



G. Natta,

geboren 16. 2. 1903, war von 1935 bis 1937 Professor für allgemeine Chemie an der Universität Pavia und von 1937 bis 1938 an der Universität Rom. Seit 1939 ist er ordentlicher Professor für industrielle Chemie an der Technischen Hochschule Mailand. In seinen wissenschaftlichen Arbeiten, die zu 160 Veröffentlichungen führten, befaßte er sich anfangs mit dem Studium chemischer Probleme mittels Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen, später mit der Katalyse und chemischen Kinetik bei industriellen organischen Synthesen, die vom Kohlenoxyd und Wasserstoff ausgehen, mit der Synthese des Butadien usw., sowie mit Problemen, die sich auf das Chemie-Ingenieurwesen beziehen.

Trennung der Komponenten von Gasmischungen bei isothermer fraktionierter Absorption in einem selektiven Lösungsmittel

Von Prof. Dr. Giulio Natta und Dr. G. Negri
Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano

Die letzten großen Fortschritte der Synthesenprozesse organischer aliphatischer Verbindungen, ausgehend von den einfacheren Kohlenwasserstoffen mit 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, heben ganz besonders die Wichtigkeit derjenigen Probleme der chemischen Industrie hervor, die mit der Fraktionierung komplexer Gasmischungen und deren Trennung in vollständig reine Anteile zusammenhängen.

In einigen Fällen erlauben die gewöhnlichen Rektifizierverfahren keine Trennung, die gleichzeitig praktisch vollständig und doch noch wirtschaftlich ist. Das gilt z. B. für die Trennung eines Gases aus dem Spaltverfahren, das 6 Komponenten der C₄-Fraktion (2 Butane, 3 Butene und 1 Butadien) enthält, die innerhalb eines Temperaturintervalles von nur 12° sieden. In anderen Fällen, wie z. B. bei der Abtrennung des Acetylens aus den Gasen der thermischen Oxydation des Methans, sind die mit hohem Druck oder tiefer Temperatur arbeitenden Destillier- und Rektifiziereinrichtungen infolge der Gefahr, die das komprimierte Acetylen bietet, sowie in Anbetracht der relativ hohen Verfestigungstemperatur desselben nicht anwendbar. Bei geringer Konzentration schwer trennbarer Komponenten in Gegenwart großer Mengen leicht flüchtiger Gase kann das Problem durch

fraktionierte Adsorption an festen Stoffen gelöst werden. Das kann kontinuierlich durchgeführt werden, wie bei den in Amerika entwickelten Hyperadsorptionsverfahren.

Bei höheren Konzentrationen schwer trennbarer Komponenten dagegen ist die Verwendung flüssiger Hilfsstoffe angebrachter. Die Zugabe von Hilfsstoffen führt zu zwei verschiedenen Methoden, der azeotropen Destillation, sofern der Hilfsstoff einen hohen Dampfdruck hat, oder der extraktiven Destillation, sofern der Hilfsstoff einen niedrigen Dampfdruck hat. Die Extraktion in flüssiger Phase, d. h. die Fraktionierung mit geeigneten Lösungsmitteln ist dann ausführbar, wenn das Gemisch infolge hohen Druckes und tiefer Temperatur flüssig ist.

Falls bei Gasen die einfache Absorption nicht zu reinen Produkten führt, weil kein geeignetes Lösungsmittel verfügbar ist, welches nur eine Komponente selektiv löst, kann auf die fraktionierte Absorption zurückgegriffen werden.

In der vorliegenden Arbeit sind vor allem die fraktionierenden Absorptionsverfahren untersucht, die bisher noch nicht bearbeitet worden sind.

Trennung eines binären Gemisches durch fraktionierte Absorption

Der einfachste Fall, die Trennung von nur 2 gasförmigen Komponenten A und B mit nahezu gleichen physikalischen Eigenschaften, beschäftigte den Verfasser schon seit 1938 und wurde in einer Anlage bei Ferrara zur Trennung des 1-Butylen vom Butadien verwirklicht. Die Siedepunkte dieser Kohlenwasserstoffe differieren nur um etwa 1° C. Sie sind daher nicht durch gewöhnliche Rektifikation trennbar. Man benutzte als Lösungsmittel Methanol oder Methylacetat, in welchen Butadien löslicher ist als Buten. Dieses Lösungsmittel wurde in einen Absorptionsturm oben eingeführt; im mittleren Teil lief das zu fraktionierende Gemisch ein, während dem unteren Teil ein Rücklauf der löslicheren Komponente (Butadien) zugeführt wurde, was das Abtreiben jenes Teils vom Butylen gestattete, der sich im Lösungsmittel auflöste. Auf diese Weise gelangte man im Laboratorium zu praktisch reinem (über 99 %) Butadien¹⁾. In der Fabrik ist das Verfahren benutzt worden, um den Gehalt an Butadien in den zur Polymerisation verwendeten Gemischen konstant zu halten, indem das 1-Buten aus den an Buten angereicherten Zirkulationsgasen entfernt wurde. Durch dieses Verfahren ist ein Trennungsproblem gelöst worden, das zu jener Zeit auf physikalischem Wege wirtschaftlich unlösbar schien. Es handelte sich darum, in Italien aus Äthylalkohol schon 1941 Buna S herzustellen, wobei man für die Polymerisation das I.G.-Verfahren anwandte, das bei kontinuierlichem Betrieb reines

Butadien verlangte. Die jährliche Leistung der Buna-Anlage betrug 8000 t. In der Folge wurde dasselbe Problem in U.S.A. auf ähnlichem Wege, nämlich mittels der extraktiven Destillation gelöst²⁾; ein Vorgehen, das viele Analogien mit der fraktionierten Absorption aufweist, das aber im allgemeinen unter höheren Drucken und höheren Temperaturen arbeitet.

Auch in deutschen Zeitschriften erschienen im Jahre 1943 die Berechnungsverfahren des Verfassers für die fraktionierte Absorption³⁾. Es wurde auch eine Methode zur Berechnung der theoretischen Bodenzahl vorgeschlagen, die in der Praxis notwendig ist, um gewisse Wirkungen bei verschiedenen Werten des Rücklaufes vorausszusehen. Infolge der Volumenänderung der gasförmigen Phase, die durch die verschieden große Löslichkeit beider Komponenten verursacht ist, lassen sich nämlich graphische Arbeitskurven schwer darstellen, da sie in den gewöhnlichen Zustandsdiagrammen (Konzentration in der Gasphase gegen Konzentration in der flüssigen Phase) keine Geraden sind. Diese Schwierigkeit wird überwunden, wenn man als Konzentrationsmaß die Löslichkeitsäquivalente statt der Volumen oder der molaren Zusammensetzung verwendet.

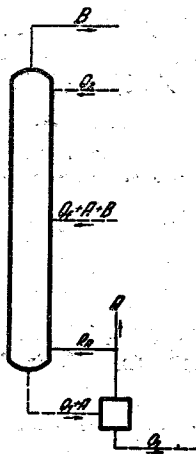


Abb. 1

Fraktionierkolonne für ein Gemisch der Gase A und B,
gelöst in Q Volumeneinheiten Lösungsmittel.

