

495
1953

G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA

**Separazione dei componenti di
miscele gassose per absorbi-
mento frazionato isothermico in
un solvente selettivo - Nota I:
Frazionamento di miscele binarie**

=

Estratto dalla Rivista
"La Chimica e l'Industria,,
Anno XXXV - Giugno 1953 - pag. 403

M I L A N O
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA

**Separazione dei componenti di
miscele gassose per assorbimento
frazionato isothermico in
un solvente selettivo - Nota I:
Frazionamento di miscele binarie**

Estratto dalla Rivista
"La Chimica e l'Industria,,

Anno XXXV - Giugno 1953 - pag. 403

M I L A N O
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA: Separazione dei componenti di miscele gassose per assorbimento frazionato isotermico in un solvente selettivo - Nota I: Frazionamento di miscele binarie. (*)

I processi di liquefazione e rettifica, generalmente usati per la separazione dei componenti di una miscela gassosa, non sono economicamente applicabili quando le tensioni di vapore dei singoli componenti differiscono molto poco tra di loro.

Per risolvere tale problema uno degli Autori aveva studiato, in un precedente lavoro, un sistema originale di frazionamento continuo che consente di ottenere allo stato puro i singoli componenti di una miscela binaria, anche quando non si dispone di un solvente veramente selettivo, ma di un solvente che scioglie entrambi i componenti di cui uno in maggiore proporzione dell'altro. Tale sistema era stato applicato industrialmente nella separazione del butene dal butadiene.

Viene ora esteso lo studio di tale procedimento, che viene chiamato « assorbimento frazionato » o « rettificante », dalle miscele binarie a quelle più complesse e viene impostato

(*) I principali risultati di questo lavoro sono stati comunicati già in una conferenza tenuta da uno degli A. al XXV Congrès International de Chimie Industrielle della Dechema, nel maggio 1952 a Francoforte, pubblicati sul Dechema Monographien, Band 21, pag. 258-279, Verlag Chemie G.m.b.H. Weinheim 1952.

il calcolo di processi continui di frazionamento di miscele ternarie, applicando l'uso degli equivalenti di solubilità per la loro risoluzione grafica.

Vengono proposti dei nuovi cicli di frazionamento con rigenerazione per strappamento del solvente, i quali, nel loro complesso, si possono considerare isotermici e possono consentire di risolvere in modo più economico certi problemi particolari dell'industria chimica.

Vengono descritte le condizioni di esercizio di ognuno di essi ed esposti i metodi per calcolare i relativi bilanci materiali ed ottenere elementi comparativi per un rapido orientamento nella scelta del sistema più vantaggioso per il frazionamento di una data miscela gassosa.

In questa prima nota vengono esaminati in particolare i sistemi binari; nella seconda, quelli ternari.

I processi di frazionamento fisico di miscele gassose sono da lungo tempo largamente applicati nell'industria chimica, ma solo nell'ultimo decennio si sono dovuti affrontare dei problemi di frazionamento resi particolarmente difficili per la presenza di componenti con caratteristiche fisiche (tensione di vapore, solubilità, ecc.) molto vicine. Non sempre tali frazionamenti sono risolvibili in modo economico con i processi tradizionali.

L'importanza pratica di tali problemi appare evidente se si considera il recente grande sviluppo dei processi di sintesi nel campo della chimica organica alifatica, partendo dagli idrocarburi più semplici a 2, 3 o 4 atomi di carbonio che devono venire isolati da miscele complesse (gas di cracking, gas naturali, ecc.). In tale campo assume particolare importanza il problema del frazionamento di miscele gassose per separarne i singoli componenti, ad esempio i componenti della frazione C_4 allo stato puro.

Esaminiamo brevemente, e da un punto di vista qualitativo, le possibili soluzioni tecniche di questi problemi.

Distillazione estrattiva ed azeotropica.

I procedimenti di separazione maggiormente usati, particolarmente nel caso di miscele ideali, sono quelli di rettifica.

In alcuni casi (ad es. nella separazione dei singoli componenti della frazione C_4 di un gas di cracking, che contiene 7 componenti, cioè 2 butani, 3 buteni, 2 butadieni, tutti bollenti entro un intervallo di temperatura di 12 °C) pur trattandosi di miscele che allo stato liquido differiscono poco da miscele ideali, i processi comuni di rettifica non consentono una separazione completa, che sia contemporaneamente di facile attuazione ed economica a causa della piccola differenza tra le volatilità di alcuni componenti. In altri casi, quando entrano in gioco fenomeni di associazione tra le molecole, si ha formazione di miscele azeotropiche fra i componenti da separare, cosicchè, con la distillazione ordinaria, è impossibile effettuare una completa separazione. La formazione di azeotropi è favorita quando è piccolissima la differenza tra le tensioni di vapore dei singoli componenti, cosicchè essa talvolta viene osservata anche tra sostanze molto simili (quali idrocarburi aventi eguale numero di atomi di carbonio) se la differenza tra le temperature di ebollizione è inferiore ad 1 °C.

In alcuni casi, in cui la separazione per semplice rettifica non è applicabile, si può realizzare un frazionamento continuo mediante l'introduzione di una sostanza ausiliaria che modifichi la volatilità relativa dei componenti da separare (1). Un frazionamento cosiffatto prende il nome di *distillazione azeotropica* se la sostanza aggiunta forma un azeotropo con uno o più dei componenti, invece prende il nome di *distillazione estrattiva* se la sostanza aggiunta (che, relativamente ai componenti da separare, è poco volatile) viene, in modo continuo, introdotta in testa alla colonna ed estratta in coda alla medesima, cosicchè è presente in una buona concentrazione su ognuno dei piatti della colonna di frazionamento.

L'aggiunta della sostanza meno volatile ha anche il

pregio in certi casi di impedire la formazione di eventuali azeotropi, quando si tratta di separare dei componenti aventi tensioni di vapore poco diverse.

La fig. 1 mostra un tipico schema di distillazione estrattiva, quale, per esempio, la separazione del toluolo dagli idrocarburi paraffinici in un petrolio, mediante l'aggiunta di fenolo. Esso è stato riportato per le analogie che presenta con i processi di assorbimento frazionato che vengono qui esaminati.

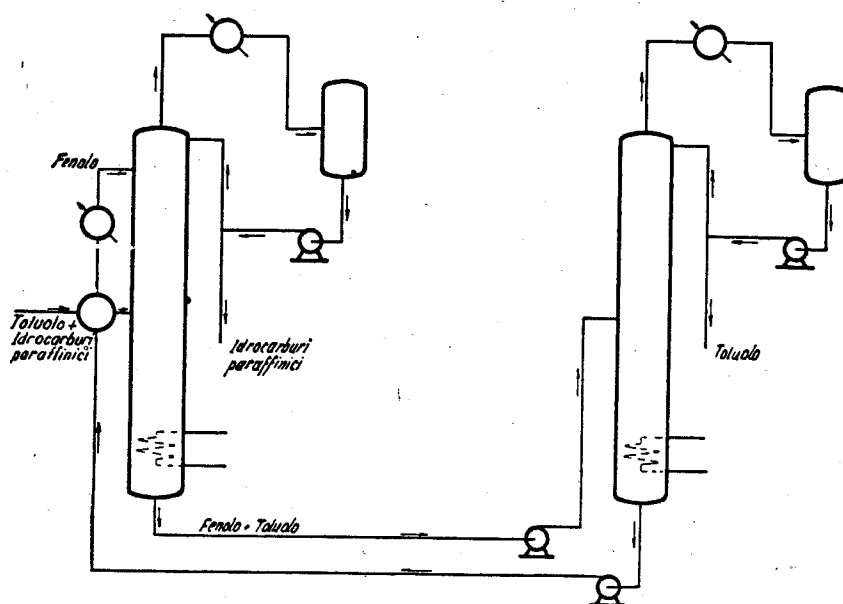


Fig. 1 - Tipico impianto di distillazione estrattiva.

Adsorbimento frazionato.

Qualora si tratti di frazionare delle miscele gassose, aventi basse concentrazioni dei componenti da estrarre, in presenza di grandi quantità di gas meno facilmente condensabili, si può risolvere convenientemente il problema attraverso un adsorbimento frazionato su adatti adsorbenti solidi. La separazione può essere realizzata in modo continuo con i processi di iperadsorbimento sviluppati in America (2). Tali processi sono economicamente applicabili solo nel caso che si tratti di separare dei componenti più facilmente adsorbibili presenti in piccola percentuale, ma richiedono in generale elevati costi di impianto e di esercizio.

Absorbimento frazionato.

Nel caso di frazionamento di certe miscele, che si presentano gassose in condizioni normali, si può ricorrere al semplice assorbimento con un liquido che scioglia fisicamente un solo componente e non gli altri. In caso di mancanza di un solvente che abbia tale proprietà, si può ricorrere all'assorbimento frazionato o rettificante con l'impiego di un solvente che scioglie di più un componente rispetto agli altri e cionondimeno giungere con una sola operazione alla separazione di tale componente allo stato puro.

