

Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der Destillation

Von M. THÜRKAUF und W. KUHN

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt grundlegend und zusammenfassend die Arbeitsweise und die wichtigsten Betriebsgrößen von Destillationskolonnen. Es wird das Zustandekommen der Vervielfachung des bei der Destillation wirksamen Einzeltrenneffektes anschaulich dargestellt. Die als Maß für die Anreicherung in einer Destillationskolonne dienende effektive Trennstufenzahl n_{eff} und die den Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit beschreibende Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w werden diskutiert. Mit Hilfe einer Stoffbilanzbetrachtung wird die quantitative Beziehung für das Mindestrücklaufverhältnis R_{min} hergeleitet, welches für die Durchführung einer bestimmten Trennung *nicht unterschritten* werden darf. Anhand eines Beispiels wird der quantitative Zusammenhang zwischen der für eine gewünschte Anreicherung erforderlichen effektiven Trennstufenzahl n_{eff} , der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w und dem Rücklaufverhältnis R dargestellt.

1. Einleitung

Um die Betrachtungen über die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses, welches eine bezüglich der Trennschärfe und Produktion einer Destillationskolonne maßgebende Größe darstellt, übersichtlicher zu gestalten, werden die folgenden Annahmen gemacht:

a) Es soll ein binäres Gemisch mit den Konzentrationen c_1 und c_2 der beiden Komponenten vorliegen, wobei die Komponente 1 die leichter flüchtige sein soll. Die relative Konzentration oder der Molenbruch der leichter flüchtigen Komponenten ist

$$\gamma_1 = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \quad (1)$$

Für die schwerer flüchtige Komponente 2 gilt entsprechend

$$\gamma_2 = \frac{c_2}{c_1 + c_2} \quad (2)$$

Aus Gleichungen (1) und (2) folgt

$$\gamma_1 + \gamma_2 = 1. \quad (3)$$

Bei den nachfolgenden Betrachtungen wird immer die relative Konzentration der leichter flüchtigen und daher in der Destillationskolonne als Erzeugnis anfallenden Komponente ins Auge gefaßt. Der Index wird aus diesem Grunde weggelassen. Also $\gamma_1 \equiv \gamma$.

b) Die Siedepunktsdifferenz ΔT zwischen den Komponenten des binären Gemisches soll klein sein, oder mit

anderen Worten, es soll sich um ein relativ schwer trennbares Gemisch handeln. Da zwischen der bei der Destillationstemperatur T vorliegenden Siedepunktsdifferenz ΔT und dem bei der Trennung durch Destillation wirksamen Trennparameter δ mit guter Näherung die Beziehung

$$\delta = 10,7 \frac{\Delta T}{T} \quad (4)$$

(für athermische Gemische und bei Gültigkeit der Troutonschen Regel)

gilt, wird zufolge des vorausgesetzten kleinen ΔT für den Trennparameter δ gelten

$$\delta \ll 1. \quad (5)$$

c) Der durch die Beziehung (4) mit der Siedepunktsdifferenz ΔT im Zusammenhang stehende Trennparameter δ soll von der relativen Konzentration γ unabhängig sein. Also

$$\delta(\gamma) = \text{const.} \quad (6)$$

Dieses Verhalten ist z. B. bei vielen isomeren und den meisten isotopen Gemischen erfüllt.

2. Der Einzeltrenneffekt

Herrscht zwischen Dampf und Flüssigkeit eines binären Gemisches Gleichgewicht, so ist die leichter flüchtige Komponente zufolge ihres niedrigeren Siedepunktes im Dampf angereichert. Zwischen der relativen Konzentration γ_D im Dampf, der mit der Flüssigkeit der Konzentration γ_F im Gleichgewicht steht (Gefäß 1 in Abb. 1), gilt folgende Beziehung

$$\frac{\gamma_D}{1 - \gamma_D} = \frac{\gamma_F}{1 - \gamma_F} e^{\delta} \quad (7)$$

Wird gemäß Abb. 1 ein kleiner Teil des Dampfes in das Gefäß 2 kondensiert, so erhält man eine Flüssigkeit mit

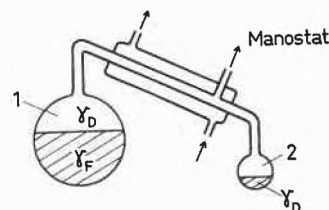


Abb. 1. Schematische Darstellung des in einer Destillationskolonne wirksamen Einzeltrenneffektes

der relativen Konzentration γ_D , welche gegenüber der Ausgangsflüssigkeit der Konzentration γ_F bezüglich der leichter flüchtigen Komponente um den durch (7) beschriebenen Betrag angereichert ist. Der dieser Anreicherung zugrunde liegende Trenneffekt wird in einer Destillationskolonne vervielfacht und daselbst als Einzeltrenneffekt bezeichnet.