$x_{A,B}$: in der Volumeneinheit des Lösungsmittels enthaltene Gasvolumina
von A bzw. B

$y_{A,B}$: in Bruchteilen des Volumens angegebene Gaskonzentrationen
von A und B

π : Gesamtdruck

Q_F : Volumen des Lösungsmittels

F : Volumen von A und B

Abb. 1 zeigt schematisch den von uns schon untersuchten Fall der mit einem Gemisch der beiden zu trennenden Gase arbeitenden Fraktioniersäule, für den bei der Fraktionierung von komplexeren Gemischen interessanten Fall, wenn die Fraktioniersäule mit einer

vorher erhaltenen Lösung solcher Komponenten arbeitet. In der Tabelle sind die theoretischen Mindestmengen für das Lösungsmittel Q_2 und den Rücklauf R_A angegeben, welche zur Trennung eines binären Gemisches in die reinen Komponenten A, B erforderlich sind und zwar in Abhängigkeit vom Verhältnis γ der Löslichkeitskoeffizienten β/α für ideale Lösungen. Betreffs der Rechenverfahren und der theoretischen Ermittlung der Bodenzahl für die Fraktioniersäule sei auf die bereits erschienenen Arbeiten des Verfassers hingewiesen.

Da sich die fraktionierenden Absorptionsverfahren im Prinzip nicht von der extraktiven Destillation unterscheiden, und da häufig die Konzentrationen der Hilfsstoffe der zu fraktionierenden Bestandteile von gleicher Größenordnung sind, können die 1940 vorgeschlagenen Berechnungsverfahren sowohl für die fraktionierte Absorption als auch für die extraktive Destillation verwendet werden.

Unser Rechenverfahren weist im Vergleich mit dem von Benedict und Rubin⁴⁾ für die extraktive Destillation einige Vorteile auf, da die letzteren Autoren vereinfachend annahmen, daß die Molzahl im Dampf, der durch die Säule steigt, sich als konstant erweisen würde. Eine solche Hypothese kann nur im Fall einer nicht isothermen Destillation angenommen werden, da allgemein die thermische Kapazität der flüssigen Phase sehr klein im Vergleich zu der Kondensationswärme

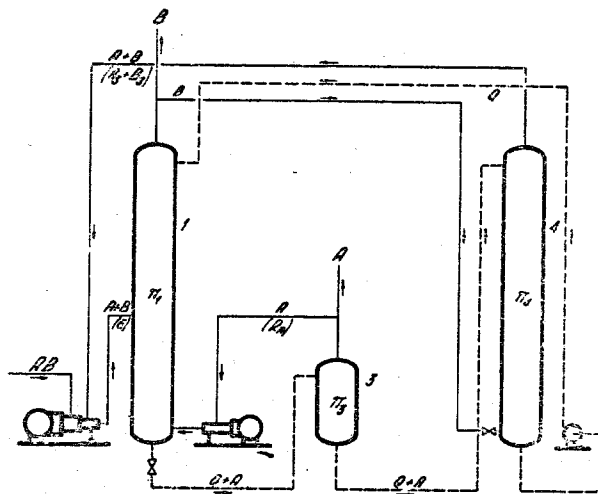


Abb. 2

Isotherme Fraktionierung eines binären Gasgemisches

der gasförmigen Phase ist. Sie ist nicht annehmbar bei einer fraktionierten Absorption oder einer extraktiven Destillation, wo das Verhältnis der Molzahlen von Lösungsmittel zu gelöster Substanz sehr groß ist und die Wärmekapazität im Verhältnis zu den mit den Gasen ausgetauschten Wärmemengen bedeutend ist.

Abb. 2 zeigt den zur isothermen Trennung angewandten fraktionierten Absorptionsprozeß. Die Regenerierung des Lösungsmittels erfolgt durch Abtreiben mit dem weniger löslichen Gas.

Das Verfahren kann anhand der folgenden Gleichungen erläutert werden. Wir bezeichnen den Druck in der Fraktionssäule mit π_1 , im Entgaser mit π_3 und in der Verstärkungssäule mit π_4 . Dann ergibt sich

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

Die Mindestlösungsmenge für das Volumen F der beiden Gase A und B beträgt

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

und der Mindestrücklauf

$$R_A = \frac{F}{1 - \gamma} \frac{(1 - \gamma) (\pi_1 - \pi_3) - y_f (1 - \gamma) [\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)]}{\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)} \quad (3)$$

wo y_f die molare Konzentration von A in dem frisch gespeisten Gasgemisch ist.

Die aus der Verstärkungssäule zu rezyklierenden Gasvolumina sind

$$A_S = F \frac{\pi_3}{\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)} \quad B_S = F \frac{(1 - \gamma) \pi_3}{\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)} \quad (4)$$

während die kombinierte Speisung und die Zusammensetzung in der Fraktionierungssäule sich ergeben zu

$$\begin{aligned} G &= F \frac{(1 - \gamma) \pi_1}{\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)} \\ Y_{Ag} &= \frac{y_f [\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)] + \pi_3}{\pi_1 (1 - \gamma)} \\ Y_{Bg} &= 1 - Y_{Ag} \end{aligned} \quad (5)$$

Trennung der Bestandteile eines ternären Gemisches durch fraktionierte Absorption

In der letzten Zeit ergaben sich in der chemischen Großindustrie verwickeltere Aufgaben als die einfache Trennung eines binären Gemisches. Daher beschäftigten wir uns allgemein mit der Fraktionierung durch Lösungsmittel von mehr als zwei Komponenten enthaltender Gemische. Ganz besonders entwickelten wir einige isotherme Verfahren, die zur Entgasung der Lösungsmittel kein Erhitzen verlangen.

Unsere Untersuchung ist allgemein und ermöglicht uns deshalb die Lösung zahlreicher Probleme. Es werden insbesondere die isothermen Verfahren besprochen, wenn man auch in der Praxis manchmal, sofern billige Wärme zur Verfügung steht, eine teilweise Entgasung des Lösungsmittels durch Erwärmen vorzieht. In solchen

Fällen lassen sich die isotherm gedachten Verfahren leicht umgestalten und den betreffenden Arbeitsbedingungen anpassen. Die zu erwartenden Effekte sind bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten leicht abzuschätzen.

In der folgenden allgemeinen Behandlung beschäftigen wir uns immer mit einem Gasgemisch, das zwei Komponenten A und B enthält, die in dem Lösungsmittel S eine bedeutende, aber verschieden große Löslichkeit besitzen, daneben kommen andere inerte Gase vor, nennen wir sie I, deren Löslichkeit im Lösungsmittel S sehr gering ist.

Nennen wir: α , β Löslichkeit der Komponenten A und B (Volum oder molare Teile in S), nehmen wir immer an $\alpha > \beta$ darum $\beta/\alpha = \gamma < 1$.

Bei der Ausführung der Berechnungen machen wir folgende vereinfachende Voraussetzungen:

1. Die Löslichkeit von A und B folgt dem Henry'schen Gesetz,
2. die Löslichkeit von I ist unwesentlich,
3. die Löslichkeiten von A und B beeinflussen sich gegenseitig nicht,
4. der Dampfdruck des Lösungsmittels ist unwesentlich,
5. der Prozeß verläuft isotherm,
6. der Druck bleibt in jeder Fraktioniersäule praktisch konstant.

Diese Voraussetzungen sind praktisch annehmbar, wenn keine Assoziation zwischen A und B erfolgt und die relativen Konzentrationen von A und B in S klein sind.

Bei realen Säulen von großen Ausmaßen sind die Hypothesen 5. und 6. nicht mehr voll gültig, da die Füllung eine Erhöhung des Druckes im unteren Teil der Säule zur Folge hat, und da die Temperatur durch die Lösungswärme von A, das eine kleinere Anzahl Molen von B verdrängt, erhöht wird.