Tale procedimento può interessare non soltanto nel caso di separazione di componenti aventi vicine temperature di ebollizione, ma anche in altri casi come nella separazione dell'acetilene dai gas di ossidazione autotermica del metano. In questo caso particolare l'impiego dei processi di distillazione frazionata o di estrazione con solventi in fase liquida, operanti ad elevate pressioni e basse temperature, non è consigliabile perchè l'acetilene, se viene compresso, presenta una certa pericolosità, e, d'altra parte, effettuando la rettifica a basse temperature e pressioni si può avere separazione di acetilene solido, pure esplosivo.

Il nuovo termine « *assorbimento frazionato* » è qui usato per indicare un processo continuo di assorbimento e strappamento. Gli schemi di impianto ed anche i metodi di studio hanno una certa affinità con quelli riferentisi al processo di « distillazione estrattiva ». Però la distillazione estrattiva può essere definita come una distillazione frazionata resa più agevole aggiungendo un liquido che modifica favorevolmente la volatilità relativa dei componenti da separare. L'alimentazione della miscela delle sostanze da separare è generalmente in fase liquida.

L'assorbimento frazionato, invece, è l'accoppiamento delle due operazioni di assorbimento e di strappamento, ed è caratterizzato dal fatto che può essere realizzato senza apporto di calore dall'esterno. Questo processo può essere applicato per frazionare, mediante un solvente selettivo, una miscela di gas, anche incoercibili.

Nella tabella abbiamo riportato i vari metodi che possono essere applicati nel frazionamento di una miscela gassosa.

E' nostro intendimento occuparci qui in particolare dei processi di assorbimento frazionato, poichè non ci risulta che essi siano stati finora oggetto di uno studio sistematico.

PROCESSI CONTINUI DI FRAZIONAMENTO
DI MISCELE GASSOSE

previa liquefazione della miscela gassosa	senza liquefazione della miscela gassosa
<i>Distillazione frazionata o rettifica</i> (Applicabile quando i componenti della miscela hanno temperature di ebollizione sufficientemente discoste e non formano azeotropi). <i>Distillazione estrattiva</i> (Vi si ricorre quando non si può applicare la distillazione frazionata e quando i componenti da separare differiscono nella struttura chimica, in modo che la loro volatilità sia diversamente influenzata dall'aggiunta del solvente). <i>Distillazione azeotropica</i> (Se il liquido aggiunto forma un azeotropo con almeno uno dei componenti). <i>Estrazione con solventi liquidi</i> (Se esiste un solvente selettivo).	<i>Adsorbimento frazionato (Ipersorpzione)</i> (Applicabile se esiste una massa che adsorbe più fortemente un componente rispetto agli altri. E' economicamente conveniente quando il componente che viene adsorbito è presente in piccola quantità rispetto agli altri componenti). <i>Absorbimento semplice o lavaggio</i> (Viene applicato quando esiste un liquido che scioglie solo il componente da separare). <i>Absorbimento frazionato</i> (Se esiste un liquido nel quale i componenti della miscela gassosa si sciolgano in diversa misura).

Separazione per assorbimento frazionato di una miscela gassosa di soli due componenti.

Il caso più semplice, cioè la separazione di soli due componenti gassosi — chiamiamoli *A* e *B* — che presentano proprietà fisiche molto simili, è stato studiato da uno di noi (3) sin dal 1938, ed ha trovato impiego nello Stabilimento di Ferrara per la separazione dell'1-butilene dal butadiene. I punti di ebollizione dei due sopracitati idrocarburi differiscono tra di loro di un solo grado centigrado circa, per cui non è possibile separarli attraverso la comune rettifica. Venne perciò adoperato un solvente (metanolo od acetato di metile) nel quale il butadiene è più solubile del butilene. Come mostra la fig. 2 il solvente fresco veniva introdotto in testa ad una colonna a piatti, alimentata in un punto intermedio con la miscela da frazionare. Nel tronco al disopra dell'alimentazione il solvente si saturava sia di butilene che di butadiene. Alla base della colonna veniva introdotta, come riflusso, una corrente del gas più solubile (butadiene) che consentiva lo strappamento di quella parte di butilene che era stata disciolta dal solvente nel tronco superiore. Il solvente, pertanto, usciva dalla colonna contenendo disciolto praticamente solo butadiene. Il butilene introdotto nella colonna usciva, allo stato gassoso, in testa alla medesima. Con questo processo di frazionamento fu possibile ottenere in laboratorio un butadiene assai puro (oltre al 99%) malgrado la scarsa selettività del solvente usato.

In fabbrica si è applicato tale procedimento per mantenere costante (ca. 90-91%) il contenuto in butadiene delle miscele inviate alla polimerizzazione, eliminando l'1-butilene dai gas riciclati, arricchiti in butilene. Il procedimento di cui sopra ha consentito di risolvere un problema di separazione che a quell'epoca era ritenuto insolubile economicamente per via fisica.

Fu così possibile produrre fin dal 1940 in Italia la Buna S dall'alcool etilico impiegando per la polimerizzazione il metodo della I.G. Farbenindustrie, che richiedeva, per la produzione a ciclo continuo, l'uso di butadiene puro. La capacità di produzione dell'impianto per la fabbricazione della Buna raggiunse le 8000 t/anno.

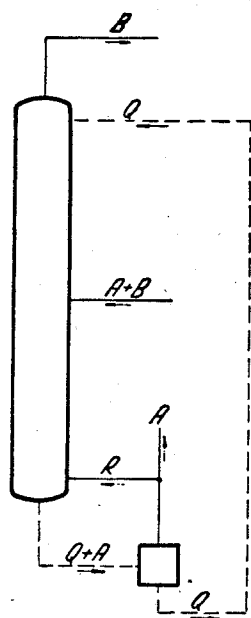


Fig. 2 - Colonna di assorbimento frazionato per una miscela gassosa binaria.

Nelle citate pubblicazioni (3) venne proposto un metodo di calcolo originale per determinare il numero dei piatti teorici.

Le curve di lavoro sono graficamente tracciabili, usando le abituali rappresentazioni, ma non sono di comodo uso, a causa delle variazioni che si manifestano nel volume della fase gassosa e che sono determinate dal diverso grado di solubilità dei due componenti, per cui esse non risultano rette nei comuni diagrammi di stato (concentrazione nella fase gassosa - concentrazione nella fase liquida). L'inconveniente venne superato esprimendo le concentrazioni in equivalenti di solubilità anziché in volumi od in moli.

Metodo di calcolo di massima di una colonna di assorbimento frazionato per separare i componenti di una miscela gassosa binaria.

Nella colonna di assorbimento frazionato distinguiamo tre tronchi, così susseguentisi, dall'alto in basso:

- 1) *Tronco di saturazione*: in esso la quantità Q di solvente, che entra dall'alto, viene in contatto con una corrente ascendente di B praticamente puro, si satura e quindi esce dal basso per entrare nel successivo tronco. Per questa operazione è sufficiente un solo piatto teorico.
- 2) *Tronco di esaurimento*: come tale consideriamo la porzione di colonna al disopra dell'alimentazione, escluso il piatto di saturazione. In esso entra dal basso una corrente gassosa composta di A e di B ; A si scioglie totalmente, mentre il solvente proveniente dalla saturazione libera una parte del gas B di cui era saturato (*).

(*) La distinzione fra tronco di esaurimento e tronco di saturazione è fatta al solo scopo di facilitare l'analisi del meccanismo di assorbimento e strappamento, ma non corrisponde ad alcuna effettiva discontinuità della colonna.

- 3) *Tronco di arricchimento*: fra l'alimentazione ed il fondo della colonna, nel quale viene immessa una corrente di A (il riflusso R) che strappa tutto il componente B disciolto nel solvente. Il solvente così si arricchisce in A , che può venir estratto ad alto titolo.

Il nome del «tronco di esaurimento» è giustificato dal fatto che in esso il solvente esaurisce il gas rispetto al componente più solubile (gli Autori americani che trattano la distillazione estrattiva lo chiamano «absorption section», comprendendovi però anche il piatto di saturazione). Il «tronco di arricchimento» è così denominato perchè ha la funzione di produrre nel solvente un arricchimento relativo del tenore di componente più solubile; poichè tale arricchimento viene realizzato strappando il componente meno solubile, nella letteratura americana troviamo che il suddetto tronco è indicato come «stripping section».

Come già detto, nel seguito indicheremo con A il gas più solubile e con B quello meno solubile. I calcoli che svolgeremo presuppongono che siano valide le leggi di Henry e di Dalton, che le solubilità di A e di B non si influenzino mutuamente, che la tensione di vapore del solvente sia trascurabile, ed infine che la pressione e la temperatura si mantengano uniformi nella colonna.

