

Stofftrennung in Präzisions-Destillationskolonnen

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

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Teil II

Erläuterungen und Präzisierungen zu verschiedenen Punkten von Teil I

Es wurden in Teil I die Voraussetzungen, unter denen eine Stofftrennung durch Destillation möglich ist, besprochen. Anschließend wurde eine Übersicht über die Vorgänge gegeben, welche zur Vervielfachung des Trenneffektes in einer Destillationskolonne führen. Es ergaben sich Feststellungen für die Optimumbedingungen sowie ganz allgemein für die Abhängigkeit der Trennstufenzahl, der Mengenleistung, der Einstelldauer, des *hold up* von den Abmessungen der Kolonne, der Destillationsgeschwindigkeit, dem Rücklaufverhältnis usw. Anschließend wurden apparative Maßnahmen und Ergebnisse mit Röhrendestillationskolonnen beschrieben.

Im Laufe der summarischen Übersicht wurde mehrmals für Ergänzungen oder für eine sorgfältigere Diskussion wichtiger Punkte auf einen zweiten Teil verwiesen. Solche Ergänzungen, die sich in der Bezeichnung an die in Teil I enthaltenen Ausführungen anschließen, sind im folgenden in der Reihenfolge, in welcher sie dort (in Teil I) in Aussicht gestellt wurden, wiedergegeben.

1. Für den Übergang von γ_o zu γ_e benötigte Trennstufenzahl bei Systemen, bei denen die Mischungswärme nicht Null ist

Bei Systemen, bei denen die Mischungswärme nicht Null ist, hängt der Trennparameter δ (Definition Gl. [3]) im allgemeinen von der Konzentration γ ab. In solchen Fällen, also wenn der Trennparameter im Bereiche $\gamma_o < \gamma < \gamma_e$ von γ abhängt, ist Gleichung (6a) zu ersetzen durch

$$n_{eff} = \int_{\gamma_o}^{\gamma_e} \frac{1}{\delta(\gamma)} \frac{d\gamma}{\gamma(1-\gamma)} \quad (6b)$$

Wenn δ nicht als einfache algebraische Funktion von γ vorliegt, dafür aber γ_D als Funktion von γ_F in graphischer Darstellung bekannt ist¹⁸, läßt sich aus der γ_D - γ_F -Kurve die für den Übergang von γ_o auf γ_e erforderliche Trennstufenzahl durch das in Abb. 16 veranschaulichte, in der Destilliertechnik sehr oft angewandte Verfahren bestimmen.

Um das Wesentliche klarzumachen, ist in Abb. 16 für einen einfachen Fall die relative Konzentration γ_D im Dampf als Ordinate gegen die relative Konzentration γ_F der Flüssigkeit, mit welcher der Dampf im Gleichgewicht steht, aufgetragen. Punkte auf der in der Figur eingetragenen Diagonale (45°-

Linie) würden einer gleichen Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf entsprechen. Für athermische, nicht azeotrope Gemische hat die Gleichgewichtskurve die in Abb. 16 gezeichnete Gestalt, indem hier die relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponente im Dampf überall größer als in der Flüssigkeit ist (die gesamte Kurve verläuft oberhalb der 45°-Linie). Für nicht ideale Gemische kann die Kurve grundsätzlich beliebige Gestalt annehmen. Bei Vorliegen von Azotropie würde die Gleichgewichtskurve die 45°-Linie bei der Zusammensetzung γ_{az} des azotropen Gemisches schneiden.

Um für den Übergang von einer Blasenkonzentration γ_B (0,05 im Beispiel Abb. 16) zu einer Endkonzentration γ_e im Destillat (0,93 im Beispiel Abb. 16) die erforderliche Trennstufenzahl zu bestimmen, zieht man die in Abb. 16 eingetragene Treppenkurve. Die einzelnen Stufen werden dadurch erhalten, daß man in vertikaler Richtung von der 45°-Kurve zur Gleichgewichtskurve, dann in horizontaler Richtung bis zum Schnitt der Horizontalen mit der 45°-Linie geht usw. Da bereits in der Siedebhase eine Trennstufe zwischen Flüssigkeit und Dampf verwirklicht wird, ist zur Bestimmung des im Fraktionieraufsatz erforderlichen n_{eff} die unterste in Abb. 16 mit B bezeichnete Trennstufe nicht mitzurechnen.

Aus Abb. 16 geht bereits hervor, daß das graphische Verfahren für hohe Trennstufenzahlen unhandlich und auch ungenau wird. Die Gleichgewichtskurve und die 45°-Linie müssen dann in entsprechend vergrößertem Maßstab gezeichnet werden.

In der Destillationspraxis wird die in Abb. 16 skizzierte Methode vor allem zur Bestimmung der Wirksamkeit von Kolonnen (n_{eff} bei unendlichem Rücklaufverhältnis) angewandt. Für verschiedene nicht ideale Testgemische mit kleinem δ ist die Beziehung zwischen n_{eff} , γ_B und γ_e auch algebraisch angenähert worden¹⁹.

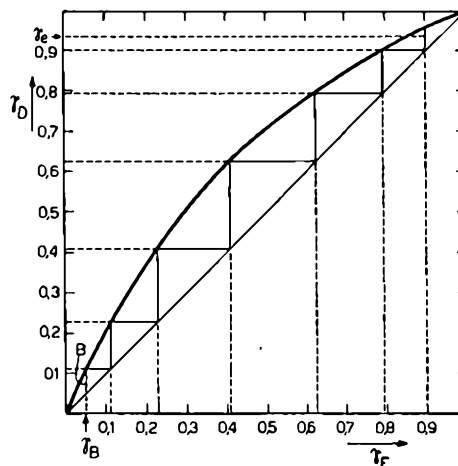
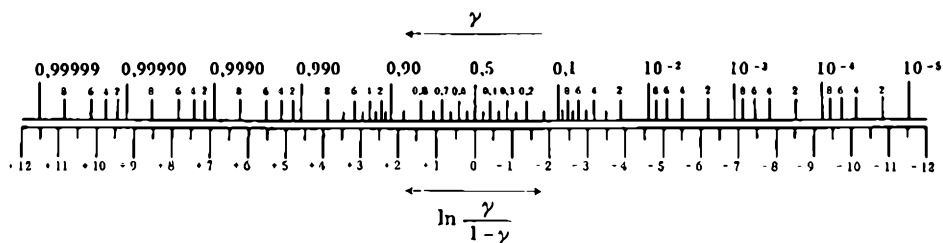


Abb. 16. Graphische Methode zur Ermittlung von n_{eff} . Die gezeichnete Gleichgewichtskurve, welche γ_D (Ordinate) in Funktion von γ_F (Abszisse) darstellt, entspricht einem konstanten Trennparameter $\delta = 0,85$.

¹⁸ Für Beispiele solcher Kurven siehe z. B. E. KIRSCHBAUM, *Destillier- und Rektifiziertchnik*, Anhang, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.

¹⁹ z. B. für 2,2,4-Trimethylpentan-Methylcyclohexan: CH. B. WILLINGHAM und F. D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 37, 21 (1946).

Abb. 17. Nomogramm zur Feststellung des für den Übergang von γ_0 auf γ_e benötigten Wertes von $n_{eff} \cdot \delta$.

2. Nomogramm zur Bestimmung des für den Übergang von γ_0 auf γ_e erforderlichen Wertes von $n_{eff} \cdot \delta$

Anstatt, wie es in Abb. 1 geschehen ist, $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ als Ordinate gegen γ als Abszisse aufzutragen, sind die beiden Größen in Abb. 17 in geeignetem Maßstabe auf zwei benachbarten *parallelen* Geraden aufgetragen. Auf der untern Skala findet sich, mit einer Strecke von 5 mm als Längeneinheit, die Größe $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ und oben der zugehörige natürliche γ -Wert angegeben. Die zu den natürlichen γ -Werten (oben) gehörigen Werte von $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ erhält man also umgekehrt durch Übergang von der obern Skala zu den darunter liegenden Punkten. Die Differenz

$$n_{eff} \cdot \delta = \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} \quad (6c)$$

kann somit als Abstand, welchen die Punkte γ_0 und γ_e auf der untern Skala besitzen, mit dem Zentimetermaß abgelesen werden. Zur Kontrolle der Anwendung siehe das in Teil I in Gleichung (6d) behandelte Zahlenbeispiel.*

3. Optimale Translationsgeschwindigkeit u_{10} bei Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit sowie von Grenzflächenübergangswiderständen und chemischen Widerständen in der dampfförmigen und flüssigen Phase

Wenn wir die optimale Translationsgeschwindigkeit des Dampfes in der Destillationskolonne bei Berücksichtigung eines Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit und weiterer Übergangs- und chemischer Widerstände bestimmen wollen, so definieren wir, in ähnlicher Weise, wie es S. 115 in der «Bemerkung» zur Begründung der Gleichung (8) geschehen ist, eine Zeit τ_{quer} , welche benötigt wird, damit sich im ruhend gedachten System der Einzeleffekt (Gl. [3]) einstellt. Im jetzt betrachteten *allgemeinen* Fall berücksichtigen wir, daß es für die Herstellung des Einzeleffekts notwendig ist, daß ein nahe der Rohrachse befindliches Molekül nicht nur die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit erreicht, sondern gegen etwelchen Grenzflächenwiderstand aus dem Dampf in die Flüssigkeit übertritt und anschließend eine Strecke a_2 durch Diffusion in

der Flüssigkeit zurücklegt. Wir bezeichnen mit τ_1 und τ_2 die Diffusionszeiten, welche benötigt werden, um einzeln die im Dampf bzw. in der Flüssigkeit liegende Strecke zurückzulegen, und mit τ_w die den Übergangs- und eventuellen Austauschwiderständen entsprechende Zeit. Es ist dann (l.c. III)

$$\tau_{quer} = \sqrt{\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_w^2} \quad (11a)$$

In derselben Zeit würde das Molekül durch Diffusion in der Richtung der Längsachse der Apparatur eine Strecke der Größe

$$(\Delta x)_{Diff} = \sqrt{2 D_1 \tau_{quer}} \quad (11b)$$

zurücklegen. Indem wir diese Strecke gleich $u_{10} \tau_{quer}$ setzen (Diffusionsstrecke in der Längsrichtung in der Zeit τ_{quer} ungefähr gleich der Konvektionsstrecke in der selben Richtung in derselben Zeit), erhalten wir als *optimale Dampfgeschwindigkeit im allgemeinen Fall* anstelle von Gleichung (8)

$$u_{10} = \sqrt{\frac{2 D_1}{\tau_{quer}}} \quad (11c)$$

allgemein für Destillation

Ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion in der flüssigen Phase kommt im Falle der Destillation nicht in Frage, so daß Gleichung (11c) die *allgemeine* Optimumsbedingung für die Destillationsgeschwindigkeit darstellt.