3. Vervielfachung des Einzeltrenneffektes in einer Destillationskolonne

In Abb. 2 ist die sich in einer Destillationskolonne abspielende Dampf- und Flüssigkeitsströmung schematisch dargestellt. Es wurde der Übersichtlichkeit halber eine aus einem leeren Rohr bestehende Kolonne zugrunde gelegt. Jedoch können die nachfolgenden Beschreibungen auch auf eine Boden- oder Füllkörperkolonne übertragen werden.

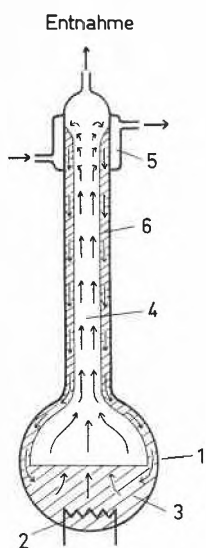


Abb. 2. Schematische Darstellung der in einer Destillationskolonne sich abspielenden Dampf- und Flüssigkeitsströmung

In der Siedeblase (1) wird mit Hilfe der Heizung (2) aus der flüssigen Phase (3) der nach oben strömende Dampf (4) erzeugt. In Kühler (5) kondensiert sich der Dampf zu dem an der Rohrwandung nach unten fließenden und in ständigem Stoffaustausch mit dem Dampf stehenden Flüssigkeitsfilm (6), der am unteren Ende der Kolonne wieder in die flüssige Phase (3) zurückkehrt. Wegen der Phasenumkehr am oberen und unteren Ende der Kolonne ist der zwischen Rücklauf und aufsteigendem Dampf gebildete Gegenstrom in sich geschlossen und wird aus diesem Grunde *Haarnadelgegenstrom* genannt.

Eine anschauliche Darstellung der *Vervielfachung des Einzeltrenneffektes* in einem solchen *Haarnadelstrom* soll mit Hilfe der Abb. 3 ermöglicht werden.

Zur Vereinfachung dieser Darstellung wird angenommen, daß die relative Konzentration γ der leichter flüchtigen Komponente klein gegen 1 sein soll, so daß für (7) unter Berücksichtigung von (5) geschrieben werden kann

$$\gamma_D = \gamma_F (1 + \delta). \quad (8)$$

Unter diesen Bedingungen ist der Dampf gegenüber der Flüssigkeit um den Betrag $\gamma_F \delta$ an leichter flüchtiger Komponente angereichert. In Abb. 3a wird der Beginn einer Destillation dargestellt, wobei die Konzentrationsdifferenz $\gamma_F \delta$, um die der in der Kolonne hochsteigende Dampf gegenüber der Flüssigkeit angereichert ist, mit der Bezeichnung δ dargestellt wird. In Abb. 3b hat sich durch Kondensation am oberen Ende ein nach unten fließender Flüssigkeitsfilm von der Konzentration des aufsteigenden Dampfes gebildet. In Abb. 3c hat sich der Ungleichgewichtszustand Abb. 3b von gleicher Flüssigkeits- und Dampfkonzentration wieder ausgeglichen, indem durch Stoffaustausch der nach unten fließende Flüssigkeitsfilm die leichter flüchtige Komponente an den aufwärtsströmenden Dampf abgegeben hat, mit dem Ergebnis, daß sich die Konzentrationsdifferenz zwischen Blasenfüllung und Dampf im oberen Kolonnenende verdoppelt hat. In Abb. 3d hat sich im oberen Ende der Kolonne durch Kondensation des angereicherten Dampfes wiederum ein Flüssigkeitsfilm von der Konzentration des Dampfes gebildet, der sich dann in Abb. 4e abermals mit dem aufsteigenden Dampf ins Gleichgewicht gesetzt hat, so daß sich jetzt die Konzentrationsdifferenz zwischen Kolonnenkopf und Siedeblase verdreifacht hat. Diese Vervielfachung geht so lange weiter, bis schließlich am unteren Ende der Kolonne, durch die immer weiter nach unten rückende Anreicherung, die Konzentrationsdifferenz zwischen aufsteigendem Dampf und abwärtsströmender Flüssigkeit verschwindet. Nach dieser Zeit, der Einstellzeit der Kolonne, hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, und die Kolonne weist die unter den vorliegenden Betriebsbedingungen höchstmögliche Vervielfachung des Einzeltrenneffektes auf.

