

Stofftrennung in Präzisions-Destillationskolonnen

Von Prof. Dr. W. KUHN, Dr. P. BAERTSCHI und cand. chem. M. THÜRKAUF

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

I. Allgemeiner Teil

1. Voraussetzung für die Möglichkeit der Stofftrennung durch Destillation; Einzeleffekt und Definition des Trennparameters δ

Die Destillation ist bekanntlich bereits im Altertum angewendet worden. Sie gehört also zu den *ältesten* Verfahren, welche zur Trennung von Substanzen angewendet worden sind.

Die Möglichkeit einer solchen Trennung beruht, wie ebenfalls wohl bekannt ist, darauf, daß beispielsweise bei einem aus zwei Bestandteilen bestehenden Gemisch die relative molare Konzentration (der Molenbruch) γ_D etwa des ersten Bestandteils im Dampf vom Molenbruch γ_F desselben Bestandteils in der mit dem Dampf im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit *verschieden* ist.

Wenn also c_D bzw. c'_D die Konzentrationen des ersten bzw. zweiten Bestandteils in Mol pro cm^3 *im Dampf* c_F und c'_F die Konzentrationen in Mol pro cm^3 *in der Flüssigkeit* bedeuten, so ist eine teilweise oder vollständige Trennung der Komponenten durch Destillation *immer dann möglich*, wenn

$$\gamma_D = \gamma_1 = \frac{c_D}{c_D + c'_D} \quad (1)$$

verschieden ist von

$$\gamma_F = \gamma_2 = \frac{c_F}{c_F + c'_F} \quad (2)$$

Um eine *Maßzahl* für den *Trenneffekt* zu bekommen, welcher beim teilweisen Verdampfen eines vorgelegten flüssigen binären Gemisches eintritt, setzen wir

$$\frac{\gamma_D}{1 - \gamma_D} = \frac{\gamma_F}{1 - \gamma_F} e^\delta \quad (3)$$

Definition des Trennparameters δ

Die durch diese Gleichung definierte Maßzahl δ bezeichnen wir als *Trennparameter*, genauer als *Trennparameter* des Einzeleffekts, oder auch als *Trennfaktor*¹.

Nach dem Gesagten ist eine Trennung durch Destillation *unmöglich*, wenn $\gamma_D = \gamma_F$, bzw. wenn der Trennparameter $\delta = 0$ ist. Die Trennung gelingt nach Gleichung (3) um so leichter, je größer δ ist.

Im einfachsten Falle, genau gesagt dann, wenn die bei der Vermischung der flüssigen Komponenten auftretende Wärmetönung gleich Null ist (sogenanntes athermisches Gemisch), ist der durch Gleichung (3) definierte Trennparameter δ *eine bei gegebener Temperatur von der relativen Zusammensetzung des Gemisches, d. h. von γ_D und γ_F unabhängige Größe*. δ kann (in diesem einfachsten Falle) aus den Dampfdrücken bzw. den Siedetemperaturen der im Gemisch vorkommenden Komponenten bestimmt werden: Es gilt für ein athermisches Gemisch, wenn p_o und p'_o die der Versuchstemperatur entsprechenden Sättigungsdrucke der beiden Komponenten bedeuten:

$$\frac{p_o}{p'_o} = e^\delta \quad (4)$$

für athermisches Gemisch

oder, wenn die relative Differenz der Sättigungsdrucke klein ist:

$$\delta = \frac{p_o - p'_o}{p_o} \quad (5)$$

für athermisches Gemisch

Wenn T_s und T'_s die absoluten Siedetemperaturen der reinen Komponenten bei Atmosphärendruck sind, so gilt auch, unter Voraussetzung der TROUTONSchen Regel, je-

¹ In der Fachliteratur sind von verschiedenen Autoren *verschiedene* Definitionen für das, was man unter dem «Trennfaktor» verstehen soll, benützt worden. Um Verwechslungen zu vermeiden, soll daher die in Gleichung (3) definierte Größe δ , welche sich für die Analyse der Vorgänge in Fraktioniersäulen als zweckmäßig erweist, als «Trennparameter» bezeichnet werden.

doch unabhängig davon, ob $T'_s - T_s = \Delta T_s$ groß oder klein ist²:

$$\delta = 10,7 \frac{\Delta T_s}{T_s} \quad (5a)$$

für athermische Gemische

Wenn T_p und T'_p die Siedepunkte der reinen Komponenten und ΔT_p deren Differenz bei einem vom Atmosphärendruck verschiedenen Drucke p bedeuten, so gilt schließlich (anstelle von Gl. 5a), sofern für jede der beiden Komponenten die TROUTONSche Regel gilt und sofern die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme für beide Komponenten nahezu dieselbe ist:

$$\delta = 10,7 \frac{T_s}{T_p} \frac{\Delta T_p}{T_p} = 10,7 \frac{\Delta T_s}{T_p} \quad (5b)$$

für athermische Gemische und bei Gültigkeit der TROUTONSchen Regel

Wir bemerken, daß der Trennparameter nach Gleichung (5b) für ein vorgelegtes Gemisch im allgemeinen größer, also günstiger ist, wenn die Destillation bei vermindertem Druck und entsprechend niedriger Temperatur T_p durchgeführt wird.

Wir betonen nochmals, daß die Beziehungen (4) und (5) bis (5b) nur im Spezialfall von binären Gemischen, bei welchen die Mischungswärme Null ist (bei athermischen Gemischen), Gültigkeit haben. In fast allen praktisch auftretenden Fällen treten beim Vermischen reiner Substanzen Wärmeeffekte auf.

Es kann gezeigt werden, daß beim Vermischen unpolarer Flüssigkeiten stets eine negative Wärmetönung auftritt³ und daß als Folge hiervon sogar Azotropismus eintreten kann. Letzteres, d. h. das Auftreten von Azotropismus, wird tatsächlich recht häufig beobachtet, so etwa beim System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff oder beim System Toluol-Methyleyclohexan. Azotropismus tritt also auch in solchen Fällen auf, bei welchen keine starken oder spezifischen Wechselwirkungen zwischen den im Gemisch vorliegenden Molekülen wirksam sind⁴. Azotropismus besteht bekanntlich darin, daß bei einer bestimmten Zusammensetzung die relative Konzentration von Dampf und Flüssigkeit übereinstimmt, daß also der Trennparameter δ bei einem bestimmten Wert $\gamma_D = \gamma_{az}$ verschwindet. Bei Vorliegen von Azotropismus, aber auch dann, wenn der beim Vermischen der Komponenten auftretende Energiebedarf zwar zum Auftreten von Azotropismus nicht ausreicht, von Null aber verschieden ist, ist der durch Gleichung (3) definierte Trennparameter δ von γ_D abhängig⁴. Im Falle von Azotropismus ist δ , wie gesagt, für $\gamma_D = \gamma_{az}$ sogar gleich Null.

* Es tritt Azotropismus benachbart siedender nichtpolarer Flüssigkeiten immer dann auf, wenn der Betrag der beim Vermischen eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente auftretenden (negativen) Wärmetönung, in cal gemessen, größer als $5,4 \Delta T_s$ ist.

² Für in der Literatur mit etwas anderen Zahlenkoeffizienten vorgeschlagene ähnliche Beziehungen siehe z. B. A. ROSE, Ind. Eng. Chem. 33, 596 (1945); R. EDGEWORTH-JOHNSTONE, J. Inst. Petroleum 25, 558 (1939).

³ W. KUHN und P. MASSINI, Helv. Chim. Acta 33, 737 (1950).

⁴ Für die Diskussion der in diesem Falle auftretenden meist komplizierten Abhängigkeit sei auf die Originalliteratur sowie auf Zusammenstellungen und Diskussionen in Büchern verwiesen; beispielsweise auf G. KORTÜM, und H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER, Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Springer-Verlag, Berlin 1952; siehe auch eine demnächst in Helv. Chim. Acta erscheinende Arbeit von W. KUHN.

Auch in diesem Falle, d. h. wenn Azotropismus auftritt oder beinahe verwirklicht wird, kann man feststellen, daß die Beziehungen (5) bis (5b) für eine erste Orientierung insofern brauchbar bleiben, als der Trennparameter δ über beträchtliche Bereiche von γ_D , nämlich da, wo γ_D von γ_{az} wesentlich verschieden ist, einigermaßen durch die Beziehungen (5) bis (5b) wiedergegeben wird. Diese Beziehungen können daher auch dann, wenn δ von γ abhängt, für eine Abschätzung der Größe der im System überhaupt vorkommenden δ -Werte verwendet werden.

Wenn die absolute Siedetemperatur T_s der Komponenten bei Atmosphärendruck von 373° K (von 100°C) nicht allzuweit entfernt liegt (genauer, wenn $T_s = 358^\circ$ abs entsprechend 85°C ist), vereinfacht sich (5b) zu

$$\delta = 0,03 \Delta T_s \quad (5c)$$

rohe Näherung

Für einige Werte von Siedepunktdifferenzen ΔT_s sind die mit Hilfe der Näherung (5c) berechneten δ -Werte in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Trennparameter δ für Gemische, bei welchen die Siedepunkte der Komponenten bei Atmosphärendruck um ΔT_s Grad auseinanderliegen; entsprechend der rohen Näherung (5c)

Siedepunktdifferenz in °C	Trennparameter δ	Siedepunktdifferenz in °C	Trennparameter δ
0,01	0,0003	1	0,03
0,02	0,0006	2	0,06
0,05	0,0015	5	0,15
0,1	0,003	10	0,3
0,2	0,006	20	0,6
0,5	0,015	50	1,5

Einzeleffekt: Wenn wir eine relativ geringe Menge eines vorgegebenen dampfförmigen Gemisches, in welchem die leichter flüchtige Komponente in einer Konzentration $\gamma_1 = \gamma_D$ vorliegt, kondensieren, erhalten wir nach Gleichung (3) ein Kondensat, in welchem die leichtflüchtige Komponente in der (etwas kleineren) Konzentration $\gamma_2 = \gamma_F$ vorhanden ist und welches bei vollständiger Wiederverdampfung ein Dampfgemisch liefert, in welchem die relative Konzentration ebenfalls gleich γ_2 (anstatt gleich γ_1) ist. Wir bezeichnen die so erhaltene teilweise Trennung (Übergang von γ_D auf γ_F) als *Einzeleffekt*.

Einen Einzeleffekt von gleichem Betrage, aber umgekehrtem Vorzeichen (Übergang von γ_F zu γ_D) erhalten wir, wenn wir eine relativ geringe Menge eines vorgegebenen flüssigen Gemisches verdampfen und den erhaltenen Dampf anderswo vollständig kondensieren.

2. Vervielfachung des Einzeleffekts

Definition der effektiven Trennstufenzahl n_{eff}

Der in der einen oder andern Richtung erzielte Einzeleffekt ist nach Gleichung (3), wenn der Trennparameter δ klein ist, gering. Eine bessere effektive Trennung können wir dadurch erhalten, daß wir den eben beschriebenen Versuch (Kondensation einer relativ geringen Dampf-

menge aus dem Gemisch und vollständige Wiederverdampfung des so erhaltenen Kondensates, oder umgekehrt: Verdampfung einer kleinen Menge eines vorgegebenen Gemisches und vollständige Kondensation des hierbei erhaltenen Dampfes) *mehrmals*, etwa n_{eff} -mal *wiederholen*.

Wenn wir die am Anfang des Gesamtversuches vorhandene relative Konzentration der leichter flüchtigen Komponente mit γ_o , die nach Durchführung von n_{eff} Einzeleffekten vorhandene Konzentration mit γ_e bezeichnen, so gilt, falls δ im Bereich $\gamma_o < \gamma < \gamma_e$ von γ praktisch genommen nicht abhängt:

$$\frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} = \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} e^{n_{eff} \cdot \delta} \quad (6)$$

Die Auflösung dieser Beziehung nach n_{eff} , also die Beziehung

$$n_{eff} = \frac{1}{\delta} \left(\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} \right) \quad (6a)$$

kann, insofern δ von γ nicht (oder genügend wenig) abhängt, dazu benutzt werden, um die etwa mit einer Destillationskolonne unter bestimmten Betriebsbedingungen *effektiv erhaltene Trennstufenzahl*, die mit n_{eff} bezeichnet werden soll, festzuhalten.