Die für den Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit charakteristische Größe τ_2 kann gleich

$$\tau_2 = \frac{a_2^2}{2 D_2} \quad (11d)$$

gesetzt werden, in ähnlicher Weise, wie für den Dampf die Beziehung

$$\tau_1 = \frac{r_1^2}{2 D_1} \quad (11e)$$

gilt.

Wir kehren von der *allgemeinen* Beziehung (11c) zum Spezialfall Gleichung (8) zurück, wenn wir τ_2 und τ_w gegenüber τ_1 vernachlässigen. Es wird in diesem Falle nach Gleichung (11a) τ_{quer} gleich τ_1 und damit τ_{quer} gleich der rechten Seite von (11c). Einsetzen dieses Wertes von τ_{quer} in die Beziehung (11c) ergibt tatsächlich Gleichung (8).

4. Trennstufenzahl n_w für fehlende Rückdiffusion bei Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit sowie von Grenzflächenübergangswiderständen und chemischen Widerständen in der dampfförmigen und flüssigen Phase

Um für das Folgende eine einheitliche Bezeichnung zu bekommen, setzen wir

$$r_1 \sqrt{2} = a_1 \quad (14a)$$

* Der auf der rechten Seite von Gleichung (6d) angegebene Zahlenwert von $n_{eff} \cdot \delta$ ist, wie man sich durch Addition der Zahlen im mittleren Teil jener Gleichung überzeugt, gleich 6,80, nicht 8,80. In Gleichung (6c) erhält man entsprechend $n_{eff} = 230$, nicht 290.

Die in Teil I angegebene Beziehung (14) lautet dann

$$n_w = \frac{2 L D_1}{a_1^2 u_1} \quad (14b)$$

für $q \geq 3$; Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit vernachlässigt

Wie in Teil I erwähnt wurde, gilt die Beziehung (14) (oder die mit ihr identische Beziehung [14b]) unter der Voraussetzung, daß die für die Herstellung des Einzeleffekts erforderliche Zeit τ_{quer} praktisch genommen mit τ_1 , d. h. mit der Zeit, welche ein Molekül benötigt, um von der Rohrmitte an die Flüssigkeitsoberfläche zu gelangen, übereinstimmt. Falls neben dem Diffusionswiderstand im Dampf auch der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeitsschicht, deren Dicke a_2 cm beträgt, berücksichtigt werden soll, so gilt (nach l. c. III) anstelle von Gleichung (14b), wenn D_2 die Diffusionskonstante in der Flüssigkeit ist und wenn

$$C_1 = c_D + c'_D \quad (1a)$$

und

$$C_2 = c_F + c'_F \quad (2a)$$

die Gesamtkonzentration an Substanz pro cm^3 im Dampf bzw. in der Flüssigkeit bedeuten:

$$n_w = \frac{2 L}{C_1 u_1 a_1} \cdot \frac{\frac{C_1 D_1}{a_1} + \frac{C_2 D_2}{a_2}}{\frac{C_1 D_1}{a_1} + \frac{C_2 D_2}{a_2}} \quad (14c)$$

für $q \geq 3$, bei Mithberücksichtigung des Diffusionswiderstands in der Flüssigkeit

Falls schließlich neben dem Diffusionswiderstand in der Gasphase und in der Flüssigkeit noch ein Widerstand beim Übertritt der Moleküle aus dem Dampf in die Flüssigkeit und, was namentlich bei chemischen Austauschverfahren in Frage kommt, eine Verzögerung von Gleichgewichtseinstellungen innerhalb der Dampfphase oder innerhalb der Flüssigkeitsphase berücksichtigt werden und wenn der so entstehende zusätzliche Widerstand in der Dampfphase einer Dampfschicht der Dicke w_1 (mit der Diffusionskonstante D_1), in der Flüssigkeit einer Flüssigkeitsschicht der Dicke w_2 (mit der Diffusionskonstante D_2) äquivalent ist, so tritt anstelle von Gleichung (14c)²⁰:

$$n_w = \frac{2 L}{C_1 u_1 a_1} \cdot \frac{\frac{C_1 D_1}{a_1 + 2 w_1} + \frac{C_2 D_2}{a_2 + 2 w_2}}{\frac{C_1 D_1}{a_1 + 2 w_1} + \frac{C_2 D_2}{a_2 + 2 w_2}} \quad (14d)$$

für $q \geq 3$, bei Mithberücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit sowie weiterer Übergangs- und Austauschwiderstände in der Gasphase und in der Flüssigkeit

Die Beziehungen (14c und d) sind infolge ihrer symmetrischen Form besonders übersichtlich und für die Diskussion spezieller Einflüsse geeignet. Für den Fall, daß Übergangswiderstände sowie der Diffusionswiderstand in der flüssigen Phase gegenüber dem Diffusionswiderstand in der Dampfphase vernachlässigt werden können, d. h. wenn formal sowohl w_1 als w_2 als $a_2 = 0$ gesetzt werden können, gehen (14c) und (14d) bei Berücksichtigung der Bezeichnung (14a) in (14) über.

Beiläufig sei noch erwähnt, daß die Gleichungen (14b, c und d) die n_w -Werte für eine Destillationskolonne angeben, welche aus einem Rohr vom inneren Radius $r_1 = a_1/\sqrt{2}$ besteht, daß sie aber daneben auch unmittelbar die n_w -Werte angeben für eine Kolonne, welche aus zwei in einem Abstände $2a_1$ voneinander befindlichen planparallelen Platten besteht.

Für die praktische Anwendung der Gleichung (14d) ist es von Interesse, daß insbesondere der *Übergangswiderstand für den Übertritt der Moleküle aus dem Dampf in die Flüssigkeit* durch eine kinetische Betrachtung genau erfaßt werden kann²⁰. Falls beim Auftreffen von insgesamt ν Dampfmolekülen auf die Flüssigkeitsoberfläche nur $\vartheta \cdot \nu$ Stöße zu einem Austausch des auftreffenden Moleküls mit einem in der Flüssigkeitsoberfläche befindlichen Molekül führen, so ist der in Frage stehende Übergangswiderstand für den Übertritt der Moleküle aus dem Dampf in die Flüssigkeit äquivalent mit dem Diffusionswiderstand einer Dampfschicht der Dicke

$$w_1 = \frac{6 D_1}{\vartheta \sqrt{\frac{3 R T}{M}}} \quad (14e)$$

Dabei ist R die Gaskonstante und M das Molekulargewicht der Moleküle. ϑ ist bei organischen Flüssigkeiten meistens nahezu gleich 1; es kann aber, insbesondere bei wässrigen Lösungen, Werte von 10^{-3} und darunter annehmen. In solchem Falle, wie auch bei Destillationen im Vakuum, bei welchen wegen des geringen Druckes D_1 groß wird (siehe Gl. [10]), kann w_1 und damit der Einfluß auf n_w erheblich werden.

Falls der Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit in Rechnung zu stellen ist, der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit sowie andere Austauschwiderstände dagegen vernachlässigbar sind, können in Gleichung (14d) formal a_2 und w_2 gleich 0 gesetzt werden. In diesem Falle, der unter Umständen, besonders bei Destillationen unter stark vermindertem Druck, zutreffen kann, vereinfacht sich Gleichung (14d) zu

$$n_w = \frac{2 L D_1}{u_1 a_1 (a_1 + 2 w_1)} \quad (14f)$$

Bei Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes im Dampf sowie eines Übergangswiderstandes Dampf-Flüssig)

In diesem Falle ist also $a_1 (a_1 + 2 w_1)$ an die Stelle von a_1^2 in Gleichung (14b) zu setzen.

5. Bestimmung der zur Erzeugung bestimmter Werte von n_w oder von q erforderlichen Heizleistung

Falls der Blase bei der (absoluten) Versuchstemperatur T_1 etwa durch elektrische Heizung Q cal/sec zugeführt werden, so ist, wenn p_1 der der Temperatur T_1 entsprechende Dampfdruck und λ_1 die molare Verdampfungswärme bei der Temperatur T_1 bedeutet, das pro Sekunde entwickelte Dampfvolumen gleich

$$V_1 = \frac{Q}{\lambda_1} \cdot \frac{R T_1}{p_1} \quad (15a)$$

Wenn der Fraktionieraufsatz aus Z parallel zueinander wirkenden Rohren mit einem inneren Radius r_1 (und der Länge L)

²⁰ W. Kuhn, noch unveröffentlicht.

besteht und u_1 die in den Röhren herrschende mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes ist, so ist V_1' auch gleich

$$Z u_1 r_1^2 \pi \quad (15b)$$

Was die Verdampfungswärme A_1 betrifft, so beachten wir, daß nach der TROUTONschen Regel praktisch genommen für alle Substanzen, wenn A_s die molekulare Verdampfungswärme bei der normalen Siedetemperatur T_s ist, die Beziehung

$$A_1 = 21,5 T_s$$

gilt und daß, ebenfalls für die meisten einfachen Substanzen, für eine von T_s verschiedene Temperatur T_1 näherungsweise gilt

$$A_1 = A_s \left(\frac{T_s}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Wir erhalten nun die Heizleistung Q_o' in cal/sec, welche wir bei einem aus Z parallelen Röhren bestehenden Fraktionieraufsatz benötigen, um in allen Röhren die optimale Translationsgeschwindigkeit u_{10} zu erzeugen, indem wir für u_1 den Wert u_{10} aus Gleichung (8) in (15b) einsetzen, (15a) gleich (15b) setzen und (10) beachten. Bei der Auswertung *heben sich die Temperatur T_1 und der Druck p_1 , bei welchen die Destillation vorgenommen wird, heraus, und man erhält:*

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

Heizleistung für Erzeugung der optimalen Destillationsgeschwindigkeit u_{10} bei einer aus Z Röhren vom Radius r_1 cm bestehenden Kolonne

wobei D_o aus Abb. 5 oder Gleichung (10a) entnommen werden kann.

