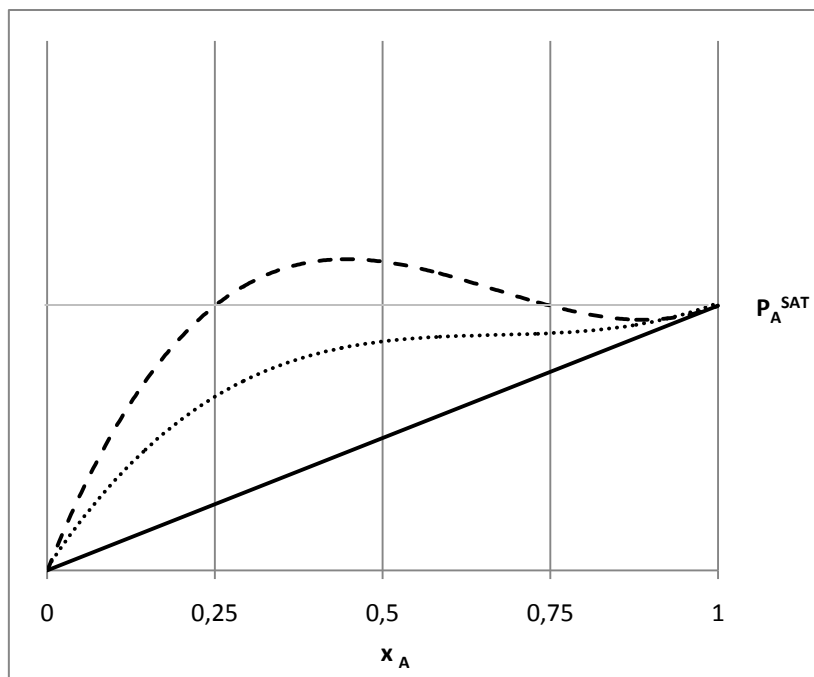
In una soluzione binaria completamente ideale, vale la legge di *Raoult-Dalton*:

$$P_i = P_i^{sat} x_i \quad (2.1)$$

mentre per soluzioni non ideali, questa legge viene corretta con i coefficienti di attività, che misurano la “distanza” della soluzione dall'idealità:

$$P_i = P_i^{sat} x_i \gamma_i \quad (2.2)$$

Quando il coefficiente di attività è molto maggiore di 1, può presentarsi una situazione in cui, per una certa composizione  $z^\alpha$  della miscela, la fugacità in  $\alpha$  sia uguale, e poi maggiore, alla fugacità del puro (Figura 2.1). È in quest'ultimo caso che si origina una seconda fase liquida, che sarà in equilibrio termodinamico con la prima fase in modo da soddisfare alla condizione che deve essere minima l'energia libera di Gibbs del sistema. In questo caso si parla quindi di equilibrio liquido-liquido.



**Figura 2.1.** Rappresentazione qualitativa dell'andamento della fugacità con la composizione per il caso ideale (—), reale monofasico (· · ·) e reale con separazione di fase (- - -).

Il criterio di equilibrio per l'*LLE* è lo stesso che per il *VLE*, ovvero la condizione di isofugacità del componente *i*-esimo nelle diverse fasi. Prendendo in esame un sistema a *T* e *P* costanti, con *N* componenti ripartiti in due fasi liquide  $\alpha$  e  $\beta$ , si può scrivere l'equilibrio come :

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (2.3)$$

che, introducendo i coefficienti di attività, diventa:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta \quad (2.4)$$

Con  $\hat{f}_i$  s'intende la fugacità della specie *i*-esima in soluzione mentre con  $f_i$  la fugacità del componente puro. Inoltre, se alla temperatura del sistema considerata, tutte le specie chimiche coinvolte esistono allo stato puro come liquidi si ha che:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i \quad (2.5)$$

e pertanto il criterio di equilibrio si riduce a

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad \text{con } i = 1, \dots, N \quad (2.6)$$

In quest'ultima equazione i coefficienti di attività riferiti alle fasi  $\alpha$  e  $\beta$  sono espressi mediante lo stesso modello di previsione (*NRTL*, *UNIQUAC*,...). Matematicamente, sono quindi distinguibili solo dalla *n-upla* di frazioni molari a cui il modello viene applicato, ovvero :

$$\gamma_i^\alpha = \gamma(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_N^\alpha, T, P) \quad (2.7 \text{ a})$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_N^\beta, T, P) \quad (2.7 \text{ b})$$

Con le condizioni di equilibrio (2.6), è possibile scrivere  $N$  equazioni di equilibrio, in  $2N$  variabili intensive, identificabili in  $T$ ,  $P$  e nelle  $N-1$  frazioni molari per ogni fase. In accordo con la regola delle fasi, la soluzione di tale modello, richiede di aver fissato  $N$  variabili intensive, così da aver saturato tutti i gradi di libertà del sistema :

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + N = N \quad (2.8)$$

Pertanto, è essenziale avere a disposizione un buon modello matematico per il calcolo dei coefficienti di attività in quanto, a differenza del *VLE* in cui le  $\gamma_i$  fungono da correzioni della legge di Raoult, in questo caso sono proprio i coefficienti di attività a fornire l'unico contributo termodinamico del modello. Risulta evidente quindi la necessità di appoggiarsi ad un modello ad affidabilità elevata, come ad esempio *UNIQUAC* o *NRTL*.

Il modello *Non-Random Two Liquid*, abbreviato in *NRTL*, si basa sull'ipotesi di *Wilson* di non casualità della distribuzione delle molecole all'interno di una miscela, ovvero che la composizione locale attorno ad una molecola sia differente dalla composizione nella massa.

Per una miscela formata dalle due componenti  $i$  e  $j$ , il modello presenta nel complesso tre parametri adimensionali. I primi due sono detti parametri di iterazione  $g_{ij}$  e  $g_{ji}$ , e tengono conto della diversa energia di interazione tra le molecole  $i$  e  $j$ . Il terzo parametro,  $\alpha$ , detto parametro di non casualità tiene conto appunto della mutua influenza nella disposizione spaziale tra le molecole di tipo  $i$  e di tipo  $j$ . Nel caso in cui la distribuzione sia casuale quest'ultimo parametro viene imposto uguale a zero, e si degenera nel modello a singolo parametro di *Margules*. Le equazioni del modello *NRTL* si presentano nella forma :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} + \sum_j \left[ \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (2.9 \text{ a})$$

dove

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.9 \text{ b})$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij}}{RT} \quad (2.9 \text{ c})$$

con

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} ; \tau_{ii} = 0 ; G_{ii} = 1 \quad (2.9 \text{ d})$$

Per ogni coppia di componenti  $i$ - $j$  esiste quindi una specifica terna di parametri adimensionali  $\alpha_{ij}$ ,  $g_{ij}$  e  $g_{ji}$  che possono essere tabulati in volumi di letteratura dedicata oppure calcolati per mezzo di una regressione su dati sperimentali di equilibrio relativi alla coppia.

Pertanto, una volta che siano noti i valori dei parametri *NRTL* di tutte le coppie di componenti del sistema, fissate la temperatura e la pressione, basta risolvere numericamente il sistema di  $N$  equazioni di equilibrio (1.6) per trovare una coppia di  $n$ -uple ai capi di una connodale, ovvero in equilibrio termodinamico.

## 2.2 Determinazione dei parametri NRTL

I parametri NRTL per le coppie di composti possono essere valutati per mezzo di una regressione, basata su dati sperimentali liquido-vapore o liquido-liquido.