Falls δ im Bereich $\gamma_o < \gamma < \gamma_e$ von γ abhängt, ist anstelle von Gleichung (6a) ein graphisches Verfahren, welches in einem zweiten, speziellen Teil anhand von Abb. 16 beschrieben wird, oder eine rechnerische Bestimmung durch die ebenfalls in Teil II als Gleichung (6b) angegebene Beziehung möglich.

Die Beziehung (6) wird in der Literatur meist als FENSKE-Gleichung bezeichnet⁶. Da der Trennparameter δ auch bei nicht athermischen Gemischen in erheblichen Bereichen von γ in allerdings roher Näherung durch die einfachen Beziehungen (5) bis (5d) gegeben ist, gilt ähnliches auch für die effektive Trennstufenzahl oder Bödenzahl n_{eff} , welche benötigt wird, um von einer gegebenen Ausgangskonzentration γ_o zu einer gewünschten Endkonzentration γ_e zu gelangen.

Eine, wie wir betonen, rohe, in vielen Fällen aber genügende Bestimmung der in konkretem Falle benötigten Trennstufenzahl n_{eff} kann in besonders einfacher Weise mit Hilfe von Abb. 1 und 17 (letztere in Teil II) durchgeführt werden.

In Abb. 1 ist die Größe $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ als Ordinate in Abhängigkeit von γ als Abszisse aufgetragen.

Der dem Übergang von γ_o auf γ_e entsprechende Wert von $n_{eff} \cdot \delta$, nämlich

$$n_{eff} \cdot \delta = \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} \quad (6c)$$

ist gleich dem Unterschiede der Ordinatenwerte, welche den Werten γ_e einerseits, γ_o andererseits entsprechen.

Ein *Nomogramm*, bei welchem der dem Übergang von γ_o zu γ_e entsprechende Wert von $n_{eff} \cdot \delta$ unmittelbar durch Ablesen mit dem Zentimetermaß an einer geradlinigen Skala festgestellt werden kann, ist als Abb. 17 in Teil II (im Maßstab 1:2) wiedergegeben.

⁶ Nach M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chem. 24, 482 (1932). Siehe auch W. KUHN, Helv. Chim. Acta 25, 252 (1942); W. KUHN und K. RYFFEL, Helv. Chim. Acta 26, 1693 (1943).

Aus Abb. 1 (oder aus Abb. 17 im Teil II) entnimmt man beispielsweise, daß $\ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}$, wenn $\gamma_o = 0,10$ (gleich 10 Mol-Prozent) gesetzt wird, gleich $-2,20$ ist, während $\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e}$, wenn $\gamma_e = 0,99$ (99 Mol-Prozent) gesetzt wird, gleich $+4,60$ ist.

Im vorliegenden Beispiel wird also (wie den Abb. 1 oder 17 zu entnehmen ist)

$$n_{eff} \cdot \delta = 4,60 - (-2,20) = 8,80 \quad (6d)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0,1$ auf $\gamma_e = 0,99$

sein.

Wenn rechnerisch auf Grund von Gleichung (6c) oder graphisch aus Abb. 1 oder 17 für ein vorgelegtes Stofftrennungsproblem $n_{eff} \cdot \delta$ bestimmt ist, erhalten wir die benötigte Trennstufenzahl n_{eff} , indem wir die für $n_{eff} \cdot \delta$ erhaltene Zahl durch den aus Gleichung (5a, b oder c) oder der Tab. 1 zu entnehmenden δ -Wert teilen. Da z. B. bei einer Siedepunktdifferenz der Komponente von 1°C der Trennparameter ungefähr gleich $0,03$ ist (Tab. 1), so würden für den Übergang von $\gamma_o = 0,1$ auf $\gamma_e = 0,99$ insgesamt

$$n_{eff} = \frac{8,80}{0,03} = 290 \quad (6e)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0,1$ auf $\gamma_e = 0,99$
und $\delta = 0,03$ entsprechend $\Delta T_s = 1^\circ\text{C}$

Trennstufen benötigt. In entsprechender Weise wäre

$$n_{eff} = 145 \quad (6f)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0,1$ auf $\gamma_e = 0,90$
und $\delta = 0,03$ entsprechend $\Delta T_s = 1^\circ\text{C}$

und

$$n_{eff} = 27 \quad (6g)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0,4$ auf $\gamma_e = 0,6$
und $\delta = 0,03$ entsprechend $\Delta T_s = 1^\circ\text{C}$

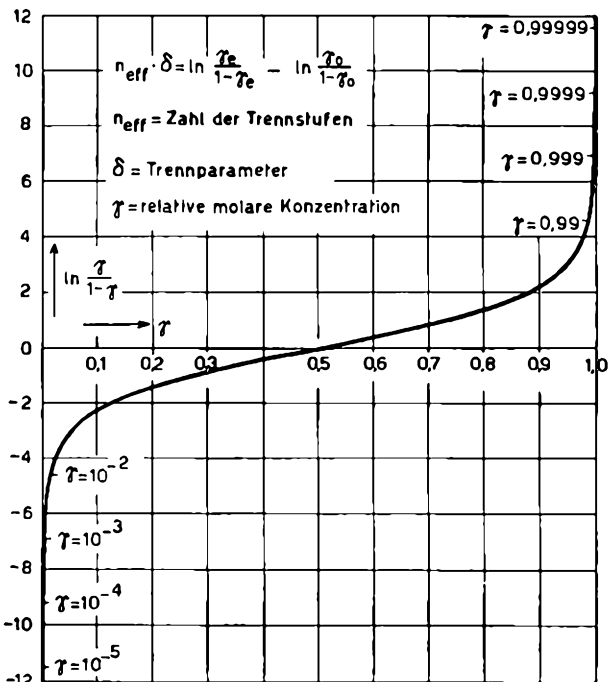


Abb. 1. $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ als Ordinate gegen die relative molare Konzentration γ als Abszisse. Der dem Übergang von γ_o auf γ_e entsprechende Wert $n_{eff} \cdot \delta = \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}$ ist gleich dem Unterschiede der Ordinatenwerte, welche dem Werte γ_e einerseits, dem Werte γ_o andererseits entsprechen.

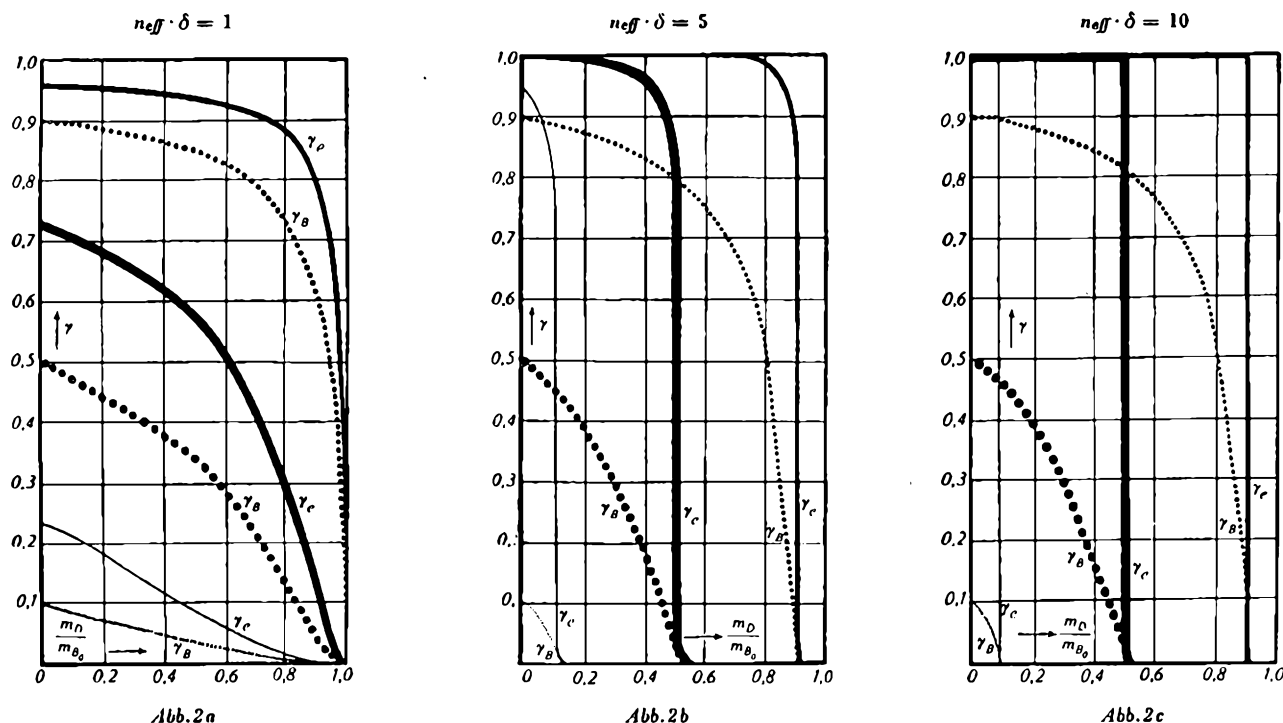


Abb. 2a, b, c. Zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand bei Destillationen, falls n_{eff} während des ganzen Prozesses konstant bleibt. Den Abb. 2a, b, c sind der Reihe nach die Werte $n_{eff} \cdot \delta = 1, 5$ und 10 zugrunde gelegt. Als Abszisse ist $\frac{m_D}{m_{D_0}}$ aufgetragen (die Menge der bis zu dem betreffenden Zeitpunkt als Destillat entnommenen Substanz, geteilt durch die Menge der ursprünglich in der Blase befindlichen Substanz). Als Ordinate ist die relative Konzentration des leichtflüchtigen Bestandteils im übergehenden Destillat (γ_D , ausgezogene Kurven) sowie in der Blase (γ_B , punktierte Kurven) aufgetragen. In jeder Figur sind die Kurven für drei verschiedene Ausgangs-Blasenkonzentrationen γ_{D_0} , nämlich für $\gamma_{D_0} = 0,1$ (schwache Kurven), $0,5$ (starke Kurven) und $0,9$ (mittelstarke Kurven) eingetragen.

Die Zahlen zeigen, wie die Abb. 1 und 17 zur Bestimmung von n_{eff} -Werten benutzt werden können, und sie zeigen auch, wie sehr die bei gegebenem δ benötigte Trennstufenzahl n_{eff} von den an die Prozentzahlen im Ausgangs- und Endprodukt gestellten Ansprüchen abhängt. Sie zeigen, daß für eine gute Trennung von Substanzen, deren Siedepunkte benachbart liegen, viele Trennstufen notwendig sind.

3. Frage nach der für eine praktische Destillation benötigten Größe von $n_{eff} \cdot \delta$

Mit Hilfe der Beziehungen (6) haben wir den Wert von $n_{eff} \cdot \delta$ gefunden, welcher benötigt wird, wenn wir von einer bestimmten Ausgangskonzentration γ_0 zu einer bestimmten Endkonzentration γ_e gelangen wollen. Von den nach Gleichung (6) maßgebenden Größen bleibt auf alle Fälle γ_0 im Verlaufe einer praktischen Destillation nicht konstant. Wenn nämlich nach Füllung der Blase fortlaufend Destillat, in welchem die leichtflüchtige Komponente angereichert ist, entnommen wird, ändert sich durch passive Anreicherung der schwerer flüchtigen Komponente die Zusammensetzung des in der Blase verbleibenden Rückstandes.

Es ist daher von Interesse, die zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand festzustellen,

wenn im Verlaufe einer Destillation $n_{eff} \cdot \delta$ konstant gehalten wird. Es ist mit andern Worten von Interesse zu wissen, wie gut die durchschnittliche Trennung in einem solchen Falle vom verfügbaren $n_{eff} \cdot \delta$ abhängt. Die gestellte Frage wird für den Fall $n_{eff} \cdot \delta = 1, 5$ und 10 durch Abb. 2 beantwortet. Für die Formeln kann auf Originalarbeiten⁶ verwiesen werden; ebenso für Formeln und Kurven, welche in dem Falle gelten, daß im Ausgangsgemisch nicht nur zwei, sondern beliebig viele Komponenten vorhanden sind⁷.