Wenn man bedenkt, daß D_o nach Abb. 5 für ein Molgewicht $M_1 \simeq M_s = 100$ ungefähr gleich $3 \cdot 10^{-2}$ ist, so sieht man, daß für ein einzelnes Rohr (für $Z = 1$) und beispielsweise für $r_1 = 0,2$ cm und $T_s \sim 400^\circ$ als die Größe Q_o' gleich $1,95 \cdot 10^{-2}$ cal/sec = $8,2 \cdot 10^{-2}$ Watt wird. Das entspricht der Verdampfung von 0,23 mg Substanz pro Sekunde und (bei Atmosphärendruck) einer Translationsgeschwindigkeit u_{10} des Dampfes von 0,6 cm/sec. Da die Destillationsgeschwindigkeit so klein ist, empfiehlt es sich im Interesse der Mengenleistung der Apparatur, Z groß zu machen, d. h. einen Fraktionieraufsatz, welcher aus einer großen Zahl paralleler Röhre besteht, zu verwenden (Abb. 10, 11 und 12 in Teil I). Außerdem empfiehlt es sich, an Stelle der optimalen Translationsgeschwindigkeit u_{10} eine wesentlich größere Geschwindigkeit u_1 zu wählen. Man wird also den in Gleichung (12) definierten Faktor q groß machen, eine Maßnahme, durch welche allerdings, gemäß Gleichung (13a), die erreichbare Trennstufenzahl heruntergesetzt wird.

Mit Z parallelen Röhren und $u_1 = q u_{10}$ erhält man für die Heizleistung Q' den q -fachen Betrag von (15c) und damit den Betrag, welcher in Teil I als Gleichung (15) und (16) angegeben wurde.

Wir haben schon in Teil I im Anschluß an die Beziehung (16) darauf hingewiesen, daß bei gegebener Länge L des Fraktionieraufsatzes und dann, wenn n_w vorgeschrieben wird, die Heiz-

leistung Q' und damit der Durchsatz, vom Radius r der verwendeten Röhre, sowie vom Druck p_1 , unter dem die Destillation vorgenommen wird, unabhängig wird (wobei im Falle von Gl. [16] q in allen Fällen größer als 3 und daher wegen Gl. [13a] $n_w \leq \frac{2n_o}{3}$ gemacht werden muß).

Der Durchsatz pro Rohr wird, um die Folgerung aus Gleichung (16) zu wiederholen, sobald das verlangte n_w unterhalb von $\frac{2n_o}{3}$ liegt, bei konstant gehaltenem n_w und konstant gehaltenem L vom Druck p_1 und vom Rohrradius r_1 unabhängig. Man kann sich die Unabhängigkeit des Durchsatzes pro Rohr vom Rohrradius r_1 etwa in folgender Weise klarmachen: Wenn wir r_1 auf die Hälfte eines einmal gewählten Wertes herabsetzen, steigt die maximal erreichbare Trennstufenzahl n_o auf das Doppelte (Gl. 9), wobei aber das dem halben r_1 -Wert entsprechende $u_{10} r_1^2 \pi$ nach Gleichung (8) halb so groß ist als vorher. Wenn wir daher r_1 auf die Hälfte eines zunächst gewählten Wertes herabsetzen, und gleichzeitig q verdoppeln, so wird sowohl der Zähler als auch der Nenner von Gleichung (13a) verdoppelt, n_w also nicht verändert. Was den Durchsatz $q u_{10} r_1^2 \pi$ betrifft, so wird durch die Herabsetzung von r_1 auf die Hälfte wohl der Faktor $u_{10} r_1^2 \pi$ auf die Hälfte herabgesetzt (Gl. [8]), bei gleichzeitiger Verdopplung von q aber das Produkt $q u_{10} r_1^2 \pi$ ebenfalls unverändert gelassen. Bei Halbierung von r_1 mit gleichzeitiger Verdopplung von q bleibt also sowohl n_w als der Durchsatz $u_{10} r_1^2 \pi q$ unverändert, oder wie wir eben sagten: Wenn wir r_1 verändern und q gleichzeitig in solcher Weise modifizieren, daß n_w konstant bleibt, bleibt auch der Durchsatz unverändert.

Eine ähnliche Betrachtung gilt für die Unabhängigkeit der für ein vorgegebenes n_w erforderlichen Heizleistung Q' vom Druck, unter dem die Destillation vorgenommen wird.

6. Bedingungen für Eintritt der Turbulenz und der Pfropfenbildung

a) Turbulenz tritt in kreiszylindrischen Röhren auf, sobald die REYNOLDSsche Zahl

$$Y = \frac{\rho_1 r_1 u_1}{\eta_1} > 1100 \quad (17a)$$

ist. ρ_1 ist hierbei die Dichte des Dampfes in g cm⁻³, η_1 die Viskosität des Dampfes in Poise. Wenn man in dieser Beziehung u_1 mit Hilfe von Gleichung (12) durch u_{10} und q ersetzt, hierauf für u_{10} die Beziehung (8) berücksichtigt und bekannte Beziehungen zwischen der Diffusionskonstante D_1 und der kinematischen Viskosität η_1/ρ_1 berücksichtigt, geht die Beziehung (17a), wenn wir den Wert von q , bei welchem Turbulenz eintritt, mit q_{turb} bezeichnen, über in

$$q_{\text{turb}} = 550 \quad (17b)$$

für das Eintreten von Turbulenz kritischer q -Wert

Es zeigt sich also, daß Turbulenz unabhängig vom Rohrradius sowie unabhängig vom Druck, unter dem die Destillation vorgenommen wird, dann eintritt, wenn der in Gleichung (12) definierte Parameter q (Faktor, um den die Translationsgeschwindigkeit des Dampfes in der Kolonne größer als die optimale Translationsgeschwindigkeit u_{10} ist) den Wert 550 erreicht bzw. überschreitet. Für

die Heizleistung Q'_{urb} bei der bzw. oberhalb der in einer aus Z Rohren vom Radius r_1 bestehenden Fraktioniersäule Turbulenz eintritt, erhalten wir, indem wir den Wert (17b) in Gleichung (15) einsetzen:

$$\begin{aligned} Q'_{urb} &= 1,0 \cdot 10^3 Z r_1 D_o \left(\frac{T_s}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ cal/sec} \\ &= 4,2 \cdot 10^3 Z r_1 D_o \left(\frac{T_s}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ Watt} \quad (17c) \end{aligned}$$

Heizleistung, bei der in einer aus Z Rohren vom Radius r_1 bestehenden Fraktioniersäule Turbulenz eintritt

Auch dieser Wert ist, da die Temperatur T_1 , bei der die Destillation vorgenommen wird, in Gleichung (17c) nicht vorkommt, unabhängig davon, ob wir die Destillation bei Atmosphärendruck oder im Vakuum vornehmen. Mit $T_s \sim 358^\circ \text{ abs}$, $Z = 100$ und $r_1 = 0,2 \text{ cm}$ geht Gleichung (17c) in die in Teil I angegebene Beziehung (17) über.

b) *Pfropfenbildung*. Die Heizleistung Q'_{pfr} , bei welcher (bei fehlender Entnahme) Bildung von Flüssigkeitspfropfen und damit ein Ertrinken der Kolonne eintritt, hängt sowohl vom Rohrradius r_1 als auch vom Druck p_1 , unter dem die Destillation vorgenommen wird, ab.

Auf Grund von vorläufigen Versuchen gilt mit einer Genauigkeit von etwa 20% für eine aus Z Rohren vom Radius $r_1 \text{ cm}$ bestehende, unter einem Druck von p_1 Atmosphären betriebene Fraktionierkolonne:

$$\begin{aligned} Q'_{pfr} &= 110 (r_1 - 0,1) Z p_1^{\frac{1}{4}} \text{ cal/sec} \\ &= 460 (r_1 - 0,1) Z p_1^{\frac{1}{4}} \text{ Watt} \quad (17d) \end{aligned}$$

kritische Heizleistung für Pfropfenbildung; Kolonne aus Z Rohren vom $r_1 \text{ cm}$ bestehend; Betriebsdruck p_1 in Atmosphären gemessen; ungefähr gültig für

$$\begin{aligned} 0,15 &< r_1 < 1,0 \text{ cm} \\ 0,01 &< p_1 < 1,5 \text{ atm} \end{aligned}$$

7. Minimales Rücklaufverhältnis

In Teil I wurde für den Fall $\delta \ll 1$ die Beziehung (19) für das minimale Rücklaufverhältnis angegeben; jene Formel geht in dem praktisch oft interessierenden Fall, daß $\gamma_e \simeq 1$ gefordert wird, in die noch einfachere Beziehung

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

für $\delta \ll 1$; $\gamma \simeq 1$; γ_o beliebig

über.

Die Beziehungen (19) und (19a) werden *ungültig*, wenn der Trennparameter δ nicht klein gegenüber 1 ist. Wie l.c. III auseinandergesetzt wurde, gilt in diesem Falle anstelle von Gleichung (19) die *allgemeinere* Beziehung:

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

minimales Rücklaufverhältnis; γ_o , γ_e und δ beliebig

Über das Zustandekommen eines minimalen Rücklaufverhältnisses. Physikalisch ist das Auftreten eines minimalen Rücklaufverhältnisses H dadurch bedingt, daß am unteren Ende der Kolonne in Abb. 4a pro Sekunde

$$r_1^2 \pi u_1 C_1 \gamma_{o, \text{Dampf}} \quad (19c)$$

Mol der leichtflüchtigen Komponente pro Zeiteinheit in das Rohr hineinkommen, während $r_1^2 \pi u_1 C_1 \frac{R}{R+1}$ Mol Substanz mit der Konzentration

$$\gamma_{o, \text{Wand}} = \frac{\gamma_{o, \text{Dampf}}}{\gamma_{o, \text{Dampf}} + e^\delta (1 - \gamma_{o, \text{Dampf}})} \quad (19d)$$

an leichtflüchtiger Komponente (siehe Gl. [3]), also

$$r_1^2 \pi u_1 C_1 \frac{\gamma_{o, \text{Dampf}}}{\gamma_{o, \text{Dampf}} + e^\delta (1 - \gamma_{o, \text{Dampf}})} \frac{R}{R+1} \quad (19e)$$

Mol der leichter flüchtigen Substanz wieder in die Blase zurückkehren.

