

## Trennung eines Gasgemisches durch fraktionierte Absorption in einem selektiven Lösungsmittel mit Rücklauf eines Teiles der leichter löslichen Komponente des Gasgemisches<sup>1</sup>.

Von G. Natta.

In der chemischen Industrie kommt öfters die Aufgabe der Trennung von Gasgemischen durch physikalische Methoden vor, die meistens so durchgeführt wird, daß man die Gase verflüssigt und dann bei niederen Temperaturen fraktioniert destilliert, in einigen Fällen auch unter hohem Druck.

Diese Verfahren sind praktisch nicht mehr durchführbar, wenn die Siedepunkte der zu trennenden Gase nur etwa 1–2° voneinander abweichen (z. B. bei der Trennung gewisser Olefine von Diolefinen) oder im Falle, daß die Verflüssigung mit Gefahr verbunden ist (z. B. die Trennung des Äthylens vom Acetylen).

Für solche Fälle wird ein neuartiges Verfahren vorgeschlagen, das sich von den üblichen Verfahren der Absorption mittels selektiv wirkender Lösungsmittel dadurch unterscheidet, daß die Fraktionierung in Gegenwart eines Rücklaufes der leichter löslichen Komponente des Gasgemisches durchgeführt wird. — Diese erhält man durch Entgasen der Lösung und sie wird am unteren Boden der Absorptionskolonne eingeführt. Das Lösungsmittel, das mit der weniger löslichen Komponente gesättigt wurde, wird am oberen Ende, das zu trennende Gemisch in einer mittleren Höhe der Trennsäule eingeführt.

Das Verfahren erlaubt, in kontinuierlichem Verfahren die beiden Komponenten der Mischung in reinem Zustand abzutrennen, auch wenn das Lösungsmittel nur beschränkt selektiv lösend ist. — Es wurden für dieses isotherm oder adiabatisch durchgeführte Verfahren die kleinsten Mengen an Lösungsmittel und an Rücklauf berechnet, um die gewünschte Trennung zu erzielen.

Es wird ein Verfahren<sup>1</sup> zur Fraktionierung von Gasgemischen beschrieben, das, obwohl auch bei ihm die allgemeinen Grundlagen der Verfahren der Absorption und Fraktionierung zur Anwendung kommen, doch neu in seiner technologischen Durchführung und durch die mit ihm erzielbaren Ergebnisse sein dürfte.

Es unterscheidet sich von den üblichen Absorptionsmethoden dadurch, daß die Trennsäule zur Fraktionierung wie folgt beschickt wird:

a) Das zu trennende Gasgemisch wird nicht am unteren Boden der Trennsäule, sondern in einer mittleren Höhe eingeführt, deren Lage von der Zusammensetzung des Gemisches und von dem gewünschten Trennungsgrad abhängig ist.

b) Das Lösungsmittel wird vor der Einführung am oberen Ende der Trennsäule abgekühlt und mit der weniger löslichen Komponente gesättigt.

c) Außerdem wird im unteren Teil der Trennsäule als Rücklauf etwas der leichter löslichen Komponente ein-

geführt, die durch Entgasen der am untersten Boden der Kolonne abfließenden Lösung erhalten wird.

Hauptsächlich ist es dieser Rückführung zuzuschreiben, daß es nunmehr möglich ist, in einem einzigen Gang technisch eine Trennung, die bisher unerreichbar war, zu erzielen, man kann in theoretisch reinem Zustande die Komponenten eines Gasgemisches trennen, auch im Falle, daß das benutzte Lösungsmittel nur eine geringe Selektivität des Lösungsvermögens aufweist.

Dieses Ergebnis ist mit den bisher bekannten Absorptionsverfahren in einem Gang nicht zu erreichen, da bei ihnen in der flüssigen Phase immer etwas auch der anderen Komponenten des Ausgangsgemisches noch vorhanden ist, und zwar um so mehr, je größer die Löslichkeiten und die Partialdrucke sind.

Im Falle, daß die Unterschiede der Löslichkeiten der verschiedenen Komponenten im benutzten Lösungsmittel nur klein sind, ist eine Trennung nach den älteren Absorptionsverfahren praktisch undurchführbar, da man nur eine teilweise Anreicherung einer oder mehrerer Komponenten des Gemisches in der Lösung erreichen kann.

Es gibt Fälle in der Praxis, hauptsächlich in der organisch-chemischen Industrie, daß Isomere oder Verbindungen mit fast gleichem Molekulargewicht und mit sehr ähnlicher Struktur zu trennen sind. Diese unterscheiden sich bekanntlich nur geringfügig in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln. Diese mit den üblichen physikalischen Verfahren zu trennen, ist außerordentlich schwierig oder praktisch undurchführbar.

Auch die Trennung durch Verflüssigen und fraktionierter Destillation wird äußerst schwierig und kostspielig, wenn die Siedetemperaturen der zwei Komponenten sich nur um 1 bis 2 Grad unterscheiden und falls die Kurve der Zusammensetzung der Gasphase in Abhängigkeit von der der flüssigen Phase einen ungünstigen Verlauf hat.