Wie die vorausgehende Betrachtung zeigt, ist für das Zustandekommen der Vervielfachung des Einzeltrenneffektes in einer Destillationskolonne der *Rücklauf* der flüssigen Phase, der zusammen mit dem aufsteigenden Dampf einen *Haarnadelgegenstrom* bildet, von *grundlegender Bedeutung*.

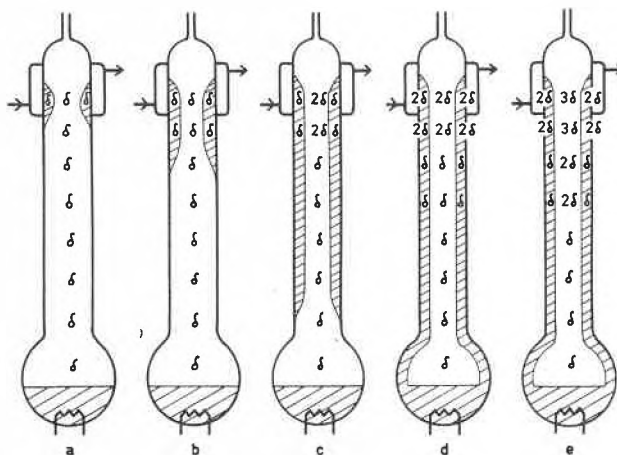


Abb. 3. Schematische Darstellung von zeitlich aufeinanderfolgenden Stadien beim Zustandekommen der Vervielfachung des Einzeltrenneffektes in einer Destillationskolonne

4. Effektive Trennstufenzahl und Betriebs- oder Austauschstufenzahl einer Destillationskolonne

Unter der *effektiven Trennstufenzahl* n_{eff} einer Destillationskolonne versteht man diejenige Zahl, mit welcher der in (7) definierte Einzeltrenneffekt in der Kolonne vervielfacht wurde. Bedeutet γ_0 die Konzentration in der Siedeblase (Ausgangskonzentration), γ_e die Konzentration des Erzeugnisses am oberen Kolonnenende (Endkonzentration) und δ der gemäß (4) bei der Destillation wirksame Trennparameter, so gilt für die der Destillation zugrunde liegende effektive Trennstufenzahl^{1, 2}

$$n_{eff} = \frac{1}{\delta} \ln \left[\frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} \frac{1 - \gamma_0}{\gamma_0} \right]. \quad (9)$$

Unter der *Betriebszahl* oder *Austauschstufenzahl* n_w einer Destillationskolonne versteht man diejenige Zahl, welche angibt, wieviel mal ein Kolonnenabschnitt, in welchem ein vollständiger Stoffaustausch zwischen aufströmendem Dampf, herunterfließender Flüssigkeit stattfindet, in der gesamten Kolonnenlänge enthalten ist. Für den Fall einer aus einem leeren Rohr bestehenden Destillationskolonne, wie sie in Abb. 2 skizziert wurde, kann die Austauschstufenzahl n_w in Abhängigkeit der Kolonnenlänge L , der Diffusionskonstanten D im Dampf, der mittleren Dampfströmungsgeschwindigkeit u und dem Rohrradius a angegeben werden. Die Beziehung lautet²

$$n_w = \frac{2DL}{ua^2}. \quad (10)$$

(Gültig für leere Rohre und bei einer Strömungsgeschwindigkeit u , die mindestens doppelt so groß ist wie diejenige Strömungsgeschwindigkeit, welche in der betreffenden Kolonne ein maximales n_w erzeugt.)

Aus (10) geht hervor, daß die Austauschstufenzahl n_w *nicht* wie die effektive Trennstufenzahl n_{eff} von der Konzentrationsdifferenz ($\gamma_e - \gamma_0$) abhängt, sondern lediglich eine Funktion von Kolonnenbetriebsdaten ist und daher auch Betriebszahl der Kolonne genannt wird. Auch bei einer Boden- oder Füllkörperkolonne ist die Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w nur von den Betriebsbedingungen und nicht von der in der Kolonne erzeugten Konzentrationsdifferenz ($\gamma_e - \gamma_0$) abhängig. Hingegen kann wegen der Kompliziertheit der geometrischen und dynamischen Verhältnisse in solchen Kolonnen, im Gegensatz zu einer Kolonne mit leeren Rohren, eine exakte Beziehung zwischen den Betriebsdaten und der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w nicht angegeben werden.