Nur die der Differenz der Gleichungen (19c) und (19e) entsprechende Menge an leichtflüchtiger Komponente kann am oberen Ende der Kolonne (durch das Rohr E der Abb. 4a) als Trenngut (in der dort vorhandenen Konzentration γ_e) entnommen werden. Auch mit einer noch so gut trennenden Kolonne läßt sich am oberen Ende nicht mehr an leichtflüchtiger Komponente herausnehmen, als von unten her an dieser Komponente effektiv in den Apparat eingeführt wird. Aus dieser Überlegung ist das Auftreten eines von der Ausgangskonzentration γ_o , dem Trennfaktor δ sowie der Entnahmekonzentration γ_e abhängigen *minimalen Rücklaufverhältnisses* verständlich.

Die Überlegung zeigt gleichzeitig, daß die Gleichungen (19) und (19a,b) auch in den Fällen, in denen der Trennparameter δ von γ abhängt (also bei nicht idealen Gemischen), Gültigkeit haben, und zwar in der Weise, daß für das minimale Rücklaufverhältnis H gemäß den Gleichungen (19) und (19a,b) der δ -Wert maßgebend ist, welcher am unteren Kolonnenende (da, wo der Dampf aus der Blase in die eigentliche Fraktioniersäule eintritt) vorhanden ist.

Allgemein, so z. B. bei einer Abtriebsäule, ist bei der Anwendung der Gleichungen (19) und (19a,b) der δ -Wert einzusetzen, welcher an der Stelle, an welcher die Frischsubstanz in die Fraktioniersäule eingeführt wird, vorhanden ist.

3. Formeln für den Einfluß des Rücklaufverhältnisses auf die Trenngüte

Die in Teil I als Gleichung (18) bezeichnete Beziehung lautet²¹ (l.c. III):

$$n_w = - \frac{p+r}{p-g} \ln \frac{p-\gamma_e}{p-\gamma_o} + \frac{g+r}{p-g} \ln \frac{\gamma_e-g}{\gamma_o-g} \quad (18a)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$r = \frac{R}{(R+1)(e^\delta-1)} - \frac{\gamma_e}{R+1} \quad (18b)$$

²¹ Siehe auch l.c. II. Für in der Literatur beschriebene ähnliche Beziehungen siehe auch E. H. SMOKER, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 34, 165, 583 (1938). Weitere Literatur siehe bei A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. IV (Distillation), Interscience Publishers, Inc., New York 1951.

$$p = \frac{1}{2} \left[\frac{1 + (\gamma_e + R + 1) (e^\delta - 1)}{(R + 1) (e^\delta - 1)} + \sqrt{\frac{[1 + (\gamma_e + R + 1) (e^\delta - 1)]^2 - 4 \gamma_e e^\delta (e^\delta - 1) (R + 1)}{(R + 1)^2 (e^\delta - 1)^2}} \right] \quad (18c)$$

$$g = \frac{1}{2} \left[\frac{1 + (\gamma_e + R + 1) (e^\delta - 1)}{(R + 1) (e^\delta - 1)} - \sqrt{\frac{[1 + (\gamma_e + R + 1) (e^\delta - 1)]^2 - 4 \gamma_e e^\delta (e^\delta - 1) (R + 1)}{(R + 1)^2 (e^\delta - 1)^2}} \right] \quad (18d)$$

Wie in Teil I bei Besprechung von Abb. 6 und im Zusammenhang mit Gleichung (20) festgestellt wurde, ist auf Grund dieser Beziehungen, in denen auch die Forderung des minimalen Rücklaufverhältnisses (Gl. [19], Teil I) implizite enthalten ist, allgemein festzustellen, daß erhebliche Trennungen, d. h. erhebliche Unterschiede zwischen γ_o und γ_e , nur dann erzielt werden, wenn das Produkt aus Rücklaufverhältnis R und Trennparameter δ wesentlich größer als 1 ist (Gl. [20]). In diesem wichtigen Falle vereinfacht sich Gleichung (18a) zu:

$$n_w = n_{eff} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1 - \frac{\gamma_e - \gamma_o}{1 - \gamma_o} \frac{1}{R\delta}}{1 - \frac{\gamma_e - \gamma_o}{\gamma_o(1 - \gamma_o)} \frac{1}{R\delta}} \quad (20a)$$

für $q \geq 2$, $\delta \ll 1$; $R\delta \gg 1$, γ_o und γ_e beliebig

Anstelle der Gleichung (20a) kann auch, indem (19) in diese Gleichung eingesetzt wird, geschrieben werden:

$$n_w = n_{eff} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1 - \gamma_o \frac{H}{R}}{1 - \frac{H}{R}} \quad (20b)$$

$q \geq 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta \gg 1$; γ_o und n_{eff} beliebig

Aus dieser Beziehung ist besonders klar ersichtlich, daß n_w für $H = R$ unendlich wird.

$$n_w = \frac{R}{(R\delta - 1) + \frac{2R\delta(1 - \gamma_e)}{R\delta - 1}} \ln \left[\frac{\frac{1 - \gamma_e}{R\delta - 1} + (1 - \gamma_o) \gamma_e - \frac{1 + \delta}{(R + 1)\delta} + \frac{1 - \gamma_e}{R\delta - 1}}{\frac{1 - \gamma_e}{R\delta - 1} + (1 - \gamma_o) \gamma_o - \frac{1 + \delta}{(R + 1)\delta} + \frac{1 - \gamma_e}{R\delta - 1}} \right] \quad (20f)$$

gültig für $q \geq 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta$ beliebig, γ_o beliebig, $\gamma_e \cong 1$

Als weitere, relativ einfache, für $R\delta \ll 1$ gültige Beziehung sei noch erwähnt:

$$n_w = R \ln \frac{\gamma_e R \delta}{\gamma_o R \delta - \frac{\gamma_e - \gamma_o}{1 - \gamma_o}} \quad (20g)$$

für $q \geq 2$, $R\delta \ll 1$, $\delta \ll 1$; γ_o beliebig

Für die formelmäßige Darstellung einiger weiterer Spezialfälle sei auf l.c. III verwiesen.

9. Graphisches Verfahren zur Ermittlung von n_w bei nicht konstantem Trennparameter δ und endlichem Rücklaufverhältnis R

Zur Ermittlung der Betriebszahl n_w bei von γ abhängigem δ leistet ein in der Destillierpraxis gebräuch-

Einige weitere Fälle, in welchen sich Gleichung (18a) stark vereinfacht, seien im folgenden angegeben:

Falls $\gamma_o \ll 1$, $\gamma_e \cong 1$ gemacht wird, d. h. wenn wir von einer kleinen Ausgangskonzentration γ_o ausgehend praktisch reines Endprodukt erzielen wollen, so ist dies nach Gleichung (19) nur möglich, wenn $R\delta \gamma_o > 1$ ist; aus Gleichung (20a) wird in diesem Falle:

$$n_w = n_{eff} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{\gamma_o R \delta}{\gamma_o R \delta - 1} \quad (20c)$$

für $q \geq 2$, $\delta \ll 1$; $\gamma_o \ll 1$, $R\delta \gamma_o > 1$, $\gamma_e \cong 1$

In ähnlicher Weise wird

$$n_w = n_{eff} + \frac{H}{R\delta} (1 - \gamma_o) \quad (20d)$$

für $q \geq 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta \gg 1$, $\gamma_o \cong \frac{1}{2} \gamma_e$ beliebig

Wenn wir die Bedingung $R\delta \gg 1$ fallen lassen und $\gamma_o \ll 1$ voraussetzen, ein Fall, der bei der Prüfung von Fraktionierkolonnen durch ideale Testgemische (beispielsweise durch Anreicherung von Isotopen) praktisch vorkommt, gilt:

$$n_w = \frac{R}{1 + (R + 1)\delta} \ln \frac{\gamma_e - \frac{\gamma_e}{1 + (R + 1)\delta}}{\gamma_o - \frac{\gamma_e}{1 + (R + 1)\delta}} \quad (20e)$$

gültig für $q \geq 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta$ beliebig, $\gamma_o \ll 1$, $\gamma_e \ll 1$

und unter ähnlichen Bedingungen hinsichtlich $R\delta$, aber mit $\gamma_o \cong 1$:

liches graphisches Verfahren von McCABE und THIELE²² sehr gute Dienste, hauptsächlich wenn es sich um relativ leichttrennbare Gemische handelt, die nicht eine zu hohe Zahl an Trennstufen erfordern ($n_{eff} \sim < 50$). Das Verfahren sei anhand der Abb. 18 kurz erläutert. Für eine eingehendere Diskussion sei auf die Originalliteratur²² verwiesen.

Der Abb. 18 ist dieselbe Gleichgewichtskurve wie der Abb. 16 zugrunde gelegt. Die bei endlichem Rücklaufverhältnis R maßgebende Arbeitsgerade (operation line) ergibt sich aus der in jedem Querschnitt der Kolonne herrschenden Stoffbilanz 1. zwischen sekundlich aufströmender Dampfmenge A' (in welcher am Orte des betrachteten Querschnitts der Molenbruch an leichtflüchtigem gleich γ_D ist), 2. der sekundlich abströmenden Flüssigkeitsmenge Φ' (mit γ_F) und 3. der sekund-

²² W. L. McCABE und E. W. THIELE, Ind. Eng. Chem. 17, 605 (1925).