Den Kurven der Abb. 2 entnimmt man, daß die beiden Komponenten im Falle $n_{eff} \cdot \delta = 10$ in praktisch 100prozentiger Ausbeute völlig voneinander getrennt werden können, daß aber schon $n_{eff} \cdot \delta = 5$ eine in den meisten Fällen ausreichende Trennung erlaubt.

4. Praktische Vervielfachung des Einzeleffekts mit Hilfe von Fraktionieraufsätzen

Fraktionieraufsätze sind Vorrichtungen, welche es ermöglichen, in einem Arbeitsgange Konzentrationsverschiebungen, welche einer großen Zahl n_{eff} von Trennstufen entsprechen, herbeizuführen. Eine Analyse der Vorgänge, welche sich in einem aus zylindrischen Roh-

⁶ W. KUHN, Helv. Chim. Acta 29, 26 (1946).

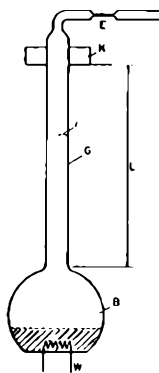
⁷ W. KUHN, Helv. Chim. Acta 29, 329 (1946).

ren oder aus planparallelen Platten bestehenden Fraktionieraufsatz abspielen, falls die Entnahme gleich Null oder sehr klein gemacht wird, ist vor einiger Zeit gleichzeitig von W. KUHN⁸ und von J. W. WESTHAVER⁹ durchgeführt worden. Auch die Ausdehnung auf den Fall beliebiger Entnahmen (beliebiges Rücklaufverhältnis) ist seither beschrieben worden^{10, 11}.

a) Wirkung des Haarnadelgegenstromprinzips im Falle der Destillation

Bei der in einer Fraktionierkolonne erfolgenden Vervielfachung des Einzeleffekts handelt es sich um einen Spezialfall eines allgemeinen Verfahrens, welches nach dem Prinzip des *Haarnadelgegenstroms*¹² arbeitet. Die Wirkung soll im Falle der Destillation anhand der Abb. 3 und 4 kurz erläutert werden.

Abb. 3. Destilliervorrichtung (schematisch), Blase B mit Heizvorrichtung W; der Fraktioniersatz besteht aus einem senkrecht gestellten Rohr G mit innerem Radius r . K ist eine Kühlstelle. Eine eventuelle Entnahme findet bei E statt.



Die in Abb. 3 gezeigte Vorrichtung besteht aus einer Blase B und einem senkrecht stehenden kreiszylindrischen Rohr G, welches eine Länge L und einen Radius r besitzt. K bezeichnet

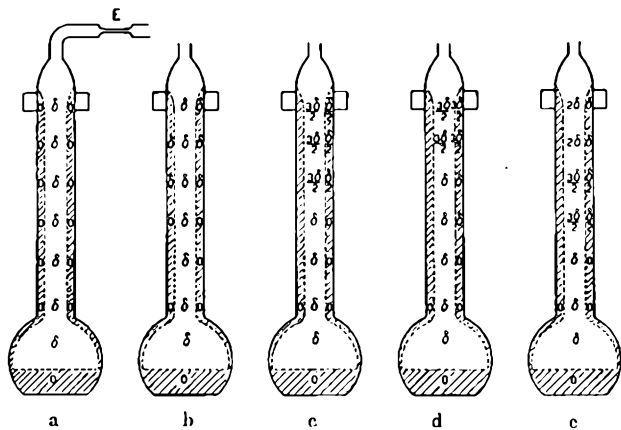


Abb. 4a-e. Aufeinanderfolgende Stadien beim Zustandekommen der Vervielfachung des Einzeleffekts der in Abb. 3 gezeigten Vorrichtung.

⁸ W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 25, 252 (1942), im folgenden als *l.c. I* bezeichnet.

⁹ J. W. WESTHAVER, *Ind. Eng. Chem.* 34, 126 (1942).

¹⁰ W. KUHN und K. RYFFEL, *Helv. Chim. Acta* 26, 1693 (1943), im folgenden als *l.c. II* bezeichnet.

¹¹ W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 35, 1684 (1952), im folgenden als *l.c. III* bezeichnet.

¹² W. Kuhn und H. Martin, Deutsche Patentanmeldung Nr. K. 151 226 IVb/12e vom 11. Juli 1938; *Z. physik. Chem. (A)* 189, 317 (1941); siehe auch *l.c. III*, sowie W. KUHN, *Dechema-Monographien* 21, 238 (1952); *Chem.-Ing.-Techn.* 1953, 12, sowie B. HARGITAY und W. KUHN, *Z. Elektrochem.* 55, 539 (1951).

eine Kühlstelle, deren Temperatur in geeigneter Weise konstant gehalten wird.

In einem ersten Stadium des zu beschreibenden Trennvorganges sei die Wand des Rohres G mit einer dünnen Flüssigkeitshaut der Dicke a_2 benetzt (Abb. 4a), so daß sich zwischen dieser Flüssigkeit und dem an sie angrenzenden Dampf ein der Temperatur und der Zusammensetzung der Flüssigkeit entsprechendes Gleichgewicht gemäß Gleichung (3) einstellt. Es wird also, wenn der Trennparameter *positiv* ist, die Konzentration der leicht flüchtigen Komponente im Dampf etwas größer als in der Flüssigkeit sein. Wenn δ und γ_1 klein sind, was wir für diese qualitative Überlegung voraussetzen wollen, wird zunächst überall

$$\gamma_{\text{Dampf}} = \gamma_l (1 + \delta) \quad (7)$$

sein¹³. In den Abb. 4a-e verdeutlichen wir die an verschiedenen Stellen der Apparatur vorhandene relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponente durch Eintragung des jeweils vorhandenen, der Gleichung (6) entsprechenden $n_{\text{eff}} \cdot \delta$ -Wertes; im eben beschriebenen Ausgangszustande (Abb. 4a) haben wir hiernach dem Blaseninhalt und dem an der Wand befindlichen Flüssigkeitsfilm überall den Index 0, dem Dampf überall den Index δ zu erteilen.

Wenn die Temperatur der Kühlstelle K etwas unterhalb der Sättigungstemperatur des Dampfes gehalten wird, so wird sich der Zustand des Systems vom Ausgangszustande (Abb. 4a) ausgehend dadurch ändern, daß sich der im oberen Teil der Vorrichtung enthaltene Dampf, so wie er ist, also mit der Konzentrationsbezeichnung $+ \delta$ kondensiert (mit der Konzentration $\gamma_0 [1 + \delta]$ an leichtflüchtiger Komponente). Das Kondensat wird der Wand entlang nach unten abströmen, während neuer Dampf, welcher die Konzentrationsbezeichnung δ trägt, von unten nachströmt. Die Konzentrationsverteilung, welche in dieser Weise entsteht, ist durch Abb. 4b angedeutet. Wir sehen, daß sich in diesem Zwischenzustande im oberen Teil der Apparatur ein Flüssigkeitsfilm und ein Dampf von gleicher Zusammensetzung gegenüberstehen. Sie tragen beide die Konzentrationsbezeichnung $+ \delta$, und sie sind daher gemäß Gleichung (7) *nicht mehr* miteinander im Gleichgewicht. Nach Gleichung (7) soll ja die Konzentration des Dampfes *höher* als die in der Flüssigkeit sein. Es wird also in der oberen Hälfte der Anordnung (4b) ein Stoffaustausch zwischen Flüssigkeitsfilm und Dampf einsetzen, bei welchem ein Teil der leichtflüchtigen Komponente aus der Flüssigkeit in den Dampf übertritt. Es wird in dieser Weise die in Abb. 4c angedeutete Konzentrationsverteilung entstehen. Wenn wir damit fortfahren, den am oberen Ende der Vorrichtung befindlichen Dampf bei K zu kondensieren und an der Wand hinunterströmen zu lassen, so erkennen wir, daß jetzt eine Flüssigkeit, welche die Konzentrationsbezeichnung $3\delta/2$ trägt, an die Wand gelangt und einem Dampfe, welcher die gleiche Konzentrationsbezeichnung hat, gegenübersteht (Abb. 4d). Es werden hierauf im oberen Teil der Vorrichtung *wiederum* Anteile der leichtflüchtigen Komponente aus der Flüssigkeit in den Dampf übertreten, so daß die Konzentration der leichtflüchtigen Komponente im dort befindlichen Dampfe von neuem vergrößert wird (Abb. 4e).

Wenn die Überführung des Dampfes in die Flüssigkeit, das Abfließen der Flüssigkeit von oben nach unten und das Nachströmen des Dampfes von unten nach oben fortgesetzt wird, so ist leicht zu erkennen, daß die Konzentration der leichtflüchtigen Komponente im oberen Teil der Vorrichtung *immer weiter*, also von 2δ auf 3δ usw. *zunehmen* wird. Allmählich wird diese Anreicherung der leichtflüchtigen Komponente, weil das an dieser Komponente angereicherte Kondensat der Wand

¹³ Falls γ_1 (in Gleichung (7) als γ_{Dampf} bezeichnet) *nicht* klein gegenüber 1 ist, gilt anstelle von Gleichung (7) die im speziellen (II.) Teil dieser Arbeit angegebene Beziehung (22g), und wenn weder δ noch γ klein sind, die Beziehung (22s).

entlang nach unten fließt, auch auf die tiefer liegenden Teile der Vorrichtung übergreifen. Diesem Vorgange wird im Falle der Destillation dadurch eine Grenze gesetzt, daß von unten immer Dampf, welcher die Konzentrationsbezeichnung δ trägt, nachströmt, bzw. dadurch, daß das an der Wand abfließende Kondensat am untern Ende der Vorrichtung ohne Änderung seiner Zusammensetzung wieder verdampft wird. Bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit des im Rohr G aufsteigenden Dampfes kommt außerdem eine Begrenzung dadurch zustande, daß ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion in der Längsrichtung der Apparatur stattfindet (sogenannte Rückdiffusion):

Nach Erreichung eines stationären Zustandes erhalten wir, wie diese Überlegung zeigt, im oberen Teil der Vorrichtung eine Substanz, welche die Konzentrationsbezeichnung $n_{eff} \cdot \delta$ trägt, wobei n_{eff} eine recht große Zahl sein kann, während der am untern Ende der Vorrichtung (in der Blase) vorhandenen Substanz die Konzentrationsbezeichnung 0 (die Konzentration γ_0 , Gl. 6) zukommt. Es wird also in einer Apparatur in einem Arbeitsgange eine Trennung, welche n_{eff} Einzeleffekten entspricht, erzielt.

Um diese Verbesserung der Trennung herbeizuführen, sind, wie die durchgeführte Überlegung zeigt, drei Bedingungen zu erfüllen: 1. Es muß ein Einzeleffekt, wie er durch Gleichung (3) zum Ausdruck gebracht wurde, vorliegen. 2. Es hat an den Enden der Vorrichtung eine Überführung des Trenngutes aus dem Dampf in die Flüssigkeit zu erfolgen, so daß sich das Trenngut im Gegenstrom zu sich selbst bewegt (*Haarnadelgegenstrom*). Es ist 3. notwendig, daß in dem aus dem Dampf und der Flüssigkeit bestehenden Gegenstromsystem ein *beständiger Austausch* zwischen Dampf und Flüssigkeit quer zur Translationsrichtung (quer zur Längsrichtung L der Apparatur) stattfindet.

Es ist einzusehen, daß alle diese drei Bedingungen erfüllt sein müssen, wenn die erläuterte Vervielfältigung des Einzeleffekts verwirklicht werden soll. Für Verallgemeinerungen und die Formulierung eines für ähnliche Trennverfahren gültigen Prinzips siehe l. c. III.

b) Optimumsbedingung für die Vervielfachung des Einzeleffekts

Der soeben unter Bedingung (3) geforderte Austausch zwischen aufsteigendem Dampf und herunterfließender Flüssigkeit wird *begünstigt*, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes, welche wir mit u_1 bezeichnen wollen (und damit auch die Strömungsgeschwindigkeit der herabfließenden Flüssigkeit, welche wir mit u_2 bezeichnen werden), *klein* gewählt wird. Wenn u_1 (und u_2) sehr groß gemacht werden, findet der für die Vervielfachung des Trenneffekts erforderliche Austausch zwischen aufsteigendem Dampf und abfließender Flüssigkeit ungenügend statt.