Wie in Abschnitt 3 gezeigt wurde, beruht die Vervielfachung des Einzeltrenneffektes und somit das Zustandekommen der Konzentrationsdifferenz ($\gamma_e - \gamma_0$) über der Kolonne auf dem Stoffaustausch zwischen den einen Haarnadelgegenstrom bildenden Phasen, bestehend aus aufwärtsströmendem Dampf und abwärtsfließender Flüssigkeit. Es ist daher evident, daß zwischen der

effektiven Trennstufenzahl n_{eff} , welche ein Maß für die Konzentrationsdifferenz ($\gamma_e - \gamma_0$) über der Kolonne ist, und der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w eine Beziehung bestehen muß. Wie aus (10) hervorgeht, ist n_w durch die Betriebsdaten der Kolonne gegeben und demzufolge für *ein und dieselbe Destillation* eine *konstante Größe*. Jedoch ist bei einer gegebenen Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w die effektive Trennstufenzahl n_{eff} und daher auch die interessierende Endkonzentration γ_e *grundlegend* vom Verhältnis zwischen der in der Kolonne pro Zeiteinheit zurückfließenden Flüssigkeitsmenge und der entnommenen Erzeugnismenge abhängig. Diese bei der Durchführung einer Trennung durch Destillation wichtige Größe wird als *Rücklaufverhältnis* R bezeichnet. Also

$$R = \frac{\text{pro Zeiteinheit zurückfließende Menge}}{\text{pro Zeiteinheit entnommene Menge}}. \quad (11)$$

Diese Abhängigkeit der Anreicherung der leichter flüchtigen Komponente im oberen Teil der Kolonne von der zum Rücklauf gebrachten Substanzmenge wird durch die mit Hilfe von Abb. 3 dargestellte Vervielfachung des Einzeltrenneffektes sofort verständlich, da der Rückfluß zur Erzeugung dieser Vervielfachung unbedingt notwendig ist. Insbesondere ist es auch verständlich, daß eine Vergrößerung der Erzeugnisenahme, also gemäß (11) eine Verkleinerung des Rücklaufverhältnisses R , zu einer Erniedrigung der Endkonzentration γ_e und gemäß (9) zu einer Erniedrigung der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} führt, da durch die vergrößerte Entnahme am oberen Ende der Kolonne in vermehrtem Maße leichter flüchtige Komponente weggeführt wird, während die Zufuhr leichter flüchtiger Komponente am unteren Kolonnenende einen durch den Trennfaktor δ und die Dampfströmungsgeschwindigkeit u gegebenen Betrag nicht überschreiten kann.

5. Mindestrücklaufverhältnis

Mit Hilfe der Abb. 4 soll anhand einer Stoffbilanzbetrachtung gezeigt werden, daß beim Vorliegen einer

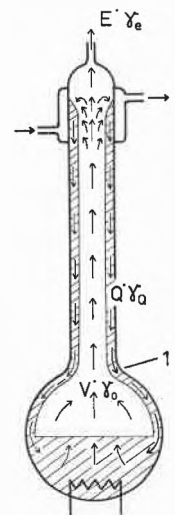


Abb. 4. Schematische Darstellung der Stoffbilanz zwischen der mit dem Dampf in die Kolonne pro Zeiteinheit hineinbeförderten Substanzmenge $V \cdot \gamma_0$, der bei 1 in die Siedeblase zurückfließenden Menge $Q \cdot \gamma_0$ und der entnommenen Erzeugnismenge $E' \cdot \gamma_e$. Aus dieser Stoffbilanz folgt das Mindestrücklaufverhältnis R_{min} , welches für die Anreicherung von γ_0 auf γ_e nicht unterschritten werden darf

¹ M. R. FENSKE, *Ind. Eng. Chem.* 24 (1932) 482. UNDERWOOD, *Trans. Inst. Chem. Eng.* (London) 10 (1932) 112.

² W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 252.

Ausgangskonzentration γ_0 und des Trennparameters δ zur Erreichung einer Endkonzentration γ_e ein bestimmtes Rücklaufverhältnis R nicht unterschritten werden darf. Dieses Rücklaufverhältnis wird das *Mindestrücklaufverhältnis*³ R_{min} für die ins Auge gefaßte Trennung genannt.