Sia:

- α il coefficiente di solubilità del componente A (espresso in N-volumi di gas per volume di solvente, per atmosfera)
- β il coefficiente di solubilità di B (similmente espresso)
- $\gamma = \beta/\alpha$ il coefficiente di selettività
- π la pressione totale in atmosfere assolute
- y_A ed y_B le frazioni molari rispettivamente di A e di B nel gas
- x_A ed x_B i volumi di A e di B disciolti in un volume di solvente
- G la portata di gas attraverso una sezione della colonna (espressa in N-volumi nell'unità di tempo)

B fra il gas G_2 che esce dal tronco di arricchimento ed il liquido che vi entra. Questa condizione è quella per cui il volume del riflusso gassoso è minimo. Sinteticamente possiamo scrivere:

$$y_{A1} = y_{A2} = y_{Af} \quad (9)$$

Risolvendo il sistema costituito dalle precedenti equazioni, ricaviamo:

la minima quantità di solvente:

$$Q = \frac{F}{\pi (\alpha - \beta)} \quad (10)$$

le portate di gas:

$$G_1 = \frac{\gamma F}{1 - \gamma} \quad (11)$$

$$G_2 = \frac{F}{1 - \gamma} \quad (12)$$

la minima quantità del riflusso gassoso:

$$R = \frac{F}{1 - \gamma} (1 - y_{Af} + \gamma y_{Af}) \quad (13)$$

Definendo come rapporto di riflusso:

$$r = \frac{R}{F y_{Af}} \quad (14)$$

risulta:

$$r = \frac{1}{(1 - \gamma) y_{Af}} - 1 \quad (15)$$

Queste formule servono per un primo orientamento nella scelta delle migliori condizioni di esercizio di una colonna. Infatti, se si deve frazionare una certa miscela di A e di B di nota composizione (y_{Af} ed y_{Bf}), bisogna innanzi tutto determinare la pressione totale a cui la colonna opera. All'uopo, mediante le (10), (11), ecc., si può costruire un diagramma che esprima, in funzione di π , come variano la quantità di solvente Q , l'e-

nergia di compressione del riflusso R , il diametro delle colonne che consente una certa velocità dei gas, ecc. Il diagramma può essere trasformato sostituendo alle grandezze fisiche i rispettivi costi, fornendo così un immediato strumento di scelta (sia pure approssimato) delle condizioni di esercizio economicamente migliori per un funzionamento ideale.

I casi reali possono dedursi da quelli ideali, qualora si limiti la purezza dei prodotti, o si consideri proporzionalmente aumentata la quantità del riflusso, e quindi la quantità di solvente, oppure, a parità di solvente, si aumenti la pressione.

Per quanto riguarda il costo di impianto è necessario fissare l'altezza reale della colonna di frazionamento, che nel caso ideale sarebbe infinita. A tale scopo è necessario determinare il numero effettivo dei piatti teorici, la cui determinazione per via grafica viene esaminata nel seguente capitolo.

Calcolo pratico di una colonna di assorbimento frazionato per la separazione dei componenti di una miscela gassosa binaria. (Determinazione grafica del numero di piatti teorici).

Il calcolo del numero dei piatti teorici di una colonna di assorbimento frazionato può esser fatto per via grafica, in modo analogo ad una colonna di rettifica. Allo scopo di avere linee di lavoro rettilinee è opportuno che la composizione delle fasi, riportata sui due assi cartesiani, sia espressa in equivalenti di solubilità, cioè dividendo la quantità di ogni gas per il corrispondente coefficiente di solubilità.

Impostiamo ora il calcolo che conduce alla determinazione dei parametri delle linee di lavoro.

Dapprima si scrivono le equazioni di equilibrio fra le fasi sul piatto di saturazione: (indichiamo con l'indice o le grandezze riferentisi al gas uscente dalla colonna)

$$x_{As} = \alpha \pi y_{Ao}$$

$$x_{Bs} = \beta \pi y_{Bo}$$

ed il bilancio materiale:

$$x_{As}Q + y_{Ao}G_o = y_{As}G_s$$

$$* \quad x_{Bs}Q + y_{Bo}G_o = (1 - y_{As}) G_s$$

da cui si ricavano G_s ed y_{As} .

Con riferimento alla fig. 3 consideriamo, nel tronco di esaurimento, il tratto al disopra di un generico piatto n , e scriviamo le seguenti relazioni:

bilancio del componente A:

$$y_{An}G_n - x_{An}Q = y_{As}G_s - x_{As}Q \quad (16)$$

bilancio del componente B:

$$y_{Bn}G_n - x_{Bn}Q = y_{Bs}G_s - x_{Bs}Q \quad (17)$$

Nella sua permanenza sul piatto n , il solvente, secondo la definizione di piatto teorico, si porta in condizione di equilibrio con la fase gassosa sovrastante, ossia:

$$x_{An} = \alpha \pi y_{An-1} \quad (18)$$

$$x_{Bn} = \beta \pi y_{Bn-1} \quad (19)$$

Ricordiamo che, per definizione di frazione molare, è:

$$y_A + y_B = 1 \quad (20)$$

ed esprimiamo la composizione della fase liquida con le grandezze così definite:

$$X_A = \frac{x_A}{x_A + x_B} \quad (21)$$

$$X_B = 1 - X_A = \frac{x_B}{x_A + x_B} \quad (22)$$

Facendo le opportune sostituzioni nelle equazioni (16), (17), (18) e (19), otteniamo il seguente sistema di tre equazioni con quattro incognite:

$$X_{An} = \frac{y_{An-1}}{y_{An-1} + \gamma (1 - y_{An-1})}$$

$$y_{An}G_n - \alpha \pi Q y_{An-1} = y_{As}G_s - x_{As}Q$$

$$(1 - y_{An})G_n - \beta \pi Q (1 - y_{An-1}) = y_{Bs}G_s - x_{Bs}Q$$

(Le incognite sono X_{An} , y_{An} , y_{An-1} , G_n)

Il sistema è riducibile alla seguente espressione (tralasciamo i passaggi analitici per brevità)

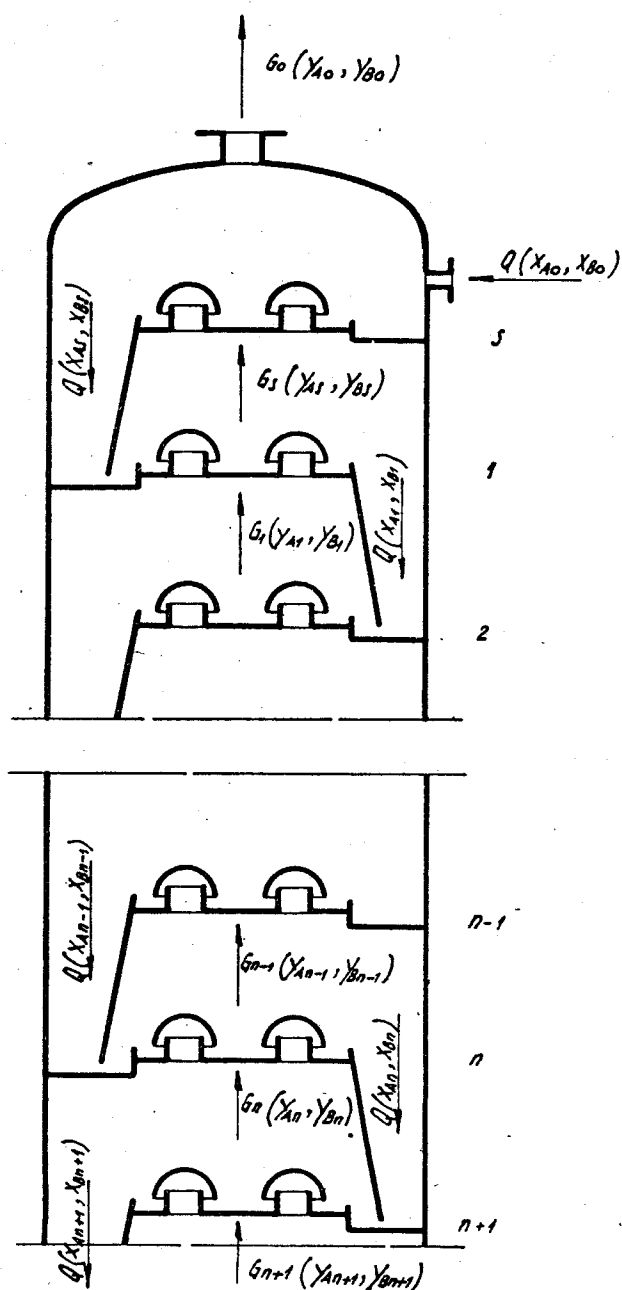


Fig. 3 - Tronco di esaurimento di una colonna di frazionamento di miscele binarie.

$$y_{An} = \frac{y_{As}G_s - x_{As}Q + \frac{\beta \pi Q X_{An}}{1 - X_{An}(1 - \gamma)}}{G_s - (x_{As} + x_{Bs})Q + \frac{\beta \pi Q}{1 - X_{An}(1 - \gamma)}} \quad (23)$$

e poichè dalla definizione (*) si ha che:

$$x_{AS} = \frac{\beta \pi X_{AS}}{1 - X_{AS} (1 - \gamma)}$$

$$x_{BS} = \frac{\beta \pi (1 - X_{AS})}{1 - X_{AS} (1 - \gamma)}$$

possiamo scrivere:

$$y_{An} = \frac{y_{AS} G_s - \beta \pi Q \left[\frac{X_{AS}}{1 - X_{AS} (1 - \gamma)} - \frac{X_{An}}{1 - X_{An} (1 - \gamma)} \right]}{G_s - \beta \pi Q \left[\frac{1}{1 - X_{AS} (1 - \gamma)} - \frac{1}{1 - X_{An} (1 - \gamma)} \right]} \quad (23')$$

Questa equazione rappresenta la curva AB disegnata in fig. 4; essa è la linea di lavoro del tronco di colonna considerato. Come appare dalla fig. 4 la linea di lavoro non è rettilinea nè facilmente tracciabile, a causa della non costanza lungo la colonna della portata della fase gassosa. Ciò ostacola l'applicazione di tali diagrammi alla risoluzione grafica del problema della determinazione del numero dei piatti teorici.