Nel caso di un equilibrio liquido-vapore isobaro, ad esempio a pressione atmosferica  $P$ , tra i componenti  $A$  e  $B$ , si dispone di dati che associano ad ogni composizione di liquido, la corrispondente composizione del vapore alla temperatura e in condizioni di equilibrio. Un semplice riarrangiamento della legge di isofugacità porge :

$$y_A = \frac{x_A \gamma_A P_A^{sat}}{P} \quad (2.10)$$

dove la pressione di saturazione del componente  $A$  può essere ricavata tramite l'equazione di Antoine :

$$\ln P = A - \frac{B}{C+T} \quad (2.11)$$

Quindi, sostituendo per gli  $N$  punti sperimentali  $x_A$  con  $x_A^{sper}$  ed esprimendo  $\gamma_A$  con il modello *NRTL*, si perviene ad un sistema di  $N$  equazioni per  $y_A^{calc}$  in cui le uniche incognite sono  $\alpha$ ,  $g_{AB}$  e  $g_{BA}$ . Il sistema può essere risolto numericamente al variare dei parametri *NRTL* con la condizione che :

$$\varepsilon < \sum_j |y_A^{sper} - y_A^{calc}| \quad (2.12)$$

dove con  $\varepsilon$  si indica l'errore del punto sperimentale  $j$ .

Nel caso in cui si abbiano a disposizione dati sperimentali per il calcolo di  $G^E/RT$  per una coppia di componenti  $C$  e  $D$ , la regressione può essere condotta ricordando che per l'*NRTL* vale l'espressione :

$$\frac{G^E}{RT} = x_C x_D \left[ \frac{G_{DC} \tau_{DC}}{x_C + x_D G_{DC}} + \frac{G_{CD} \tau_{CD}}{x_D + x_C G_{CD}} \right] \quad (2.13)$$

In questo caso la funzione obiettivo verrà scritta come  $\varepsilon < |G^{E,sper} - G^{E,calc}|$ .

## 2.3 Risultati

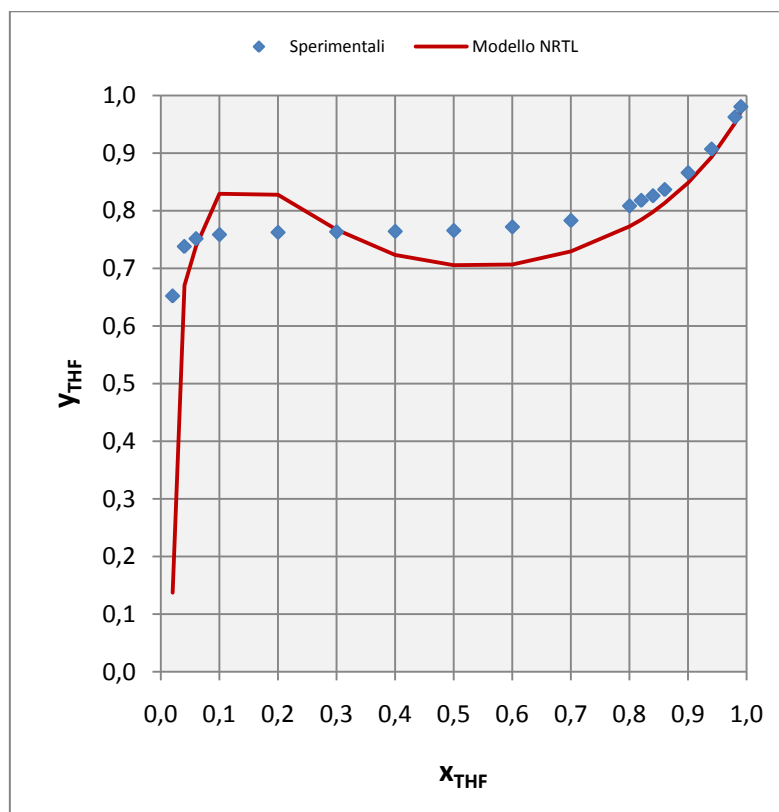
La ricerca dei parametri *NRTL* è stata condotta con l'ausilio di *Excel*, e per la soluzione numerica si è fatto ricorso alla componente aggiuntiva *Risolutore*. Il sistema *THF-acqua* è stato valutato a partire da dati sperimentali di equilibrio liquido-vapore, mentre per il sistema *THF-toluene* si è fatto uso di dati sperimentali per la valutazione dell'energia libera di Gibbs di eccesso. Per quanto riguarda il sistema *acqua-toluene*, data l'impossibilità di ritrovare a dati sperimentali, si è fatto affidamento a valori recuperati in letteratura. Le tre terne di parametri utilizzati sono riportate in *Tabella 2.1*. Per una valutazione della fedeltà dei risultati ottenuti è utile confrontare, in un diagramma di equilibrio, i punti sperimentali con il modello di previsione (*Figura 2.2*). Come si può osservare il sistema *THF-toluene* è molto bene descritto dal modello e dai parametri ricavati, cosa che non è altrettanto vera per la miscela *THF-acqua*.

Il calcolo dell'equilibrio ternario è stato eseguito alla temperatura di 298,15 K e alla pressione di 101,3 kPa. Fissando due delle sei frazioni molari attraverso le condizioni di congruenza :

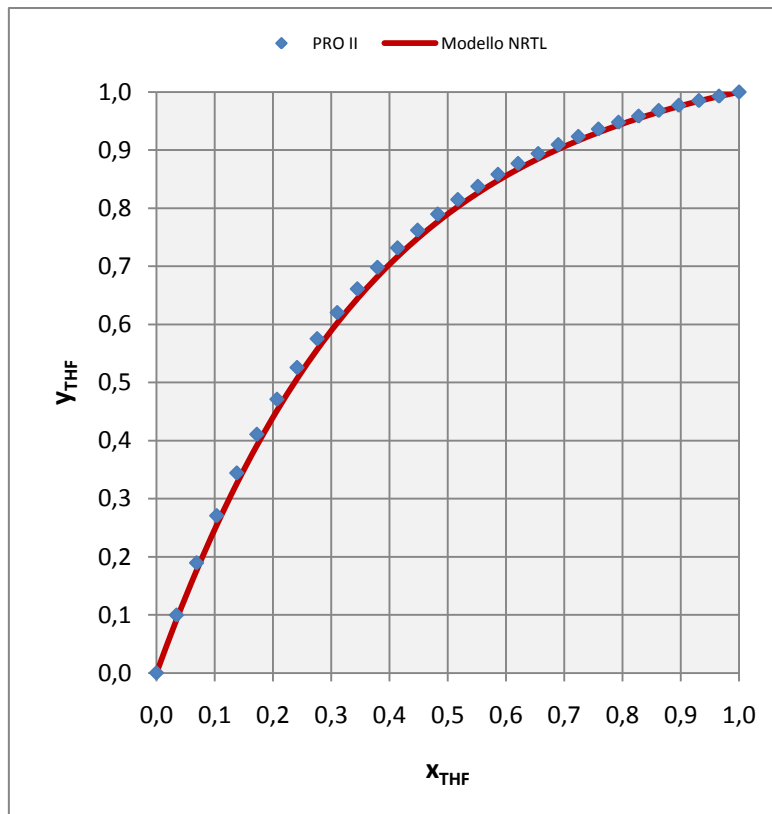
$$\sum x_i^\alpha = 1 ; \sum x_i^\beta = 1 \quad (2.14)$$

**Tabella 2.1** In questa tabella vengono riportati i parametri adimensionali ottenuti per il modello NRTL relativi alle diverse coppie di componenti i-j oggetto di studio.