Wenn anderseits u_1 sehr klein, in der Grenze gleich 0, gemacht wird, findet neben dem Austausch zwischen Flüssigkeit und Dampf der bereits erwähnte Konzentrationsausgleich durch Diffusion in der Längsrichtung der Apparatur (Rückdiffusion) statt. In diesem Falle, in der Grenze $u_1 = u_2 = 0$, kehren wir zur Verteilung Abb. 4a, in welcher *keine* Vervielfachung vorlag, zurück. Es existiert offenbar, da die Vervielfachung in der Grenze

großer und kleiner Werte von u_1 ausbleibt, für die Vervielfachung des Trenneffekts eine *optimale Translationsgeschwindigkeit* $u_1 = u_{10}$ des Dampfes (und eine entsprechende optimale Translationsgeschwindigkeit $u_2 = u_{20}$ der Flüssigkeit).

Wenn der Fraktionieraufsatz aus einem kreiszyklischen Rohr, dessen innerer Radius gleich r_1 ist, besteht, ist in erster Näherung

$$u_{10} = 2 \frac{D_1}{r_1} \quad (8)$$

optimale Destillationsgeschwindigkeit,
fehlende Entnahme

wobei D_1 die Diffusionskonstante im Dampf bedeutet. Bei Anwendung dieser optimalen Destillationsgeschwindigkeit und bei Anwendung eines unendlich großen Rücklaufverhältnisses R (bei fehlender Entnahme) ist die Zahl n_0 der mit einem Fraktionieraufsatz der Länge L erzielten Trennstufen (n_{eff} gemäß Gl. 6) gleich

$$n_0 = \frac{L}{r_1} \quad (9)$$

optimale Destillationsgeschwindigkeit,
fehlende Entnahme

und die Strecke λ_0 , auf die wir in der Längsrichtung der Säule vorwärts gehen müssen, um die einem Einzeleffekt entsprechende Änderung der Zusammensetzung des Kolonneninhaltes vorzufinden (in der angelsächsischen Literatur als H. E. T. P. = Height Equivalent to the Theoretical Plate bezeichnet)

$$\lambda_0 = \frac{L}{n_0} = r_1$$

für optimale Destillationsgeschwindigkeit
bei fehlender Entnahme

Die in Gleichung (8) vorkommende Diffusionskonstante D_1 im Dampf hängt bei einem binären Gemisch von den *Molgewichten* und von den *Molekülradien* beider Substanzen sowie vom Druck und von der Temperatur ab. Es gilt, wenn p den Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur und D_0 die Diffusionskonstante bei 0°C (273° abs) und Atmosphärendruck bedeutet,

$$D_1 = \frac{D_0}{p} \left(\frac{T}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (10)$$

Es ist also die Diffusionskonstante umgekehrt proportional dem Druck und proportional $T^{\frac{3}{2}}$. Die auf Grund von Literaturangaben ermittelten Werte von D_0 sind in Abb. 5 für verschiedene Werte des Molekulargewichtes M_1 der ersten und M_2 der zweiten Gemischkomponente zusammengestellt. Als Ordinate ist D_0 , als Abszisse das Molgewicht M_2 der zweiten Gemischkomponente eingetragen, während die verschiedenen Kurven sich auf das Molekulargewicht M_1 der als erste Gemischkomponente gewählten Verbindung beziehen. Es zeigt sich (halb-empirisch), daß die in Abb. 5 wiedergegebenen D_0 -Werte im ganzen von dieser Figur umfaßten Bereich gut durch die Beziehung

$$D_0 = \frac{34,5}{\sqrt{(M_1 + M_2) M_1 M_2}} \quad (10 a)$$

wiedergegeben werden. Gleichung (10a) kann also anstelle von Abb. 5 für ungefähre Bestimmung von D_o - und damit von D_1 -Werten benutzt werden.

Die Kurven sowie auch die der Beziehung (10a) zu entnehmenden Zahlen sind als *Mittelwerte* zu betrachten. Die Genauigkeit beträgt ungefähr 10%. Die Abweichungen liegen in dem Sinne, daß die Diffusionskonstante für Gemische, deren Komponenten aus vorwiegend *leichten Atomsorten* bestehen, z. B. für Gemische aus Paraffinkohlenwasserstoffen, um etwa 10% *kleiner* ausfallen, für Gemische, deren Komponenten aus vorwiegend *schweren Atomsorten* bestehen, (z. B. für CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 usw.) um etwa 10% *größer* ausfallen, als es den Angaben der Abb. 5 entspricht.

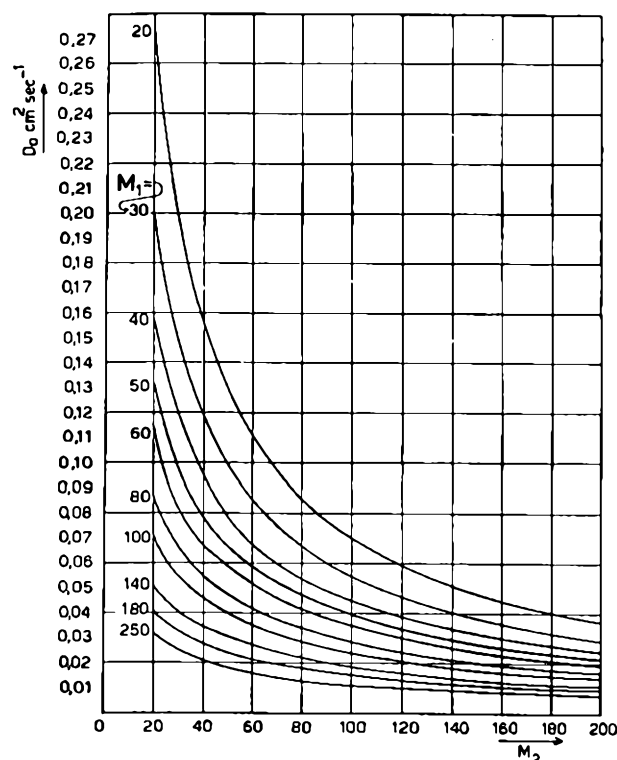


Abb. 5. D_o -Werte (Diffusionskonstanten, umgerechnet auf 0°C und Atmosphärendruck) für Gasgemische in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der im (binären) Gemisch vorhandenen Gase. Als Ordinate ist D_o , als Abszisse das Molekulargewicht M_2 der zweiten Gemischkomponente aufgetragen, während sich die einzelnen Kurven auf das Molekulargewicht $M_1 = 20, \dots$ bis 250 der ersten Gemischkomponente beziehen.

Bemerkung: Die Optimumsbeziehung (8) gilt, wie eine genauere Analyse zeigt, unter den beiden Bedingungen, daß a) die Zeit τ_{quer} , in der sich im ruhend gedachten System der Einzeleffekt gemäß Gleichung (3) einstellt, praktisch genommen gleich der Zeit ist, welche ein im Dampfraum nahe der Rohrachse gelegenes Molekül benötigt, um durch Diffusion die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit zu erreichen, und b), daß der Weg $u_{10} \cdot \tau_{\text{quer}}$, den das Molekül in der Zeit τ_{quer} infolge der Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes in Richtung der Rohrachse zurücklegt, etwa gleich groß ist wie der Weg

$$\sqrt{2 D_1 \tau_{\text{quer}}} \quad (11)$$

den es, ebenfalls in der Zeit τ_{quer} durch *Diffusion* in der Richtung der Rohrachse zurücklegt. Dieses bedeutet, daß sich die Rückdiffusion ernsthaft, aber nicht zu überwiegend, bemerkbar macht.

Die eben unter b) besprochene Bedingung ergibt wie gesagt die Optimumsbedingung (8), wenn τ_{quer} (gemäß der Bedingung a) gleich der Diffusionszeit des Moleküls von der Rohrachse nach der Wand gesetzt wird, wenn also der Übergangswiderstand des Moleküls für den Übertritt aus dem Dampf in die Flüssigkeit und der Diffusionswiderstand der Flüssigkeit für die Einstelldauer τ_{quer} des Einzeleffekts vernachlässigbar sind. Die letztere Bedingung ist bei der Destillation meistens, in gewissen Fällen aber, namentlich bei der Destillation in Füllkörperkolonnen, wo die Dicke der Flüssigkeitsschicht und damit der Diffusionswiderstand der Flüssigkeit erheblich werden kann, nicht vollständig erfüllt.

Es ist durchaus *möglich*, den Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit sowie den Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit für die Bestimmung der optimalen Geschwindigkeit u_{10} mitzubetrachten, doch sei für die Zusammenstellung der hierbei resultierenden, etwas umständlicheren Formeln auf Teil II dieser Arbeit verwiesen.

Wenn die zusätzlichen Widerstände berücksichtigt werden sollen, ist Gleichung (8) durch die in Teil II angegebene Beziehung (11c) zu ersetzen.

c) Zahl der Trennstufen bei nicht optimaler Destilliergeschwindigkeit

u_{10} und damit auch die bei Verwirklichung von u_{10} erzielte Mengenleistung der Vorrichtung ist im allgemeinen recht klein (siehe die quantitativen Angaben unten im Abschnitt «Mengenleistung»). Man wird daher im allgemeinen an Stelle der Destillationsgeschwindigkeit u_{10} eine *größere* Destillationsgeschwindigkeit, etwa die (mittlere) Dampfgeschwindigkeit

$$u_1 = q u_{10} \quad (12)$$

wählen. Die Anzahl der Trennstufen, die man mit einem Rohr vom Radius r und der Länge L als Fraktionieraufsatz in diesem Falle (und bei fehlender Entnahme) erzielt, wird allgemein

$$n_w = n_o \frac{2q}{1+q^2} \quad (13)$$

allgemein

und für den meist verwirklichten Fall, daß $q \gg 1$, also die Destillationsgeschwindigkeit *viel* größer als u_{10} gemacht wird:

$$n_w = \frac{2 n_o}{q} \quad (13a)$$

für $q \gg 1$

Dementsprechend wird die Strecke λ , auf welcher in der Längsrichtung der Fraktioniersäule je die einem Einzeleffekt entsprechende Konzentrationsverschiebung erzielt wird, gleich

$$\lambda = r_1 \frac{1+q^2}{2q} \quad (13b)$$

allgemein

$$\lambda = \frac{q r_1}{2} \quad (13c)$$

für $q \gg 1$

Praktisch genommen gelten Gleichungen (13a) und (13c) etwa für $q \geq 2$ oder 3. Die Verwirklichung dieses Falles ($q \geq 2$ oder 3) bedeutet, daß die Rückdiffusion vernachlässigt werden kann. Da dieser Fall bei praktisch durchzuführenden Destillationen sozusagen immer vorliegt, werden wir im nachfolgenden den Fall fehlender Rückdiffusion voraussetzen, von dessen Vorliegen man sich mit Hilfe der Gleichung (12) unter Beizichung von (11c) und (11a) (siehe Teil II) oder einfacher mit Hilfe der Gleichungen (12) und (8) vergewissern kann.

Wir wollen außerdem die Anzahl von Trennstufen, die wir bei fehlender Entnahme, also bei unendlichem Rücklaufverhältnis, bei Anwendung einer Destillationsgeschwindigkeit u_1 erhalten, als die Betriebszahl n_w bezeichnen. Die bei Betätigung einer endlichen Entnahme effektiv erzielte Trennstufenzahl, d. h. die aus den Konzentrationen γ_o und γ_e (Blase und Destillat) mit Hilfe von Gleichung (6) sich ergebende Zahl n_{ef} ist im allgemeinen kleiner als n_w und nur bei unendlich großem Rücklaufverhältnis gleich n_w .