Da aber eine Temperaturerhöhung eine Verminderung der Löslichkeit, d. h. entgegengesetzte Effekte als die der Druckerhöhung, hervorruft, und da beide Änderungen in kleinen Grenzen gehalten werden können, so ist anzunehmen, daß auch bei realen Bedingungen die berechneten Löslichkeitskoeffizienten (Mol des gelösten Stoffes pro Volumeinheit des Lösungsmittels) als konstant angesehen werden dürfen, wenn sie sich auf die mittleren Werte des Druckes und der Temperatur beziehen.

Komplexere Verfahren, die zur Fraktionierung, Absorption, Entgasung und Verstärkung mehrere Säulen umfassen, dürfen im ganzen als isotherm behandelt werden, da kleine positive thermische Effekte bei den Absorptionsvorgängen durch die negativen bei Desorptionsvorgängen ausgeglichen werden.

Verfahren I

Untersuchen wir zuerst die Trennung der Gase A und B voneinander und von dem Inertgas I in einem isothermen fraktionierten Absorptionsverfahren.

Fall I. Totale Trennung von A und B von I

Ein solches Verfahren umfaßt vier Säulen:

1. Absorptionsturm 1 zur Auflösung von A und B in einem Lösungsmittel S und Austritt von I oben unter einem Arbeitsdruck π_1 . Der Einlauf besteht aus dem Gemisch A, B und I.
2. Fraktionierungssäule 2 unter Arbeitsdruck π_2 niedriger als π_1 . Einlaufstelle im mittleren Teil für den aus dem Absorptionsturm erhaltenen Gemisch A, B und S. Auf dem obersten Boden läuft weiteres Lösungsmittel S ein und im Unterteil ein Rücklauf R von A. Diese Säule liefert oben B.
3. Entgaser 3 unter Arbeitsdruck π_3 , wobei durch den Druckabfall A gewonnen wird. Ein Teil von A wird als Rücklauf in die zweite Säule zurückgeführt.
4. Abtriebsäule 4 unter dem Arbeitsdruck π_4 dient zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels, welches frei von A und B ist, indem der nach der Entgasung darin verbliebene Teil von A durch einen Strom inerte Gase (I) abgetrieben und zur Absorptions-Säule 1 abgeführt wird.

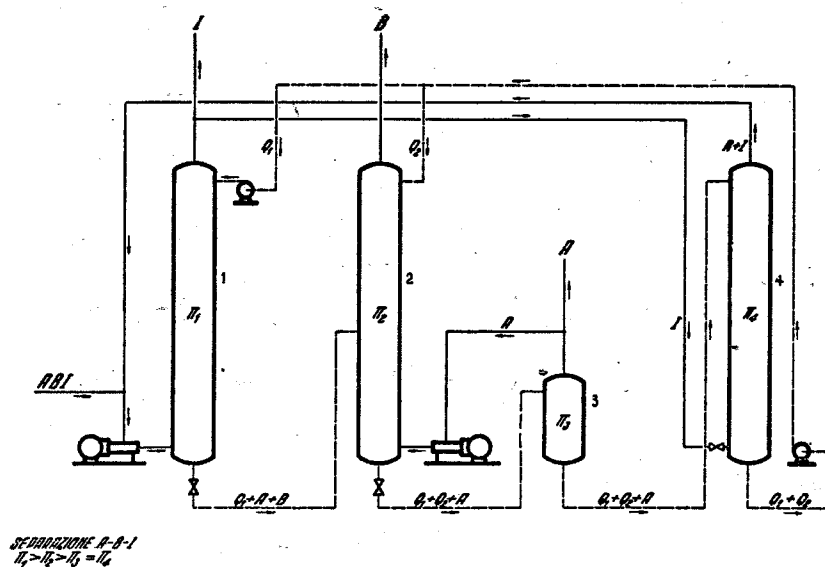


Abb. 3

Trennung eines Gemisches zweier Gase mit einem Inertgas in die drei Bestandteile

Wenn wir den idealen Fall der totalen Trennung von A, B und I in vollkommen reine Anteile untersuchen, so muß der Absorptionsturm 1 wie ein gewöhnlicher Absorptionsturm berechnet werden, unter An-

nahme eines Gleichgewichts im Rückstand der weniger löslichen Komponente B und der Abwesenheit beider Komponenten A und B im Vorlauf. Die Fraktioniersäule 2 wird wie eine gewöhnliche fraktionierende Absorptionssäule berechnet, bei welcher A und B in flüssiger Phase im mittleren Teil einlaufen und ein Rücklauf von A zufließt. Der Druck π_2 entspricht der Summe der Partialdrucke.

Die Drucke π_3 und π_4 sind die niedrigst möglichen, soweit sie mit dem Verwertungsdruck von A vereinbar sind; die Säule 4 ist als eine gewöhnliche Abtriebsäule zu berechnen.

Wir nennen:

F = Volumen des frischen zu fraktionierenden Gasgemisches.

G = Volumen des aus der Säule 4 austretenden Gases.

G_1 = F + G Gesamtvolumen des in 1 einlaufenden Gases.

Q_1 = Volumen des Lösungsmittels in 1 einlaufend.

Q_2 = Volumen des Lösungsmittels in 2 einlaufend.

Y_{Af} = molare Konzentration von A im Gemisch F.

Y_{Bf} = molare Konzentration von B im Gemisch F.

Bei Gleichgewicht gilt

$$1) \quad Q_1 = \frac{G_1}{\pi_1 \beta}$$

$$2) \quad Q_2 = Q_1 \frac{\gamma}{1 - \gamma}$$

$$3) \quad Q_1 + Q_2 = Q_1 \frac{1}{1 - \gamma}$$

Unter der Voraussetzung, daß das mit A gesättigte Lösungsmittel unter einem Druck von π_4 (nehmen wir ihn gleich π_3 an) durch einen Strom träger Gase vollständig von A befreit wird, folgt da

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

$$G_A = G_1 = (Q_1 + Q_2) \alpha \cdot \pi_3 \quad (6)$$

Diese Hypothese setzt ein Gleichgewicht von A im Rücklauf der Verstärkungssäule 4 voraus.

Der kombinierte Einlauf in 1 beträgt

$$G_1 = F + 2 \cdot \alpha \cdot \pi_3 \cdot (Q_1 + Q_2)$$

Aus dem ergibt sich

$$Q_1 = F \frac{1 - \gamma}{\pi_1 \gamma (\alpha - \beta) - 2 \alpha \pi_3} \quad Q_2 = F \frac{\gamma}{\pi_1 \gamma (\alpha - \beta) - 2 \alpha \pi_3} \quad (7)$$

$$G = F \frac{2 \pi_3}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2 \pi_3} \quad G_1 = F \frac{\pi_1 \gamma (1 - \gamma)}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2 \pi_3} \quad (8)$$

Die Mindestmenge des der Abtriebsäule zuzuführenden Inertgases ist

$$I_s = 1/2 G$$

Die Konzentrationen von A und B betragen infolge des kombinierten Einlaufes

$$\begin{aligned} Y_{A1} &= \frac{Y_{Af} [\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2 \pi_3] + \pi_3}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma)} \\ Y_{B1} &= \frac{Y_{Bf} [\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2 \pi_3]}{\pi_1 \gamma (1 - \gamma)} \end{aligned} \quad (9)$$

Hieraus folgt die Bedingung

$$\begin{aligned} \pi_1 \gamma (1 - \gamma) &> 2 \pi_3 \\ \text{d. h.} \quad \pi_1 &> \frac{2}{\gamma (1 - \gamma)} \pi_3 \end{aligned}$$

Es ist zu beachten, daß G , G_1 , Y_{A1} , Y_{B1} und das minimale Verhältnis unabhängig von den absoluten Werten von α und β sind, sondern nur von deren Verhältnis γ abhängen.