<i>Sistema binario i-j</i>	$g_{ij}$	$g_{ji}$	$\alpha$
THF-ACQUA	8625,40	288,49	0,2
ACQUA-TOLUENE	23564,23	17979,14	0,2
THF-TOLUENE	-1601,47	1229,95	0,2



(a)



(b)

**Figura 2.2** Diagrammi di equilibrio liquido vapore a pressione atmosferica per il sistema THF-ACQUA (a) e THF-TOLUENE(b)

rimane un unico grado di libertà nel sistema. È stato scelto di considerare come variabile indipendente la frazione molare del THF nella *fase*  $\alpha$ , e di calcolare dalle condizioni di congruenza la frazione molare del THF nella *fase*  $\beta$ , e quella del toluene nella *fase*  $\alpha$ . Le restanti frazioni molari diventano quindi variabili dipendenti e saranno variate dal *Risolutore* con l'obiettivo di far tendere a zero la somma dei valori assoluti degli scarti  $\delta_i$  delle equazioni di equilibrio :

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha - x_i^\beta \gamma_i^\beta = \delta_i \quad (2.15)$$

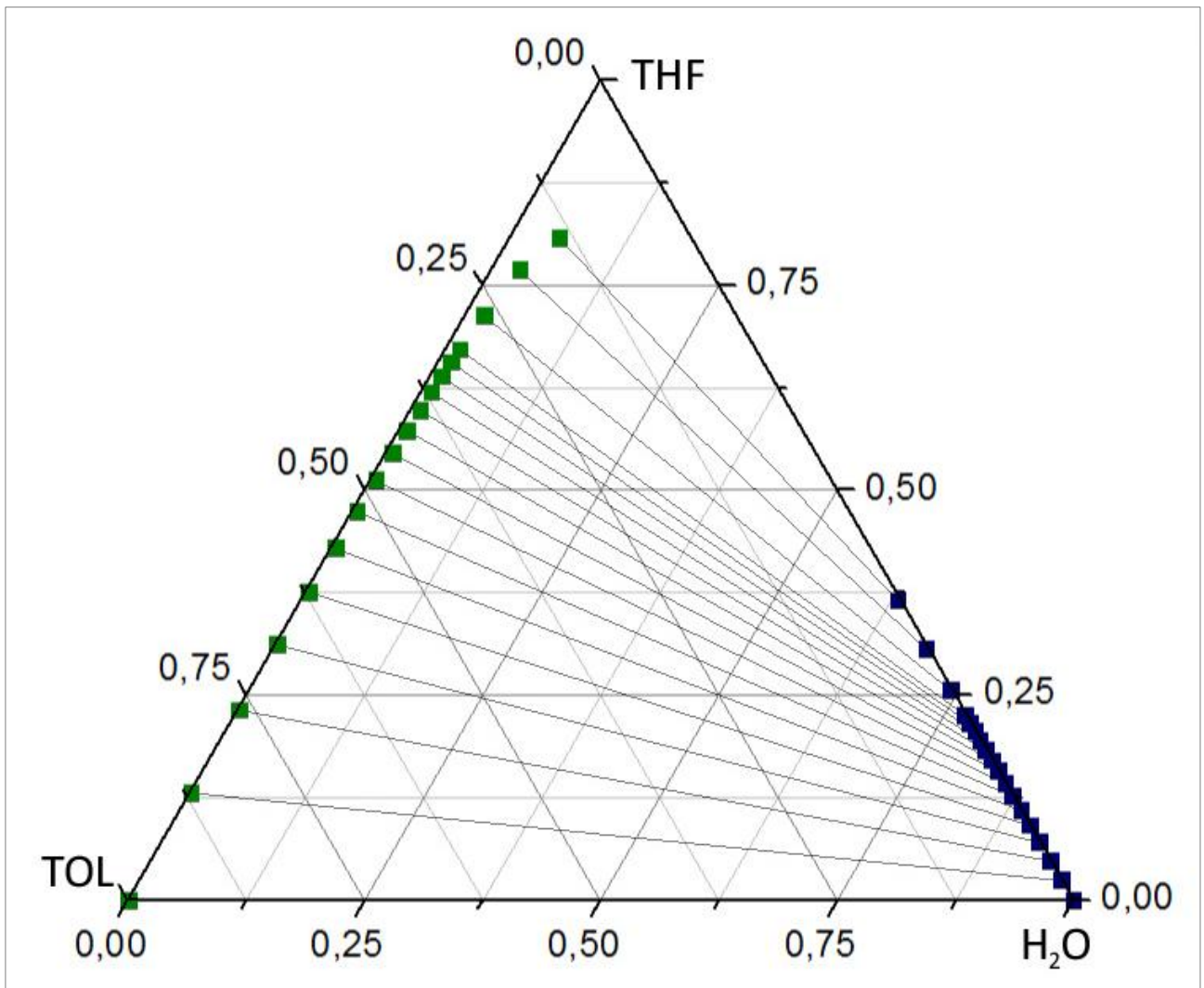
Il sistema così descritto (*Figura 2.3*) non è però in grado di raggiungere una convergenza accettabile per la tolleranza sull'errore. È probabile che questo sia dovuto alla scarsa potenzialità della funzione *Risolutore* di *Excel* unito ad un sistema ternario relativamente complicato.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
1		Comp. (1)	Comp. (2)	Comp. (3)	T [K]							
2		THF	ACQUA	TOLUENE	298,15							
3												
4		<b>Equilibrio termodinamico</b>										
5												
6		$x_1^a$	$y_1^a$	-	$x_1^b$	$y_1^b$	=	0				
7	THF (1)	0,628	1,542		0,958	1,011		0,000				
8												
9		$x_2^a$	$y_2^a$	-	$x_2^b$	$y_2^b$	=	0				
10	ACQUA (2)	0,338	2,57		0,041	21,44		0,000				
11												
12		$x_3^a$	$y_3^a$	-	$x_3^b$	$y_3^b$	=	0				
13	TOLUENE (3)	0,034	2,559		0,002	0,916		0,085				
14												
15	<b>Variabili dipendenti</b>							<b>Condizione di equilibrio</b>				
16												
17		$x_2^a$	$x_2^b$	$x_3^b$		$x_1^b$	$x_3^a$		$\Sigma\delta$			
18		0,338	0,041	0,002		0,958	0,034		8,50E-02			
19												
20	<b>Variabile indipendente</b>							<b>Condizioni al contorno</b>				
21												
22		$x_1^a$							1,000	$\Sigma x^a$		
23		0,628							1,000	$\Sigma x^b$		
24												
	<span>←</span> <span>→</span> <span>↶</span> <span>↷</span> <span>↹</span> <span>↻</span> <span>↺</span> <span>↻</span> <span>↺</span> <span>↻</span> <span>↺</span>											
	Dati Composti / THF - ACQUA / THF - TOLUENE / ACQUA - TOLUENE / <b>SISTEMA TERNARIO</b> / FASE ALFA / FASE BETA											

**Figura 2.3** Screenshot dell'implementazione di un foglio di calcolo Excel per la valutazione dell'equilibrio termodinamico.

Per superare il problema, la curva di equilibrio del sistema a tre componenti, è stata ottenuta con il simulatore di processo *ASPEN PLUS V7.0*. Nel simulatore è stato impostato un caso di flash a 298,15 K con tre correnti in uscita (una fase vapore nulla e due fasi liquide); variando il rapporto ponderale del *THF* nella corrente in entrata si è esplorata la zona bifasica, trovando una serie di punti in equilibrio tra di loro. Tali punti sono poi stati riportati in un diagramma triangolare (*Figura 2.4*) grazie al supporto fornito da *ORIGIN PRO 8*. In verde viene indicata la fase organica, mentre in blu quella acquosa. La ricerca è partita dal sistema *acqua-toluene* puro per esplorare tutta la zona di interesse pratico ai fini dello sviluppo della parte successiva.