Wenn $q > 3$ ist und für den Fall, daß die Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen aufsteigendem Dampf und absteigender Flüssigkeit im wesentlichen durch den Diffusionswiderstand in der Dampfphase gegeben ist, d. h. wenn Gleichungen (13a) und (8) gelten, erhalten wir auf Grund dieser Beziehungen:

$$n_w = \frac{4 L D_1}{r_1^2 u_1} \quad (14)$$

für $q \geq 3$; Diffusionswiderstand der Flüssigkeit vernachlässigbar

Es läßt sich also die bei fehlender Entnahme erzielbare Trennstufenzahl n_w in eindeutiger Weise aus den Abmessungen des Fraktionieraufsatzes (L und r_1) sowie der Diffusionskonstante D_1 und der Dampfgeschwindigkeit u_1 berechnen.

Die Berechnung von n_w läßt sich nicht nur für den der Gleichung (14) zugrunde liegenden Fall durchführen, daß die Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen Dampf und Flüssigkeit durch den Diffusionswiderstand in der Dampfphase praktisch allein bestimmt ist. Sie ist auch dann durchführbar, wenn wir den Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit sowie einen Übergangswiderstand vom Dampf nach der Flüssigkeit und Verzögerungseffekte im Dampf oder in der Flüssigkeit, wie sie namentlich bei chemischen Austauschverfahren in Frage kommen, mitherücksichtigen. Die entsprechenden Formeln sind als Formeln (14c, d und e) in Teil II angegeben.

5. Verwirklichung bestimmter Werte der Betriebszahl n_w

Wenn die Länge L und der Radius r_1 des Fraktionieraufsatzes gewählt sowie D_1 festgelegt ist, so läuft die Verwirklichung eines bestimmten Wertes von n_w gemäß Gleichung (14) auf die Erzeugung einer geforderten Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes hinaus. Die einfachste Möglichkeit, um n_w zu regulieren, besteht daher in Festlegung der der Blase B in Abb. 3 pro Zeiteinheit zuzuführenden Wärmemenge Q' . Ist A_1 die molekulare Verdampfungswärme bei der (absoluten) Versuchstemperatur T_1 und ist p_1 der der Temperatur T_1 entsprechende Dampfdruck des Gemisches, so kann das bei einer Heizleistung Q' in der Blase entwickelte Dampfvolumen V_1'

leicht angegeben werden. Wenn der Fraktionieraufsatz aus Z parallel zueinander wirkenden Röhren vom Radius r_1 besteht (siehe unten Abb. 10), so ist durch V_1' auch u_1 und damit (wegen Gl. [8] und [12]) q und (gemäß [14]) die Betriebszahl n_w festgelegt.

Die Heizleistung Q' , welche erforderlich ist, um in einer aus Z Röhren vom Radius r_1 bestehenden Fraktioniersäule eine Dampfgeschwindigkeit $u_1 = q u_{10}$ zu erzeugen, ergibt sich in dieser Weise in einer Näherung, die in Teil II, in Gleichungen (15a) bis (15c) genauer erläutert wird, zu

$$\begin{aligned} Q' &= 1,85 Z r_1 q D_o \left(\frac{T_s}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ cal/sec} \\ &= 7,7 Z r_1 q D_o \left(\frac{T_s}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ Watt} \end{aligned} \quad (15)$$

Heizleistung, welche in einer aus Z Röhren von Radius r_1 bestehenden Fraktioniersäule eine Dampfgeschwindigkeit $u_1 = q u_{10}$ erzeugt

oder wenn wir in diesem Ausdruck den Rohrradius r_1 und den Faktor q (Gleichung [12]) mit Hilfe der Gleichungen (9) und (13a) durch L und n_w ersetzen:

$$\begin{aligned} Q' &= 3,7 \frac{Z L}{n_w} D_o \left(\frac{T_s}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ cal/sec} \\ &= 15,4 \frac{Z L}{n_w} D_o \left(\frac{T_s}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ Watt} \end{aligned} \quad (16)$$

Heizleistung, welche in einer aus Z Röhren der Länge L bestehenden Fraktioniersäule die Betriebszahl n_w hervorbringt

D_o ist hierbei die der Gleichung (10a) bzw. der Abb. 5 zu entnehmende, auf 0°C und Atmosphärendruck reduzierte Diffusionskonstante im Dampf, T_s die absolute Siedetemperatur des Gemisches.

Die Beziehungen (15) und (16) gelten nicht nur, wenn die Destillation unter Atmosphärendruck, sondern auch dann, wenn sie unter einem vom Atmosphärendruck ganz verschiedenen Druck und damit bei einer von T_s verschiedenen Temperatur vorgenommen wird. Die zur Erzielung eines vorgegebenen q oder eines vorgegebenen n_w notwendige Heizleistung Q' ist somit (nach den Gl. [15] und [16]) vom Druck bzw. von der Temperatur, unter denen die Destillation vorgenommen wird, unabhängig. Für eine nähere Begründung und Diskussion dieser Feststellung kann auf Teil II verwiesen werden.

Wenn wir Gleichung (16) nach n_w auflösen, so sehen wir, daß die bei fehlender Entnahme erreichbare Trennstufenzahl n_w umgekehrt proportional Q' ist. Die Abnahme von n_w mit steigendem Q' wird tatsächlich beobachtet (siehe hierzu Abb. 13). Doch erfolgt der Abfall nur solange, als die Gasströmung laminar bleibt.

6. Grenze für Turbulenz und für Pfropfenbildung

Bei einer bestimmten Heizleistung Q' , nämlich sobald q größer als 550 wird, tritt Turbulenz ein. Damit wird der Zusammenhang zwischen Q' und n_w geändert, und zwar in dem Sinne, daß n_w größer wird, als der Auflösung von Gleichung (16) nach n_w entsprechen würde. Bei der Destillation einer Substanz vom Molgewicht 100

und bei Benützung einer aus 100 Rohren vom Radius 0,2 cm bestehenden Kolonne beträgt die für das Eintreten der Turbulenz kritische Heizleistung ungefähr

$$Q_{\text{turb}} = 750 \text{ cal/sec} = 3200 \text{ Watt} \quad (17)$$

$$\text{für } Z = 100; r_1 = 0,2 \text{ cm}; M = 100; \\ T_s \approx 350^\circ \text{ abs, entsprechend } 85^\circ \text{C}$$

Für genauere Angaben verweisen wir auf Teil II.

Bei weiterer Steigerung der Heizleistung kommt es infolge Zunahme der Dampfgeschwindigkeit und der Menge der zurückströmenden Flüssigkeit zur Bildung von *Flüssigkeitspfropfen*, welche als Ganzes durch den Dampfstrom nach oben befördert werden. Das ist ein Vorgang, durch den die Trennwirkung der Kolonne selbstverständlich zerstört wird. Auch über die Heizleistung, bei welcher die Pfropfenbildung eintritt, lassen sich Angaben, für die auf Teil II verwiesen sei, machen.

Bei Atmosphärendruck und bei Benützung eines Rohrradius $r_1 = 0,2 \text{ cm}$ liegt die Turbulenzgrenze nur wenig höher als die Grenze für Pfropfenbildung. Bei größerem Rohrradius besteht dagegen ein größeres Gebiet von Turbulenz ohne Pfropfenbildung, ein Gebiet, welches für die Erzielung großer Mengenleistungen von Interesse ist.

7. Einfluß der Entnahme auf die Trenngüte

Die in den vorstehenden Abschnitten gemachten Angaben über die bei verschiedenen Betriebsbedingungen und Abmessungen einer Kolonne erzielbare Trennstufenzahl n_w bezogen sich ausdrücklich auf den Fall *fehlender Entnahme*, mit andern Worten auf den Fall, daß das Rücklaufverhältnis R unendlich groß gemacht wird. Als Rücklaufverhältnis R bezeichnen wir allgemein das Verhältnis

$$R = \frac{\text{pro Zeiteinheit an der Stelle K der Abb. 3 zum Rücklaufgebrachte Substanzmenge}}{\text{pro Zeiteinheit an der Stelle E der Abb. 3 entnommene Substanzmenge}}$$

Bei *fehlender* Entnahme ist also $R = \infty$, bei *voller* Entnahme dagegen $R = 0$. Sobald eine Entnahme getätigt wird, sobald also R endlich ist, kann und muß die aus der Konzentration γ_o des Ausgangs-, und γ_e des Endpunkts berechnete effektive Trennstufenzahl n_{eff} mehr oder weniger unter den idealen Wert n_w absinken. Um dies einzusehen, braucht man nur den Fall totaler Entnahme, also den Fall $R = 0$, ins Auge zu fassen: wenn am obern Ende der Fraktionierkolonne *sämtlicher* dort ankommender Dampf (an der Stelle E in Abb. 4a) weggenommen und anderswo kondensiert wird, so *fehlt* die an der Wand nach unten strömende Flüssigkeit. Die anhand von Abb. 4a–c beschriebene Vervielfachung des Einzeleffekts fällt weg, so daß n_{eff} auf Null absinkt (wenn der bei der Verdampfung in der Blase selbst eintretende Einzeleffekt in Abzug gebracht und nur die in der Kolonne selbst erzielte Trennung in Anschlag gebracht wird). n_{eff} wird also, wenn wir das Rücklaufverhältnis R von ∞ auf Null absinken lassen, vom Werte n_w auf Null abfallen. Der Verlauf dieses Abfalls läßt sich, wenn der für den Austausch zwischen Flüssigkeit und Dampf maß-

gebende Widerstand praktisch genommen im Dampf lokalisiert ist, was für die meisten Destillationen zutrifft, (Gültigkeit von Gl. [8] bzw. Gl. [14]) im *gesamten* Gebiet zwischen $R = \infty$ und $R = 0$ angehen nebst den Folgerungen, die sich daraus für den Betrieb von Fraktionierkolonnen ergeben (*l.c. III*). Wir diskutieren zunächst den Fall, in welchem n_w durch Gleichung (14) (oder auch durch [14f], siehe Teil II) gegeben ist. Auf den komplizierteren Fall, daß n_w auch noch von α_2 und u_2 abhängt, werden wir später kurz zurückkommen.

Es zeigt sich, daß n_w auch bei *beliebigem* Rücklaufverhältnis R ein für die Destillation bestimmender Parameter ist. Wir haben ihn deswegen als *Betriebszahl* bezeichnet. Wie sich zeigen läßt, wird die Betriebszahl gleich einer angebbaren Funktion von γ_o , γ_e , R und δ , einer Funktion, welche wir hier einfach als

$$n_w = f(\gamma_o, \gamma_e, R, \delta) \quad (18)$$

bezeichnen wollen. Die genaue Form der Funktion (18), welche für $R = \infty$, $\delta \ll 1$ und *nur in diesem Falle* mit der rechten Seite von Gleichung (6a) identisch wird, ist in Teil II als Gleichung (18a) angegeben. Alle Aussagen über den Einfluß des Rücklaufverhältnisses auf die Trenngüte, u. a. auch die Existenz und Größe des minimalen Rücklaufverhältnisses, lassen sich aus jener Gleichung entnehmen.

Anstelle einer algebraischen Diskussion der Gleichung (18) diskutieren wir kurz den Zusammenhang zwischen Entnahme und Trenngüte anhand der unter Benützung jener Gleichung gewonnenen Abb. 6, 7 und 8. Für Formeln und für die Hervorhebung spezieller Eigentümlichkeiten bei der Diskussion der Kurven sei auch hier auf Teil II verwiesen.

In dem in Abb. 6¹¹ veranschaulichten Beispiel ist n_w als Ordinate in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis R wiedergegeben; allen Kurven dieser Abbildung ist eine Ausgangskonzentration $\gamma_o = 10^{-3}$ und ein Trennparameter $\delta = 10^{-2}$, welcher einer Siedepunktdifferenz ΔT_s von ungefähr $0,3^\circ \text{C}$ entspricht, zugrunde gelegt.