Da questo punto di vista i diagrammi differiscono da quelli di MCCABE e THIELE usati normalmente nel caso della rettifica.

(*) Infatti:

$$x_{AS} = \alpha \pi y_{Ao}$$

$$x_{BS} = \beta \pi y_{Bo} = \beta \pi (1 - y_{Ao}) =$$

$$= \beta \pi \left(1 - \frac{x_{AS}}{\alpha \pi} \right)$$

$$X_{AS} = \frac{x_{AS}}{x_{AS} (1 - \gamma) + \beta \pi}$$

da cui:

$$x_{AS} = \frac{\beta \pi X_{AS}}{1 - X_{AS} (1 - \gamma)}$$

e:

$$x_{BS} = \frac{\beta \pi (1 - X_{AS})}{1 - X_{AS} (1 - \gamma)}$$

Usando le stesse coordinate possiamo altresì rappresentare graficamente le condizioni di equilibrio [equazioni (18) e (19)] mediante la curva:

$$y_A = \frac{\gamma X_A}{1 - X_A(1 - \gamma)}$$

Se, anzichè le variabili definite dalle (21) e (22), introduciamo i corrispondenti «*equivalenti di solubilità*», si ha la possibilità di semplificare il problema soprattutto per quanto riguarda la sua impostazione grafica.

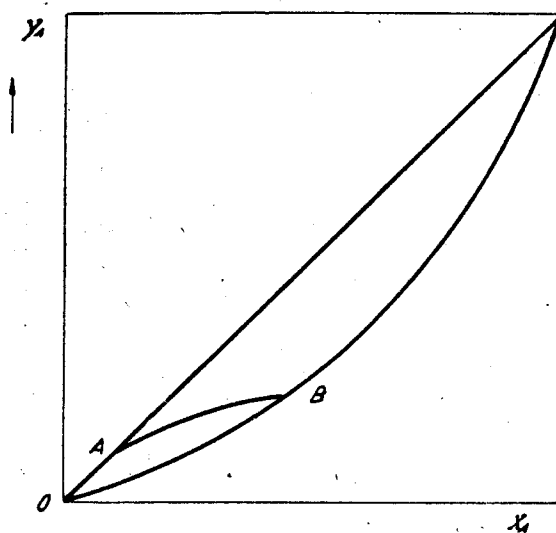


Fig. 4 - Linea di lavoro del tronco di esaurimento.

L'equivalente di solubilità di un gas è definito come l'inverso del suo coefficiente di solubilità. Per esprimere una quantità di gas in equivalenti è sufficiente dividerla per il suo coefficiente di solubilità. Il vantaggio di usare gli equivalenti consiste essenzialmente nel fatto che, a temperatura e pressione costante, i due gas si spostano reciprocamente dal liquido in quantità (esprese in equivalenti) numericamente uguali. Per esempio, se la solubilità di A è $\alpha = 2$, e la solubilità di B è $\beta = 1$, 1/2 volume di A sposta 1 volume di B. Le composizioni della fase liquida e della fase gassosa, usando gli equivalenti, vengono così definite:

$$X_{An}^e = \frac{x_{An}/\alpha}{x_{An}/\alpha + x_{Bn}/\beta} \quad (24)$$

$$Y_{An}^e = \frac{y_{An}/\alpha}{y_{An}/\alpha + y_{Bn}/\beta} \quad (25)$$

Con le nuove variabili, la espressione (23) assume la seguente forma:

$$\frac{G_s}{\gamma + Y_{As}^e (1 - \gamma)} (Y_{An}^e - Y_{As}^e) = \alpha \pi Q (X_{An}^e - X_{As}^e) \quad (26)$$

Così la linea di lavoro in coordinate X_A^e ed Y_A^e è rappresentata da una retta (fig. 5).

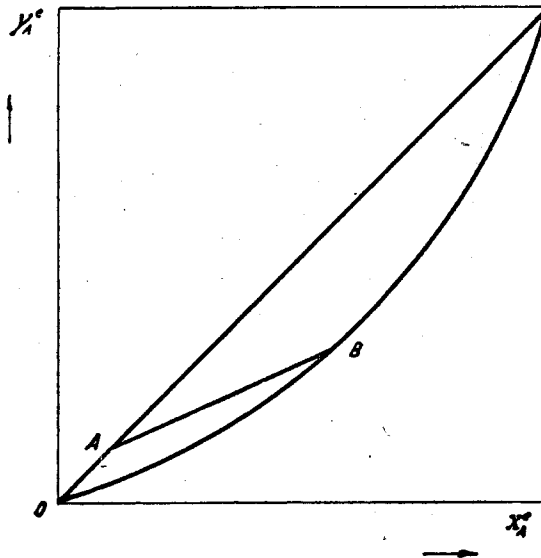


Fig. 5 - Diagramma degli equivalenti di solubilità.

Per il tronco di arricchimento (fig. 6), con sviluppi analoghi riferiti al tratto di colonna sottostante al generico piatto m , si perviene alla seguente espressione, che rappresenta la retta di lavoro:

$$\frac{R}{\gamma + Y_{Ac}^e (1 - \gamma)} (Y_{Ac}^e - Y_{Am}^e) = \alpha \pi Q (X_{Ac}^e - X_{Am}^e) \quad (27)$$

dove

$$R = \left[x_{Ac} + \beta \pi \left(1 - \frac{x_{Ac}}{\alpha \pi} \right) \right] Q - G_u \quad (27 \text{ bis})$$

indicando con $G_u = F - G_o$ la quantità di gas che viene estratta dal solvente nell'apposito degasatore. La frazione molare y_{Ac} (e conseguentemente Y^o_{Ac}) è facilmente deducibile dal bilancio globale della colonna, similmente dicasi per x_{Ac} .

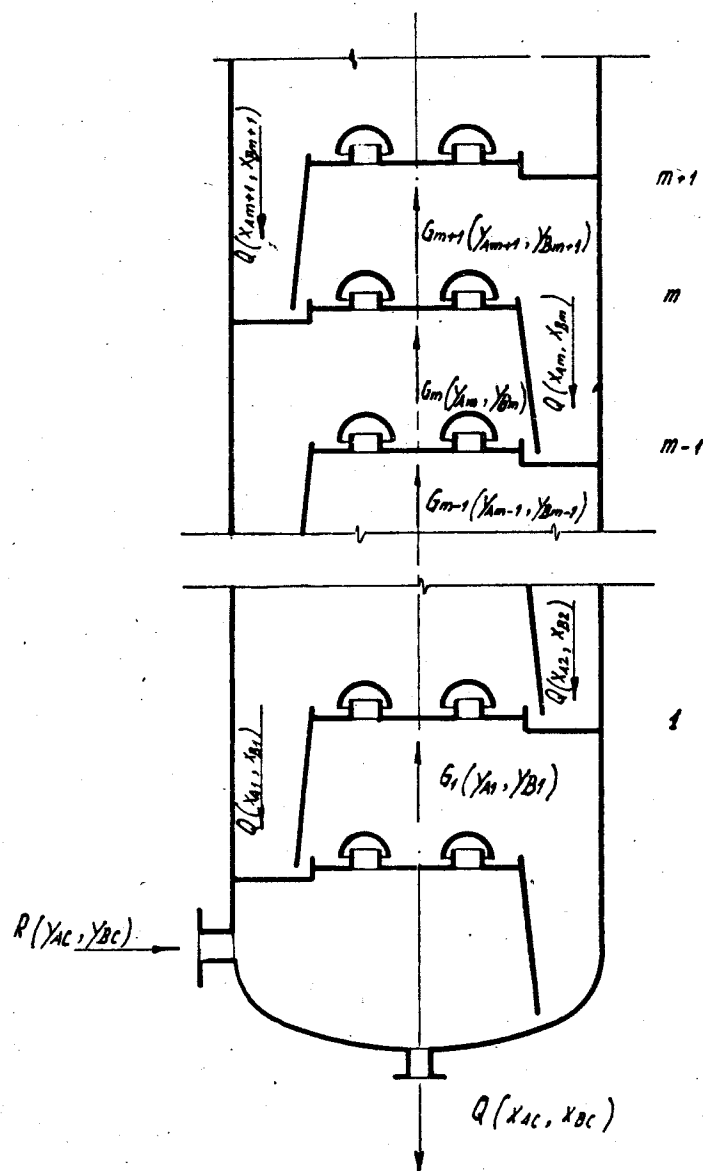


Fig. 6 - Tronco di arricchimento di una colonna di frazionamento di miscele binarie.