Aus der Siedeblase treten bei der Stelle (1) pro Zeiteinheit $V \cdot \gamma_0$ Mole an erwünschter Substanz in die Kolonne ein. Mit dem Rücklauf fließen an derselben Stelle $Q \cdot \gamma_0$ Mole wieder in die Blase zurück, während $E \cdot \gamma_e$ Mole am oberen Ende als Erzeugnis entnommen werden. Aus stoffbilanzlichen Gründen muß gelten

$$V \cdot \gamma_0 - Q \cdot \gamma_0 = E \cdot \gamma_e \quad (12)$$

Dabei ist E die zur *Erhaltung der Stoffbilanz höchst zulässige Entnahmegeschwindigkeit*.

Da am unteren Ende der Kolonne an der Stelle 1 der Unterschied zwischen der relativen Konzentration γ_0 im Dampf und der Konzentration γ_{Q_0} in der Flüssigkeit höchstens gleich dem durch Gleichung (7) angegebenen Unterschied werden kann, ist zu erwarten, daß bei starker Entnahme gemäß (7) gelten wird:

$$\gamma_{Q_0} = \frac{\gamma_0}{(1 - \gamma_0) e^\delta + \gamma_0} \quad (13)$$

Durch Einsetzen von (13) in (12) erhält man

$$E \cdot \gamma_e = V \cdot \gamma_0 - \frac{Q \cdot \gamma_0}{(1 - \gamma_0) e^\delta + \gamma_0} \quad (14)$$

Wenn man berücksichtigt, daß

$$Q + E = V$$

und daß gemäß (11) das Rücklaufverhältnis

$$R = \frac{Q}{E}$$

ist, so entsteht aus (14) nach Ausklammern von γ_0

$$\gamma_e = \gamma_0 \left[(R + 1) - \frac{R}{(1 - \gamma_0) e^\delta + \gamma_0} \right] \quad (15)$$

Da E die zur Erhaltung der Stoffbilanz (12) höchst zulässige Entnahmegeschwindigkeit ist, bedeutet R das *Mindestrücklaufverhältnis* R_{min} .

Aus (15) erhält man

$$R_{min} = \frac{[(1 - \gamma_0) e^\delta + \gamma_0] \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0}}{(1 - \gamma_0) e^\delta + \gamma_0 - 1} \quad (16)$$

Unter Berücksichtigung daß

$$(1 - \gamma_0) e^\delta + \gamma_0 - 1 = (e^\delta - 1)(1 - \gamma_0)$$

ist, erhält man für das *Mindestrücklaufverhältnis*

$$R_{min} = \frac{1}{e^\delta - 1} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)} + \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} \quad (17)^4$$

In Abb. 5 ist das zur Herstellung von praktisch reinem Erzeugnis ($\gamma_e \cong 1$) nötige *Mindestrücklaufverhältnis*

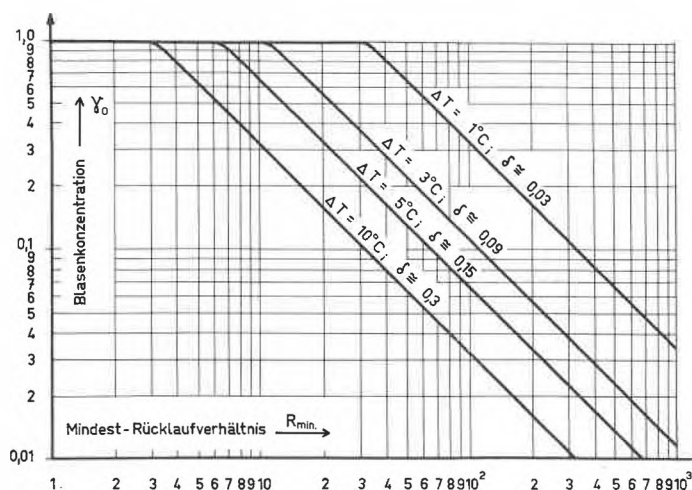


Abb. 5. *Mindestrücklaufverhältnis* R_{min} zur Erzielung von praktisch reinem Erzeugnis ($\gamma_e \cong 1$) in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration γ_0 für verschiedene Siedepunktsdifferenzen des vorliegenden Gemisches

³ SMOKER, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 509. G. G. BROWN und HOLCOMB, *Petroleum Eng.* 11 (1940) Nr. 13, S. 27; 12 (1940) Nr. 1, S. 149 ff. COLBURN, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 37 (1941) 805. GILLILAND, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 1101. SCHEIBEL und MONTROSS, *ibid.* 38 (1946) 268. UNDERWOOD, *J. Inst. Petroleum* 31 (1945) 11, 32 (1946) 598, 614. Siehe auch: EDMISTER, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 42 (1946) 15. HUMMEL, *ibid.* 40 (1944) 445. JENNY, *ibid.* 35 (1939) 635. GILLILAND und REED, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 551. HOGAN, *ibid.* 33 (1941) 1132. JENNY und CICALESE, *ibid.* 37 (1945) 956. KARNOFSKY, *ibid.* 34 (1942) 839.