Die vier in der Abbildung eingetragenen Kurven beziehen sich auf den Fall, daß die gewünschte Endkonzentration γ_e gleich $\gamma_e = 0,01, 0,1, 0,5$ und $0,9$ gesetzt wird. Es fällt auf, daß der Verlauf dieser Kurven analog ist. Im Falle $R = \infty$, also im Grenzfalle fehlender Entnahme, ist die Betriebszahl n_w , welche erforderlich ist, um (bei gegebenem γ_o und gegebenem δ) ein bestimmtes γ_e zu erreichen, gleich einem Grenzwert, welcher auf der rechten Seite der Abb. 6 zahlenmäßig angegeben ist. Dieser Grenzwert ist gleich dem der rechten Seite von Gleichung (6a) entsprechenden Zahlenwert, indem ja n_w für $R = \infty$ gleich n_{eff} wird.

Wenn das Rücklaufverhältnis R , von $R = \infty$ ausgehend, erniedrigt wird, so bleibt, wie den Kurven von Abb. 6 zu entnehmen ist, n_w zunächst konstant, auch wenn R um viele Zehnerpotenzen herabgesetzt wird. Dann aber steigt n_w innerhalb ungefähr einer Zehnerpotenz von R stark an, um sehr rasch unendlich zu werden. In Abb. 6 findet der unendlich steile Anstieg der Größe n_w im Falle $\gamma_e = 0,1$ bei $R = 10^4$ statt. Dieser Anstieg bedeutet, daß n_w und damit nach Gleichung (14) die Höhe L der Fraktioniersäule unendlich groß gemacht werden muß, um von γ_o auf diesen γ_e -Wert zu kommen, und daß es, wenn $R < 10^4$ gemacht wird, überhaupt, auch bei unendlichem L , nicht mehr möglich ist, den genannten γ_e -Wert (von 0,1) zu erreichen.

¹¹ Entnommen aus Helv. Chim. Acta 35, 1719 (1952).

Abb. 6. Destillation ohne Rückdiffusion. Die Ausgangskonzentration γ_o sei gleich 10^{-3} , der Trennfaktor $\delta = 10^{-2}$ (entsprechend einer Siedepunktdifferenz der zu trennenden Komponenten von ungefähr $\Delta T = 0,3^\circ\text{C}$). Als Ordinate ist angegeben die Betriebszahl n_ω (proportional zur Länge der Kolonne), welche bei verschiedenen Werten des Rücklaufverhältnisses R erforderlich ist, um eine Konzentration γ_e zu erreichen. Dabei ist der Reihe nach $\gamma_e = 10^{-2}$, 0,1, 0,5 und 0,9 gesetzt. R ist als Abszisse in logarithmischem Maßstabe aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß z. B. mit $R < 10^4$ eine Endkonzentration $\gamma_e = 0,1$ nicht zu erreichen ist.

Die für $R = \infty$, d. h. für fehlende Entnahme erforderlichen Betriebszahlen sind für die einzelnen Kurven am rechten Rande der Figur beigelegt.

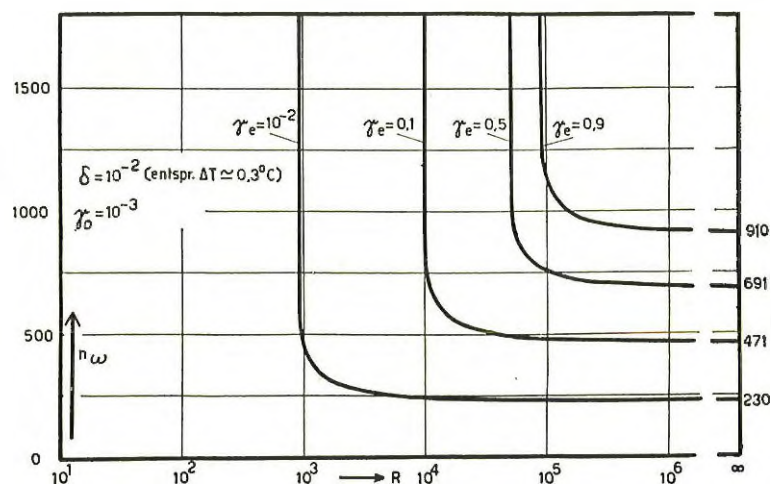


Abb. 7. Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} (in logarithmischem Maßstabe als Ordinate aufgetragen) vom Rücklaufverhältnis R (in logarithmischem Maßstabe als Abszisse aufgetragen) für eine Destillation ohne Rückdiffusion; $n_\omega = \infty$; Trennfaktor $\delta = 10^{-4}$. Für $R < 1/\delta$ ist n_{eff} praktisch genommen gleich R , unabhängig von γ_o und auch unabhängig von δ . Sofern R größer als das minimale Rücklaufverhältnis (Gl. [19]) gesetzt wird, so wird, wenn $n_\omega = \infty$ ist, auch $n_{eff} = \infty$.

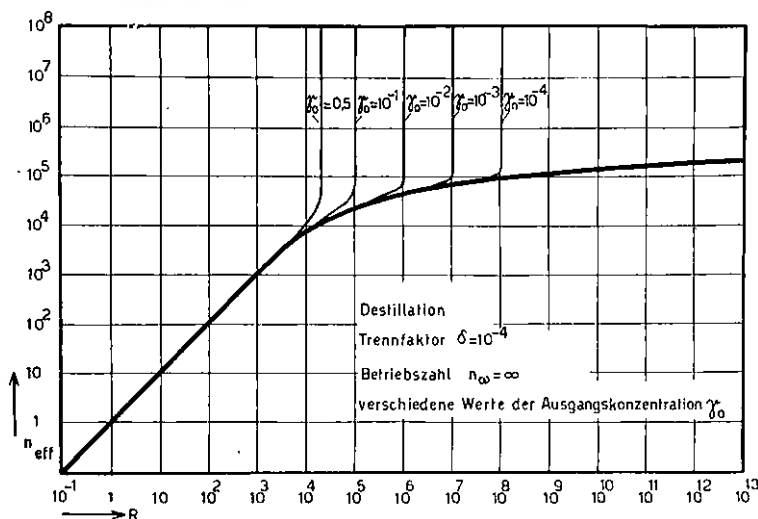
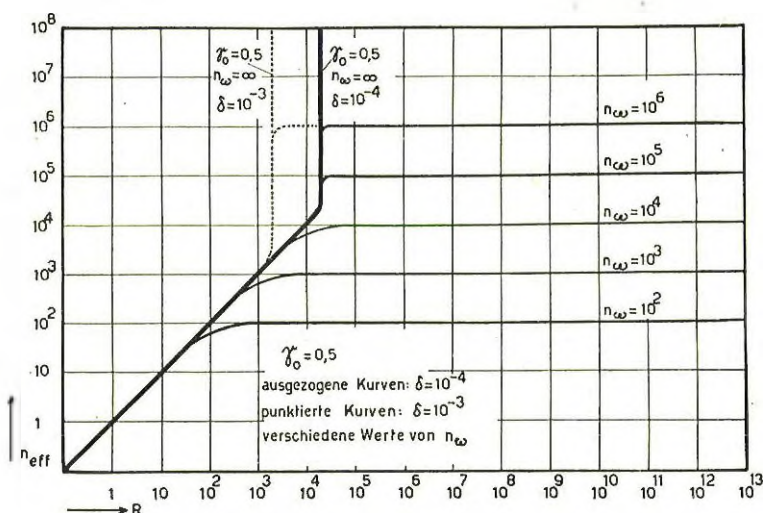


Abb. 8. Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} (in logarithmischem Maßstabe als Ordinate aufgetragen) vom Rücklaufverhältnis R (in logarithmischem Maßstabe als Abszisse aufgetragen) für eine Destillation ohne Rückdiffusion. Für die stark ausgezogene Kurve ist $\gamma_o = 0,5$ und $\delta = 10^{-4}$, $n_\omega = \infty$ gewählt (identisch mit der ersten Kurve von Abb. 7). Für die schwach ausgezogenen Kurven gelten ebenfalls $\gamma_o = 0,5$ und $\delta = 10^{-4}$, für n_ω dagegen der Reihe nach die Werte $n_\omega = 10^6$, 10^5 , 10^4 , 10^3 und 10^2 . Für die punktierten Kurven ist wiederum $\gamma_o = 0,5$; dagegen $\delta = 10^{-3}$ und $n_\omega = \infty$ bzw. $n_\omega = 10^8$ gesetzt. Für kleine Werte von R ist wiederum $n_{eff} = R$, unabhängig von γ_o , δ und n_ω ; n_{eff} wird nie größer als n_ω .



Diese Tatsache, welche, wie wir sehen, in Gleichung (18) mitenthalten ist, entspricht einem in der Destilliertechnik bekannten Sachverhalt, nämlich einem für den Übergang von γ_o auf γ_e bei gegebenem δ erforderlichen *minimalen Rücklaufverhältnis*, welches wir mit H bezeichnen wollen. Wenn der Trennfaktor δ klein ist, wird

$$H = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_o}{\gamma_o (1 - \gamma_o)} \quad (19)$$

minimales Rücklaufverhältnis für $\delta \ll 1$

Eine auch für größere Werte von δ gültige Formel für H sowie eine von Gleichung (18) unabhängige Begründung des Auftretens eines minimalen Rücklaufverhältnisses ist in Teil II wiedergegeben (Gl. [19a] bis [19e]).

Tab. 2. Mengenleistung in Gramm (bzw. kg) pro Tag eines aus 100 parallelen Rohren vom Radius 0,2 cm und 2 m Länge bestehenden Fraktionieraufsatzes für verschiedene Werte der Ausgangs- und Endkonzentration, für die Siedepunktdifferenzen $\Delta T_s = 0,1^\circ, 0,31^\circ, 1^\circ, 3,1^\circ, 10^\circ$ bei Annahme eines Molekulargewichts des Trenngutes von $M = 100$ und einer Siedetemperatur von etwa 90°C

Ausgangs- und Endkonzentration $\gamma_o \rightarrow \gamma_e$	0,4 $\rightarrow$ 0,6	0,1 $\rightarrow$ 0,9	0,1 $\rightarrow$ 0,99	0,5 $\rightarrow$ 0,99	0,01 $\rightarrow$ 0,99
$\Delta T_s = 0,1^\circ$	30 g/Tag	—	—	—	—
$0,31^\circ$	300 g/Tag	5 g/Tag	2,9 g/Tag	22 g/Tag	0,2 g/Tag
1°	3 kg/Tag	50 g/Tag	29 g/Tag	220 g/Tag	2 g/Tag
$3,1^\circ$	30 kg/Tag	500 g/Tag	290 g/Tag	2,2 kg/Tag	20 g/Tag
10°	300 kg/Tag	5 kg/Tag	2,9 kg/Tag	22 kg/Tag	200 g/Tag

Die Betrachtung der Abb. 6 sowie der nachfolgenden Abb. 7 und 8 zeigt, daß wir, um bei Vorliegen eines kleinen Trennparameters δ erhebliche Trenneffekte zu erzielen, *große Rücklaufverhältnisse* anwenden müssen. Nach Abb. 6 ist z. B. für $\gamma_e = 0,9$ ein Rücklaufverhältnis $R = 10^6$ notwendig. Bei der algebraischen Diskussion der Gleichung (18) zeigt sich auch, daß erhebliche Unterschiede zwischen γ_o und γ_e nur auftreten, wenn

$$R \delta \gg 1 \quad (20)$$

Vorbedingung für Erzielung erheblicher Unterschiede zwischen γ_o und γ_e

ist. Die *genaue* Regulierung eines *genauen* Rücklaufverhältnisses wird daher für die praktische Ausführung von Präzisions-Destilliervorrichtungen wichtig sein.

Anstatt die bei gegebenen Werten von γ_o , δ und γ_e benötigte Betriebszahl n_ω als Funktion von R anzugeben (Abb. 6), ist es manchmal von Interesse, n_ω (also die Dimensionen der Fraktioniersäule und die Heizleistung) konstant zu halten und danach zu fragen, wie sich die *Trenngüte*, d. h. die aus γ_o und γ_e nach Gleichung (6) zu berechnende Größe n_{eff} ändert, wenn wir dem Rücklaufverhältnis R verschiedene Werte erteilen.