Sul medesimo diagramma è necessario tracciare una curva che rappresenti le condizioni di equilibrio. Essa è [deducendola dalle equazioni (18), (19), (24) e (25)]:

$$Y_A^e = \frac{\gamma X_A^e}{1 - X_A^e (1 - \gamma)} \quad (28)$$

Operando con la minima quantità di solvente, le due rette di lavoro si incontrano in un punto che sta sulla curva di equilibrio, la cui ordinata Y_{Af}^e rappresenta la composizione della miscela gassosa di alimentazione. Operando con una maggiore quantità di solvente l'intersezione si sposta sulla retta $Y_A^e = Y_{Af}^e$, scostandosi sempre più dalla curva di equilibrio.

ESEMPIO.

Si abbia un gas col 30% di A ed il 70% di B. I coefficienti di solubilità alla temperatura di lavoro siano:

$$\begin{array}{lllll} \alpha = 55 & \text{N-volumi / volume di solvente per atm.} \\ \beta = 20 & \text{»} & \text{»} & \text{»} & \text{»} \end{array}$$

Supponiamo che, facendo le considerazioni suggerite nel precedente paragrafo, si sia concluso che è conveniente operare ad una pressione totale di 3 at.a.

Riferendoci ad una alimentazione $F = 100$ N-volumi, nel caso ideale di separazione completa dei componenti puri, la minima quantità di solvente [dalla formula (10)] è:

$$Q = \frac{100}{3(55 - 20)} = 0,95 \text{ volumi}$$

la minima quantità del riflusso gassoso [dalla formula (13)] è:

$$R = \frac{100}{1 - 20/55} (1 - 0,3 + 0,3 \times 20/55) = 127 \text{ N-volumi}$$

In queste condizioni di separazione completa, il funzionamento della colonna è rappresentato dalle rette di lavoro punteggiate in fig. 7, ed aventi pendenza

$$\frac{\beta \pi Q}{G_s} = 0,45 \text{ per il tronco di esaurimento, e } \frac{\alpha \pi Q}{R} = 1,24 \text{ per il tronco di arricchimento.}$$

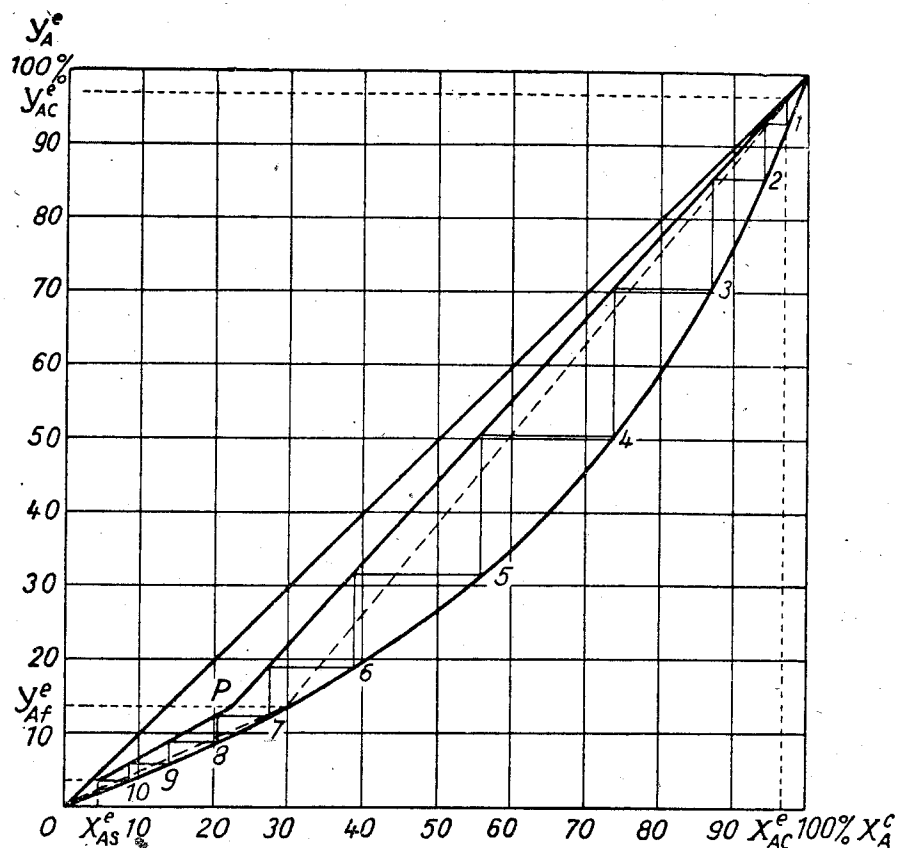


Fig. 7 - Calcolo grafico del numero di piatti teorici.

Supponendo che la purezza desiderata per *B* sia 95%, e per *A* 99%, e che il solvente entri nella colonna sufficientemente puro:

Il bilancio totale della colonna è:

$$\begin{aligned} \text{per } A & \quad 0,7 \times 100 = 0,95 G_o + 0,01 G_u \\ \text{per } B & \quad 0,3 \times 100 = 0,05 G_o + 0,99 G_u \end{aligned}$$

da cui deriviamo che la portata del gas esaurito è:

$$G_o = 73,4 \text{ N-volumi}$$

e la portata del gas disciolto in coda (oltre al riflusso) è:

$$G_u = 26,6 \text{ N-volumi}$$

Potremmo operare con la quantità minima di solvente dedotta per il caso ideale di separazione completa, ottenendo ora un numero di piatti finito, ma pur sempre molto elevato. Per portarci in condizioni « pratiche »

maggioriamo la quantità di solvente assumendo $Q = 1,4$ (ricordiamo che il solvente entra in colonna completamente privo di gas disciolti).

Dalle equazioni di equilibrio e di bilancio per il piatto di saturazione ricaviamo:

$$x_{As} = 8,25 \text{ N-volumi/volume}$$

$$x_{Bs} = 57 \quad \text{»} \quad \text{»}$$

$$G_s = 165 \text{ N-volumi}$$

$$y_{As} = 9,25\%$$

La retta di lavoro del tronco di esaurimento passerà per il punto di coordinate:

$$X^e_{As} = 0,050 \quad Y^e_{As} = 0,037$$

e la sua pendenza [v. equazione (26)] risulta:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\alpha \pi Q}{G_s} [\gamma + Y^e_{As} (1 - \gamma)] = 0,545$$

Essa è rappresentata sul diagramma a tratto continuo ed interseca la retta $Y^e_A = Y^e_{Af}$ nel punto P . Congiungendo il punto P con il punto di coordinate $X^e_{Ac} = Y^e_{Ac} = 0,973$ rappresentante le composizioni delle due fasi in coda alla colonna, si ottiene la retta di lavoro del tronco di arricchimento. Con il ben noto metodo grafico di MCCABE-THIELE si determina il numero di piatti teorici che risulta di 10 (più il piatto di saturazione).

Il riflusso gassoso può essere calcolato con la formula (27 bis), che fornisce (*):

$$R = 200 \text{ N-volumi}$$

Tale valore, sostituito nella (27) dà la pendenza della retta di lavoro del tronco di arricchimento

$$\operatorname{tg} \psi = 1,14$$

Aumentando la pressione di esercizio o la quantità del solvente (**) e, conseguentemente, il riflusso gasso-

$$(*) \text{ Essendo: } \frac{x_{Ac}}{x_{Ac} + x_{Bc}} = y_{Ac} = 0,99$$

$$\text{poichè: } x_{Bc} = \beta \pi \left(1 - \frac{x_{Ac}}{\alpha \pi} \right)$$

$$\text{si ha: } x_{Ac} = 160$$

(**) Le due modifiche si equivalgono perchè nelle equazioni (26) e (27) sia la pressione, che la portata del solvente, compaiono sempre sotto forma del loro prodotto πQ .

so, si può diminuire ulteriormente il numero dei piatti teorici, in modo del tutto analogo a quanto avviene nelle comuni colonne di rettifica aumentando il rapporto di riflusso.

Separazione per assorbimento frazionato dei componenti di una miscela gassosa binaria già disciolta in un solvente.

Nel capitolo precedente si è esaminata la separazione di una miscela che viene introdotta allo stato gassoso nella colonna di frazionamento.

In alcuni casi, che svolgeremo particolarmente nella nota II, riguardanti il frazionamento di miscele complesse, la separazione dei due componenti A e B , solubili, sia pur in diversa misura, da una miscela contenente componenti insolubili, avviene mediante un normale processo di assorbimento. Si presenta allora il problema di separare l'uno dall'altro i due componenti solubili (A e B) contemporaneamente presenti nella soluzione. Tale separazione può

venir realizzata con una operazione che presenta molte analogie con quelle esaminate nel capitolo precedente, ma ne differisce per il fatto che i componenti A e B da frazionare vengono introdotti nella colonna disciolti in una certa quantità di solvente, anzichè in fase gassosa.