R_{min} in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration γ_0 für Gemische mit den Siedepunktsdifferenzen 10°C, 5°C, 3°C und 1°C dargestellt. Die zu den Siedepunktsdifferenzen ΔT gehörenden δ -Werte wurden gemäß (4) berechnet.

⁴ W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1684. W. KUHN, P. BAERTSCHI und M. THÜRKAUF, *Chimia* 8 (1954) 109, 145.

6. Quantitative Zusammenhänge zwischen der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} , der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w und dem Rücklaufverhältnis R

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, darf für eine ins Auge gefaßte Trennung das Mindestrücklaufverhältnis R_{min} nicht unterschritten werden. Für Rücklaufverhältnisse, die zwischen R_{min} und $R = \infty$ liegen, bestehen quantitative Beziehungen zur effektiven Trennstufenzahl n_{eff} und der Austauschstufenzahl n_w .

Die im folgenden beschriebenen Zusammenhänge sind für Kolonnen mit leeren Rohren, welche mit einer mindestens doppelt so großen Dampfströmungsgeschwindigkeit arbeiten als diejenige, welche eine maximale Austauschstufenzahl n_w erzeugt⁴. Jedoch haben wir bei Versuchen mit Füllkörperkolonnen festgestellt^{5, 6}, daß auch hier die für leere Rohre gültigen Beziehungen zwischen n_{eff} und R innerhalb der Meßschwankungen von wenigen Prozent verifiziert werden können und demzufolge Gültigkeit haben. Aus den in Abschnitt 4 angeführten Gründen kann n_w bei Füllkörper- und Bodenkolonnen nicht ohne weiteres als Funktion der Betriebsdaten angegeben werden.

Die einfachste Beziehung zwischen n_{eff} , n_w lautet für den Fall von kleinen Werten von δ und $R = \infty$

⁵ P. BAERTSCHI und W. KUHN, *Techn. Rdsch.* 1954, Nr. 52. P. BAERTSCHI und W. KUHN, *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955*, Vol. 8, S. 411. W. KUHN, *Chem.-Ing.-Techn.* 1957, 6.

⁶ W. KUHN, M. THÜRKAUF und A. NARTEN, *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958*, Vol. 4, S. 371.

$$n_{eff} = n_w \quad (18)$$

$$(R = \infty, \delta \ll 1)$$

Das heißt also, daß bei unendlichem Rücklaufverhältnis, also bei fehlender Entnahme, und bei kleinen δ -Werten die effektive Trennstufenzahl n_{eff} gleich der Austauschstufen- oder Betriebszahl n_w wird, was eine indirekte Bestimmung von n_w bei Füllkörperkolonnen ermöglicht.

Abb. 6 zeigt für den Fall einer Kolonne mit 60 parallelgeschalteten leeren Rohren von 150 cm Länge und 0,4 cm Durchmesser den Zusammenhang zwischen n_{eff} und R . Die Kolonne wurde gemäß (10) so betrieben, daß ein n_w von 150 vorlag. Die in der Figur eingezeichneten Meßpunkte zur Bestimmung der effektiven Trennstufenzahl wurden durch Messung der teilweisen Trennung der isotopen Verbindungen $^{12}\text{C}\text{Cl}_4$ und $^{13}\text{C}\text{Cl}_4$ bei der Destillation von gewöhnlichem Tetrachlorkohlenstoff gewonnen. Der den Messungen zugrunde gelegte Trennparameter δ beträgt $1,25 \cdot 10^{-3}$.