Ein solcher Fall liegt vor bei der quantitativen Trennung der zwei Kohlenwasserstoffe Butadien und 1-Buten, deren Siedepunkte nur um 1 Grad voneinander abweichen. Ich hatte Gelegenheit, an ihnen das neue Trennverfahren mit Erfolg anzuwenden. — Ihre Trennung durch einfache fraktionierte Destillation würde ebenso große Schwierigkeiten bereiten, wie die gleichartige Trennung von zwei Isotopen eines Elementes mittleren Atomgewichtes.

Es ist mir nicht bekannt, daß das hier zu beschreibende Verfahren schon früher in der Technik Anwendung gefunden oder im Schrifttum eine theoretische Behandlung erfahren hätte. Es dürfte daher richtig sein, es ausführlicher zu beschreiben und an Hand theoretischer Betrachtungen

<sup>1</sup> La Chimica e L'Industria 24, 43–52, 1942. Übersetzt von J. D'Ans mit freundlicher Genehmigung des Autors und des Verlages.

<sup>2</sup> Institut zur Erforschung von synthetischem Gummi und G. Natta, It. P. 364 723 (12. III. 1938) „Verfahren zur Trennung der Komponenten einer Mischung, die gleiche oder fast gleiche Siedepunkte haben“ und It. P. Anm. A/3350 (31. XII. 1941) „Verfahren zur fraktionierten Trennung des Butylens vom Butadien“.

tungen dessen praktische Anwendbarkeit, die sehr weitgehend zu sein scheint, zu prüfen.

**Beschreibung des Verfahrens.** In der Abb. 1 ist die Vorrichtung für die Trennung einer Gasmischung der Komponenten *A* und *B* schematisch gezeichnet. — Die Mischung von *A* und *B* tritt in die Vorrichtung in einer mittleren Höhe ein, deren Lage von dem Mengenverhältnis von *A* und *B* abhängt. Das gekühlte Lösungsmittel, in dem *A* leichter als *B* löslich sein soll, wird mit *B* gesättigt am oberen Ende der Trennsäule eingeführt, in einer Menge, die abhängig ist von der Arbeitsweise der Trennsäule und insbesondere von der Menge des Rücklaufes. — Das Aufsättigen des Lösungsmittels mit *B* geschieht in einem Sättiger 2, der mit einem Kühler 5 verbunden ist.

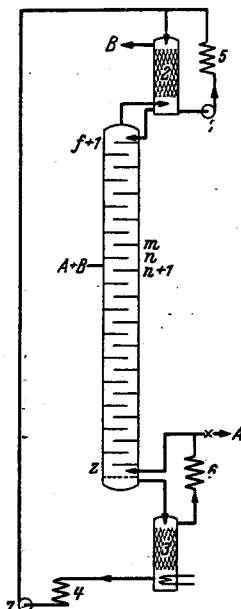


Abb. 1. Schema der Vorrichtung und des Verfahrens zur Trennung der Komponenten einer Gasmischung.

Es wird nur soviel der Komponente *B*, die aus den obersten Teilen der Trennsäule austritt, in reinem Zustande entnommen, als es der mit der Mischung eingeführten Menge an *B* entspricht. Das Lösungsmittel, das sich am untersten Teil der Trennsäule sammelt wird in 3 durch Erwärmen entgast, das gelöst gewesene *A*,

dessen Menge der des eingeführten und der des umlaufenden entspricht, wird im Kühler 6 bis auf die Temperatur, die im Unterteil der Trennsäule herrscht, abgekühlt. Ein Teil, dessen Menge der mit der Mischung eingeführten entspricht, wird in reinem Zustande entnommen, der Rest läuft fortlaufend in den unteren Teil der Trennsäule zurück.

Das in 3 entgaste Lösungsmittel wird im Kühler 4 abgekühlt und durch die Pumpe 7 auf das obere Ende der Trennsäule gefördert.

Dieses allgemeine Schema des Verfahrens kann Änderungen und Vereinfachungen erfahren. Nur in dem Falle, daß das Lösungsmittel einen höheren Dampfdruck aufweisen sollte, kann es erforderlich werden, dessen Dampf durch Kondensation von den Gaskomponenten *A* und *B* zu trennen. — Sollte das Lösungsmittel nicht flüchtig sein, so kann der Kühler 6 entbehrt werden.

Die Arbeitsweise der Trennsäule ist einfach zu verfolgen, sobald diese fortlaufend arbeitet und ihr stationärer Zustand erreicht ist.

Die Menge an Lösungsmittel, die in der Zeiteinheit  $dt$  eingeführt werden muß, ist natürlich größer als jene, die erforderlich ist, um die Menge an *A* zu lösen, die in derselben Zeit in die Trennsäule als Gemisch eingeführt wird; und dies deswegen, weil ein Teil des gelösten Gases *A* in die Trennsäule zurückkehrt, nachdem das Lösungsmittel entgast worden ist, diese Menge bildet den Rücklauf dieses Gases.