**Figura 2.4** Diagramma di miscibilità ternaria per il sistema THF-ACQUA-TOLUENE, a pressione atmosferica e 25°C.

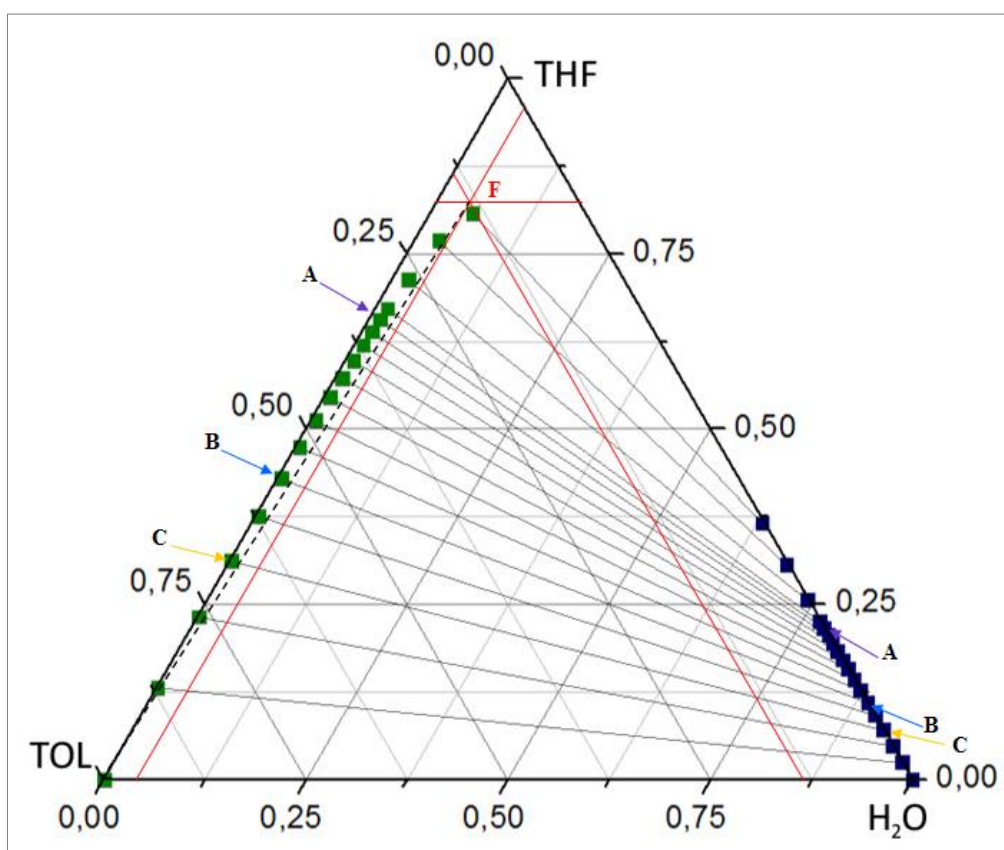


## Capitolo 3

### Simulazione del processo e dati sperimentali

#### 3.1 Bilanci di materia

Per meglio illustrare il processo di estrazione del THF con toluene vengono presi in considerazione tre casi, differenti l'uno dall'altro solo per il rapporto iniziale tra alimentazione e solvente.



**Figura 3.1** Diagramma ternario THF-H<sub>2</sub>O-TOLUENE. Dove A,B e C rappresentano i casi presi in esame, mentre in rosso è indicata l'alimentazione da trattare. La linea tratteggiata rappresenta il bilancio di materia tra F e il toluene.

Note le composizioni dell'alimentazione (Tabella 1) e di alcune coppie di fase organica ed acquosa (Figura 2.4), si suppone di utilizzare toluene puro come solvente, invertendo la comune logica secondo cui a partire da dati quantitativi si indaga su quelli qualitativi. Fissate quindi una

connodale e l'alimentazione, ci si chiede quale sia l'aggiunta di toluene tale da portare il sistema a separarsi nelle due fasi indicate dalla connodale stessa. Su Figura 3.1 si individua l'alimentazione sul diagramma ternario con la lettera F, quindi si traccia la retta per F e per il vertice del toluene. Il segmento individuato è il luogo dei punti che rappresentano il bilancio di materia dell'operazione di mescolamento, delimitato per l'appunto dall'alimentazione pura (F) e dal toluene puro (TOL). Si scelgono quindi tre casi, in modo che A sia relativamente vicino all'alimentazione, B corrisponda ad un'aggiunta in rapporto circa 1 a 1 e che C sia molto spostato verso il toluene. Le frazioni ponderali delle fasi organiche ed acquose corrispondenti ai tre casi considerati sono riportate in Tabella 3.1.

**Tabella 3.1** *Frazioni ponderali calcolate per le fasi liquide in esempio.*

	<i>fase organica</i>			<i>fase acquosa</i>		
	<b>THF %wt</b>	<b>H<sub>2</sub>O %wt</b>	<b>TOL %wt</b>	<b>THF %wt</b>	<b>H<sub>2</sub>O %wt</b>	<b>TOL %wt</b>
A	65,69%	1,35%	32,97%	21,65%	78,20%	0,15%
B	42,98%	0,43%	56,59%	11,02%	88,89%	0,09%
C	31,19%	0,24%	68,56%	7,08%	92,84%	0,07%

In relazione al punto A, l'intersezione tra la connodale e la retta di mescolamento definisce il punto M<sup>A</sup>, rispetto al quale, grazie alla regola della leva, è possibile ricavare il rapporto tra la quantità di alimentazione e di solvente e tra la quantità di fase organica e di fase acquosa. Per determinare questo rapporto nella maniera più precisa possibile, sono stati risolti i bilanci materiali (3.1 e 3.2) per via numerica, con l'ausilio del *Risolutore* di *Excel*. Come base del calcolo si è assunta una quantità di alimentazione pari a 100 kg.

$$Org \cdot \%THF^{Org} + Acq \cdot \%THF^{Acq} = M \cdot \%THF^M \quad (3.1 - a)$$

$$Org \cdot \%H_2O^{Org} + Acq \cdot \%H_2O^{Acq} = M \cdot \%H_2O^M \quad (3.1 - b)$$

$$Org \cdot \%TOL^{Org} + Acq \cdot \%TOL^{Acq} = M \cdot \%TOL^M \quad (3.1 - c)$$

$$Org + Acq = M = F + S \quad (3.2)$$

Dal bilancio di materia globale 3.2 si ricava il valore di *M* come somma dell'alimentazione *F* (nota) e di un valore di tentativo del solvente *S*. Dallo stesso bilancio si ricava la quantità della fase

organica *Org* avendo imposto un valore di tentativo anche per la alla fase acquosa *Acq*. A questo punto sono noti tutti i valori dei bilanci 3.1 in funzione di *S* e di *Acq*. Imponendo con il risolutore che tali bilanci siano verificati si trova la soluzione. L'errore sul calcolo non è mai risultato maggiore di  $10^{-3}$ . Si calcolano quindi i rapporti alimentazione/solvente e fase organica/fase acquosa, che sono riportati nella Tabella 3.2.

**Tabella 3.2** Risultati ottenuti per il solvente, per la fase organica e per quella acquosa.  
Tutte le quantità sono espresse in kg.

Caso	Alimentazione	Solvente	<u>Alimentazione Solvente</u>	Fase organica	Fase acquosa	<u>Fase organica Fase acquosa</u>
A	100	27,12	3,688	124,04	3,08	40,3
B	100	93,85	1,066	190,17	3,68	51,6
C	100	166,18	0,602	262,47	3,71	70,7

Con questi primi risultati si osserva che all'aumentare della quantità di toluene aggiunto, diminuisce la frazione ponderale dell'acqua nella fase organica (Tabella 3.1). Questo significa che all'aumentare del solvente, sarà maggiore la percentuale di acqua allontanata dalla fase organica (Tabella 3.3). Allo stesso tempo, il rapporto tra la fase organica e la fase acquosa aumenta di molto (Tabella 3.2). Da un punto di vista pratico questo può creare dei problemi nella separazione di fase, perché una piccola quantità di fase acquosa tende a rimanere dispersa e fatica a sedimentare sul fondo del separatore. In ogni caso, come era stato ipotizzato, è accettabile l'idea di eliminare la fase acquosa destinandola al forno. Infatti, data la minima quantità di THF presente in essa (Tabella 3.3), non avrebbe senso pensare ad un recupero.