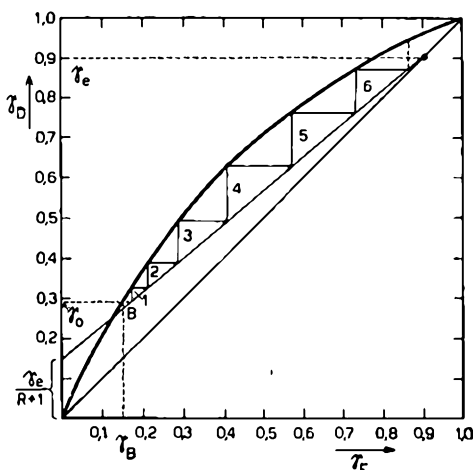


Abb. 18. Beispiel für graphische Methode (von McCABE und THIELE) zur Ermittlung der für den Übergang von γ_0 auf γ_e bei vorgegebenem Rücklaufverhältnis R erforderlichen Betriebszahl n_w . Dem Beispiel ist die bereits in Abb. 16 betrachtete Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurve (γ_D als Ordinate, γ_F als Abszisse) zugrunde gelegt. Die Ermittlung des erforderlichen n_w ist angedeutet für den Fall $R = 5$; $\gamma_0 = 0,29$; $\gamma_e = 0,9$.

lichen Entnahme E^* (mit γ_e) am oberen Ende der Kolonne. Es gilt dann

$$\gamma_D \Delta^* = \gamma_F \Phi^* + \gamma_e E^* \quad (20 \text{ h})$$

oder

$$\gamma_D = \frac{\Phi^*}{\Phi^* + E^*} \gamma_F + \frac{E^*}{\Phi^* + E^*} \gamma_e = \frac{R}{R+1} \gamma_F + \frac{1}{R+1} \gamma_e \quad (20 \text{ i})$$

(20i) ist die Gleichung der in Abb. 18 eingezeichneten Arbeitsgeraden mit der Steigung $\text{tg } \varphi = \frac{R+1}{R}$ und dem Abschnitt

$\frac{\gamma_e}{R+1}$ auf der Ordinate. γ_e ist die gewünschte Destillatkonzentration. γ_0 liegt auf der 45°-Linie unter der Voraussetzung, daß dem Rücklaufkühler keine zusätzliche Fraktionierung zukommt. Eine relativ einfache Überlegung, die sich am übersichtlichsten mit einer Bodenkolonne anstellen läßt, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen, zeigt nun, daß sich die Betriebszahl n_w durch Abzählen der Stufen zwischen Gleichgewichtskurven und Arbeitsgerade ergibt, wobei die Stufenkurve bei γ_0 beginnt und bis zur Erreichung von γ_e fortgesetzt wird. In unserem Fall ist zur Anreicherung von $\gamma_B = 0,15$; $\gamma_0 = 0,29$ auf $\gamma_e = 0,90$ eine Fraktionierkolonne mit $n_w \sim 6,5$ nötig bei $R = 5$. Das minimale Rücklaufverhältnis für diese Trennung ergäbe sich aus dem Ordinatenabschnitt der durch γ_e (auf der 45°-Linie) und γ_0 (auf der Gleichgewichtskurve) zu ziehenden Geraden zu $H = 4,3$.

Wichtig ist vor allem, daß dieses Verfahren für beliebige Gestalt der Gleichgewichtskurve anwendbar ist.

10. Hinweis auf Besonderheiten der zwischen γ_0 , γ_e , δ , R , n_w und n_{eff} bestehenden Zusammenhänge

(Zur Diskussion von Abb. 7 und 8)

Auf die Tatsache wurde schon hingewiesen, daß wir auf Grund von Gleichung (18) bzw. (18a) die Betriebszahl n_w angeben können, also (nach Gl. 14) die Abmessungen der Fraktioniersäule sowie die Destilliergeschwindigkeit, welche wir anwenden müssen, um von einer beliebigen gegebenen Ausgangskonzentration γ_0 zu einer gewünschten Endkonzentration γ_e zu gelangen. Anhand der Abb. 6 wurde in diesem Zusammen-

hang insbesondere auf das minimale Rücklaufverhältnis hingewiesen.

In Abb. 7 und 8, auf deren Diskussion wir nachstehend zurückkommen, ist als Ordinate anstelle von n_w die Größe n_{eff} (zu berechnen aus γ_0 und γ_e mit Hilfe der Gl. [6]), gegen das Rücklaufverhältnis R (Abszisse) aufgetragen. Im Falle der Abb. 7 ist eine sehr große Kolonnenhöhe, nämlich der Fall $n_w = \infty$, vorausgesetzt. Im Falle sämtlicher in dieser Abbildung eingetragener Kurven ist $\delta = 10^{-4}$ vorausgesetzt. Die einzelnen Kurven unterscheiden sich durch verschiedene Wahl der Ausgangskonzentration γ_0 .

Wir bemerken, daß im Falle $\gamma_0 = 10^{-1}$ die effektive Trennstufenzahl bei $R = 10^5$ praktisch genommen senkrecht nach ∞ ansteigt. Wenn n_{eff} nach ∞ ansteigt, heißt das (nach Gl. [6a]), daß reines Endprodukt, also $\gamma_e = 1$, erzielt wird. Der genannte, für die Kurve $\gamma_0 = 0,1$ charakteristische Werte $R = 10^5$ ist andererseits, wie man der Gleichung (19) entnehmen kann, gleich dem für $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\delta = 10^{-4}$, $\gamma_e = 1$ charakteristischen minimalen Rücklaufverhältnis. Die senkrecht verlaufenden Teile der Kurven von Abb. 7 zeigen somit nochmals, daß eine völlige Trennung, d. h. ein Produkt mit $\gamma_e = 1$, auch mit einer sehr guten Kolonne (mit $n_w = \infty$) nicht erzielt werden kann, wenn das Rücklaufverhältnis R nicht größer als das der Gleichung (19) oder (19a) entsprechende minimale Rücklaufverhältnis gemacht wird. Ein Vergleich der für verschiedene Werte von γ_0 in Abb. 7 eingetragenen Kurven zeigt übrigens, daß beim selben Wert von R , etwa bei $R = 2 \cdot 10^5$ (und mit $n_w = \infty$) im Falle $\gamma_0 = 0,5$ oder $\gamma_0 = 0,1$ ein Wert $n_{eff} = \infty$ erzielt wird, für den Wert $\gamma_0 = 10^{-3}$ und alle kleineren γ_0 -Werte dagegen nur ein n_{eff} -Wert der ungefähren Größe $2 \cdot 10^4$. Ob also die im Grunde vorhandene unendliche Trennstufenzahl der Kolonne ausgenutzt wird oder nicht, hängt vom Rücklaufverhältnis, bei gegebenem Rücklaufverhältnis aber wiederum von der Ausgangskonzentration γ_0 ab.

Wenn das Rücklaufverhältnis klein gemacht wird (in Abb. 7 im Bereich $0 < R < 5 \cdot 10^3$), wird $n_{eff} = R$, unabhängig von γ_0 und unabhängig von n_w .

In Abb. 8 ist nochmals n_{eff} als Ordinate (in logarithmischem Maßstabe) gegen R (ebenfalls in logarithmischem Maßstabe) aufgetragen. Für alle Kurven ist der Fall $\gamma_0 = 0,5$ zugrunde gelegt. Für die ausgezogenen Kurven ist δ gleich 10^{-4} gesetzt (also so wie in Abb. 7), für die gestrichelten Kurven dagegen $\delta = 10^{-3}$. Für die stark ausgezogenen Kurven ist der Fall $n_w = \infty$, für die übrigen ausgezogenen Kurven (sowie für einen Teil der punktierten Kurven) der Fall verschiedener Werte von n_w zugrunde gelegt. Es sind dies der Reihe nach die Werte $n_w = 10^0, 10^5, 10^4, 10^3$ und 10^2 . Man erkennt wieder, daß bei genügend großem Rücklaufverhältnis R die Größe n_{eff} gleich der Betriebszahl n_w wird, daß aber bei kleineren Werten von R die Größe $n_{eff} < n_w$ wird. Die genaue Art des bei fallendem R erfolgenden Absinkens des n_{eff} -Wertes hängt, wie der Vergleich der ausgezogenen mit der punktierten Kurve im Falle $n_w = 10^0$ zeigt, bei gegebenem γ_0 vom Trennparameter δ ab, während in Abb. 7 die Abhängigkeit dieses Abfalls von der Größe der Ausgangskonzentration γ_0 bei gleichbleibendem δ zum Ausdruck gekommen war. Ein Vergleich der für $n_w = 10^2$ mit der für $n_w = 10^0$ gültigen Kurve der Abb. 8 zeigt, daß die Art und Weise, wie n_{eff} vom Wert n_w (für $R = \infty$) auf einen Wert $n_{eff} = R$ (für kleine Werte von R) absinkt, relativ einfach sein kann (Fall $n_w = 10^2$) oder auch relativ kompliziert (Fall $n_w = 10^0$). Im letzteren Falle (für $n_w = 10^0$) besteht die in doppelt logarithmischem Maßstabe gezeichnete Kurve im wesentlichen aus drei stetig aneinander sich anschließenden, fast geradlinig verlaufenden Stücken; ein erstes, von $R = 0$ bis bis $R = \frac{1}{\delta}$ reichendes Stück verläuft mit einer Neigung von 45° ; an dieses Stück schließt sich ein zweites, fast senkrecht verlaufender und dann ein dritter, waagrecht verlaufender Teil an.

Ein Vergleich der ausgezogenen Kurven etwa im Bereich $R = 3 \cdot 10^1$ bis $R = 2 \cdot 10^4$ zeigt, wie eine kleine Änderung des Rücklaufverhältnisses R (wie gesagt von 3 auf $2 \cdot 10^4$) im Falle $n_w = 10^6$ einen Abfall der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} von 10^6 auf fast 10^1 , also einen Abfall um fast einen Faktor 100 , zur Folge hat, daß aber die *selbe* Änderung von R , wenn $\delta = 10^{-3}$ anstatt 10^{-1} ist oder wenn $n_w = 10^3$ anstatt 10^6 ist, *überhaupt nichts* ausmacht.

Diese Beispiele zeigen, daß es einen einfachen und generellen Zusammenhang zwischen n_{eff} , n_w und R nicht gibt, wobei trotzdem der Zusammenhang quantitativ durch die Gleichung (18a) beschrieben wird. Einfache Beziehungen gelten nur in beschränkten Gebieten, in Spezialfällen, von denen im vorstehenden einige angegeben wurden (Gl. [20a] bis [20g]). Für die praktische Durchführung von Stofftrennungen wird man R so klein wie möglich, d.h. die Entnahme so groß wie möglich machen, jedoch so, daß n_{eff} nicht wesentlich unter n_w zu liegen kommt. Als grobe Regel kann gelten, daß das Rücklaufverhältnis R etwa 1,5- bis 2mal so groß als das minimale Rücklaufverhältnis (Gl. [19] oder [19a]) gemacht werden soll. Der dabei eintretende Verlust an Trennstufen (Differenz $n_w - n_{eff}$) kann z. B. aus Gleichung (20b) (Teil II) entnommen werden.