Il funzionamento del tronco inferiore o di arricchimento non differisce da quello corrispondente nel caso di alimentazione in fase gassosa. Il tronco superiore di esaurimento funziona invece in modo diverso perchè viene alimentato con una quantità di solvente minore, pur dovendo raggiungere lo stesso risultato di assorbire completamente il componente più solubile A .

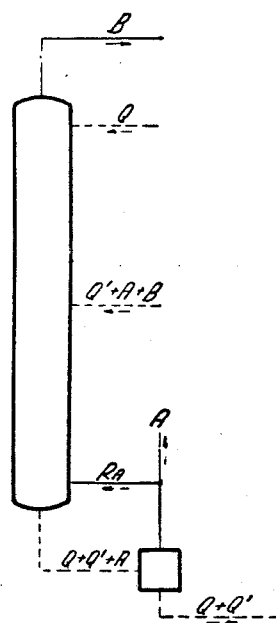


Fig. 8 - Colonna di frazionamento alimentata da una soluzione dei componenti A e B nel solvente Q .

Il caso considerato viene rappresentato schematicamente nella fig. 8, nella quale è indicato con Q' la quantità di solvente che entra in colonna assieme ai componenti A e B da separare.

In pratica ha interesse solo il caso in cui il solvente Q' contenga almeno una quantità tale — sia di A che di B — che, entrando nella colonna, si trovi in condizioni di equilibrio col gas presente sul piatto di alimentazione oppure una quantità maggiore in modo che, dopo essere stato introdotto nella colonna, si degasi parzialmente.

Indicando con B_f e con A_f le quantità di B e di A introdotte nella colonna, potremo scrivere che il gas entrante nel piatto di saturazione è:

$$G_s = B_f + \beta \pi Q$$

Inoltre, indicando con l'indice 2 la composizione del gas G_2 presente sul piatto di alimentazione e quella del liquido che scende dal piatto superiore (vedi fig. 9), le equazioni di bilancio sono:

$$x_{A2} Q = y_{A2} G_2$$

$$x_{B2} Q + G_s = \beta \pi Q + (1 - y_{A2}) G_2$$

Ed, affinché il solvente necessario sia minimo, esso sarà saturato fino a raggiungere l'equilibrio col gas, cioè:

$$x_{A2} = \alpha \pi y_{A2}$$

$$x_{B2} = \beta \pi (1 - y_{A2})$$

Nel piatto di alimentazione anche il liquido introdotto dall'esterno si porta in equilibrio con il soprastante gas G_2 . Quindi per il tronco di arricchimento, indicando con l'indice 1 il gas che gorgoglia nel piatto di alimentazione e con x_{A0} la composizione del liquido uscente in coda, le equazioni di bilancio sono:

$$R + x_{A2} (Q + Q') = y_{A1} G_1 + x_{A0} (Q + Q')$$

$$x_{B2} (Q + Q') = (1 - y_{A1}) G_1$$

In coda sussiste l'equilibrio fra il gas entrante ed il liquido uscente:

$$x_{A0} = \alpha \pi$$

e il gas disciolto deve essere in quantità tale da fornire la normale produzione del gas A depurato, ed il riflusso R :

$$x_{A0} (Q + Q') = A_f + R$$

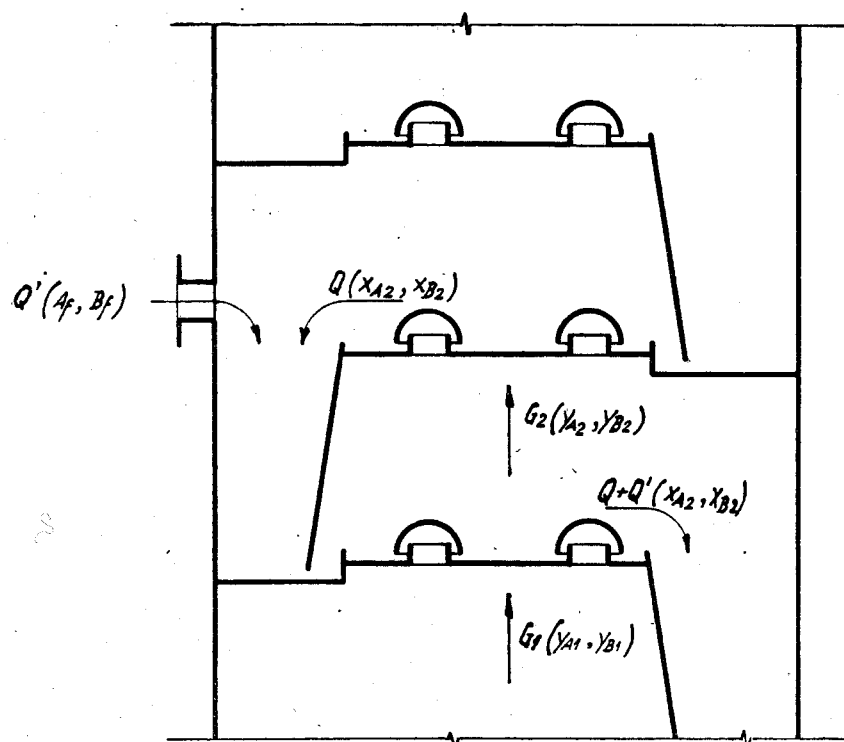


Fig. 9 - Alimentazione della colonna di frazionamento.

Risolvendo il sistema costituito dalle soprascritte equazioni, si ha:

$$G_2 = \alpha \pi Q \quad (29)$$

$$G_1 = \left(\alpha \pi - \frac{B_f}{Q} \right) (Q + Q') - A_f \quad (30)$$

$$R = \alpha \pi (Q + Q') - A_f$$

Come si vede, le precedenti espressioni lasciano come variabili indipendenti, oltre a Q , anche Q' e π . Possiamo allora imporre la condizione che il riflusso sia minimo ossia [vedi anche la (2) precedentemente scritta]:

$$G_1 = \beta \pi (Q + Q')$$

che, confrontato con la (30), fornisce la seguente equazione che lega π con Q

$$\pi = \frac{\frac{A_f}{Q + Q'} + \frac{B_f}{Q}}{\alpha - \beta} \quad (31)$$

Se poniamo:

$$A_f = x_{Af} Q' = \alpha \pi y_{A2} Q'$$

$$B_f = x_{Bf} Q' = \beta \pi y_{B2} Q'$$

si ottiene più semplicemente

$$G_1 = G_2 \quad y_{A1} = y_{A2}$$

e

$$Q = \frac{\gamma Q'}{1 - \gamma} \quad (32)$$

$$R = \frac{\alpha \pi Q'}{1 - \gamma} - A_f \quad (33)$$

Il calcolo di una colonna reale alimentata con una soluzione procede analogamente a quello già visto per una colonna alimentata in fase gassosa.

Osserviamo solo che le equazioni delle rette di lavoro sono:

per il tronco di esaurimento:

$$\frac{G_s}{\gamma + Y_{As}^e (1 - \gamma)} (Y_{An}^e - Y_{As}^e) = \alpha \pi Q (X_{An}^e - X_{As}^e)$$

per il tronco di arricchimento:

$$\frac{R}{\gamma + Y_{Ac}^e (1 - \gamma)} (Y_{Ac}^e - Y_{Am}^e) = \alpha \pi (Q + Q') (X_{Ac}^e - X_{Am}^e)$$

ed infine che le rette di lavoro debbono intersecarsi sulla retta $X_A = X_{Af}$ qualora il solvente introdotto nel piatto di alimentazione venga a trovarsi in equilibrio con la sovrastante fase gassosa, oppure su una retta di diversa inclinazione qualora dopo l'introduzione il solvente subisca una certa degasazione per espansione.

Ciclo per il frazionamento isotermico di una miscela gassosa binaria.

Nell'impiego pratico dei metodi di frazionamento descritti nei capitoli precedenti è necessario provvedere alla degasazione del solvente che esce alla base della colonna, allo scopo di:

- 1°) fornire la produzione voluta del componente più solubile,
- 2°) fornire il riflusso gassoso necessario per il funzionamento della colonna di frazionamento,

3°) rigenerare il solvente in modo da ottenerlo esente dal componente più solubile, per riportarlo in ciclo.

Tale operazione può esser fatta solo parzialmente per espansione del solvente stesso dalla pressione di esercizio della colonna alla pressione ordinaria, poichè rimarrà sciolta la quantità di gas che corrisponde alla sua solubilità a tale pressione.

Per completare tale degasazione si ricorre normalmente a due sistemi diversi:

- a) degasazione per riscaldamento,
- b) abbassamento della pressione al disotto della pressione atmosferica.

Entrambi questi processi diventano molto onerosi qualora si intenda degasare in modo completo il solvente. Infatti, poichè i calori di soluzione sono generalmente piccoli ($2000 \div 3000$ cal/Mole), risulta pure piccolo il coefficiente di temperatura della solubilità, ed esso diminuisce inoltre notevolmente con l'aumentare della temperatura.