Dieser Rücklauf, der reich an der leichter löslichen Komponente *A* ist, begegnet bei seinem Aufstieg in der Trennsäule Lösungen, die vorher im Gleichgewicht mit Gasmischungen standen, die reicher an *B* waren, und treibt daher aus dem Lösungsmittel das weniger lösliche Gas *B* beim Aufstieg von Boden zu Boden aus. Es erfolgt dann in der Trennsäule im aufsteigenden Gasgemisch eine Anreicherung an *B*, während die herunterfließende Lösung

sich an *A* anreichert. — Dieser Teil der Trennsäule wird daher der Anreicherungsteil benannt. Die vollständige Entfernung von *A* aus der Gasphase, die in den obersten Böden der Trennsäule (Erschöpfungsteil) vor sich geht, wird durch das an *B* gesättigten Lösungsmittel bewirkt, das am oberen Ende der Trennsäule zufließt und die das leichter lösliche Gas *A* fortlaufend herauslöst.

Bei einem idealen Verlauf des Prozesses (sehr lange Berührungszeiten mit absoluter Konstanz der Temperatur, der Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels, des Gelösten und des Rücklaufes) kann man in jedem Boden die Einstellung eines stationären Zustandes und eines Gleichgewichtes zwischen der flüssigen und der Gasphase erwarten.

Die flüssige Phase weist Konzentrationen von *A* und *B* auf, die für jeden Boden von dem Partialdruck von *A* und *B* in der Gasphase und ferner von der Temperatur abhängig sind, wobei die Konzentration von *A* von oben nach unten zu ansteigt.

Um quantitativ die Änderung der Zusammensetzung von Boden zu Boden zu beherrschen, ferner um abzuleiten, welche die erforderliche geringste Zahl der Böden ist, welche geringste Menge an Lösungsmittel *C* und dementsprechend auch an Rücklauf anzuwenden sei, um einen bestimmten Trenneffekt der gegebenen Gasmischung *A* und *B* zu erreichen, muß man vor allem das Zustandsdiagramm des ternären Systems *A*-*B*-Lösungsmittel kennen.

Eine gewisse Vereinfachung in der Darstellung des Systems tritt ein, wenn der Dampfdruck des Lösungsmittels sehr klein und daher vernachlässigt werden kann. In einem solchen Fall kann man in einem Diagramm für konstanten Druck die Abhängigkeit der flüssigen Phase von der Gasphase durch zwei einfache Kurven wiedergeben, wobei die erste die Konzentration  $y'$  von *A* in der flüssigen Phase in Abhängigkeit vom Partialdruck  $p x'$  und die zweite die Konzentration  $y''$  von *B* in Abhängigkeit von  $p x''$  angibt. — Da sich aber die Löslichkeiten von *A* und *B* gegenseitig beeinflussen, gilt ein solches Diagramm streng nur für die Bedingungen, für die es gezeichnet wurde, also für eine bestimmte und konstante Größe des Gesamtdruckes.

Fehlt eine genaue experimentelle Untersuchung des Systems *A*-*B*-Lösungsmittel, so kann man das Diagramm der Abhängigkeit von  $y'$  und  $y''$  von  $x'$  und  $x''$  dennoch theoretisch ableiten, wenn man die Löslichkeitskoeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  kennt, und man diese als unabhängig vom Druck  $p$  annimmt, also für den Fall, daß angenommen werden kann, daß das Henrysche Gesetz gültig und eine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit der Gase nicht vorhanden sei.

Diese Annahmen sind genügend erfüllt, wenn es sich um Gase handelt, die sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen (z. B. Gemische isomerer Kohlenwasserstoffe, Gemische von gasförmigen Paraffinen mit Olefinen, von Olefinen mit Diolefinen mit gleicher Kohlenstoffzahl usw.).

Bezeichnet man mit  $p x'$ ,  $p x''$  die Partialdrücke der Komponenten *A* und *B* in der Gasphase, mit  $y'$  und  $y''$  deren Konzentrationen in der flüssigen Phase, so hat man

$$y' = \alpha \cdot p x'; \quad (1)$$

$$y'' = \beta \cdot p x'' \quad (2)$$

Nimmt man an, daß die Gasphase nur die beiden Komponenten *A* und *B* enthalte, so kann gesetzt werden  $y' = \alpha p x'$ ;  $y'' = \beta p (1 - x')$ , wenn  $p$  der Gesamtdruck der

Gasphase ist, den man vereinfachend gleich 1 setzen kann. — Setzt man

$$Y' = \frac{y'}{y' + y''}, \quad (3)$$

$$Y'' = \frac{y''}{y' + y''}, \quad (3')$$

so kann man leicht ein Diagramm zeichnen, in dem  $Y'$  in Abhängigkeit von  $x'$  aufgetragen ist, falls man das Verhältnis von  $\beta/\alpha$  kennt, und dieses unabhängig von den absoluten Werten von  $\alpha$  und  $\beta$  sei.