Ein solcher Zusammenhang ist in Abb. 7¹⁵ und 8¹⁶ dargestellt. Die Werte von n_ω , γ_o , δ usw., welche diesen Kurven zugrunde liegen, sind im Text zu diesen Abbildungen angegeben. Für den ausdrücklichen Hinweis auf Besonderheiten, welche diesen Kurven entnommen werden können, sei auf Teil II verwiesen.

8. Einfluß des Diffusionswiderstandes der Flüssigkeit auf n_{eff}

Wir haben bei einer Diskussion des Zusammenhangs zwischen n_ω und n_{eff} der Einfachheit halber die Gültigkeit der Beziehung (14) vorausgesetzt und damit den bei der Destillation häufig erfüllten Fall, daß der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit für die Trennvorgänge in der Kolonne keine Rolle spielt. Wie in Teil II in einem Abschnitt «Einfluß des Diffusionswiderstandes auf n_ω und n_{eff} » näher ausgeführt wird, ist die Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit bei der Destillation *mit* Entnahme, falls $\delta \ll 1$, $R \delta \gg 1$ ist, also bei dem bei der praktischen Destillation meist in Frage kommenden Fall, gelöst, während für die Mitberücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit bei kleinen Werten von R nur qualitative Aussagen möglich sind.

9. Einstelldauer der Trenneffekte

Für viele Fälle ist es wichtig, die *Einstelldauer* der Trenneffekte wenigstens einigermaßen abzuschätzen. Wir verstehen unter der Einstelldauer die Zeit, welche von Beginn des Versuchs (Zustand Abb. 4a) verstreicht, bis die der Gleichung (6a) (Zustand Abb. 4e) entsprechende Vervielfachung des Trenneffekts erreicht ist.

Falls die Fraktioniersäule *in sich abgeschlossen* ist, d. h. falls sich mit der zu Versuchsbeginn in der Kolonne selbst enthaltenen Substanz allein die in Abb. 4a bis 4e beschriebenen Vorgänge abspielen, ist die Einstelldauer (nach l. c. I) gleich

$$T_a = \frac{L^2}{2 D_1 q^2} \quad (21)$$

Mit $L = 200$ cm, $q = 10$; $D_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ cm² sec⁻¹ würde also $T_a = 8 \cdot 10^3$ sec = 2,2 Stunden.

Falls sich während der Einstelldauer des Trennvorganges der Inhalt der Blase mit dem in der Kolonne befindlichen Kolonneninhalt *austauscht*, ist die Einstelldauer, wie in Teil II gezeigt wird, in roher Näherung gleich

$$T_b = \frac{280 L}{\Delta T_s \gamma_o q} \quad (22)$$

T_b hängt also von L und q anders als T_a ab, und es ist außerdem T_b von der Siedepunktdifferenz ΔT_s sowie von der Ausgangskonzentration γ_o abhängig. Für $L = 200$ cm, $q = 10$, $\gamma_o = 0,1$ und $\Delta T_s = 1^\circ\text{C}$ würde $T_b = 5,6 \cdot 10^4$ sec, entsprechend 16 Stunden.

Der Unterschied zwischen den beiden Einstelldauern T_a und T_b ist, wie in Teil II näher ausgeführt ist, durch den im Falle b zwischen Kolonneninhalt und Blase stattfindenden Stoffaustausch bedingt und infolgedessen stark von der Größe des Kolonneninhaltes (*hold up*) abhängig.

Der *hold up* einer Kolonne, welche aus Rohren von 2 m Länge und 0,2 cm Radius besteht, ist in «normalen» Fällen, wie in Teil II ausgeführt wird, ungefähr 0,5 g pro Rohr.

10. Mengenleistung

Neben Einstelldauer und *hold up* ist für eine Fraktionierkolonne die Mengenleistung E' , in Gramm Endprodukt, welches in der Konzentration γ_e pro Zeiteinheit am obern Ende der Kolonne entnommen werden kann, von Interesse. Diese Größe ist, ähnlich wie die Einstelldauer T_b (Gl. [22]) nicht nur von der Abmessung der

¹⁵ Entnommen aus Helv. Chim. Acta 35, 1727 (1952).

¹⁶ Entnommen aus Helv. Chim. Acta 35, 1729 (1952).

Kolonnen, sondern in hohem Maße auch von der Ausgangskonzentration γ_o , in welcher der abzutrennende leichtflüchtige Bestandteil in der Blase vorliegt, sowie, *quadratisch sogar*, von der Siedepunktdifferenz ΔT_s , der zu trennenden Komponenten abhängig. Währenddem wir für weitere Einzelheiten auf Teil II (Gl. [23] bis [23f]) verweisen, gehen wir in Tab. 2 und Abb. 9 als Beispiel die Mengenleistungen pro Tag, welche mit Hilfe eines aus 100 parallelen Röhren vom Radius 0,2 cm und 2 m Länge bestehenden Fraktionieraufsatzes erzielt werden können.

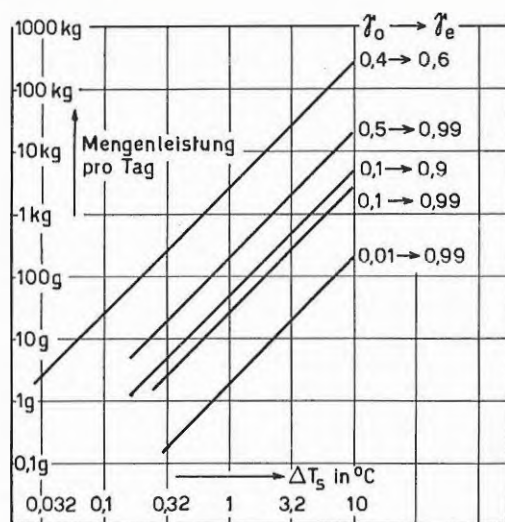


Abb. 9. Mengenleistung in g bzw. kg pro Tag als Ordinate in logarithmischem Maßstabe für einen Fraktionieraufsatz, der aus 100 Röhren der Länge $L = 200$ cm und innerem Radius $r_1 = 0,2$ cm besteht. Die Mengenleistung hängt stark von der als Abszisse aufgetragenen Siedepunktdifferenz ΔT_s , außerdem aber von der (während der Destillation als konstant vorausgesetzten) Blasenkonzentration γ_o und der geforderten Destillatkonzentration γ_e ab. Jede einzelne im Bild eingetragene Gerade bezieht sich auf einen bestimmten, am rechten oberen Ende der Kurve angegebenen γ_o - und γ_e -Wert. Bei gegebenem ΔT_s ist z. B. die Mengenleistung für den Übergang von $\gamma_o = 0,4$ auf $\gamma_o = 0,6$ etwa 1000mal größer als für den Übergang $\gamma_o = 0,01$ auf $\gamma_o = 0,99$.

Aus Ausgangskonzentrationen sind die Werte $\gamma_o = 0,01, 0,1, 0,4, 0,5$, als Endkonzentration $\gamma_e = 0,6, 0,9, 0,99$, als Molekulargewicht des Trenngutes $M = 100$ zugrunde gelegt.

11. Apparative Maßnahmen

Die über die Wirkungsweise von Fraktionierkolonnen angestellten Betrachtungen legen apparative Maßnahmen nahe, von denen einige im nachfolgenden besprochen werden sollen. Zunächst ist es leicht, eine Betriebszahl (ein n_w) von einigen Hundert oder einigen Tausend zu erreichen, indem man als Fraktionieraufsatz Röhre von genügender Länge L und von kleinem Radius r verwendet. Mit $L = 200$ und $r = 0,2$ wird ja bereits $n_w = 1000$ (Gl. [9]). Es muß indessen für die Erreichung hoher n_w -Werte die Destilliergeschwindigkeit u_{10} bzw. die der Blase zuzuführende Heizleistung Q_0^* klein gemacht werden (siehe Gl. [16]), und insbesondere muß, wenn die Differenz der Siedepunkte klein ist, ein großes Rücklaufverhältnis gewählt werden, eine Maßnahme, durch welche die Mengenleistung bei der Entnahme herabgesetzt wird.

Es ist daher naheliegend, anstelle eines einzigen leeren oder mit Füllkörpern gefüllten engen Fraktionieraufsatzes eine Vorrichtung zu wählen, welche aus einer großen Anzahl, z. B. aus 100 oder 1000 parallelen, leeren Röhren oder gefüllten Röhren besteht. (Dieser Apparatteil ist in der schematischen Abb. 10 mit D bezeichnet.) Bei dieser Anordnung ist es erforderlich, in *sämtlichen* parallelen Elementen *dieselbe* Dampfgeschwindigkeit u_1 aufrechtzuerhalten, und es muß insbesondere das Rücklaufverhältnis in allen parallelen Elementen *genau identisch*, z. B. gleich 10^3 , gemacht werden.

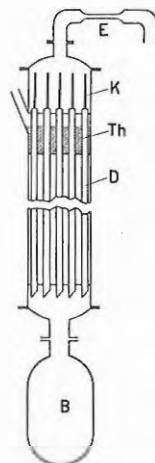


Abb. 10. Fraktionieraufsatz (schematisch). Er besteht aus einer Mehrzahl von parallelen Röhren D , welche einen mit einer Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt gefüllten Siedethermostaten Th durchsetzen und oberhalb desselben je eine in einem überhitzten Raum befindliche Kapillare K tragen. Die Entnahme erfolgt gesamthaft über eine Drosselstelle bei E ; infolge der Entnahme entsteht ein Druckabfall an allen Kapillaren K , und es wird genaue Gleichheit der aus jedem der parallelen Röhre entnommenen Substanzmenge gewährleistet.

Es hat sich hierbei als günstig erwiesen, in den sämtlichen parallelen Elementen den Rücklauf durch einen und denselben Siedethermostaten (Th in Abb. 10) hervorzubringen, indem die Röhre einen Raum, welcher z. B. mit flüssigem Äther oder Benzol beschickt wird, durchsetzen. Die Entnahme wird bei der in Abb. 10 angedeuteten Anordnung durch Kapillaren K bewirkt, welche sich in einem gegenüber dem Siedethermostaten Th etwas überhitzten Raum befinden und welche am oberen Ende eines jeden der parallelen Elemente angebracht sind. Die Überhitzung des Kapillarenraumes ist notwendig, damit sich in den Kapillaren kein Kondensat, welches den Durchlaß der Kapillaren verändern würde, ausscheidet. Die Entnahme von Trenngut aus der Apparatur erfolgt dadurch, daß das Endprodukt in Dampfform über eine Drosselstelle E abgesaugt wird, wobei die Größe der zeitlichen Entnahme durch Regulierung der an der Drosselstelle liegenden Druckdifferenz eingestellt werden kann. Wenn die Länge und das Lumen der

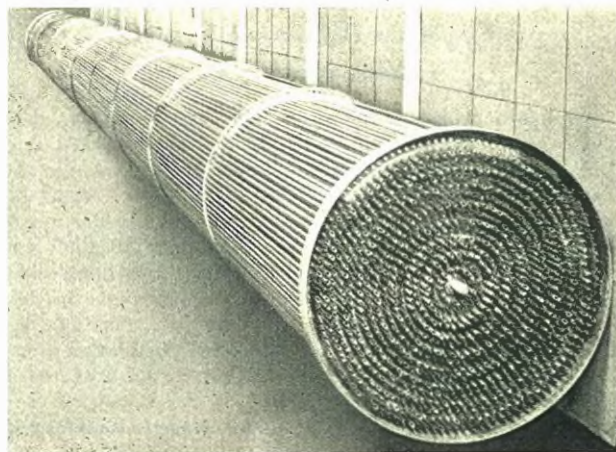


Abb. 11. Röhrenkörper eines Fraktionieraufsatzes (Teil D von Abb. 10). Das untere Ende der Röhren ist dem Beschauer zugewandt.

Kapillare K so gewählt ist, daß bei der Entnahme durch E infolge des die Kapillare durchsetzenden Dampfstromes ein Druckgefälle an den Kapillaren K entsteht, welches größer ist als die durch Unregelmäßigkeiten im Siedethermostaten oder sonstwie am oberen Teil der Röhre D entstehenden Druckunterschiede, so ist die Entnahme durch alle Kapillaren *genau* dieselbe, und das Rücklaufverhältnis kann somit für *sämtliche* parallelen Elemente *gesamthaft* durch die Entnahme bei E reguliert werden. Apparate dieser Art werden neuerdings von der Firma Gebrüder Sulzer AG. in Winterthur hergestellt.