11. Einfluß des Diffusionswiderstandes der Flüssigkeit auf n_w und n_{eff}

Die Beziehung (14) bzw. (14f) (Teil II) für n_w gilt, wie angegeben, unter der Bedingung, daß die für die Einstellung des Fizeleffekts im ruhend gedachten System notwendige Zeit τ_{quer} durch den Diffusionswiderstand im Dampf (bzw. durch den Diffusionswiderstand im Dampf und den Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit) bestimmt wird, daß also der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit zu τ_{quer} nicht wesentlich beiträgt.

Falls für τ_{quer} auch der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit mitbestimmend ist, wird n_w , also die Trennstufenzahl bei fehlender Entnahme, durch Gleichung (14c) oder (14d) (Teil II) gegeben. Falls wir zu *endlicher* Entnahme übergehen, so wird, besonders wenn die Entnahme *erheblich* wird, die Dicke a_2 der Flüssigkeitsschicht und die Strömungsgeschwindigkeit u_2 der Flüssigkeit gegenüber dem Falle fehlender Entnahme geändert, während die Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes ungewandelt bleibt. Damit ist einzusehen, daß a_2 , wenn a_1 und u_1 gegeben sind, eine Funktion des Rücklaufverhältnisses R wird und daß damit auch die in Gleichung (14d) rechts stehende Größe keine vom Rücklaufverhältnis unabhängige Größe mehr sein kann. Wenn indessen der Trennparameter δ klein ist, so wird das Rücklaufverhältnis bei den für die praktische Destillation in Frage kommenden Betriebsbedingungen so groß, daß die Dicke a_2 der Flüssigkeitsschicht und deren Strömungsgeschwindigkeit u_2 praktisch genommen gleich den für $R = \infty$ geltenden Werten wird. In diesem Falle, also dann, wenn bei kleinem Trennfaktor δ eine gute Trennung verlangt und das Rücklaufverhältnis entsprechend groß gemacht wird, kann dem Diffusionswiderstand der Flüssigkeit und weiteren Austauschwiderständen dadurch Rechnung getragen werden, daß anstelle des Ausdruckes (14b) der Ausdruck (14c) oder (14d) benutzt wird. Sobald indessen, wenn δ klein ist, auch das Rücklaufverhältnis R klein gemacht wird, was natürlich eine mögliche, wenn auch nicht empfehlenswerte Maßnahme ist, so ist a_2 in Gleichung (14c und d) durch eine von u_1 , a_1 und R abhängige Größe zu ersetzen. Da die Schichtdicke a_2 der Flüssigkeit mit abnehmendem R immer kleiner wird, findet mit abnehmendem R ein Übergang von (14c) zu (14b) statt.

12. Einstelldauer der Trenneffekte

Hinsichtlich der Zeit, welche von Versuchsbeginn verstreicht, bis zu dem Augenblick, in welchem die der Gleichung (6a) entsprechende Vervielfachung des Einzeleffekts erreicht ist, unterscheiden wir, wie bereits in Teil I angedeutet wurde, zwei Fälle.

a) Zeit T_a

T_a ist die Zeit, welche von Versuchsbeginn an verstreicht, bis die in der Kolonne befindliche Substanz (Dampf im Rohr G der Abb. 3 oder 4a und Flüssigkeitsfilm der Dicke a_2 an der Wand *als in sich abgeschlossenes System* das Gleichgewicht hinsichtlich der Verteilung der leichten und schweren Komponenten auf die Teile des Rohres G erreicht hat. Der Definition der Zeit T_a liegt also die Annahme zugrunde, daß die Menge des in der Blase befindlichen Substanzgemisches gegenüber der Menge der in der Kolonne befindlichen Substanz *vernachlässigbar klein* sei, bzw. daß die an der Wand nach unten strömende Flüssigkeit am unteren Ende des Rohres G fortlaufend verdampft wird und daß diesem Dampfe keine weitere aus der Blase stammende Substanz zugemischt wird. In diesem Falle ist die Einstelldauer T_a gleich der Zeit, welche ein im Gemisch vorhandenes Molekül im Mittel benötigt, um durch Diffusion und Konvektion von einem Ende der Fraktioniersäule zum andern zu gelangen.

Die so definierte Einstelldauer T_a ist, wie schon in Teil I angegeben wurde, gleich

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

Hierbei ist L die Höhe des Rohres G in Abb. 3, während D_1 die durch die Gleichungen (10) und (10a) näher beschriebene Diffusionskonstante im Dampf und q den Faktor angibt, um den die Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes größer als die optimale Strömungsgeschwindigkeit u_{10} ist (Gleichung [12]).

Die Zeit T_a stimmt in vielen Fällen *nicht* mit der Zeit überein, nach welcher bei einer praktischen Destillation das Endprodukt in der Konzentration γ_0 entnommen werden kann, wenn der Blaseninhalt groß und demgemäß γ_0 während der Einstellung von γ_e konstant bleibt. Dies erkennt man besonders dann, wenn γ_0 klein ist: Wenn γ_0 klein und n_{eff} groß ist, wird sich innerhalb der Zeit T_a die zu Versuchsbeginn in der Kolonne vorhandene Substanz räumlich so verteilen, daß sich die leichtflüchtige Komponente weitgehend im allerobersten Teil der Kolonne befindet, während die untern Teile der Kolonne die leichtflüchtige Substanz nur noch spurweise, in einer Konzentration, welche *viel kleiner als* γ_0 ist, enthalten. Dieser Zustand würde sich nicht mehr ändern, wenn von der Blase her keine neue Substanz zugeführt würde; er wird sich aber *sehr stark* ändern, wenn aus der Blase weitere Substanz mit der Konzentration γ_0 in die Kolonne eintritt.

b) Zeit T_b

Wir haben also *neben* dem Fall T_a den *weiteren* Fall zu betrachten, daß sich in der Blase B der Abb. 3 eine *große Menge an Ausgangssubstanz* befindet, welche die leichtflüchtige Komponente in der Konzentration γ_0 enthält. Als T_b bezeichnen wir die Zeit, welche von Versuchsbeginn (Zustand Abb. 4a) verstreicht, bis in der *gesamten* Kolonne eine Verteilung vorliegt, bei welcher die leichtflüchtige Komponente im Dampf am untern Ende der Kolonne die Konzentration γ_0 , am obern die der Gleichung (6) entsprechende Konzentration γ_0 besitzt. In dem so gekennzeichneten *Endzustand* befindet sich in der Kolonne eine unter Umständen *weit größere*

Menge an leichtflüchtiger Substanz, als es im Ausgangszustande (Abb. 4a) der Fall gewesen war.

Ist J die Menge des im Dampfraum und der Flüssigkeitsschicht in der Kolonne befindlichen Substanz (in der angelsächsischen Literatur als *hold up* bezeichnet) in Gramm und J/M die Menge der in der Kolonne befindlichen Substanz in g Mol, γ die mittlere relative molare Konzentration an leichtflüchtiger Komponente im *hold up* in dem der Zeit T_b entsprechenden Endzustande, so enthält der *hold up* im Zeitpunkte T_b

$$\frac{J}{M} \bar{\gamma} \quad (22 a)$$

Mol der leichtflüchtigen Substanz gegenüber

$$\frac{J}{M} \gamma_o \quad (22 a')$$

Mol im Ausgangszustande (Zustand Abb. 4a). Der Endzustand kann frühestens dann verwirklicht sein, wenn die der Differenz von (22a) und (22a') entsprechende Anzahl

$$\frac{J}{M} (\bar{\gamma} - \gamma_o) \quad (22 b)$$

von Gramm-Molekülen der leichtflüchtigen Substanz der Kolonne zugeführt worden ist.

$\alpha)$ *Rohe Abschätzung:* Für eine rohe Abschätzung können wir die mittlere Konzentration $\bar{\gamma}$ der leichtflüchtigen Komponente in der Kolonne nach Erreichung des Endzustandes gleich

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma_o + \gamma_e}{2} \quad (22 c)$$

Näherung

setzen. Der genaue Wert von $\bar{\gamma}$ kann größer oder kleiner als dieser Näherungswert sein; er ist unten als Gleichung (22o) wiedergegeben.

Die im Fraktionieraufsatz befindliche Substanzmenge, d. h. der *hold up* J , ist in den meisten Fällen praktisch genommen gleich der Substanzmenge, welche als *Flüssigkeitsfilm* der Dicke a_2 die Innenwand des Rohres G von Abb. 3 benetzt. Ist ϱ_2 die Dichte der Flüssigkeit, so ist also für eine aus Z Rohren vom Radius r_1 und der Länge L bestehende Fraktioniersäule in roher Näherung

$$J = 2 r_1 \pi a_2 \varrho_2 L Z \quad (22 d)$$

hold up, von Flüssigkeitsfilm herrührend

a_2 selber hängt u. a. von der Viskosität der Flüssigkeit und von der Destilliergeschwindigkeit, also von u_1 , ab. Eine genaue Formel für a_2 ist unten als Gleichung (22g) angegeben. Bei «normalen» Substanzen, welche bei der Destillationstemperatur im flüssigen Zustande eine Viskosität von ungefähr $\eta_2 = 10^{-3}$ Poise und eine Dichte $\varrho_2 \approx 1$ g/cm³ besitzen, kann als rohe Schätzung $a_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm (zwei Hundertstel millimeter) gesetzt werden. Als rohe Näherung für den *hold up*²³ der aus Z Rohren der Länge L bestehenden Kolonne erhält man dann

$$J = 1,3 \cdot 10^{-2} L Z r_1 \quad (22 d')$$

im Fraktionieraufsatz befindliche Substanzmenge in Gramm;
rohe Näherung

²³ Für Abschätzungen des *hold up* im allgemeinen siehe z. B. A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IV (Distillation), S. 116, New York 1951.

wobei die Rohrlänge L und der Rohrradius r_1 in cm zu messen sind. Für eine Fraktioniersäule, welche aus 100 Rohren von 2 m Länge und 0,2 cm innerem Radius besteht, wäre also nach dieser Schätzung $J = 50$ g oder 0,5 g pro Rohr.