Der Arbeitsdruck in der Säule 2 ergibt sich aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} X_{A1} &= \pi_2 \alpha Y_{A2} \\ X_{B2} &= \pi_2 \beta (1 - Y_{A2}) \end{aligned}$$

wobei Y_{A2} der Volumenbruch von A im binären Gasgemisch ist, das im Gleichgewicht steht mit der in die zweite Säule einlaufenden Flüssigkeit von der Konzentration X_{A1} und X_{B1} an A und B.

Es folgt

$$\pi_2 = \frac{X_{A1}}{\alpha} + \frac{X_{B1}}{\beta} \quad (10)$$

und weiter

$$\pi_2 = \frac{1}{1 - \gamma} \left\{ \pi_3 + [\pi_1 \gamma (\alpha - \beta) - 2 \alpha \pi_3] \left(\frac{Y_{Af}}{\alpha} + \frac{Y_{Bf}}{\beta} \right) \right\} \quad (11)$$

Das Rückstandsrücklaufverhältnis (in der Säule 2) ergibt sich aus

$$\tau = \frac{\pi_2}{Y_{Af} [\pi_1 \gamma (1 - \gamma) - 2 \pi_3] + \pi_3} - 1 \quad (12)$$

und das Rücklaufvolumen aus

$$R = \tau [FY_{Af} + \alpha \pi_3 (Q_1 + Q_2)] \quad (13)$$

Zum Studium eines solchen idealen Zyklus wird man wie folgt vorgehen:

1. Man bestimmt zunächst den Entgasungsdruck π_3 und den Druck π_4 (gewöhnlich gleich π_3).
2. Man bestimmt den Druck π_1 und beachtet, daß $\pi_1 > \frac{2}{\gamma (1 - \gamma)} \pi_3$

3. Man berechnet den Druck der Fraktioniersäule nach der Formel (11).
4. Man berechnet den Ausfluß und die Zusammensetzung der im Zyklus befindlichen verschiedenen Gemische nach Formel (7) bis (13).

*Fall II. Totale Trennung von A von B und I
und partielle Trennung von B von I*

Das vorher als Fall I untersuchte Verfahren weist den Nachteil auf, daß es, wenn β viel kleiner ist als α , bedeutend mehr Lösungsmittel benötigt, als zur alleinigen Gewinnung von A erforderlich ist. Untersuchen wir deshalb zunächst die Mengen der verschiedenen Gase und Flüssigkeiten, die am Zyklus teilnehmen, wenn es sich darum handelt, nur A abzutrennen. Beschränken wir uns also darauf, nur einen kleinen Teil von B aus I zu isolieren.

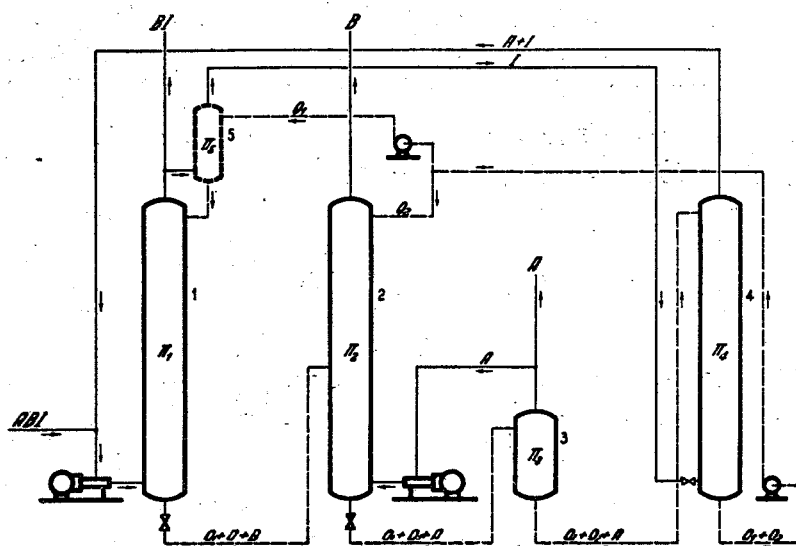


Abb. 4

Trennung eines Gemisches zweier Gase A und B in A und B und B-haltiges Inertgas

Die Berechnung wird wie im vorherigen Fall durchgeführt, mit dem einzigen Unterschied, daß in der Säule 1 der Rückstand sich mit beiden löslichen Komponenten A und B im Gleichgewicht befindet, während im Vorlauf kein A, wohl aber B enthalten ist.

Die Entnahme von A aus Säule 4 ist mit Inertgasen, die auch B enthalten, ausführbar. Man kann also zum Abtreiben das aus Turm 1 austretende Gas benutzen. Die Berechnung wird vereinfacht, wenn man zum Abtreiben ein von B freies Gas benutzt, was ohne größeren Verbrauch von Lösungsmitteln möglich ist, indem man eine Säule 5 oben an die Säule einsetzt, in welcher dasselbe Lösungsmittel, das

dann der Säule 1 zufließt, benutzt wird, um jenen Teil des Inertgases zu reinigen, der zum Abtreiben von A in der Säule 4 benötigt wird. Mit denselben Zeichen wie oben ergeben sich die Gleichungen

$$Q_1 = F \frac{1 - \gamma}{\pi_1 (\alpha - \beta) - 2 \alpha \pi_3} \quad Q_2 = F \frac{\gamma}{\pi_1 (\alpha - \beta) - 2 \alpha \pi_3} \quad (14)$$

Man muß festsetzen: $\pi_1 > \frac{2}{1 - \gamma} \pi_3$

Soll das Abtreiben mit Inertgas aus Säule 5 erfolgen, so muß man (falls $\pi_1 = \pi_5$) die folgende Bedingung einführen

$$\pi_5 \geq \left(\frac{1}{\gamma (1 - \gamma)} + \frac{1}{\gamma} \frac{Y_{Bf}}{Y_{If}} \right) \pi_3 \quad (15)$$

Wenn wir für das Abtreiben annehmen, daß

$$I_s = 1/2 G$$

folgt $G = F \frac{2 \pi_3}{\pi_1 (1 - \gamma) - 2 \pi_3} \quad (16)$

Der Druck in der Fraktionierungssäule ist

$$\pi_2 = \frac{\pi_3 + [\pi_1 (1 - \gamma) - 2 \pi_3] (Y_{Af} + Y_{Bf})}{1 - \gamma} \quad (17)$$

Der gasförmige Rücklauf im unteren Teil der Säule 2 ist

$$R = \tau [FY_{Af} + \alpha \pi_3 (Q_1 + Q_2)] \quad (18)$$

wo

$$\tau = \frac{\pi_2}{Y_{Af} [\pi_1 (1 - \gamma) - 2 \pi_3] + \pi_3} - 1$$

Verfahren II

Falls man nur A von B und I trennen will, kann der in Abb. 5 abgebildete Kreislauf geeignet sein. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem vorhergehenden insofern, als die Fraktionierungssäule 2 als Vorlauf kein reines B, sondern ein Gemisch von A und B liefert, das zur Säule 1 zusammen mit Zulauf F zurückkehrt. Im Gegensatz zum Verfahren I hat man im Vorlauf der Säule 2 keine Zufuhr von A-freiem Lösungsmittel, sondern von Säule 1 läuft ein Gemisch zu, das alles A und einen Teil von B enthält. Säule 2 hat nur die Aufgabe, die Lösung mit A anzureichern und B zu entfernen. Die beiden Säulen 1 und 2 des Verfahrens II können daher als eine einzige angesehen werden, die zur Trennung von A und B ohne Inertgas mit Einlauf der gasförmigen Phase im mittleren Teil arbeitet.