Abb. 11 zeigt einen aus parallelen, 6 m langen Rohren bestehenden Fraktionieraufsatz liegend, wobei das untere Ende dem Beschauer zugewandt ist (hergestellt von H. EGLIN, Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Basel). Abb. 12 zeigt eine kleinere, mit 61 Rohren von 1,5 m nutzbarer Länge und einem Radius $r_1 = 0,2$ cm versehene, für den Laboratoriumsgebrauch bestimmte Apparatur von außen.

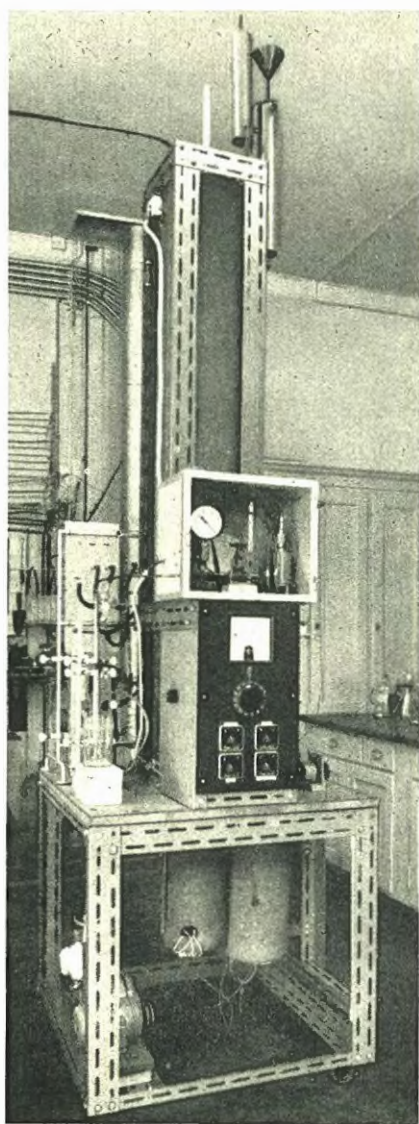


Abb. 12. Präzisions-Laboratoriumskolonne. Trennstufenzahl n_{eff} bis 250.

Es wurde erwähnt, daß anstelle leerer Röhre auch relativ enge Füllkörperkolonnen als parallele Elemente D in Abb. 10 verwendet werden können. n_w ist in diesem Falle stark von der Regelmäßigkeit der Verteilung des Rücklaufs über die Füllkörper, von Benetzungsfragen usw. abhängig. n_w muß hier weitgehend empirisch bestimmt werden, wenn auch die Formeln, welche für Röhrenkolonnen gelten, einige Wegleitung geben. Fraktionieraufsätze solcher Art haben den Vorteil, daß man bei relativ kleiner Zahl der parallelen Elemente bei passender Wahl der Destilliergeschwindigkeit außer großen n_w -Werten große Durchsätze erzielt. Eine solche Vorrichtung kann, nach unveröffentlichten, in Gemeinschaft mit der Schweizerischen Kommission für Atomenergie durchgeführten Versuchen mit gutem Erfolg für die Herstellung von schwerem Wasser durch Destillation (Abtrichsäule) verwendet werden.

12. Ergebnisse

Mit einer der Abb. 12 ungefähr entsprechenden, in Wirklichkeit etwas kleineren Apparatur gelingt es bereits, eine teilweise Trennung der Kohlenstoff- und Chlorisotopen durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff durchzuführen.

Die Trennstufenzahl kann durch Analyse der erhaltenen Produkte im Massenspektrometer untersucht werden. Es zeigt sich, daß Tetrachlorkohlenstoff, welcher anstelle von gewöhnlichem C^{12} das etwas *schwerere* C^{13} enthält, *leichter* flüchtig ist als C^{12} -haltiger Tetrachlorkohlenstoff, wobei die Siedepunktdifferenz ungefähr $0,03^\circ\text{C}$ beträgt. Merkwürdigerweise zeigt die Untersuchung hinsichtlich des Gehaltes an schwerem und leichtem Chlor, daß umgekehrt die Verbindung, welche *schweres* Chlor enthält, *schwerer* flüchtig als die mit leichtem Chlor. Über ähnliche Befunde bei andern Verbindungen wurde kürzlich berichtet¹⁷. Interessant sind die Versuche über die Trennung der Kohlenstoffisotopen durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff u. a. deswegen, weil hier ein Fall vorliegt, in welchem der Trennfaktor δ nach menschlichem Ermessen von der relativen Konzentration γ_0 , in welcher die Komponenten im zu destillierenden Gemisch vorliegen, *wirklich unabhängig* ist (Fall eines streng athermischen Gemisches). Es lassen sich also die Trennstufenzahlen n_{eff} , welche bei verschiedenen Betriebsbedingungen erhalten werden, miteinander und mit den theoretischen Erwartungen, beispielsweise mit den auf Grund der Gleichungen (13) oder (13a) zu machenden Aussagen vergleichen.

Abb. 13 gibt die Ergebnisse einer Meßreihe wieder, in welcher, wie man sieht, in einem großen Bereich von q eine gute Übereinstimmung festgestellt wird.

Abb. 14 stellt die Ergebnisse von Versuchen zur *Trennung von Benzinkohlenwasserstoffen* dar, welche bereits vor einigen Jahren mit Hilfe des in Abb. 11 dargestellten Kolonnenkörpers durchgeführt wurden. Als Ordinate ist der Siedepunkt der jeweils erhaltenen Fraktion, als Abszisse die Menge des entnommenen Destillates (Menge in Litern, von Beginn der Destillation an gerechnet) aufgetragen. Man erkennt, daß eine Abtrennung einheitlicher Kohlenwasserstoffe mit Hilfe dieser Kolonne tatsächlich erzielt wurde.

¹⁷ P. BAERTSCH, W. KUHN und H. KUHN, *Nature* 171, 1018 (1953).

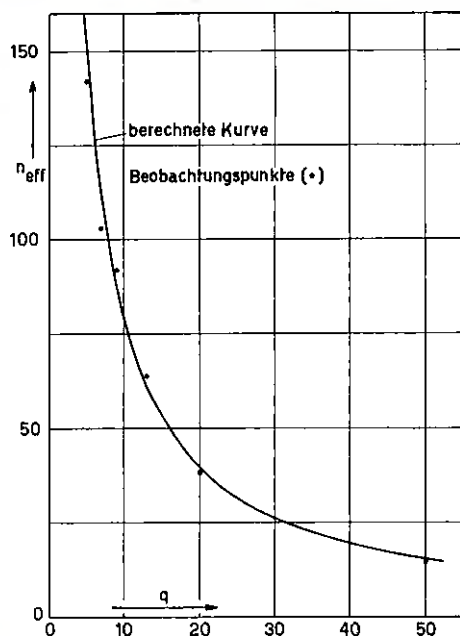


Abb. 13. Isotopenanreicherung (An- und Abreicherung von C^{13} und Cl^{36}) durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff in Laboratoriums-Destillationskolonne von 0,8 m Länge. Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} (Ordinate) von der Destillationsgeschwindigkeit (Größe q), welche ihrerseits proportional der Dampfgeschwindigkeit u_1 in der Kolonne ist, Gleichung (12). Ausgezogene Kurve berechnet nach Gleichung (13a). Experimentelle Beobachtungen als Punkte (•) eingetragen.

Unterhalb der Abbildung ist, mit der Abszisse im selben Zeitmaßstabe wie im oberen Teil der Figur, die pro Zeiteinheit betätigte Entnahme aufgetragen. Wie aus dem Bild zu ersehen ist, wurde, wenn sich durch Änderung des Brechungsindex (oder des Siedepunktes) des Destillates der Übergang zu einer neuen Verbindung ankündigte, die pro Zeiteinheit betätigte Entnahme herabgesetzt. Durch die Herabsetzung der Entnahme wird das Rücklaufverhältnis vergrößert und damit in dem kritischen Gebiet, in welchem die zu entfernende leichtflüchtige Komponente in der Blase nur noch in kleiner Menge (mit kleinem γ_n) enthalten ist, in Übereinstimmung mit Gleichung (19) die Vorbedingung für die gute Abtrennung der letzten Spuren der Verbindung geschaffen.

In Abb. 15 ist schließlich in ähnlicher Weise wie in Abb. 14 die Trennung der im Roh-Xylol enthaltenen isomeren Xylole, welche in diesem Falle mit einer Laboratoriumsapparatur von 0,8 m wirksamer Höhe durchgeführt wurde, dargestellt. Wiederum ist als Abszisse die Entnahme, als Ordinate der Siedepunkt der jeweils erhaltenen Produkte dargestellt. Auch Gemische der isomeren Amylalkohole können in ähnlicher Weise durch solche Vorrichtungen voneinander getrennt werden.

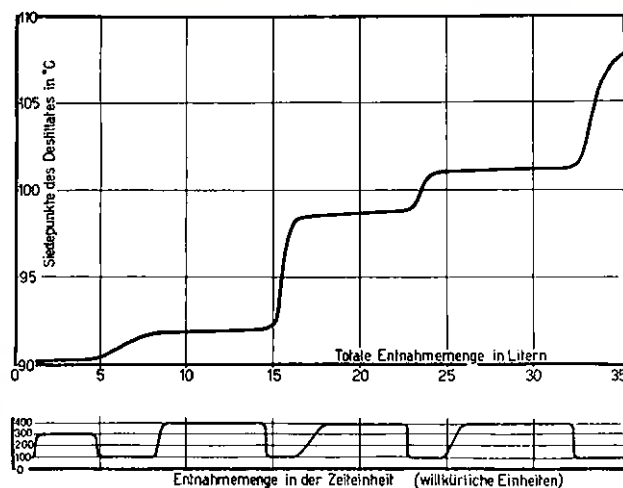


Abb. 14. Trennung isomerer Benzinkohlenwasserstoffe durch Destillation von Rohbenzin. Als Ordinate ist der Siedepunkt der jeweils erhaltenen Destillate, als Abszisse die entnommene Menge in kg (von Beginn der Destillation an gerechnet) aufgetragen.

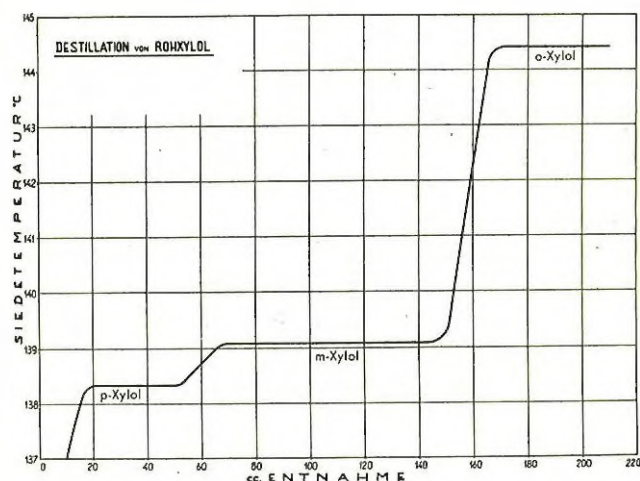


Abb. 15. Trennung der isomeren Xylole mit Hilfe einer Laboratoriums-Destillationskolonne von 0,8 m Länge.

Zusammenfassend kann damit festgestellt werden, daß es möglich ist, einerseits einen Einblick in das Zustandekommen des Trennvorganges in Fraktionierkolonnen zu erhalten und daß es anderseits gelingt, auf Grund solcher Erkenntnisse praktische Maßnahmen, durch welche ein hoher Wirkungsgrad von Destillationskolonnen erzielt werden kann, aufzufinden und zu verwirklichen.

Teil II dieser Arbeit

(Erläuterungen und Präzisierungen zu verschiedenen Punkten von Teil I)
erscheint im Juni-Heft der *Chimia*