**Tabella 3.3** Sunto degli aspetti presi in considerazione nei tre esempi di separazione di fase.

	<u>Acqua Estratta Acqua Estraiabile</u>	<u>THF fase acq. THF totale</u>	<u>THF azeotropico THF totale</u>
A	59,0%	0,81%	36,4%
B	80,2%	0,49%	17,6%
C	84,4%	0,32%	13,8%

L'acqua che rimane all'interno della fase organica dovrà essere separata mediante distillazione, e verrà allontanata sotto forma di azeotropo nella prima frazione. In sintesi, ottenere una soluzione organica di partenza con poca acqua consente di ridurre la quantità della prima frazione (Tabella 3.3) e quindi di aumentare la resa in THF dell'intera distillazione. Inoltre viene ridotta l'entità del riciclo globale. In questo senso si conferma che la soluzione C è la migliore.

### 3.2 Simulazione del processo di distillazione

Si considera ora la distillazione della soluzione organica in una colonna discontinua condotta a composizione di distillato costante. Dato l'attuale livello di conoscenza, che non si estende alla simulazione di colonne multicomponente, è stata fatta la semplificazione di considerare l'acqua alla stregua del THF. La semplificazione è ritenuta accettabile dal momento che nel caso che presenta la maggiore quantità di acqua nella fase organica (caso A), non si supera l'1,35%wt (5,57% molare). Inoltre, l'acqua viene estratta insieme al THF sotto forma di azeotropo, che bolle ad una temperatura prossima a quella del THF, circa 64°C contro i 66°C del THF.

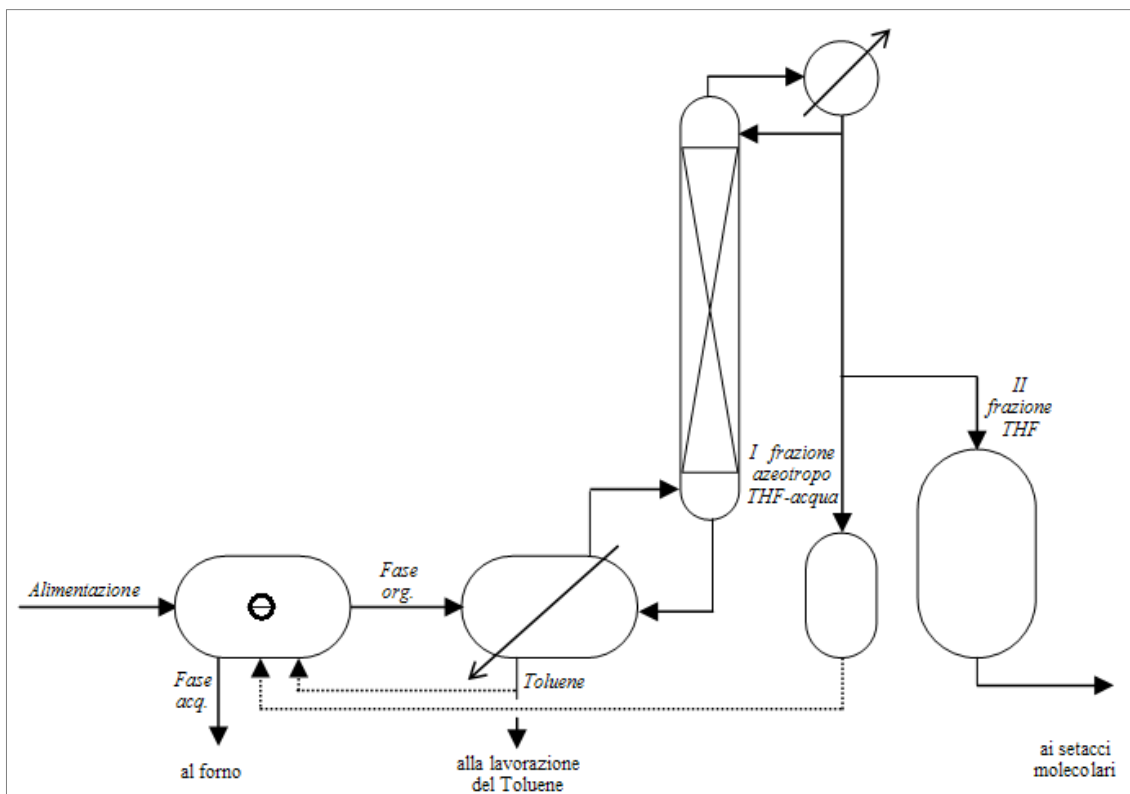


Figura 3.2 Schema del processo di mixer-settler e di distillazione.

Sulla base di questa ipotesi è quindi possibile calcolare la colonna a partire da una base comune di 100 kg di soluzione organica caricati nel reboiler. Fissata la composizione del distillato al 99,9% wt, ed il rendimento nel recupero di THF al 95% è possibile ricavare la quantità di distillato, del residuo e la sua composizione dei bilanci materiali :

$$A = D + R \quad (3.3 - a)$$

$$Az_A = Dx_D + Rx_R \quad (3.3 - b)$$

Per la valutazione del consumo di vapore, supposto di operare con una porta di vapore pari a 350 kg/h e con un rendimento termico pari all'85%, si applica la :

$$dQ_D = \lambda(r + 1)dD \quad (3.4)$$

L'integrazione dell'equazione 3.4 richiede di conoscere la funzione  $r(D)$ , e per questo motivo viene integrata l'equazione di Rayleigh con il metodo dei rettangoli.

$$\ln \frac{R}{A} = \int_{x_a}^{x_r} \frac{dx_R}{x_D - x_R} \quad (3.5)$$

Suddividendo l'intera operazione in 50 intervalli regolari, in cui si possono considerare stazionarie le condizioni di composizione e le portate in colonna, si può calcolare il consumo energetico come sommatoria del contributo di ciascun intervallo:

$$Q_{TOT} = \sum_i \Delta Q = \sum_i \bar{\lambda}_i (\bar{r}_i + 1) \Delta D \quad (3.6)$$

dove con  $\bar{\lambda}_i$  ed  $\bar{r}_i$  s'intendono rispettivamente il calore latente e il rapporto di riflusso istantaneo medio per l'intervallo  $i$ -esimo. L'equilibrio tra THF e toluene è stato approssimato con una curva polinomiale, con l'unico scopo di rendere più semplici le operazioni di calcolo. Per ciascuno dei tre casi viene riportato in Figura 3.3 il diagramma di equilibrio THF-toluene insieme alle rette di esercizio nelle condizioni iniziali ed in quelle finali.