Zur Prüfung eines solchen Verfahrens zur totalen Gewinnung in reinem Zustand ist die folgende Anordnung in Erwägung gezogen:

Die Säule 1 dient als Abtriebssäule von A mit einem Gleichgewicht im Rückstand von A und B; die Säule 2 als Verstärkungssäule ohne Inertgas und mit Rücklauf von reinem A bei Gleichgewicht beider Komponenten im Rückstand und Vorlauf. Die Säulen 3, 4 und 5 verhalten sich wie dieselben im Fall I. des Zyklus I.

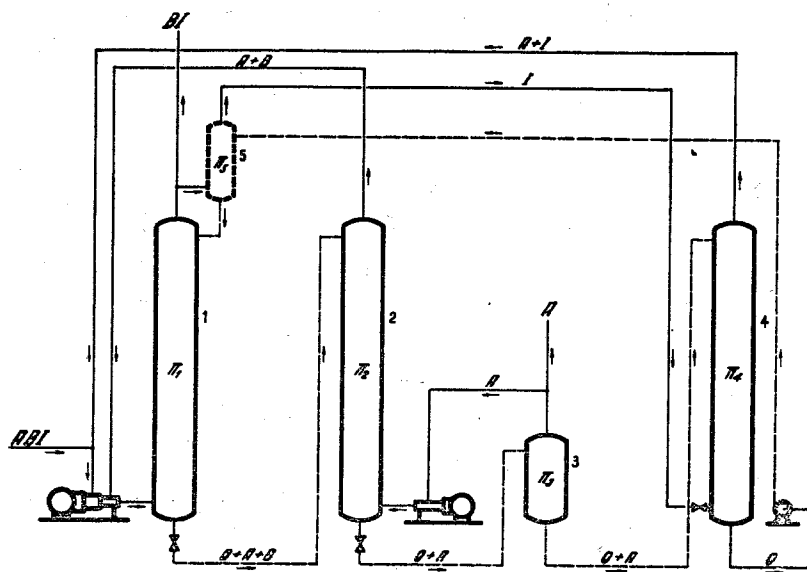


Abb. 5

Trennung eines Gemisches zweier Gase in A- und B-haltiges Inertgas,

$$\pi_5 = \pi_1 > \pi_2 > \pi_3 = \pi_4$$

Zur Berechnung eines solchen Idealzyklus auf Grund der oben aufgeführten Betrachtungen verfährt man wie folgt:

1. Man bestimmt den Entgasungsdruck π_3 , gewöhnlich ist $\pi_3 = 1$.
2. Man bestimmt den Druck π_4 in der Verstärkungssäule, gewöhnlich ist $\pi_4 = \pi_3$.
3. Man bestimmt den Druck π_1 , der für ein bestimmtes Lösungsmittel gleich

$$\pi_1 > \frac{2 - \gamma}{1 - \gamma} \pi_3 \quad \text{sein soll.} \quad (19)$$

Falls das Abtreiben mit Inertgas aus Säule 5 erfolgen soll, wobei π_1 gleich π_5 ist, muß die folgende Bedingung eingehalten werden

$$\pi_5 \geq \frac{1}{\gamma} \frac{1 - Y_{Af}}{Y_{If}} \pi_3 \quad (20)$$

4. Man berechnet den Mindestverbrauch an Lösungsmittel

$$Q = \frac{F (1 - \gamma Y_{If})}{\pi_1 (\alpha - \beta) - \pi_3 (2 \alpha - \beta)} \quad (21)$$

5. Der Ausfluß und die Zusammensetzung des kombinierten Einlaufs in Säule 1 ergeben sich aus

$$G_1 = F \frac{\pi_1 (1 - \gamma Y_{If})}{\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)} \quad (22)$$

$$Y_{A1} = \frac{Y_{Af} [\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)] + \pi_3 (1 - \gamma Y_{If})}{\pi_1 (1 - \gamma) (1 - \gamma Y_{If})}$$

$$Y_{B1} = \frac{Y_{Bf} [\pi_1 (1 - \gamma) - \pi_3 (2 - \gamma)]}{\pi_1 (1 - \gamma) (1 - \gamma Y_{If})}$$

6. Der Druck in der Verstärkungssäule ist

$$\pi_2 = \pi_1 (Y_{A1} + Y_{B1}) \quad (23)$$

7. Der Rückstandsrücklauf in Säule 2 ist

$$R = \alpha Q (\pi_2 - \pi_3) - Y_{Af} \cdot F \quad (24)$$

8. Die Gasmenge, die der Säule 5 zugeführt wird, ist

$$\Gamma_0 = \frac{\alpha \pi_3 Q}{1 - Y_{Bo}} \quad \text{wobei} \quad Y_{Bo} = \frac{Y_{Bf}}{1 - Y_{Af}} \quad (25)$$

Die von Säule 4 nach Säule 1 zurückfließende Gasmenge ist

$$G = 2 \alpha \pi_3 Q \quad \text{mit } G_A = G_I \quad (26)$$

Die zu den Verfahren I und II angeführten Beispiele beziehen sich auf die totale Abtrennung von reinem A aus einem ternären Gemisch. Dabei war angenommen, daß in allen Teilen der Fraktioniersäule Gleichgewicht herrscht, was eine unendlich große theoretische Bodenzahl voraussetzen würde. Obwohl die angeführten Beispiele somit nur eine theoretische Bedeutung haben, ermöglichen die Berechnungsmethoden in praktischen Fällen die Entscheidung über das geeignetste Verfahren. Vom idealen auf den realen Fall übergehend, bestimmen wir zunächst die in bezug auf die Reinheit der Produkte gestellten Ansprüche, bedienen uns dann zur Berechnung der Fraktioniersäulen der Rechenmethoden, die sich auf die Löslichkeitsäquivalente gründen (1) und (3) ziehen die Arbeitskurven, die für isotherme Fraktionierung Geraden sind, und bestimmen daraus die theoretische Bodenzahl.

Wenn man in der Praxis A in hoher Reinheit erhalten will, wird es nötig sein, einen Druck π_1 anzuwenden, der ein wenig höher ist als der berechnete, sowie einen etwas niedrigeren Druck π_2 , um nicht die Lösungsmenge über dem theoretischen Wert und damit auch die Volumen der Rückläufe erhöhen zu müssen.

Verfahren III

Dieses Verfahren unterscheidet sich von den vorhergehenden insofern, als die Verstärkung der Komponente A in der Fraktioniersäule durch Rücklauf eines Gemisches von A und Inertgasen bewirkt wird.

Offenbar ist dieses Verfahren bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Es ist bemerkenswert, daß bei diesem Verfahren der Energieverbrauch geringer bleibt und kein Rücklauf von reinem A erforderlich ist, wenn dasselbe aus geeigneten vollständig isothermen Zyklen besteht. Bei der Entgasung des Lösungsmittels kann reines A gewonnen werden, falls das zum Abtreiben verwendete Inertgas im verwendeten Lösungsmittel praktisch unlöslich ist.

Dieses Verfahren weist ein besonderes Interesse auf zur Gewinnung von Acetylen aus den Gasen der Methanoxydation, da die Explosionsgefahr von reinem komprimierten Acetylen beseitigt wird. Hinzu kommt, daß bei der Entgasung und der Gewinnung des gelösten Acetylens ein Unterdruck nicht nötig und ein isothermer Betrieb möglich ist. Dank der kleinen Löslichkeit des Wasserstoffes in dem verwendeten Lösungsmittel und seinem niedrigen Partialdampfdruck im Unterteil der Verstärkungssäule, wird hochreines Acetylen gewonnen. Abb. 6 zeigt schematisch das Verfahren.