Die zur Berechnung der in Abb. 6 dargestellten Kurven zugrunde gelegten Gleichungen lauten:

$$n_w = \frac{R}{1 + (R+1)\delta} \ln \frac{\gamma_e - \frac{\gamma_e}{1 + (R+1)\delta}}{\gamma_0 - \frac{\gamma_e}{1 + (R+1)\delta}}, \quad (19)^4$$

und daraus folgt für n_{eff}

$$n_{eff} = \frac{1}{\delta} \left[n_w \frac{1 + (R+1)\delta}{R} - \ln \frac{(R+1)\delta}{1 + (R+1)\delta - \gamma_e/\gamma_0} \right]. \quad (20)$$

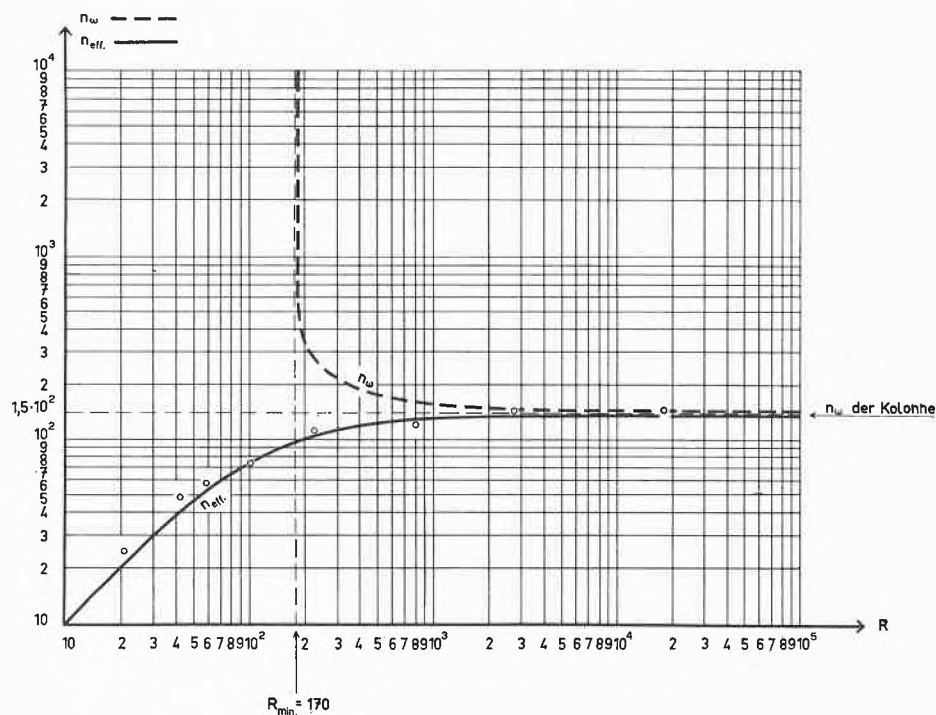


Abb. 6. Ausgezogene Kurve: Beziehung zwischen n_{eff} und R bei einer Destillation, bei welcher n_w konstant gleich 150 gemacht wird ($\delta = 1,25 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_0 = 10^{-2}$). Gestrichelte Kurve: Beziehung zwischen n_w und R bei einer Destillation, bei welcher ein konstantes n_{eff} von 150 erzielt werden soll ($\delta = 1,25 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_0 = 10^{-2}$)

Gleichung (20) ist für n_{eff} nicht explizit, da auf der rechten Seite der Gleichung im Nenner des zweiten Gliedes γ_e/γ_0 erscheint, welches eine Funktion von n_{eff} ist. Gleichungen (19) und (20) sind unter den Bedingungen $R \delta$ beliebig, $\delta \ll 1$, $\gamma_0 \ll 1$, und $\gamma_e \ll 1$ gültig. Die Bedingungen $\gamma_0 \ll 1$ und $\gamma_e \ll 1$ ist dann von praktischer Bedeutung, wenn Kolonnen mit hohen Trennstufenzahlen mit Hilfe von isotopen Gemischen, bei welchen das ins Auge gefaßte Isotop selten ist, auf ihre Trennschärfe geprüft werden sollen.

Die mit den Meßpunkten besetzte ausgezogene Kurve stellt n_{eff} als Funktion von R dar. Die gestrichelte Kurve gibt dasjenige n_ω an, das eine Kolonne aufweisen muß, damit beim jeweils vorhandenen R dasjenige n_{eff} erreicht werden kann, welches die vorliegende Kolonne ($n_\omega = 150$) bei $R = \infty$ liefert. Bei $R = 170$ liegt das für die mit $n_{eff} = 150$ ($\delta = 1,25 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_0 = 10^{-2}$) erreichbare Trennung gültige Mindestrücklaufverhältnis R_{min} . Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wird das n_ω für diesen R -Wert unendlich. Das heißt, die ins Auge gefaßte Trennung ist beim Mindestrücklaufverhältnis wohl noch möglich, jedoch sind unendlich viele Austauschstufen notwendig. Unterhalb des R_{min} aber ist die ins Auge gefaßte Trennung unmöglich.