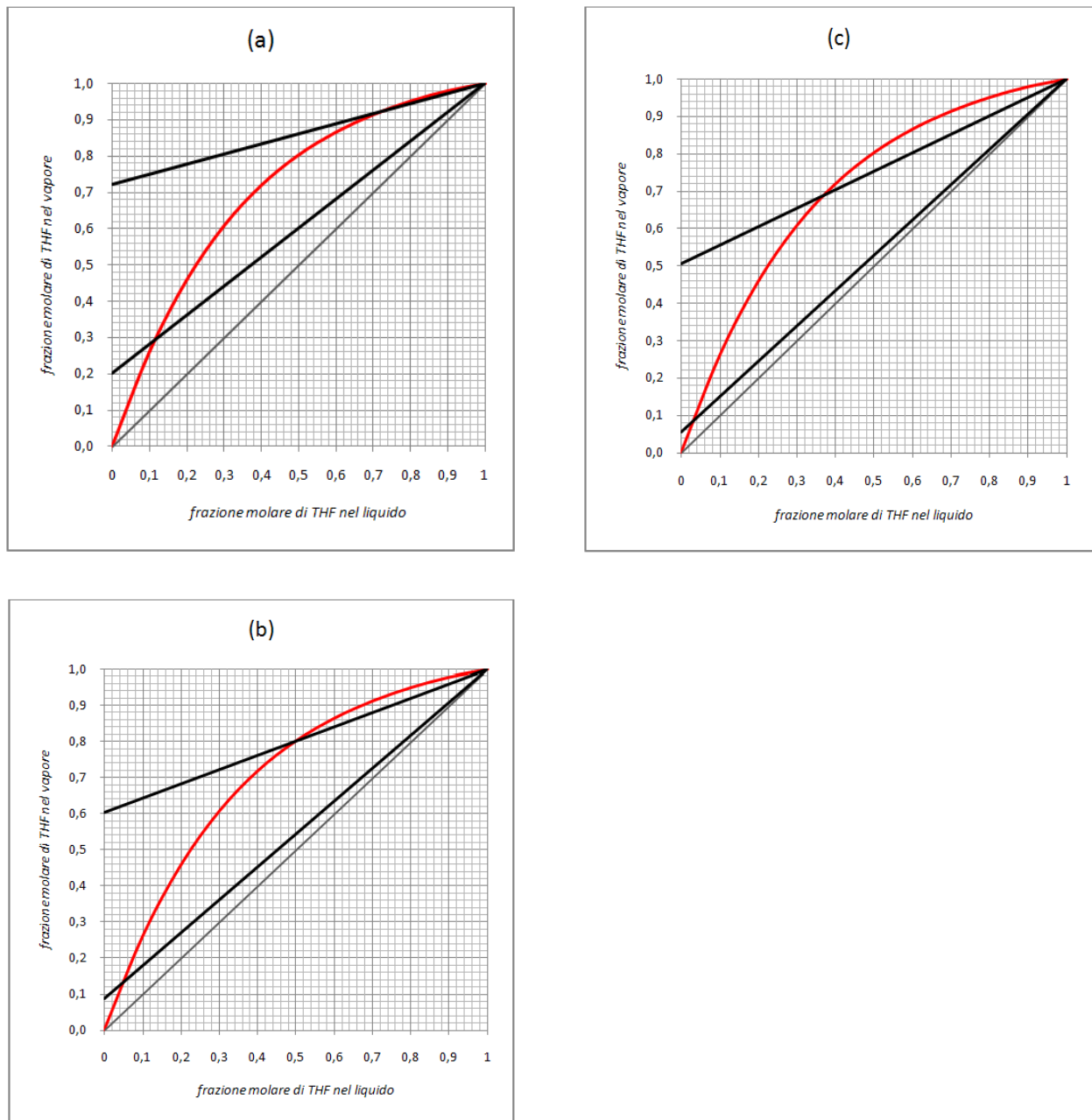
Con la semplificazione adottata, si è ricavato il consumo di vapore totale per l'operazione, che produce sia una soluzione azeotropica sia il THF anidro (Figura 3.2). La ripartizione del distillato è presto fatta. L'azeotropo THF-acqua è formato da 17,87 parti di THF per ogni parte di acqua:

$$\frac{\%THF \text{ wt azeotropo}}{\%H_2O \text{ wt azeotropo}} = \frac{94,7}{5,3} = 17,87 \quad (3.7)$$

da cui si ricava che la quantità della frazione azeotropica come :

$$Azeo [kg] = (1 + 17,87) \cdot Org \cdot \%H_2O^{Org} \quad (3.8)$$

Volendo valutare anche la ripartizione dei consumi di vapore, occorre sommare i contributi  $\Delta Q_i$  dall'intervallo iniziale fino all'intervallo in cui viene raggiunto il volume di distillato calcolato con la 3.8. I risultati così ottenuti sono riportati, per i tre casi, nelle Tabelle 3.4 e 3.5.



**Figura 3.3** Diagrammi di equilibrio THF-toluene per i tre casi presi in esame. In rosso viene indicata la curva di equilibrio, mentre in nero vengono indicate le rette di esercizio nelle condizioni iniziali e finali della distillazione.



**Tabella 3.4** *Quantità dei distillati ottenuti con la simulazione in kg.*

	<b>Azeotropo [kg]</b>	<b>THF [kg]</b>
A	25,46	38,29
B	8,03	33,25
C	4,57	25,32

**Tabella 3.5** *Consumi di vapore ottenuti con la simulazione.*

	<b>kg di vapore azeotropo</b>	<b>Kg di vapore THF</b>	<b>Kg di vapore totali</b>	<b><math>\frac{kgVap}{kgTHF}</math></b>
A	7,87	17,68	25,55	0,667
B	3,13	23,98	27,11	0,815
C	2,18	25,81	27,99	1,105

Si vuole infine valutare a quanto ammonta la perdita globale di THF. In relazione alla Figura 3.2, si individuano due correnti responsabili della perdita di THF; la fase acquosa (Fase acq.) che viene mandata al forno, e la frazione di THF che, rimasta nel residuo, viene inviata alla lavorazione per il recupero di toluene. È bene notare che una parte del residuo viene riciclata nell'operazione di mixer-settler successiva, come solvente per l'estrazione del THF. Questo implica che anche parte del THF rimasto nel residuo viene riciclato. Nella Tabella 3.6 vengono riportate le percentuali di ripartizione del THF nelle diverse frazioni che si originano dal processo. La Tabella 3.7 riporta infine le percentuali di THF recuperato, di quello riciclato nell'operazione successiva e di quello perso.

**Tabella 3.9** *Ripartizione del THF nelle diverse frazioni del processo, in relazione alla Figura 3.2.*

	<b>I frazione (azeotropo THF-acqua)</b>	<b>II frazione (THF anidro)</b>	<b>Fase acquosa</b>	<b>Residuo</b>
A	36,70%	58,30%	0,82%	4,18%
B	17,68%	77,37%	0,50%	4,45%
C	13,86%	81,18%	0,32%	4,64%

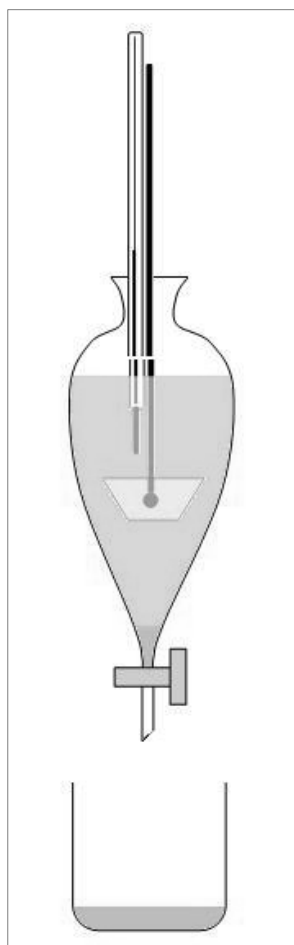
**Tabella 3.10** Ripartizione globale del THF.

	<b>THF riciclato</b>	<b>THF recuperato</b>	<b>THF perso</b>
A	39,48%	58,30%	2,22%
B	21,56%	77,37%	1,06%
C	18,15%	81,18%	0,67%

I risultati ottenuti evidenziano l'aumento del consumo di vapore a fronte di una maggiore aggiunta di toluene, in controtendenza con quanto verificato per la fase precedente. Infatti, l'economicità dell'operazione di separazione di fase è basata sulla minimizzazione del THF che viene perso nella fase acquosa, che decresce all'aumentare del toluene. Questo implica che esisterà una quantità di toluene ottimale, da aggiungere all'alimentazione, tale da minimizzare il costo dell'intera operazione. L'individuazione di questa quantità, così come l'economia globale del processo, dipende dai costi del THF e del vapore.