Die Menge an leichtflüchtiger Substanz, welche der Kolonne pro Zeiteinheit *effektiv zugeführt* wird, wenn während der Zeit T_b keine Entnahme am oberen Ende der Kolonne getätigt wird, ist gleich

$$\frac{F'}{M} (\gamma_o - \gamma_{o,w}) \quad (22 e)$$

wenn

$$F' = r_1^2 \pi u_1 \varrho_1 Z \quad (22 f)$$

die Menge an Frischsubstanz in g/sec bedeutet, welche der Kolonne in Form von Dampf (der Dichte ϱ_1) pro Zeiteinheit am unteren Ende der Kolonne zugeführt wird, γ_o die relative Konzentration an leichtflüchtiger Substanz beim Eintritt des Dampfes aus der Blase in die Kolonne und $\gamma_{o,w}$ die relative Konzentration des am unteren Ende der Kolonne an der Wand befindlichen Kondensates und M wiederum das Molgewicht der leichtflüchtigen Komponente bedeutet.

$\gamma_{o,w}$ ist dabei nach Gleichung (19d) für den Fall kleiner Werte des Trennparameters δ gleich

$$\gamma_{o,w} = \gamma_o - \gamma_o (1 - \gamma_o) \delta \quad (22 g)$$

Die Einstelldauer T_b ergibt sich jetzt als Quotient von (22b) und (22e) zu

$$T_b = \frac{J}{F'} \frac{\bar{\gamma} - \gamma_o}{\gamma_o - \gamma_{o,w}} \quad (22 h)$$

Einstelldauer, genauer Ausdruck

und, wenn wir für J und $\bar{\gamma}$ die rohen Näherungen (22d) und (22b) benützen und einen kleinen Trennparameter δ voraussetzen (Gl. [22g]):

$$T_b = 2 \cdot 10^{-3} \frac{L}{r_1} \frac{1}{\varrho_1 u_1} \frac{\gamma_o - \gamma_o}{\gamma_o (1 - \gamma_o)} \frac{1}{\delta} \quad (22 i)$$

Einstelldauer, rohe Näherung; $a_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm,
 $\varrho_2 = 1$ gesetzt

Setzen wir hierin $\gamma_e \approx 1$, so wird

$$T_b = 2 \cdot 10^{-3} \frac{L}{r_1} \frac{1}{\varrho_1 u_1} \frac{1}{\gamma_o \delta} \quad (22 k)$$

rohe Näherung; $a_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm, $\varrho_2 = 1$, $\gamma_e \approx 1$ gesetzt

Wenn wir nur nochmaligen Vereinfachung nach Gleichung (12) $u_1 = q u_{10}$ setzen, u_{10} aus den Gleichungen (8) und (10) einsetzen, ein Molekulargewicht $M = 100$ annehmen und die Dampfdichte ϱ_1 entsprechend gleich $p \cdot 100/RT$; D_{10} (nach Abb. 5) gleich $2,5 \cdot 10^{-2}$ und δ aus Gleichung (5c) einsetzen und eine Siedetemperatur, welche in der Nähe von 100°C liegt, annehmen, so wird:

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

rohe Näherung

wobei L die Höhe der Fraktioniersäule in cm, γ_o die relative Ausgangskonzentration in der Blase, ΔT_s die Siedepunktsdifferenz der Komponenten bei Atmosphärendruck ist und q der Faktor, um den die Destillationsgeschwindigkeit größer als die optimale Geschwindigkeit u_{10} (Gleichung [8]) gemacht wird. Für $q = 10$, $\gamma_o = 0,1$;

$\Delta T_s = 1^\circ\text{C}$, $L = 200\text{ cm}$ würde man also eine Einstelldauer T_b von ungefähr 16 Stunden und bei größerer Kolonnenlänge entsprechend längere Zeiten erhalten.

Selbstverständlich ist (22 l) eine rohe Näherung. Sie zeigt, daß die Einstellzeit, insbesondere wenn γ_o klein ist, erheblich werden kann, so daß es sich in vielen Fällen empfiehlt, auf die genauere Beziehung (22 h) bzw. auf die weiter unten angegebenen, genaueren Formeln zurückzugreifen.

Es mag noch erwähnt werden, daß für die Einstelldauer T_b die Größe $\gamma_o - \gamma_{o,w}$ ([22 g] bzw. [19 d]), d. h. die Differenz in der relativen Konzentration γ_o des Dampfes und $\gamma_{o,w}$ der Flüssigkeit an der Eintrittsstelle des Dampfes in die Fraktioniersäule maßgebend ist. Entscheidend ist damit (bei Anwendung der Gl. [22 i und h]) der Trennfaktor δ bzw. die Differenz $\gamma_o - \gamma_{o,w}$, welche am unteren Kolonnenende tatsächlich vorhanden ist, unabhängig davon, ob ein athermisches Gemisch vorliegt, d. h. ob δ in allen Teilen der Kolonne denselben Wert behält oder nicht.

Eine Feststellung ähnlicher Art haben wir vorstehend in Abschnitt 7 bei der Beurteilung des minimalen Rücklaufverhältnisses gemacht. Auch dort war der an der Eintrittsstelle der Frischsubstanz in die Kolonne vorhandene δ -Wert maßgebend.

β) Genauere Bestimmung von T_b : Für die Einstelldauer T_b , d. h. für die Zeit, während welcher die Fraktionierkolonne ohne Entnahme in Betrieb gehalten werden muß, damit sich, ausgehend vom Zustande Abb. 4 a, eine Konzentrationsverteilung in der Säule einstellt, bei welcher am untern Ende der Säule die Konzentration γ_o des aus der Blase entwickelten, in die Säule eintretenden Dampfes, am obern Ende eine n_{eff} Trennstufen entsprechende Konzentration γ_e vorliegt, wurde vorstehend in (22 h) die Beziehung angegeben:

$$T_b = \frac{J}{F} \cdot \frac{\bar{\gamma} - \gamma_e}{\gamma_o - \gamma_{o,w}} \quad (22 h)$$

Genauer Ausdruck für $\bar{\gamma}$: Nehmen wir an, daß in der Fraktioniersäule eine stationäre Konzentrationsverteilung erreicht sei, bei der unten die Konzentration γ_o und ganz oben, also im Abstände L vom Kolonnenanfang, eine Konzentration γ_e vorhanden ist, wobei γ_o und γ_e durch die Beziehung (6) miteinander verknüpft sind. Die im Abstände x vom untern Kolonnenende vorhandene relative Konzentration γ_x ist dann (wie gesagt im Falle stationärer Verteilung) gegeben durch

$$\frac{\gamma_x}{1 - \gamma_x} = \frac{\gamma_o}{1 - \gamma_o} e^{n_{eff} \cdot \delta \cdot \frac{x}{L}} \quad (22 m)$$

Für die im Mittel in der Kolonne vorhandene relative Konzentration $\bar{\gamma}$ ergibt sich auf Grund von Gleichung (22 m)

$$\bar{\gamma} = \int_0^L \frac{\gamma_x dx}{L} = \frac{1}{n_{eff} \cdot \delta} \ln \frac{1 - \gamma_o}{1 - \gamma_e} \quad (22 n)$$

mittlere Konzentration an leichtflüchtiger Substanz
in der Kolonne

oder auch, wegen Gleichung (6 a)

$$\bar{\gamma} = \frac{\ln \frac{1 - \gamma_o}{1 - \gamma_e}}{\ln \frac{\gamma_e}{\gamma_o} + \ln \frac{1 - \gamma_o}{1 - \gamma_e}} \quad (22 o)$$

Diese Beziehungen sind anstelle von Gleichung (22 c) zu verwenden.

Verbesserter Ausdruck für den Hold up J : Gleichung (22 d) für die in der Fraktioniersäule enthaltene Substanz J berücksichtigte nur die als Flüssigkeitsfilm an der Rohrwand befindliche Substanz. Der vollständige Ausdruck für J , welcher auch die in Form von Dampf in der Säule vorhandene Substanz berücksichtigt, lautet für eine aus Z Rohren vom Radius r_1 und der Länge L bestehende Fraktioniersäule, wenn ρ_1 wiederum die Dichte des Dampfes in g/cm^3 bedeutet:

$$J = r_1^2 \pi \rho_1 L Z + 2 r_1 \pi a_2 \rho_2 L Z \quad (22 p)$$

Dabei ist a_2 die Dicke des an der Wand befindlichen Flüssigkeitsfilms in cm gemessen. Sie ist nach l. c. I gleich

$$a_2 = \left[\frac{3}{2} \frac{\eta_2}{\rho_2 g} r_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \right]^{\frac{1}{3}} u_1^{\frac{1}{3}} \quad (22 q)$$

g ist hierbei die Erdbeschleunigung.

Für eine Substanz vom Molgewicht $M = 100$ beträgt die Dampfdichte bei Atmosphärendruck und 90°C etwa $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Setzen wir andererseits $r_1 = 0,2 \text{ cm}$, $\rho_2 = 1$, $g = 981$, $\eta_2 = 10^{-3} \text{ Poise}$, $u_1 = 10 \text{ cm scc}^{-1}$, so wird $a_2 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, also etwa 2 Hundertstelmillimeter, ein Zahlenwert, welcher als Näherung in den Gleichungen (22 d, i, k und l) verwendet wurde. In Wirklichkeit ist die Dicke der Flüssigkeitsschicht a_2 nach Gleichung (22 q) von der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes u_1 mit abhängig, ebenso von der Viskosität η_2 des Kondensates usw. Es handelt sich aber, wie Gleichung (22 q) zeigt, um eine Proportionalität mit der dritten Wurzel aus u_1 , der dritten Wurzel aus η_2 usw., so daß a_2 von diesen Größen in nicht sehr empfindlicher Weise abhängt. Die Benützung des Ansatzes $a_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ für Schätzungen war daher einigermaßen gerechtfertigt.

Was den Vergleich des ersten Summanden von Gleichung (22 p) mit dem zweiten betrifft, so ergibt sich bei Verwendung der soeben als Beispiel benützten Zahlenwerte für r_1 , ρ_1 , ρ_2 usw., daß der vom Dampf herrührende Beitrag zum Inhalt der Kolonne etwa achtmal kleiner ist als der vom Flüssigkeitsfilm herrührende zweite Summand, welcher gemäß Gleichung (22 d) als Näherung anstelle von Gleichung (22 p) verwendet wurde. Auch hier sieht man, daß die Näherung berechtigt war, daß es aber Fälle geben kann, bei welchen Gleichung (22 p) benützt werden muß.