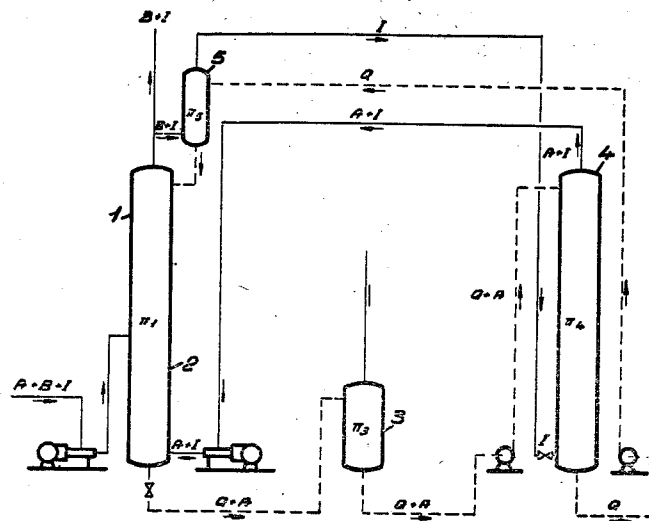


Abb. 6

Trennung eines Gemisches zweier Gase in A- und B-haltiges Inertgas,

$$\pi_5 = \pi_1 > \pi_3 \leq \pi_4$$

$$\pi_4 \leq \pi_1$$

$$\pi_1 = \pi_2$$

Im Gegensatz zu den vorherbeschriebenen Verfahren muß hier zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels ein von B völlig freies Inertgas zum Abtreiben verwendet werden, wobei die benötigte Menge desselben durch Auswaschen eines kleinen Teils der restlichen Gase in Säule 5 mit demselben Lösungsmittel gewonnen wird, das in den Absorptionsturm einläuft.

Verstärkungssäule 2 könnte wohl mit demselben Druck wie Säule 1 arbeiten, aber in der Praxis ist es ratsam, sie mit geringerem

Druck zu betreiben. Bei gleichem Druck ist es nämlich möglich, ideale (stationäre) Arbeitsbedingungen zu erreichen, wenn die Zusammensetzung des Gases oben in der Verstärkungssäule identisch ist mit der des Einlaufes. Die Menge der für den Rücklauf benötigten Inert-

gase ist $I_R = \frac{\gamma}{1 - \gamma} F Y_{If}$, während der Lösungsmittelaufwand durch

$Q = \frac{F}{\pi_1 (\alpha - \beta)}$ gegeben ist.

Um die Zusammensetzung des gasförmigen Rücklaufs der Fraktioniersäule zu ermitteln, bedient man sich analytischer Methoden, mit der Bedingung, daß Rücklauf und Lösungsmittel im Sumpf der Verstärkungssäule im Gleichgewicht stehen. Diese analytische Berechnung führt zu der folgenden quadratischen Gleichung, die allgemein zwei reale Wurzeln besitzt

$$A^2_R + A_R F \left(\frac{\gamma}{1 - \gamma} Y_{If} + Y_{Af} - \frac{1}{1 - \gamma} \right) + \frac{\gamma}{1 - \gamma} F^2 Y_{Af} Y_{If} = 0 \quad (27)$$

Da das Verhalten einer Verstärkungssäule, die mit einem Rücklauf aus A, B und Inertgas arbeitet, gefühlsmäßig nicht leicht vorausgesehen werden kann, versuchten wir eine graphische Darstellung zur angenäherten Ermittlung der theoretischen Bodenzahl zu geben, die ihrerseits zum Erzielen einer bestimmten Wirkung in realen Fällen erforderlich ist.

Es liegen vier Komponenten vor, nämlich die löslichen Gase A und B, das Inertgas und das Lösungsmittel. Das Zustandsdiagramm ergibt in der gewöhnlichen Darstellungsweise keine geraden Arbeitslinien. Diese Schwierigkeit wird überwunden, wenn man als Konzentrationsmaß die Löslichkeitsäquivalente verwendet, d. h. Größen, die zu den relativen Löslichkeiten im umgekehrten Verhältnis stehen. Wenn der Einfachheit halber $A = A_e$ gesetzt wird, ist $B_e = B/\gamma$.

In Abb. 7 ist für konstanten Druck als Ordinate das Verhältnis

$$\frac{A_e + B_e}{I} \text{ in der Gasphase, und als Abszisse } \frac{A_e + B_e}{Q_e}$$

in der flüssigen Phase aufgetragen.

Auch die Lösungsmittelmenge wird in Löslichkeitsäquivalenten Q_e ausgedrückt, indem man als Einheit die Menge Q festlegt, die bei Arbeitsdruck $\alpha\pi$ Raumteile von A löst; $Q_e = Q/\pi\alpha$, wo Q die Menge des reinen Lösungsmittels, α die Löslichkeit von A im Lösungsmittel bei dem Druck 1 und π der Gesamtdruck des Systems sind. Im Falle idealer Lösungen (Henry'sches Gesetz) kann sich das Diagramm auf jeden Druck beziehen, vorausgesetzt derselbe ist konstant.

Die Kurven der Abb. 7 entsprechen verschiedenen Zusammensetzungen und sind sehr leicht zu ermitteln, da nach der Definition der Löslichkeitsäquivalente

$$Y_A = (X_A)_e \quad (28)$$

Die Zusammensetzungen $\frac{A+B}{I}$ sind durch ein steil ansteigendes

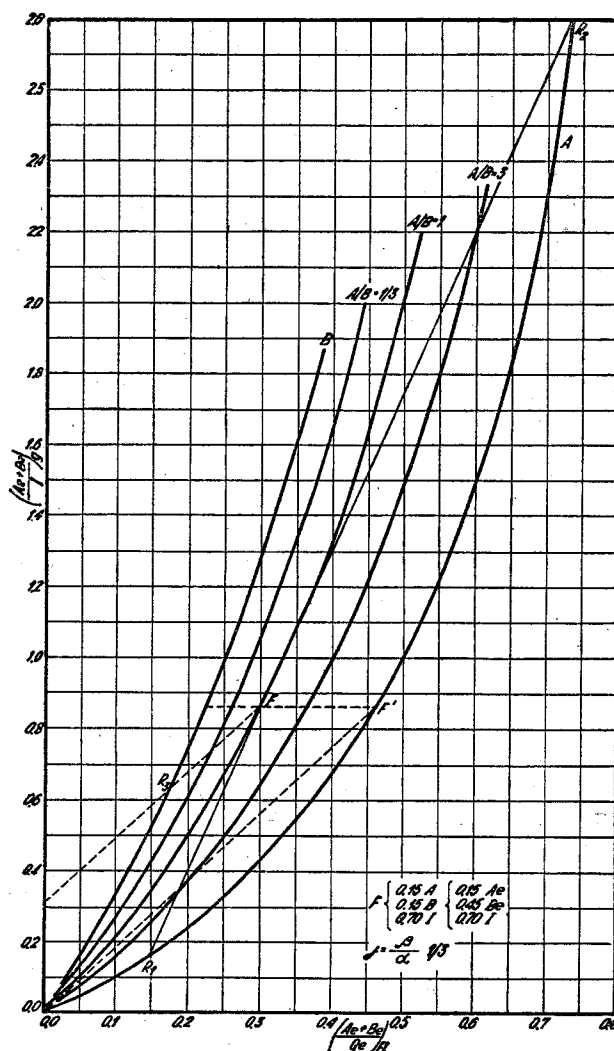


Abb. 7

Bündel von Kurven dargestellt. Jede einzelne entspricht einem bestimmten Verhältnis von A/B. Die beiden Grenzkurven gelten für die reinen Komponenten A bzw. B. Die Abstände der Kurven von den beiden Grenzlinien sind den relativen Konzentrationen umgekehrt proportional.