### **3.3 Prove di laboratorio e su impianto industriale**

Sulla base del processo finora descritto, sono state compiute, presso il laboratorio di stabilimento della F.I.S., delle prove sperimentali, atte a verificare il reale comportamento del sistema. L'apparecchio sperimentale utilizzato (Figura 3.4) è composto da un imbuto separatore, da un agitatore meccanico e da un termometro. Per il dosaggio dei solventi sono stati usati alcuni cilindri graduati, mentre l'analisi del tenore di acqua è stato fatto con il metodo di Karl Fisher. Quest'ultimo altro non è che una titolazione, basata sulla reazione in due stadi tra acqua, iodio e anidride solforosa in presenza di metanolo e di una base organica come l'imidazolo. Il campione viene caricato in una buretta agitata automaticamente ed in assenza di iodio. Nel primo stadio della reazione l'anidride solforica reagisce con il metanolo per dare metil-solfito in presenza di imidazolo, ad un valore di pH ottimale tra 5 e 7. La seconda reazione ha inizio con l'aggiunta dello iodio, il quale viene ridotto contemporaneamente all'ossidazione dello zolfo, attraverso il consumo di una molecola di acqua. Il punto di viraggio è accompagnato da una variazione di colore, da giallo pallido a rosso scuro, e viene rilevata automaticamente dal macchinario per via amperometrica. Come output il macchinario fornisce la valutazione del contenuto d'acqua del campione, che è basata sulla misurazione del consumo di iodio, il quale reagisce in quantità stechiometrica con l'acqua.



**Figura 3.4** *Apparato sperimentale utilizzato in laboratorio.*

Inizialmente è stato studiato il processo di separazione di fase, con l'obiettivo di constatare se fosse effettivamente possibile ottenere il grado di separazione desiderato. In particolare il dubbio era legato alla modesta quantità della fase acquosa che si temeva potesse rimanere dispersa nella fase organica. Inoltre si era interessati ad avere una valutazione reale dell'andamento del tenore di acqua in funzione dell'aggiunta di toluene. A tale fine sono stati prelevati due campioni, le cui composizioni sono riportate in Tabella 3.11, per la soluzione di alimentazione e per la soluzione simil-azeotropica THF-Acqua. In effetti questa frazione, che si origina dalla distillazione e che viene riciclata nello step iniziale (Figura 3.2), è stata finora trascurata, dato che non ha ripercussioni sul processo se non per un lieve aumento della quantità di toluene da aggiungere.

Questo si spiega con il fatto che il rapporto tra THF ed Acqua nella soluzione di alimentazione è molto simile a quello nella miscela azeotropica, e pertanto non si verificano sostanziali scostamenti dalla retta operativa adottata.

**Tabella 3.11** *Composizione in %wt delle soluzioni utilizzate per le prove di laboratorio.*

	<b>Alimentazione</b>	<b>Sol. Azeo.</b>	<b>Solvente</b>
THF	74,8%	93,45	-
acqua	15,5%	6,55%	-
toluene	3,7%	-	100%
t-butanolo	6,0%	-	-

Caricata la soluzione iniziale nell'imbutto separatore e aggiunto il solvente, il sistema è stato agitato vigorosamente per un tempo indicativamente di 15 minuti. Durante l'intera operazione il pallone è stato mantenuto alla temperatura di 20°C. Terminata la fase di agitazione si è passati ad osservare quella di decantazione, prelevando dei campioni di fase organica dopo 30 minuti e dopo 4 ore di decantazione. Il risultato analitico del tenore di acqua e le composizioni di partenza delle quattro prove principali sono riportati in Tabella 3.12.

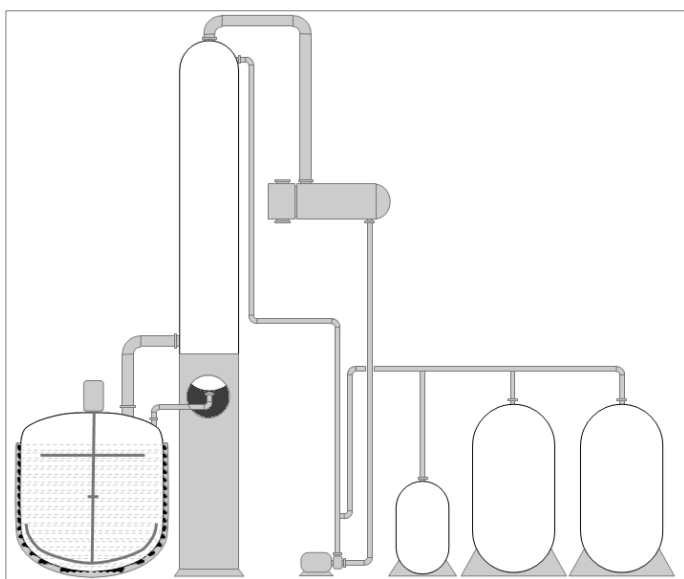
**Tabella 3.12** *Rapporti ponderali tra alimentazione e solvente e tra alimentazione e soluzione azeotropica nelle prove sperimentali. Analisi del tenore di acqua da Karl Fischer in % volumetrica.*

	<b>Alim/Solv [pond]</b>	<b>Alim/Azeo [pond]</b>	<b>H<sub>2</sub>O %vol</b>
a	1,02	5	1,63%
b	0,90	5	0,92%
c	0,81	5	1,08%
d	0,74	5	0,99%

Confrontando i risultati riportati in Tabella 3.12 con quelli delle Tabelle 3.1 e 3.2, si vede che in tutti e quattro i casi c'è un forte scostamento dalla previsione teorica. Le difficoltà riscontrate in sede di laboratorio sono imputabili a diversi fattori e sono di seguito discusse. Per prima cosa si può ipotizzare che la presenza di una concentrazione relativamente elevata di alcol tert-butilico abbia influito negativamente sul processo di decantazione. Infatti, data la sua natura di di alcol terziario, il tert-butanolo tende a solubilizzarsi sia in fase organica che in fase acquosa creando una sorta di interfase tra il toluene e l'acqua, che rallenta notevolmente la decantazione. In effetti prove di laboratorio successive hanno evidenziato questo fenomeno. In secondo luogo, anche la modesta quantità di fase acquosa ha giocato a sfavore della separazione, dimostrando una certa difficoltà nel raggiungere il fondo dell'imbutto. In alcuni casi, per esempio nel caso d, la separazione è risultata estremamente lenta.

Nonostante i risultati sperimentali non fossero all'altezza delle aspettative, a fronte di una rimozione di circa il 50% dell'acqua ottenuta nel caso b, si è deciso comunque di testare il processo in un impianto industriale (Figura 3.5). Le operazioni sono state condotte in una colonna discontinua, dal diametro di 800 mm ed equipaggiata con tre strati di riempimenti strutturati Mellapak 750 per

un'altezza complessiva di 11 m, in cui il reboiler ha svolto anche la funzione del mixer-settler. Il reboiler è stato caricato con quantità di alimentazione e di solvente tali da avvicinarsi il più possibile alla composizione della prova b. La fase di agitazione è stata mantenuta durante le operazioni di carico e per circa 20 minuti a carico eseguito. A questa è seguita una fase di decantazione della durata di circa 2-3 ore, durante le quali sono stati dati, sporadicamente, dei brevissimi colpi con l'agitatore, con l'intento di favorire il deflusso delle bolle di soluzione acquosa adese alle pareti verso il fondo del reboiler.