Nel caso di impiego di solventi volatili, si ha degasazione completa soltanto alla temperatura di ebollizione del solvente. Nel caso, invece, di solventi poco volatili è necessario in molti casi pratici elevare la temperatura di $150-200^\circ\text{C}$ per ridurre la solubilità ad $1/30$ di quella a temperatura ordinaria.

Il sistema di degasazione a pressione ridotta è stato applicato nel caso di liquidi con limitata proprietà solvente (ad esempio nella estrazione dell'acetilene sciolto in acqua). Si evita così il consumo di calore per il riscaldamento del solvente, ma in pratica risulta troppo oneroso effettuare la degasazione a pressioni inferiori ad $1/10$ di atmosfera, il che porta alla perdita di $1/10$ del gas che è rimasto sciolto a pressione atmosferica.

Per evitare gli inconvenienti che si presentano operando a pressione ridotta e per evitare il consumo di calore nella degasazione per riscaldamento, noi abbiamo preso in considerazione la degasazione finale per strappamento mediante il componente meno solubile. Tale procedimento consente la rigenerazione del solvente senza consumo di calore e senza operare a pres-

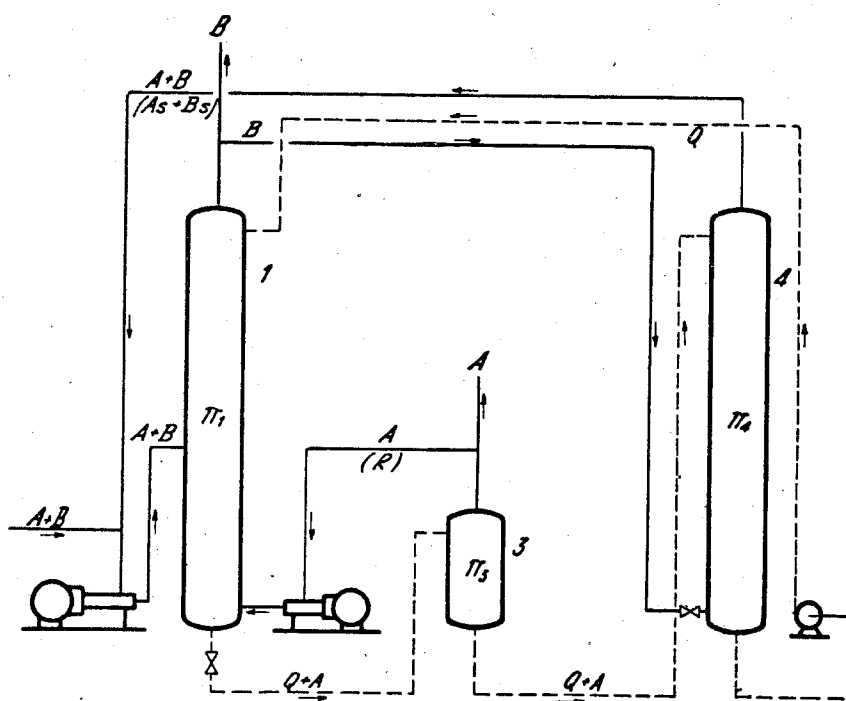


Fig. 10 - Frazionamento isotermico di una miscela gassosa binaria.

sione ridotta. Ciò permette di realizzare un ciclo, nel complesso, praticamente isotermico.

Dallo strappamento del solvente si ottiene un gas (avente un tenore relativamente alto del componente più solubile) che viene rinviato — insieme al gas da frazionare — nella colonna di frazionamento. Ciò comporta un aumento, in molti casi relativamente modesto, dell'energia di compressione, ma il procedimento nel complesso può risultare economicamente interessante perchè consente di recuperare totalmente il componente più solubile e di degasare completamente il solvente, senza consumo di calore.

La fig. 10 illustra tale processo di assorbimento frazionato applicato alla separazione isotermica di una miscela gassosa $A+B$ (4).

La colonna di assorbimento frazionato 1 viene alimentata, in un piatto intermedio, con la miscela $A+B$ da frazionare, cui si aggiunge il gas $A+B$ proveniente dalla colonna di strappamento. Il componente A disciolto nel solvente viene liberato nella colonna di degasazione 3 per espansione; una parte di esso viene ricompressa ed introdotta, come riflusso, alla base della co-

lonna 1. L'aliquota di A rimasta nel solvente viene eliminata nella colonna 4, per strappamento con il componente B . Il solvente contenente B ritorna in testa alla colonna 1. Il ciclo è perciò praticamente isoteramico.

Lo studio del ciclo può prendere lo spunto dalle sottoindicate equazioni, dove π_1 e π_3 indicano le pressioni nella colonna di frazionamento e nella colonna di degasazione e $\pi_4 = \pi_3$ è la pressione nella colonna di strappamento.

Nel solvente uscente dal degasatore sarà presente una quantità $\alpha \pi_3 Q$ di A . Essa viene strappata con la minima quantità di B , $\alpha \pi_4 Q$ N-volumi (*), dei quali $\beta \pi_4 Q$ restano disciolti nel solvente che esce dalla colonna di strappamento.

Pertanto i gas provenienti dalla colonna di strappamento e riciclati al frazionamento sono:

$$A_s = \alpha \pi_3 Q \text{ N-volumi di } A$$

$$B_s = (\alpha - \beta) \pi_4 Q \text{ N-volumi di } B$$

Pertanto nella colonna di frazionamento viene introdotta una quantità di gas G , che chiameremo alimentazione combinata, per distinguerla dalla alimentazione netta dell'impianto, indicata con F :

$$G = F + A_s + B_s = F + \alpha \pi_3 Q + (\alpha - \beta) \pi_4 Q$$

La sua composizione è:

$$y_{Ag} = \frac{y_{Af} F + A_s}{F + A_s + B_s} = \frac{y_{Af} F + \alpha \pi_3 Q}{F + \alpha \pi_3 Q + (\alpha - \beta) \pi_4 Q}$$

Pertanto per la colonna di frazionamento saranno ancora valide le deduzioni svolte precedentemente nel paragrafo dedicato al metodo di calcolo di massima di una colonna per frazionare una miscela binaria, purchè si abbia l'avvertenza di sostituire ad F il valore della alimentazione combinata G che abbiamo ora dedotto, e similmente sostituire y_{Ag} ad y_{Af} .

La (10) diventa:

$$Q = \frac{G}{\pi_1 (\alpha - \beta)} = \frac{F + \alpha \pi_3 Q + (\alpha - \beta) \pi_4 Q}{\pi_1 (\alpha - \beta)}$$

(*) Ciò è dimostrato nel successivo paragrafo.

da cui :

$$Q = \frac{F}{(\alpha - \beta) (\pi_1 - \pi_4) - \alpha \pi_3} \quad (10')$$

e quindi:

$$G = F \frac{(1 - \gamma) (\pi_1 + \pi_3 - \pi_4)}{(1 - \gamma) (\pi_1 - \pi_4) - \pi_3}$$

$$y_{Ag} = \frac{y_{Af} (1 - \gamma) (\pi_1 - \pi_4) + \pi_3 (1 - y_{Af})}{(1 - \gamma) (\pi_1 + \pi_3 - \pi_4)}$$

$$R = F \frac{(\pi_1 - \pi_4) [1 - y_{Af} (1 - \gamma)] + \pi_3 y_{Af}}{(1 - \gamma) (\pi_1 - \pi_4) - \pi_3} \quad (13')$$

La pressione nella colonna di strappamento e quella nel desagatore sono le minori dell'impianto e, generalmente, sono pure uguali fra di loro ($\pi_3 = \pi_4$) con il che le precedenti espressioni si semplificano alquanto.

Come si vede, l'arbitrarietà nella scelta delle condizioni di esercizio del ciclo si riduce alla scelta di π_1 , che però è anch'essa vincolata dalla seguente condizione (affinchè sia $Q > 0$).

$$\pi_1 > \frac{(1 - \gamma) \pi_4 + \pi_3}{(1 - \gamma)}$$

Calcolo pratico di una colonna di scambio (strappamento di un gas solubile mediante un gas strappante meno solubile).

La colonna 4 del ciclo precedentemente descritto differisce dalle comuni colonne di strappamento usate nell'industria chimica, perchè il gas *B* introdotto alla base della colonna è anch'esso solubile nel solvente usato (però in quantità minore che il gas *A* da strappare).

Abbiamo adottato per tale colonna il termine « colonna di scambio » perchè in essa il gas meno solubile si sostituisce al gas più solubile disciolto (un volume equivalente di *B* sposta un volume equivalente di *A*) e quindi non si ha soltanto una semplice azione di strappamento, come nel comune « stripping ».