Ein Gemisch F von gegebener Zusammensetzung (z. B. 15 % A, 15 % B, 70 % I, entsprechend einem Verhältnis von $A/B = 1$) wird mit der theoretischen Mindestmenge Q von mit B gesättigtem Lösungsmittel zur vollkommenen Auflösung von A ausgewaschen. Die

Arbeitsgerade FR_3 ist zu $F'O$ parallel und schneidet die Kurve für reines B in einem Punkt R_3 , der die Zusammensetzung des aus der Fraktioniersäule austretenden Gases angibt. Die Abtrennung von B aus dem Lösungsmittel in der Verstärkungssäule für A, die mit dem aus Säule 1 auslaufenden Lösungsmittel gespeist ist, kann mit soviel Inertgas I_R erfolgen, als nötig ist, um im Vorlauf dieser Säule das gleiche Verhältnis von A/B wie im Gemisch F, aber mit verschiedenen Mengen A_R der Komponente A im Rücklauf zu erzielen.

Die zwei Wurzeln der vorher gegebenen Gleichung (27) entsprechen im Zustandsdiagramm den Schnittpunkten der Tangente an die Kurve $A/B = \text{const.}$ (im Punkte F) mit der Kurve A. Der Punkt R_2 bedeutet eine Absorption von A und ein Abtreiben von B. Der Punkt R_1 ist besonders interessant, denn er entspricht einem gleichzeitigen Abtreiben von B und einem Teil von A.

Die Arbeitsgerade $F-R_1$ besitzt die Eigenart, daß die zwischen F und R_1 liegenden Punkte angeben, in welcher Weise sich die Konzentrationen in der Flüssigkeit und im Gas während des idealen Prozesses ändern, und daß die Werte von

$$\frac{A_e + B_e}{I} \quad \text{und} \quad \frac{A_e + B_e}{Q_e}$$

in jedem Punkt übereinstimmen.

Durch ein derartiges Kreislaufverfahren gelangt man zur vollkommenen Abtrennung von B aus dem Lösungsmittel, obwohl eine kleinere Menge von A im Rücklauf gebraucht wird, als bei der extraktiven Destillation, wo ohne Inertgase gearbeitet wird.

Interessanter erscheint das Verfahren, wenn der Druck in der Verstärkungssäule kleiner gehalten wird als der im Absorptionsturm. Da das Diagramm (Abb. 7) für beliebige Drucke verwendbar ist, solange das Henry'sche Gesetz gilt, bewegt sich der auf dem Diagramm darstellende Punkt auf der Kurve $A/B = \text{const.}$ in einem solchen Fall nach oben. Unter dem niedrigeren Druck ist die Lösung, mit einem an Inertgasen weniger reichen Gas im Gleichgewicht. B kann deshalb entfernt werden, unter Verwendung eines kleineren Rücklaufvolumens, welches arm an Inertgasen, aber reicher an A ist. Wenn nun der Druck in der Verstärkungssäule mit dem zum Gleichgewichtsdruck eines Gemisches von A und B übereinstimmen sollte, so könnte das Abtreiben von B mittels eines Rücklaufs von reinem A durchgeführt werden; jedoch wäre dazu eine bedeutende Menge von A nötig, jedenfalls mehr, als das Produkt der gelösten B-Menge mit $1/\gamma$ anzeigt. Praktisch wird man unter einem Zwischendruck arbeiten.

Die Verfahrensbedingungen werden ermittelt, indem man entweder die Drucke π_1 und π_2 oder die Inertgasmenge für den Rücklauf

der Säule 2 bestimmt. Da das aus der Verstärkungssäule oben austretende Gas eine kleinere Menge von Inertgasen enthält, obwohl es A und B im selben Verhältnis enthält wie der Zulauf, ist im stationären Zustand die Zusammensetzung des kombinierten Einlaufes in der Absorptionssäule von der des frisch einlaufenden Gases verschieden.

Allgemein ist es angebrachter, die Inertgasmenge vorauszusetzen und zu beachten, daß für $\pi_1 > \pi_2$

$$I_R < \frac{FY_{If} (1 - \gamma)}{1/\gamma + \gamma - 2} \quad (29)$$

Wird I_R kleiner, so steigt das Verhältnis π_1 / π_2 an, es verkleinert sich auch der Gesamttrücklauf, während seine Konzentration an A steigt. Es folgt

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{F (1 - \gamma Y_{If}) + I_R (1 - \gamma)}{F (1 - Y_{If}) + I_R (1/\gamma - 1)} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} A^2_R \left(\frac{\pi_1}{\pi_2} - \gamma \right) + A_R \left[\left(\frac{\pi_1}{\pi_2} - \gamma \right) (FY_{Af} + I_R) - F \right] \\ + \left(\frac{\pi_1}{\pi_2} - \gamma \right) Y_{Af} FI_R = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

Die A und I_R enthaltenden Rücklaufgase können gewonnen werden, indem man das Lösungsmittel in Säule 4 regeneriert.

Um die zum Abtreiben benötigte Inertgasmenge I_R frei von B zu gewinnen, verfügt man gewöhnlich über eine Lösungsmittelmenge Q, die in Säule 5 zu verwenden ist und den Verbrauch übertrifft.

Es ist allgemein nötig, wenn Säule 4 nicht unter einem größeren Druck arbeitet als der Entgaser 3, daß das Abtreiben mit einem Überschuß von Inertgasen durchgeführt wird.

Die obigen Formeln beziehen sich auf den idealen Fall einer unendlichen Bodenzahl. In realen Fällen nähert man sich den berechneten Resultaten, wenn man in der Verstärkungssäule mit einem Rückflußüberschuß arbeitet, der dieselbe Zusammensetzung wie im idealen Fall hat. Die Neigung der Arbeitsgeraden wird dadurch kleiner als die der Geraden R_1F .

Die ungefähre theoretische Bodenzahl für einen bestimmten Fall erhält man gewöhnlich mit einem besonderen treppenförmigen Diagramm, zwischen der Arbeitskurve und der Geraden FR. Die einzelnen Treppenabsätze werden von den letzteren begrenzt und geben die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phasen im Gleichgewicht an. Infolge des kleinen Inertgasüberschusses und der niedrigen Werte von I_R sind die Unterschiede zwischen der Zusammensetzung der realen und der idealen flüssigen Phase klein. Die mit dieser Methode erzielte Annäherung ist daher zufriedenstellend.

Der Druck in dem Absorptionsturm muß im realen Fall stets höher sein als im idealen Fall, um trotz des größeren Volumens der umlaufenden Gase der Lösung eine Zusammensetzung zu erteilen, die ungefähr gleich der idealen berechneten ist.