**Figura 3.5** Schema dell'impianto industriale utilizzato.

Terminato il tempo dedicato alla decantazione è stata rimossa la fase acquosa depositatasi sul fondo del reboiler grazie all'apertura della valvola di fondo, in cascata alla quale erano poste una specula ed una valvola manuale, con la quale si è effettivamente regolato il deflusso della fase acquosa. Una volta prelevato un campione della fase acquosa appena separata e di quella rimasta nel reboiler, si è iniziata la distillazione, che si è rivelata la vera difficoltà dell'intero processo.

Le operazioni di estrazione sono state condotte in discontinuo, accumulando una certa quantità di distillato in un monta liquidi dedicato, e interposto alla pompa del rilancio in testa. Al raggiungimento della quantità desiderata la colonna veniva posta a riflusso totale per poi scaricare il distillato. In questo modo sono state estratte le due frazioni principali secondo lo schema di Figura 3.2. I risultati delle analisi di questi esperimenti sono riportati nelle Tabelle 3.13 e 3.14, dove è ricapitolata l'intera operazione.

In entrambe le prove eseguite è stata ottenuta una discreta separazione di fase, eliminando circa la metà dell'acqua presente nel sistema. Sia in uno che nell'altro caso si è riusciti infatti ad avviare la fase di distillazione con un tenore di acqua inferiore all'1%. L'obiettivo qualitativo di ottenere THF con una concentrazione di acqua minore di 2-3000 ppm è stato centrato in entrambe le prove, mentre si sono riscontrati notevoli problemi con il t-butanolo. Nel primo caso, esso infatti è stato rilevato in una quantità pari a dieci volte quella consentita. Se sul target qualitativo si sarebbe

potuto lavorare, altrettanto non si può dire per quello quantitativo. Infatti a fronte di un'aggiunta di toluene in rapporto quasi 1 a 1 con l'alimentazione, è stata estratta una quantità molto maggiore di soluzione azeotropica rispetto a quella attesa. Questo è da imputare alla notevole differenza, discussa in precedenza, tra il tenore di umidità calcolabile a livello teorico, e quello effettivamente raggiungibile.

Sulla luce dei risultati ottenuti si è concluso che il processo, così come è stato condotto, non è in grado di far fronte alle esigenze produttive del reparto.

**Tabella 3.13** *Prima prova su impianto industriale. Alimentazioni e frazioni ottenute.*

	<b>Alim.</b>	<b>Riciclo azeotropo</b>	<b>Solvente</b>	<b>Fase acquosa</b>	<b>I frazione (azeotropo)</b>	<b>II frazione (THF)</b>	<b>Code di distillazione</b>	<b>Residuo</b>
[kg]	5580	-	4769	147	2324	1732	1327	4819
THF	80,55%	-	-	13,82%	93,85%	99,55%	39,62%	0,90%
acqua	3,31%	-	-	85,08%	6,04%	0,22%	0,00%	0,00%
toluene	13,90%	-	100%	0,07%	0,01%	0,01%	51,55%	97,89%
t-butanolo	2,24%	-	-	1,03%	0,10%	0,21%	8,84%	1,21%

**Tabella 3.14** *Seconda prova su impianto industriale. Alimentazioni e frazioni ottenute.*

	<b>Alim.</b>	<b>Riciclo azeotropo</b>	<b>Riciclo solvente</b>	<b>Fase acquosa</b>	<b>I frazione (azeotropo)</b>	<b>II frazione (THF)</b>	<b>Code di distillazione</b>	<b>Residuo</b>
[kg]	2657	2413	5030	170 [lt]	2322	1599	339	5566
THF	80,55%	93,85%	0,90%	-	94,69%	99,63%	-	-
acqua	3,31%	6,04%	0,00%	-	5,31%	0,31%	-	-
toluene	13,90%	0,01%	97,89%	-	N.R.	0,01%	-	-
t-butanolo	2,24%	0,10%	1,21%	-	N.R.	0,05%	-	-

## Conclusioni

In questa tesi si è progettato, e verificato sperimentalmente, un processo in grado di anidrificare una soluzione di solventi esausti formata principalmente da THF e da toluene. L'idea di base è quella di applicare un'estrazione con solvente sfruttando la totale immiscibilità del toluene con l'acqua. Aggiungendo quindi alla soluzione di partenza un quantità più o meno elevata di toluene, ci si muove all'interno della zona di immiscibilità del sistema ternario formato da THF, acqua e toluene. Da questa operazione si originano due fasi liquide in equilibrio tra di loro. La fase organica, composta da tutto il toluene e dalla quasi totalità del THF, contiene una piccola percentuale di acqua, che tende a decrescere con l'aumentare del toluene aggiunto. La fase acquosa risulta formata praticamente solo da acqua e THF, dove la concentrazione di quest'ultimo dipende dalla quantità di toluene aggiunto. Grazie al diagramma di miscibilità ternaria si sono costruiti dei bilanci di materia, che hanno evidenziato la netta abbondanza della fase organica rispetto a quella acquosa, giustificando l'eliminazione di quest'ultima. La fase organica viene poi distillata in una colonna batch, dando origine a due distillati: una prima frazione, formata dall'azeotropo THF-acqua, che assorbe tutta l'acqua presente in colonna, e che viene riciclata nell'operazione successiva; ed una seconda frazione di THF praticamente anidro, con un tenore di acqua di circa 2-3000 ppm. Il residuo che rimane in colonna, composto principalmente da toluene, viene in parte riciclato per l'operazione di mixer-settler successiva, ed in parte avviato ad un'altra lavorazione.

Sono state eseguite delle prove di laboratorio per studiare il comportamento reale del sistema nelle fasi di estrazione e di decantazione. I risultati ottenuti, sebbene diversi da quelli prevedibili a livello teorico, hanno permesso comunque una rimozione di circa il 50% dell'acqua totale, ed hanno suggerito di passare alla sperimentazione su impianto industriale. Le due prove che sono state condotte presso gli impianti della F.I.S. di Montecchio Maggiore (VI) non hanno però fornito risultati soddisfacenti. Al di là del miglior rendimento, rispetto al laboratorio, nella separazione liquido-liquido, a complicare il tutto è stata la fase di distillazione. In particolare, i problemi sono stati causati dal t-butanolo, del quale non si è riusciti a rispettare la concentrazione massima stabilita per il distillato. La soglia di concentrazione di acqua nel THF distillato è stata raggiunta, ma a scapito di quantità troppo esigue di solvente purificato. In conclusione, il processo non si è rivelato idoneo alle esigenze di produzione, anche se si ritiene che con un ulteriore approfondimento si potrebbero raggiungere i risultati attesi.





## Riferimenti Bibliografici

1. Gian Berto Guarise (2000), *Lezioni di Impianti Chimici (II ed.)*, CLEUP Editrice
2. J.M.Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott (2005), *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (VII ed)*, McGraw-Hill International Edition
3. R.K. Sinnott (2005), *Coulson & Richardson's Chemical Engineering series, Chemical Engineering Design (IV ed.)*, Elsevier
4. *Perry's Chemical Engineers' Handbook (1999, VII ed.)*, McGraw-Hill International Edition
5. J.D. Seader, Ernest J. Henley (1998), *Separation Process Principles*, Wiley Edition
6. Ian McN Smallwood (2002), *Solvent Recovery Handbook (II ed.)*, Blackwell Science
7. Walter Hayduk, Harry Laudie and Ormand H. Smith - Department of Chemical Engineering, University of Ottawa CANADA, *Journal of Chemical Engineering DATA*, vol. 18, No. 4, 1973
8. D.D. Deshpande, S.L. Oswal – Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay, *J. Chem. Thermodynamics* 1975, 7, 155-159
9. F.S. Mohammad Doulabi, M. Mohsen-Nia, H. Modarress, *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 405–412