In der Abb. 2 stellt die obere Kurve die Abhängigkeit von  $Y$  von  $x$  dar für  $\beta/\alpha = 1/2$ . Die Kurve gilt nur für konstante Temperatur und konstanten Gesamtdruck; nimmt man aber an, daß innerhalb des in Frage kommenden Druckbereiches die Gase dem Henryschen Gesetz folgen, also daß  $\alpha$  und  $\beta$  unabhängig vom Druck seien, dann gilt die gezeichnete Gleichgewichtskurve für jeden beliebigen Druck innerhalb jenes Bereiches. Ist ferner dieses Verhältnis unabhängig von der Temperatur, was zutreffen würde, wenn die Lösungswärmen gleich sind, dann würde sich das Diagramm auch mit der Temperatur nicht ändern.

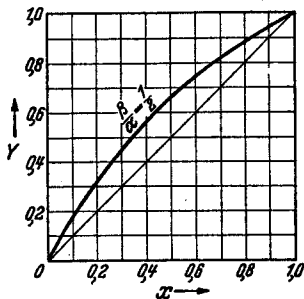


Abb. 2. Schaubild des Systems A—B, wenn  $\beta/\alpha = 1/2$ .

Je mehr das Verhältnis  $\beta/\alpha$  von 1 abweicht, desto mehr entfernt sich die Gleichgewichtskurve von der Geraden, die 0 mit 1 verbindet, desto leichter wird die Trennung der beiden Komponenten des Gasgemisches.

Für einen Boden  $n$  der Trennsäule, in dem flüssige und Gasphase im Gleichgewicht sind, ist die Zusammensetzung der flüssigen Lösung leicht von der als bekannt angenommenen Zusammensetzung der Gasphase zu berechnen, da aus der Gl. (3) folgt:

$$Y' = \frac{\alpha x'}{\alpha x' + \beta(1-x')}$$

die vereinfacht werden kann zu

$$Y' = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{1-x'}{x'}} \quad (4)$$

Es wird vorausgesetzt, daß in der Trennsäule ein stationärer Betriebszustand erreicht sei. Dann steigt in der Zeit  $\Delta t$  durch den Boden  $n$  eine Menge  $V_n$  von Gas und durch den Boden  $(n+1)$  eine Menge  $V_{n+1}$ ; gleichzeitig fließt durch den Boden  $n$  eine Menge  $Q$  des Lösungsmittels, das nicht flüchtig sein soll, herunter, das eine Menge  $v_n$  der gelösten Gase enthält und durch den Boden  $(n+1)$  dieselbe Menge  $Q$  an Lösungsmittel, die eine Menge  $v_{n+1}$  der gelösten Gase enthält.

Durch den sehr innigen Kontakt zwischen der flüssigen und der Gasphase, wenn sie durch die erste durchperlt, findet ein Austausch der gelösten mit den Komponenten der Gasphase statt. Für den Fall eines idealen Austausches sei angenommen, daß die Zusammensetzung des aufsteigenden Gasgemisches sich ändere um die Differenz  $(x_{n+1} - x_n)$  des Partialdruckes der leichter löslichen Komponente  $A$ , wobei gleichzeitig dessen Konzentration in der flüssigen Phase von  $y_{(n+1)}$  auf  $y_n$  abnehmen soll.

Zwischen den Volumen der Phasen und der Konzentrationen bestehen Beziehungen, die abhängig von den Mengenverhältnissen und von der Energiebilanz sind, wenn man annimmt, daß der Vorgang adiabatisch ver-

laufe, wobei aus der Umgebung der Trennsäule weder Wärme zu- noch abgeführt werde. — Demnach müßte für jeden Boden im stationären Zustand erfüllt sein:

1. die eintretenden und austretenden Mengen müssen gleich sein,

2. Gleichheit des gesamten Energieinhaltes der Flüssigkeiten und der Gase, die ein- und austreten, da man die äußere Arbeit, die der Änderung des Gesamtvolumens entspricht, vernachlässigen kann.

Die erste Bedingung wird durch die folgenden Gleichungen erfüllt:

$$Q + V_n + v_{n+1} = Q + V_{n+1} + v_n \quad (5)$$

$$V_n x'_n + v_{n+1} \frac{y'_{n+1}}{y'_{n+1} + y''_{n+1}} = V_{n+1} x'_{n+1} + v_n \frac{y'_n}{y'_n + y''_n} \quad (6)$$

Gemäß Gl. (3) läßt sich diese auch schreiben:

$$V_n x_n + v_{n+1} Y_{n+1} = V_{n+1} x_{n+1} + v_n Y_n \quad (8)$$

Die Auflösung der beiden Gl. (5) und (8) nach  $Y_{(n+1)}$ , indem man  $v_{(n+1)}$  eliminiert, ergibt:

$$Y_{(n+1)} = \frac{V_{n+1} \cdot x_{n+1} + v_n Y_n - V_n x_n}{V_{n+1} + v_n - V_n} \quad (9)$$

Diese Gleichung ist maßgeblich für die Berechnung der Konzentrationsänderungen in den einzelnen Böden der Trennsäule.