Für die in Gleichung (22 h) vorkommende Größe $\gamma_{o,w}$ lautet der korrekte, für beliebige Werte des Trennparameters δ gültige Ausdruck

$$\gamma_{o,w} = \frac{\gamma_o}{\gamma_o + (1 - \gamma_o) e^{\delta}} \quad (22 s)$$

genauer Ausdruck

so daß der korrekte Ausdruck für die Einstelldauer T_b lautet:

$$T_b = \frac{r_1^2 \pi \varrho_1 L Z + 2 r_1 \pi \varrho_2 L Z \left[\frac{3}{2} \frac{\gamma_2}{\varrho_2 g} r_1 \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \right] \frac{1}{3} u_1 \frac{1}{3}}{r_1^2 \pi \varrho_1 u_1 Z \gamma_o \left[1 - \frac{1}{\gamma_o + (1 - \gamma_o) e^{\delta}} \right]} \left\{ \frac{\ln \frac{1 - \gamma_o}{1 - \gamma_e}}{\ln \frac{\gamma_e}{\gamma_o} + \ln \frac{1 - \gamma_o}{1 - \gamma_e}} - \gamma_o \right\} \quad (22 t)$$

genauer Ausdruck

Für $\delta \ll 1$ wird hieraus unter Berücksichtigung von Gleichung (22 p):

$$T_b = \frac{J \left\{ -\frac{1}{n_{eff} \delta} \ln \left(\frac{1 - \gamma_o}{1 - \gamma_e} \right) - \gamma_o \right\}}{F^* \gamma_o (1 - \gamma_o) \delta} \quad (22 u)$$

Die Beziehung (22 u) gilt selbstverständlich auch für Füllkörperkolonnen, wenn J den tatsächlichen *hold up*, F^* die Menge des pro Zeiteinheit zugeführten Dampfes (in den gleichen Einheiten wie J gemessen) bedeutet.

Die unter Umständen beträchtliche Einstelldauer T_b ist nach Gleichung (22 h) um so größer, je größer $\bar{\gamma}$ und um so kleiner, je größer F^* , also um so kleiner, je größer u_1 gemacht wird. Um die für ein ins Auge gefaßtes γ_e erforderliche Einstellzeit *abzukürzen*, ist es empfehlenswert, im Anfang des Versuches u_1 und damit q recht groß zu machen. Nach Gleichung (13 a) hat das allerdings zur Folge, daß die mit dem großen q -Wert zu erreichende Trennstufenzahl n_w nicht ausreicht, um das gewünschte γ_e zu erreichen, daß sich aber das einem niedrigeren γ_e -Wert entsprechenden $\bar{\gamma}$ *rascher* einstellt. Dies bedeutet, daß ein Teil der nach Gleichung (22 b) erforderlichen Menge an leichtflüchtiger Komponente der Kolonne *rasch* zugeführt wird. Dadurch, daß q zuerst sehr groß, dann (nach Ablauf eines dem großen q entsprechenden T_b) kleiner und schließlich gleich dem für das letztendlich gewünschte γ_e erforderlichen q (Gleichung [6] und [13 a]) gemacht wird, läßt sich die Einstelldauer ungefähr auf die Hälfte des der Gleichung (22 h oder u) entsprechenden Betrages abkürzen.

13. Mengenleistung

Die nach Ablauf der Einstelldauer T_b mögliche Mengenleistung der Kolonne, d. h. die Menge an Destillat, welche pro Zeiteinheit bei E , Abb. 4a, entnommen werden kann, ist in Gramm pro Sekunde für eine Kolonne, welche aus Z Röhren je mit dem Radius r_1 (und der Länge L) besteht, gleich

$$E^* = F^* \frac{1}{R+1} = \frac{r_1^2 \pi u_1 \varrho_1 Z}{R+1} g \text{ sec}^{-1} \quad (23)$$

Sie ist um so größer, je kleiner das Rücklaufverhältnis gemacht wird. Für gute Trennungen muß aber, falls der Trennparameter δ klein ist, R groß und damit die Entnahme klein gemacht werden. Anhand der Abb. 6, 7 und 8 haben wir gesehen, daß wir bei gegebenem γ_o und δ und gewünschtem γ_e das Rücklaufverhältnis größer als H (Gl. [19] und [19a]) machen müssen, und daß von der bei $R = \infty$ möglichen Trennstufenzahl n_w etwa 20% verlorengehen, d. h. daß n_{eff} ungefähr 20% kleiner als n_w wird, wenn $R = 2H$ gemacht wird. Wir erhalten daher eine Näherung für die bei guter Ausnutzung der Trennfähigkeit einer Kolonne erzielbare *Mengenleistung*, wenn wir in Gleichung (23) die Größe

$$R = 2H \quad (23 a)$$

praktische Festsetzung für Fixierung der Mengenleistung

und

$$n_w = 1,2 n_{eff} \quad (23 b)$$

praktische Festsetzung zur Fixierung der Mengenleistung

setzen. Durch Einsetzen in Gleichung (23) erhalten wir

$$E^* = \frac{4\pi}{1,2} Z L \frac{\varrho_1 D_1}{H n_{eff}} \quad (23 c)$$

praktisch mögliche Entnahme bei Einhaltung der Bedingungen (23 a) und (23 b)

Setzen wir D_1 aus Gleichung (10) und n_{eff} aus Gleichung (6a) und, unter der Annahme eines kleinen Trennparameters δ , für H den Wert aus Gleichung (19) ein, so wird

$$E^* = \frac{4\pi}{1,2} Z L \frac{M}{R T} D_o \left(\frac{T}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\delta^2 \gamma_o (1 - \gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \frac{1}{\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_o} - \ln \frac{\gamma_o}{1 - \gamma_o}} \quad (23 d)$$

praktisch mögliche Entnahme bei Einhaltung der Bedingungen (23 a) und 23 b, kleines δ vorausgesetzt

Hierbei ist die Gaskonstante $R = 82,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{Atm/grad}$ einzusetzen. Setzen wir schließlich $M \approx 100$; die Größe D_o aus Abb. 5 ungefähr gleich $2,5 \cdot 10^{-2}$; $T = 363^\circ \text{ abs}$ (entsprechend 90°C) und setzen wir δ aus Gleichung (5c) ein, so wird

$$E^* = 1,15 \cdot 10^{-6} Z L (\Delta T_s)^2 \frac{\gamma_o (1 - \gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \frac{1}{\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_o} - \ln \frac{\gamma_o}{1 - \gamma_o}} \quad (23 e)$$

rohe Näherung, gültig für

$$\Delta T_s > \frac{r_1 \cdot 10^2}{3 L} \left| \ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1 - \gamma_o} \right|$$

Für das Beispiel einer Fraktioniersäule, welche aus 100 Röhren von 2 m Länge und 0,2 cm Radius besteht, wird hieraus

$$E^* = 2,3 \cdot 10^{-2} (\Delta T_s)^2 \frac{\gamma_o (1 - \gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \frac{1}{\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1 - \gamma_o}} \quad (23 f)$$

rohe Näherung, für $L = 200 \text{ cm}$, $Z = 100$,
 $r_1 = 0,2 \text{ cm}$; gültig für

$$\Delta T_s > \frac{1}{30} \left| \ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1 - \gamma_o} \right|$$

Die Mengenleistung in g pro Tag, welche nach Gleichung (23 f) mit Hilfe einer solchen Säule erzielt werden kann, ist bereits in Teil I in Tab. 2 zusammengestellt und in Abb. 9 graphisch wiedergegeben worden.

Der Formel wie der Tabelle und der Figur entnimmt man, daß die Mengenleistung einer gegebenen Apparatur einmal, was verständlich ist, von der Siedepunktdifferenz der Gemischbestandteile abhängt, daneben aber auch stark von der Ausgangskonzentration, in welcher der anzureichernde Bestandteil im Gemisch vorhanden ist. So ist die Mengenleistung für den Übergang von $\gamma_0 = 0,5$ auf $\gamma_s = 0,99$ hundertmal größer als für den Übergang von $\gamma_0 = 0,01$ auf dieselbe Endkonzentration $\gamma_s = 0,99$. In Abb. 9 sind die Kurven linker Hand bis zu der bei Gleichung (23f) angegebenen Grenze von ΔT_s ausgezogen. Bei Verwendung eines größeren Rohrradius als 0,2 cm würden die Kurven von Abb. 9 auf der linken Seite der Abbildung früher, also schon bei höheren Werten von ΔT_s , abbrechen (siehe die Begrenzungsangabe zu Gl. [23c]). Sie wären aber im übrigen Verlauf mit den Kurven von Abb. 9 identisch, weil der Rohrradius, abgesehen von der Begrenzungsbedingung, in Gleichung (23c) nicht eingeht.

Rechter Hand sind die Kurven von Abb. 9 ebenfalls begrenzt. Ungefähr bei

$$\Delta T_s = 10^4 \frac{r_1}{L} \left[\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} \right] \quad (23g)$$

tritt *Turbulenz* ein (vorstehender Abschnitt 6, Gl. [17b und c]). Die Turbulenz hat eine *Erhöhung der Mengenleistung* zur Folge, und zwar, bei Verwendung von Rohrradien von 0,2 bis 0,5 cm, eine Erhöhung auf etwa das Zwei- bis Vierfache des durch Einsetzen von Gleichung (23g) in (23e) zu erhaltenden Wertes. Die Kurven von Abb. 9 erfahren somit auf der rechten Figurenseite bei dem durch Gleichung (23g) gegebenen ΔT_s -Werte eine *sprunghafte Verschiebung* um einen Faktor 2 bis 4 nach oben. Nachher, d. h. bei weiterer Steigerung des Durchsatzes, brechen die Kurven wegen der dann eintretenden *Pfropfenbildung* (Abschnitt 6, Gl. [17d]) ab.

Im übrigen sei nochmals betont, daß Gleichungen (23e und f) sowie Abb. 9 eine rohe Näherung darstellen und daß man für genauere Angaben auf Gleichung (23c) oder noch weiter zurückgehen muß.