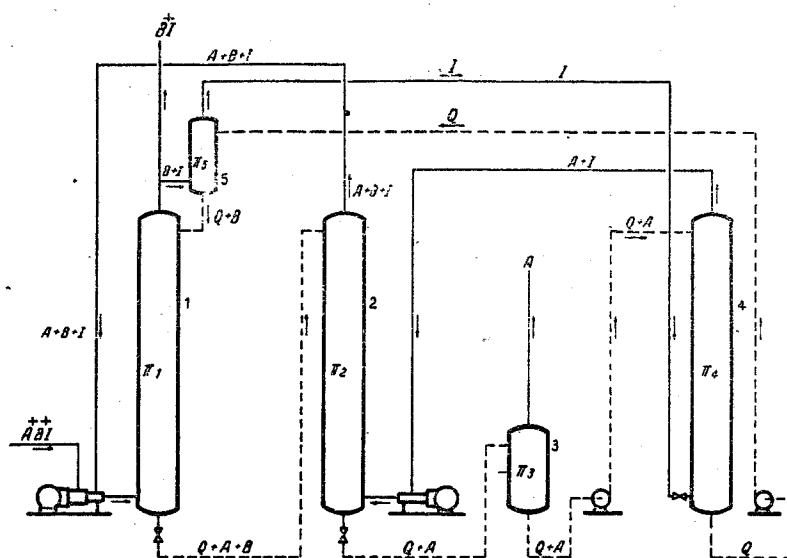


Abb. 8

Trennung eines Gemisches zweier Gase in A- und B-haltiges Inertgas,

$$\pi_5 = \pi_1 > \pi_2 > \pi_3 \leq \pi_4$$

$$\pi_4 \leq \pi_2$$

$$\text{Speisung} \begin{cases} Q_F : \text{Volumen des Lösungsmittels} \\ F : \text{Volumen von A und B} \end{cases} \begin{cases} Fx_f : \text{Vol. von A} \\ F(1-x_f) : \text{Vol. von B} \end{cases}$$

$$\text{Rückflußverhältnis} \begin{cases} r = \frac{1}{y_f(1-\gamma)} \quad \text{wo} \quad y_f = \frac{\gamma x_f}{1-x_f(1-\gamma)} \\ r = \frac{1}{(1-\gamma)x_f} - \frac{1+\gamma}{\gamma} \end{cases}$$

$$R_A = rFx_f \quad Q_2 = \frac{\gamma}{1-\gamma} Q_f \quad Q_1 = Q_2 + Q_f = \frac{1}{1-\gamma} Q_f$$

Nicht isotherme Verfahren

Wenn beliebige thermische Energie zur Verfügung steht, kann es angebracht sein, das Lösungsmittel bei einer höheren Temperatur zu entgasen. In solchen Fällen kann die bei der Regenerierung aus dem Lösungsmittel zu entfernende Menge von A sowie die Menge der Inertgase sehr klein sein. Unter der Annahme, daß die Temperaturen t_2 der Entgasung und der Abtriebsäule höher sind als die Temperatur t_1 der Verstärkungssäule, und daß die Temperatur des

entgasten Lösungsmittels und des Rücklaufgases auf die der anderen Teile des Kreislaufs gebracht wird, sind die besprochenen Rechenverfahren für isotherme Zyklen auch hier leicht anzuwenden.

Zu diesem Zweck genügt es, in den vorhergehenden Formeln konventionelle Drucke π_{3c} anzunehmen, so daß

$$\frac{\pi_{3c}}{\pi_3} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \quad (32)$$

wobei α_1 und α_2 die Löslichkeiten ausgedrückt in Molen von A im Lösungsmittel bei den respektiven Temperaturen t_1 und t_2 bedeuten. Ein Erhitzen des Lösungsmittels während seiner Entgasung bringt eine Verminderung des der Absorptionssäule zuzuführenden totalen Gasvolumens mit sich, und damit auch eine Verminderung des Lösungsmittels und des Gesamtverbrauches an mechanischer Energie.

Während eine vollkommene Entgasung durch Erhitzen von Lösungen in wenig flüchtigen Lösungsmitteln meist kostspielig ist, kann dagegen die Entgasung durch Abtreiben mittels Inertgasen, nach teilweiser Entgasung durch Erhitzen, vorteilhaft sein. Ein Erhitzen von 30—40° kann schon in den meisten Fällen gestatten, die zu entfernende Gasmenge und die wieder in Umlauf zu bringenden Mengen von Inertgasen zu halbieren.

Um diese Zyklen in weiteren Fällen anzuwenden und um die richtigen Ausmaße für die Apparatur zu finden, sind kinetische Versuche erforderlich, durch die der Wirkungsgrad der Böden, d. h. das Verhältnis von wirklicher zur höchstmöglichen Anreicherung, bestimmt wird. Daraus ergibt sich dann die Höhe der realen Füllkörpersäule.

Das gründliche Studium der physikalischen Fraktionierprozesse ist für die chemische Industrie von großer Wichtigkeit und einer der interessantesten Zweige der Chemie-Ingenieur-Technik. Oft gelingt es, durch rationelle physikalische Trenn- und Fraktionierverfahren, die in der Massenproduktion der chemischen Industrie neben den chemischen Reaktionen angewandt werden, reine Produkte zu gewinnen, hohe Gesamtausbeuten zu erzielen und damit auch wichtige wirtschaftliche Probleme zu lösen.

Wir danken dem Studenten P. L. Gadina für seine Mitarbeit.

Literatur

- 1) G. Natta, *Chimica e Industria* **24**, 43, 1942).
G. Natta u. G. F. Mattei, *Chimica e Industria* **24**, 271, (1942).
- 2) C. L. Dunn, R. W. Millar, G. J. Pierotti, R. N. Shiras und Mott Souders *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **41**, 631 (1945).
H. G. Drickamer und H. H. Hummel, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **41**, 607 (1945).
T. J. Walsh, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 8 (1946).
J. A. Gorster, T. S. Mertes und A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 797 (1947).
C. K. Buell und R. C. Bontringht, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 695 (1947).
G. Kortüm, *Chem. Ztg.* **74**, 165 (1950).
- 3) G. Natta und G. F. Mattei, *Chem. Technik* **16**, 201 (1943).
- 4) M. Benedict u. L. C. Rubin, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **41**, 353 (1945).

The separation of components of complex gaseous mixtures through iso-thermal fractionation

Prof. Dr. Giulio Natta und Dr. G. Negri, Milan

The partial or complete separation of the components of ternary gas mixtures through iso-thermal fractionation was investigated. In these systems one component was insoluble in a given solvent which dissolved both of the other components.

The calculating methods previously developed by the first author for the complete separation of binary gas mixtures by fractional absorption were further developed in order to make possible calculation of the continuous separation of ternary mixtures by means of a selective solvent.

The use of the equivalent solubilities which had been applied in the above mentioned works turned out to be very useful also in the study of more complex problems set forth here.

Three different types of fractionating methods and the conditions under which each can be used to best advantage are described. This forms the basis for a rapid survey which indicates the relative suitability of various methods for separating any given gas mixture.

Séparation des constituants de mélanges gazeux complexes par fractionnement isotherme

Prof. Dr. Giulio Natta und Dr. G. Negri, Milan

Le problème de la séparation complète ou partielle des constituants de mélanges gazeux ternaires, formés de deux gaz solubles et d'un troisième pratiquement insoluble dans un solvant quelconque, est étudié par des procédés isothermes de fractionnement.

Les méthodes de calcul, précédemment employées dans les travaux du premier auteur sur la séparation complète par absorption fractionnée d'un mélange gazeux binaire, ont été développées pour le calcul de la séparation continue des constituants d'un mélange gazeux ternaire par un solvant liquide sélectif. On a trouvé très approprié même pour l'étude de ces problèmes plus complexes l'emploi des équivalents de solubilité, déjà adoptés dans les travaux mentionnés ci-dessus.

On examine, en particulier, trois cycles différents de fractionnement en considérant des conditions idéales pour obtenir des produits purs : on peut ainsi obtenir des éléments pour un jugement d'orientation rapide sur les propriétés caractéristiques de chaque cycle, dans les cas d'intérêt pratique.