Bisher wurde die Lösung der Aufgabe mittels der bekannten Grundlagen zur Berechnung von Trennsäulen durchgeführt. Man erhielt analoge Gleichungen, obwohl hier die flüssige Phase aus einer Lösung von Gasen in einem Lösungsmittel und die Gasphase aus Gasen und nicht aus einem gesättigten Dampfgemisch bestehen. Im folgenden wird die Berechnung aber neue Wege beschreiten.

Weniger einfach ist die Aufstellung und Lösung der Gleichungen über die Wärmebilanz, und zwar wegen der mit der Temperatur von Boden zu Boden veränderlichen Löslichkeit, wegen der Verschiedenheit der Lösungswärmen der zwei Komponenten, der Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur, ferner wegen der unterschiedlichen Menge und Zusammensetzung der flüssigen und der Gasphase und der von letzter abhängigen spezifischen Wärme. Man muß vereinfachende Annahmen machen. Die Ableitung wird wesentlich vereinfacht, wenn man den Trennvorgang isotherm durchführt, also so, daß die Temperatur der Flüssigkeit und des Gases in der Säule konstant bleibt durch Abführen der Lösungswärme der Gase im Lösungsmittel. Dies ist in kleinen Trennsäulen erfüllt, weil sie die Raumtemperatur annehmen, nicht aber bei technischen Trennsäulen, die wesentlich kleinere Wärmeverluste haben.

Es soll daher zuerst der einfacher zu behandelnde Fall des isothermen Prozesses entwickelt werden und danach der verwickeltere Fall des adiabatischen Prozesses.

### Isothermer Prozeß.

#### 1. Berechnung der kleinsten Rücklaufmenge.

Wie schon hervorgehoben, verläuft der Prozeß in Laboratoriumsapparaten oder in kleinen Trennsäulen, die nicht isoliert sind, praktisch isotherm, da der Wärmeaus-

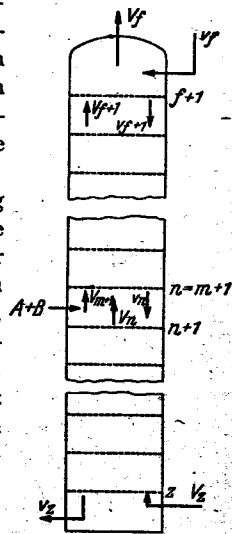


Abb. 3. Arbeitsweise der Trennsäule.

tausch mit der Umgebung recht erheblich ist. Man kann auch annehmen, daß der Druck konstant sei, was bei Füllung der Trennsäule mit Raschig-Ringen genügend erfüllt ist, weniger in Trennsäulen mit Böden.

Durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Komponenten der Gasmischung, ist  $v$  veränderlich von Boden zu Boden, und zwar in dem Sinne, daß für eine Menge  $v dY$  der Komponente  $B$ , die in einem Boden ausgetrieben wird, eine Menge  $\frac{\alpha}{\beta} v dY$  der Komponente  $A$  gelöst wird. Es folgt demnach  $dv = \frac{\alpha - \beta}{\beta} dY$ , so daß vom Boden  $n$  zum Boden  $n + 1$  die ausgetriebene Menge gleich  $V_n(Y_{n+1} - Y_n)$  und die gelöste Menge  $\frac{\alpha}{\beta} V_n(Y_{n+1} - Y_n)$  zu setzen ist. Daraus kann man ableiten, wie sich  $v$  vom Boden  $n$  zu dem  $n + 1$  ändert:

$$\left. \begin{aligned} \text{Da} \quad v_n &= pQ[\alpha x_n + \beta(1 - x_n)], \\ v_{n+1} &= pQ[\alpha x_{n+1} + \beta(1 - x_{n+1})] \end{aligned} \right\} (10)$$

ist, folgt:

$$v_{n+1} = v_n + pQ(\alpha - \beta)(x_{n+1} - x_n). \quad (11)$$

Geht man auf die Gl. (5) und (8) zurück und eliminiert  $V_{n+1}$ , so erhält man:

$$V_n x_n + v_{n+1} Y_{n+1} = (V_n + v_{n+1} - v_n) x_{n+1} + v_n Y_n,$$

die man auch schreiben kann:

$$v_{n+1}(Y_{n+1} - x_{n+1}) = V_n(x_{n+1} - x_n) + v_n(Y_n - x_{n+1}), \quad (12)$$

und wenn man für  $v_{n+1}$  deren Wert aus Gl. (11) einsetzt, so erhält man:

$$V_n(x_n - x_{n+1}) = v_n(Y_n - Y_{n+1}) + pQ(\alpha - \beta)(x_{n+1} - x_n)(x_{n+1} - Y_{n+1}), \quad (13)$$

aus der unter Berücksichtigung von Gl. (10) folgt:

$$\frac{V_n}{v_n} = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{x_n - x_{n+1}} + \frac{(\beta - \alpha)x_{n+1} - Y_{n+1}}{\alpha x_n + \beta(1 - x_n)};$$

setzt man  $\frac{\alpha}{\beta} = \gamma$ , so wird:

$$\frac{V_n}{v_n} = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{x_n - x_{n+1}} + \frac{(\gamma - 1)(x_{n+1} - Y_{n+1})}{\gamma + (1 - \gamma)x_n}. \quad (14)$$

Dieser Ausdruck ist für jeden Wert von  $x_n$  gültig, nur wird vorausgesetzt, daß Temperatur und Druck in der ganzen Säule konstant sind. — Im Falle, daß  $A$  in reinem Zustande entnommen werden soll, so ist am unteren Ende der Kolonne  $x_{n+1} = Y_{n+1} = 1$ , und  $x$  muß einen Wert nahe 1 haben. — Dann vereinfacht sich Gl. (14) auf den folgenden Ausdruck:

$$\frac{V_n}{v_n} = \frac{1 - Y_n}{1 - x_n}. \quad (15)$$

Die Gl. (14) und (15) erlauben es, das kleinste Verhältnis und damit den kleinsten erforderlichen Rücklauf, mit dem es möglich wird, die Gasphase von einem beliebigen Wert von  $x$  auf  $x_{n+1}$  bzw. 1 anzureichern zu berechnen. Auf Grund ihrer Ableitung sind sie nicht nur auf einen Boden, sondern auf eine Gruppe von Böden, und im Falle von mit Ringen gefüllten Trennsäulen auf eine Zone zwischen zwei beliebigen Niveaus der Säule anwendbar. Das Verhältnis  $\frac{V}{v} = \frac{R}{R+1}$ , wobei  $R$  der Rückfluß der leichter löslichen Komponente des Gasgemisches ist, bleibt nicht von Boden zu Boden gleich. Die insgesamt gelöste Gasmenge  $v$  nimmt nämlich in den höheren Böden über den  $n$ -ten ab, weil der prozentische Gehalt an der schwerer löslichen Komponente zunimmt, sie steigt in den tiefer liegenden Böden dagegen an. Aus diesem Grunde sind Gl. (14) und (15) nur innerhalb Grenzen von  $x_n$  und  $x_{n+1}$  streng gültig, die voneinander nicht allzusehr abweichen.

Ersetzt man in Gl. (11)  $pQ$  durch dessen Wert in Abhängigkeit von  $v_n$ , der aus der Gl. (10) folgt, so erhält man

$$v_{n+1} = v_n + v_n \frac{(\alpha - \beta)(x_{n+1} - x_n)}{\alpha x_n + \beta(1 - x_n)}$$

oder

$$v_{n+1} = v_n \frac{\gamma + (1 - \gamma)x_{n+1}}{\gamma + (1 - \gamma)x_n}. \quad (16)$$

Auf Grund der Gl. (5) ist

$$\frac{V_{n+1}}{v_{n+1}} = \frac{V_n + v_{n+1} - v_n}{v_{n+1}}, \quad (17)$$

woraus folgt:

$$\frac{V_{n+1}}{v_{n+1}} = \frac{V_n + pQ(\alpha - \beta)(x_{n+1} - x_n)}{v_n + pQ(\alpha - \beta)(x_{n+1} - x_n)}, \quad (17a)$$

woraus mit  $\frac{\beta}{\alpha} = \gamma$  folgt:

$$\frac{V_{n+1}}{v_{n+1}} = \frac{V_n + \frac{(1 - \gamma)(x_{n+1} - x_n)}{\gamma + (1 - \gamma)x_n} v_n}{v_n \left( 1 + \frac{(1 - \gamma)(x_{n+1} - x_n)}{\gamma + (1 - \gamma)x_n} \right)}. \quad (18)$$

Mit dieser Gleichung kann man berechnen, wie sich  $V$  und  $v$  verändern und wie sich damit der Rücklauf  $R$  in den Böden der Säule ändert je nach der erreichten Zusammensetzung  $x$ ; man hat in obige Gleichung für  $x_{n+1}$  nur einen beliebigen Wert von  $x$  einzusetzen.

Praktisch von Interesse ist nicht der Rücklauf  $R_n$  im Boden  $n$ , sondern der Rücklauf  $R_z$ , den man im letzten Boden  $z$  der Säule anzuwenden hat. Dieser Rücklauf  $R_z$  ist die Menge an Gas  $A$ , die in die Säule zurückgeführt wird, je Einheit Gas, die aus ihr entnommen wird.