Le colonne di strappamento con gas insolubile (o vapore) sono state oggetto di numerosi studi, ma non ci risulta che altrettanto sia avvenuto per le « colonne di scambio ». Intendiamo qui brevemente impostare il calcolo di una colonna di questo tipo,

Usando come diagramma rappresentativo quello degli equivalenti di solubilità, in modo analogo a quanto abbiamo fatto nelle figure 6 e 7 a proposito delle espressioni (27) e seguenti, rappresentiamo le condizioni di lavoro della colonna di scambio mediante una retta la cui equazione è:

$$\frac{G_c}{\gamma + Y_{Ao}^e (1 - \gamma)} (Y_{AN}^e - Y_{Ao}^e) = \alpha \pi Q (X_{AN}^e - X_{Ao}^e)$$

dove G_c è il gas strappante introdotto in coda, Y_{Ao}^e la sua composizione, X_{Ao}^e la composizione del liquido che esce dalla colonna.

Sullo stesso diagramma le condizioni di equilibrio fra le fasi sono rappresentate dalla curva di equazione:

$$Y_A^e = \frac{\gamma X_A^e}{1 - X_A^e (1 - \gamma)} \quad (28)$$

Nel caso ideale che la colonna abbia un infinito numero di piatti e che il gas strappante sia costituito dal solo componente B puro, affinché vi sia strappamento completo di A , la fase gassosa deve sempre, in tutta la colonna, contenere meno A di quanto corrisponde all'equilibrio, ossia la retta di lavoro deve essere al disotto della curva di equilibrio, il che conduce ad imporre la condizione che la pendenza della retta di lavoro non superi la pendenza della tangente alla curva di equilibrio nell'origine, rappresentata punteggiata in fig. 11. In simboli si scrive:

$$\frac{\alpha \pi Q}{G_c / \gamma} \leq \left[\frac{d \frac{\gamma X_A^e}{1 - X_A^e (1 - \gamma)}}{d X_A^e} \right]_{X_A^e = 0} = \gamma$$

cioè: $G_c \geq \alpha \pi Q$

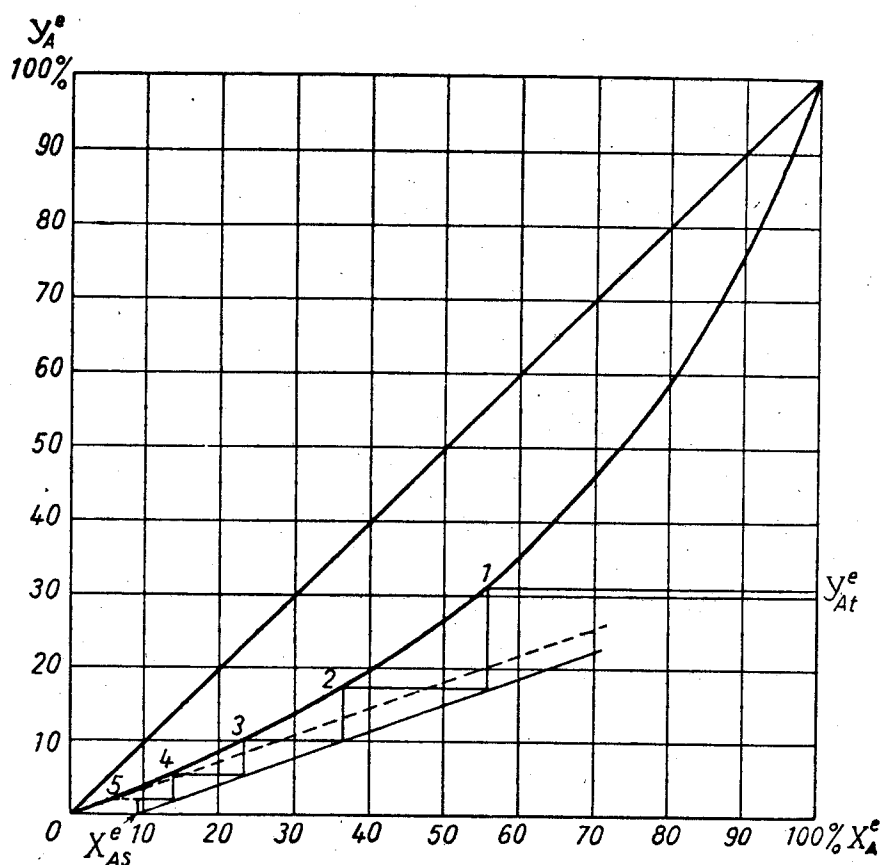


Fig. 11 - Calcolo di una colonna di scambio.

Un caso reale differirà dal caso ideale perchè la separazione non sarà completa, e con ciò il numero di piatti sarà finito. Un esempio chiarirà meglio il modo di impostare il calcolo.

ESEMPIO.

Si abbia una quantità Q di solvente che contiene disciolti $x_{At} = 50$ N-volumi di A per volume di solvente e si voglia ottenere, mediante uno strappamento a pressione atmosferica, un solvente che contenga solo $x_{Ac} = 5$ N-volumi di A per volume di solvente.

Per lo strappamento si disponga di un gas B puro. I coefficienti di solubilità dei gas alla temperatura di esercizio siano rispettivamente:

$$\begin{aligned} \alpha &= 55 \text{ N-volumi/volume per atmosfera} \\ \beta &= 20 \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \end{aligned}$$

Deduciamo la composizione, in equivalenti di solu-

bilità, del liquido uscente dalla colonna. Se $x_{Ao} = 5$ è pure:

$$x_{Bo} = \beta \pi \left(1 - \frac{x_{Ao}}{\alpha \pi}\right) = 18,2$$

perciò:

$$X_{Ao}^e = \frac{\frac{x_{Ao}}{\alpha}}{\frac{x_{Ao}}{\alpha} + \frac{x_{Bo}}{\beta}} = 0,091$$

La minima quantità di gas strappante nel caso di funzionamento ideale è:

$$G_o = \alpha \pi Q = 55 Q \text{ N-volumi}$$

e tale valore può essere adottato anche nel caso reale (maggiorandolo si otterrebbe una diminuzione del numero dei piatti necessari per la separazione).

Possiamo ora tracciare la retta di lavoro la cui pendenza è:

$$\frac{\alpha \pi Q [\gamma + Y_{Ao}^e (1 - \gamma)]}{G_o}$$

nel nostro caso, poichè $G_o = \alpha \pi Q$ ed il gas strappante è esente da A ($Y_{Ao}^e = 0$); la retta di lavoro risulta parallela alla tangente nell'origine alla curva di equilibrio; inoltre passa per il punto di coordinate $X_{Ao}^e = 0,091$ e $Y_{Ao}^e = 0$.

Dal bilancio totale della colonna ricaviamo che il gas uscente in testa è formato da 45 Q N-volumi di A e da 36,8 Q N-volumi di B, perciò può essere rappresentato sul diagramma dall'ordinata $Y_{At}^e = 0,308$.

Si può ora procedere alla determinazione del numero dei piatti teorici con la solita costruzione grafica di MCCABE-THIELE. Come si vede occorrono 5 piatti teorici (*).

(*) Il primo piatto superiore ha funzionamento diverso dai successivi, esso è il piatto di saturazione in cui il solvente introdotto, il cui contenuto in gas può essere qualsiasi, si porta in equilibrio col gas uscente, alle condizioni di temperatura e pressione della colonna.

Sono stati esaminati in questa prima nota dei metodi isotermici per la separazione di miscele gassose binarie basati sull'impiego di un liquido che scioglie diversamente entrambi i componenti e si è considerato anche un particolare sistema di rigenerazione del solvente per scambio che non ci risulta sia stato studiato prima d'ora. I metodi di calcolo proposti presentano un interesse che non si limita soltanto ai casi di frazionamento di miscele gassose binarie difficilmente smistabili per altra via, ma anche forniscono gli elementi necessari per affrontare lo studio del frazionamento di miscele gassose più complesse, che corrispondono in alcuni casi a problemi di notevole importanza pratica.

Nella Nota II, che verrà pubblicata su questa stessa rivista, lo studio verrà esteso al frazionamento di miscele gassose ternarie comprendenti alcuni componenti, difficilmente separabili per altra via, solubili diversamente in un comune solvente.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico e Società «Montecatini» - Settore Progetti e Studi, Milano, maggio 1953.

G. NATTA, G. NEGRI e P. L. GADINA

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. BENEDICT e L. C. RUBIN, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 41, 353 (1945).
T. J. WALSH, *Ind. Eng. Chem.* 38, 8 (1946).
M. A. E. HODGSON, *Research (London)* 1, 568 (1948).
K. H. HACHMUTH, *Chem. Eng. Progress* 48, 617 (1952).
- (2) O.E.C.E.: «Appareillage chimique aux Etats Units» (1952).
- (3) G. NATTA, *Chimica e Industria* 24, 43 (1942).
G. NATTA e G. F. MATTEI, *ibid.* 24, 271 (1942).
G. NATTA e G. F. MATTEI, *Chem. Technik* 16, 201 (1943).
G. NATTA: «Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie» 1, 407 (1951).
- (4) Processo continuo isotermico per la separazione di due gas aventi vicine temperature di ebollizione - *Brev. ital.* N. Domanda 6379 (21.5.52).
G. NATTA e G. NEGRI, *Dechema Monographien* 21, 258, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim (1952).