Soll eine Trennung durchgeführt werden, die 150 effektiven Trennstufen n_{eff} entspricht, so ist aus der Abbildung ersichtlich, daß mit steigendem Rücklaufverhältnis R eine immer kleinere Austauschstufenzahl n_ω notwendig wird, das heißt, daß gemäß (10) eine immer kleinere Kolonnenlänge L nötig ist. Jedoch ist zu beachten, daß ein immer größer werdendes Rücklaufverhältnis eine immer kleiner werdende Produktion zur Folge hat. Es ist daher zwischen R_{min} , welches zur Durchführung der ins Auge gefaßten Trennung eine unendlich lange Kolonne erfordern würde, und $R = \infty$, wo $n_{eff} = n_\omega$, aber die Produktion Null wird, dasjenige Rücklaufverhältnis zu wählen, bei welchem neben einer praktisch brauchbaren Produktion n_ω nicht viel größer als n_{eff} wird. Aus der Figur ist ersichtlich, daß der Wert dieses Rücklaufverhältnisses R bei etwa

$$R = 2R_{min}$$

liegt. Das für den praktischen Betrieb einer Destillationskolonne günstigste Rücklaufverhältnis ist also etwa doppelt so groß zu wählen wie das für die vorliegende Trennung nötige Mindestrücklaufverhältnis R_{min} .

Im weitem zeigt Abb. 6 im Gebiet von kleinen R , d.h. im Gebiet von $R < 40$, daß n_{eff} gleich R wird. Dieses Verhalten wird durch die folgende Beziehung⁴ beschrieben:

$$n_{eff} = R \left[1 - \frac{1}{e^{n_\omega/R}} \right]. \quad (21)$$

(Gültig für $R \delta \ll 1$, $\delta \ll 1$.)

Aus (21) geht hervor, daß für den Fall $n_\omega \gg R$ die effektive Trennstufenzahl übergeht in

$$n_{eff} = R. \quad (22)$$

In Abb. 6 sind die Bedingungen für die Gültigkeit der Beziehung (22) bei $R < 40$ mit guter Genauigkeit erfüllt.

Die Beziehung (22) hat für die *exakte Messung der kleinen Trennparameter δ von isotopen Gemischen* eine Bedeutung. Wegen der kleinen δ -Werte von isotopen Gemischen entstehen bei den für δ -Messungen verwendeten Einstufen- und Rayleigh-Destillationen⁷, bei welchen die effektive Trennstufenzahl n_{eff} exakt angegeben werden kann, nur kleine und daher schwer meßbare Konzentrationsverschiebungen ($\gamma_e - \gamma_0$), da mit diesen Methoden kaum größere n_{eff} als 4 erreicht werden. Aus ($\gamma_e - \gamma_0$) und n_{eff} kann unter Zuhilfenahme von (9) der δ -Wert berechnet werden.

Die in einer Destillationskolonne herstellbare, viel größere effektive Trennstufenzahl n_{eff} erzeugt eine bedeutend größere und daher leicht meßbare Konzentrationsverschiebung ($\gamma_e - \gamma_0$). Im allgemeinen ist n_{eff} bei einer Destillationskolonne jedoch nicht exakt angebar, so daß unter Zuhilfenahme von (9) trotz einer relativ großen Konzentrationsverschiebung der δ -Wert nicht genau angegeben werden kann.

Werden aber die Bedingungen für die Gültigkeit der Beziehung (22) eingehalten, so läßt sich mit Hilfe der relativ einfach festlegbaren Größe des Rücklaufverhältnisses R die effektive Trennstufenzahl n_{eff} der Kolonne und somit aus der Anreicherung ($\gamma_e - \gamma_0$) unter Verwendung von (9) auch der δ -Wert exakt angeben⁶.

Die Kenntnis von exakten δ -Werten isotoper Gemische ist beim Bau von Isotopentrennanlagen von grundlegender Bedeutung. Von A. NARTEN wurden nach dieser Methode die Trennparameter δ der Systeme $^{13}\text{CCl}_4/^{12}\text{CCl}_4$ und $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_6/^{12}\text{C}_5\text{H}_6$ gemessen. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gemisch	Trennparameter δ	Temperatur °C
$^{13}\text{CCl}_4/^{12}\text{CCl}_4$	$(1,91 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	35,0
$^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_6/^{12}\text{C}_5\text{H}_6$	$(2,30 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	34,6

⁷ Lord RAYLEIGH, *Philos. Mag.* 4 (1902) 521. A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. 4, New York 1951, S. 99.