Für den Fall, daß man am unteren Ende der Säule die Komponente  $A$  in reinem Zustande abziehen hat ( $x_z = 1$ ), und daß in dem  $n$ -ten Boden ein Gasgemisch  $x_n$  eingeleitet wird, hat man nach Gl. (15):

$$\frac{V_n}{v_n} = \frac{1 - Y_n}{1 - x_n} = \frac{1 - \frac{x_n}{x_n + \gamma(1 - x_n)}}{1 - x_n} = \frac{\gamma}{\gamma + (1 - \gamma)x_n}. \quad (19)$$

Wendet man die Gl. (18) auf den untersten Boden an und führt in diese die Werte von  $V_n$  und  $v_n$ , die aus der Gl. (19) folgen, ein, so erhält man:

$$\frac{V_z}{v_z} = \frac{\gamma(\gamma + (1 - \gamma)x_n)}{x_n + \gamma(1 - x_n)} + (1 - \gamma)(1 - x_n)$$

der Nenner ist aber 1 und das erste Glied des Zählers ist  $\gamma$ , so daß man

$$\frac{V_z}{v_z} = 1 + (\gamma - 1)x_n \quad (20)$$

erhält. — Aus dieser kann man den Rücklauf am unteren Ende der Säule ableiten:

$$R_z = \frac{V_z}{v_z - V_z} = \frac{V_z/v_z}{(1 - V_z)/v_z} = \frac{1 + x_n(\gamma - 1)}{-x_n(\gamma - 1)} = \frac{1}{x_n(1 - \gamma)} - 1. \quad (21)$$

Weiterhin soll die Arbeit der Trennsäule in den Böden, die oberhalb der Eintrittsstelle des Gasgemisches liegen (Erschöpfungsteil), verfolgt werden. — Es sei angenommen, daß die Eintrittsstelle zwischen dem Boden  $n$  und  $n + 1$  liegt; daß die Zusammensetzung der Gasmischung  $x_n$  und daß ihre Temperatur gleich der des Inneren der Trennsäule sei. Während nun  $v_{m+1}$  gleich  $v_n$  ist, wird  $V_{m+1}$  um so viel größer als  $V_n$ , als dies der Menge des eingeführten Gases entspricht, also:

$$\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} = \frac{R_n + 1}{R_n + 1};$$

woraus man durch Einsetzen des Wertes von  $R$  in Abhängigkeit von  $V$  und  $v$  erhält:

$$V_{m+1} = V_n \left( 1 + \frac{v_n + V_n}{v_n x_n} \right). \quad (23)$$

Aus dem vorher abgeleiteten Fall mit  $x_z = 1$ , wobei  $V_n/v_n$  aus der Gl. (19) folgt, erhält man

$$\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} = \frac{1}{x_n + \gamma(1 - x_n)}. \quad (24)$$

In den darüberliegenden Böden reichert sich das Gasgemisch an der weniger löslichen Komponente  $B$  an.

Der Verlauf der Trennung kann aus dem unteren Teil des Diagrammes entnommen werden, entsprechend der Richtung der Tangente  $V_m/v_m$  beim Boden  $m$ . Man kann so die theoretische Anreicherung in jedem Boden ableiten und die Arbeit des oberen Teiles der Trennsäule (Erschöpfungsteil) vorausbestimmen und feststellen, ob er und mit welcher theoretischen Zahl von Böden in der Lage ist, die Komponente  $B$  der Gasmischung vollkommen abzutrennen.

Während das Verhältnis  $V/v$  kleiner als 1 in der darunterliegenden Anreicherungskolonne ist, wird es größer als 1 in der darüberliegenden Erschöpfungskolonne.

Man hat ferner den Volumänderungen in jedem Boden Rechnung zu tragen und muß daher für die Erschöpfungskolonne die analogen Ableitungen einführen, die bei der Anreicherungskolonne angewandt worden sind.

Kennt man den Rücklauf im Boden  $m$ , so kann man den eines beliebig darüberliegenden Bodens, z. B. der obersten Säule, berechnen. Die Veränderungen von  $v$  können gemäß der Gl. (11) abgeleitet werden, die nunmehr zu schreiben wäre

$$v_m = \frac{\gamma + (1 - \gamma)x_m}{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}} v_{m+1}.$$

Dies in die Gl. (17) eingeführt, ergibt

$$\frac{V_m}{v_m} = \frac{V_{m+1} + v_m - v_{m+1}}{v_m},$$

und es folgt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_m}{v_m} &= \left( \frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} + \frac{v_m}{v_{m+1}} - 1 \right) \frac{v_{m+1}}{v_m} \\ &= \frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} + \frac{(1 - \gamma)(x_m - x_{m+1})}{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}} \frac{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}}{\gamma + (1 - \gamma)x_m} \end{aligned} \right\} (25)$$

Wenn man am obersten Boden  $f$  reines  $B$  entnehmen will, so muß  $Y_f = x_f = 0$  werden. Es folgt daraus die Gleichung

$$\frac{V_f}{v_f} = \left( \frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} + \frac{(\gamma - 1)x_{m+1}}{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}} \right) \frac{\gamma + (1 - \gamma)x_{m+1}}{\gamma}. \quad (26)$$

Entsprechend dem früheren Beispiel, bei dem

$$\frac{V_{m+1}}{v_{m+1}} = \frac{1}{x_n + \gamma(1 - x_n)}$$

ist, folgt

$$\frac{V_f}{v_f} = \frac{1 - (1 - \gamma)x_n}{\gamma}, \quad (27)$$

aus der sich die Menge des Rückflusses an gelöstem Gas am obersten Boden  $R_f = \frac{v_f}{V_f - v_f}$  berechnet zu

$$R_f = \frac{\gamma}{(1 - \gamma)(1 - x_n)}. \quad (28)$$

Der Rückfluß  $R_f$  ist die Menge der weniger löslichen Komponente, die in die Kolonne als Lösung zurückfließt, bezogen auf die Einheitsmenge dieser Komponente, die der Trennsäule entnommen wird.

Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn umgekehrt vorgegangen wird und man von der Gl. (14) ausgehend berechnet, welchen Wert das Verhältnis  $V_n/v_n$  annimmt, wenn man von einer beliebigen Mischung ausgeht und willkürliche Werte für  $x$  einsetzt, unter der Voraussetzung, daß man aus dem Gasgemisch die leichter lösliche Komponente vollständig abtrennen will.

In diesem Fall ist die Gl. (14) auf eine Anfangszone der Trennsäule zu beziehen, welche zwischen dem Niveau 0 und 1 liegt und sie erhält die Gestalt

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{Y_0 - Y_1}{x_0 - x_1} + \frac{(\gamma - 1)(x_1 - Y_1)}{\gamma + x_0(1 - \gamma)},$$

und da  $x_0 = Y_0 = 0$  sein soll, der Fall der vollständigen Abtrennung der leichter löslichen Komponente, vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{Y_1}{x_1} + \frac{(\gamma - 1)(x_1 - Y_1)}{\gamma}.$$

Setzt man nach Gl. (4) für  $Y_1$  dessen Wert in Abhängigkeit von  $x_1$  ein, so erhält man

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{1}{\gamma + x_1(1 - \gamma)} + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left( x_1 - \frac{x_1}{\gamma + x_1(1 - \gamma)} \right),$$

aus der sich dann durch Zusammenziehen und Dividieren von Zähler und Nenner mit  $\gamma + x_1(1 - \gamma)$  die Gleichung ergibt

$$\frac{V_0}{v_0} = \frac{1 + (\gamma - 1)x_1}{\gamma},$$

die mit der Gl. (27) identisch ist.

Die Gl. (27) ist also auf zwei Wegen erhalten worden, nach dem ersten wurde von einem beliebigen Wert von  $x$  ausgegangen, der nicht sehr von 1<sup>6</sup> abweicht, wobei die kleinste Menge an Rückfluß berechnet wurde, um die Komponente  $A$  aus dem untersten Boden der Trennsäule zu erhalten. Man berechnete, wie sich das Verhältnis  $V/v$  automatisch in den oberen bis zum obersten Boden ändert. Im zweiten Fall wurde von einem willkürlichen Wert von  $x$  ausgegangen, der nahe bei 0 liegt, und es wurde der kleinste Wert berechnet, den das Verhältnis  $V/v$  annehmen muß, um aus dem Gemisch die Komponente  $A$  abzutrennen und um am obersten Boden die Komponente  $B$  in reinem Zustand zu erhalten.

Die Tatsache, daß man auf zwei verschiedenen Wegen für die Bestimmung von  $V/v$  zu dem gleichen Ergebnis gelangt, bestätigt, daß die abgeleiteten Gleichungen auf beliebige und willkürliche Werte von  $x$  anwendbar sind. Dies wird weiter bestätigt von der folgenden Berechnung der Menge an Lösungsmittel, die theoretisch erforderlich ist, um die fraktionierte Trennung durchzuführen.

(Schluß folgt.)

## Umschau.

### Korrosion und Korrosionsschutz.

A. La Falce: Der Verschleißwiderstand von Grauguß und dessen Beziehung zur Zusammensetzung, zur Struktur und den anderen Eigenschaften. Im ersten Abschnitt werden ausführlich die verschiedenen Maschinen beschrieben, die zur Messung des Verschleißwiderstandes benutzt werden. Im Anschluß

daran werden die aus der Literatur bekannten Daten und Erkenntnisse mitgeteilt. Bereits aus diesem Material erkennt man, daß die verschiedenen Ergebnisse nicht direkt vergleichbar sind und große Unterschiede zeigen. Dies beruht im wesentlichen darauf, daß viele Faktoren Einfluß auf den Verschleißwiderstand haben. Der Verf. verwendete für die Durchführung seiner