

## 156. Einiges über Trenngüte und Mengenleistung bei der Destillation

von Werner Kuhn und Kaspar Ryffel.

(9. VII. 43)

Vor einiger Zeit sind von W. Kuhn einige quantitative Betrachtungen über die Vorgänge, die sich in einer Destillationskolonne abspielen, veröffentlicht worden<sup>1)</sup>.

Es ist das Ziel der nachstehenden Arbeit, diese Betrachtungen in einigen Punkten zu ergänzen und die gewonnenen Aussagen an der Erfahrung zu prüfen.

### 1. Hauptergebnisse der früheren Arbeit.

a) Die optimale Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$ .

Wir beginnen damit, einige Hauptergebnisse der ersten Arbeit in Erinnerung zu bringen. Der Einfachheit halber legen wir, wie im ersten Teil jener Arbeit, eine Fraktioniersäule zugrunde, welche aus zwei planparallelen Platten besteht. Diese Platten stehen einander in einem Abstande  $2a$  gegenüber; sie haben eine Höhe  $L$  und eine gegenüber dem Abstand  $2a$  grosse, sonst aber beliebige Breite  $b$ .

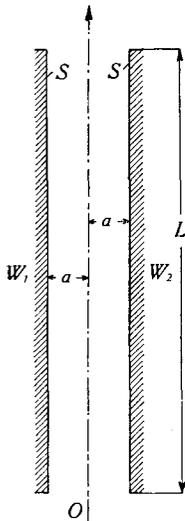


Fig. 1

Sie sind nach aussen thermisch isoliert. Eine Kondensation des zwischen den Platten mit der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{u}$  aufsteigenden Dampfes erfolgt daher nur am oberen Ende der Platten (Punkt S der Fig. 1). Für den Anfang setzen wir voraus, dass der gesamte bei S ankommende Dampf dort zur Flüssigkeit kondensiert wird, dass also eine Stoffentnahme aus der Fraktioniersäule nicht oder fast nicht stattfindet. Erst weiter unten gehen wir zur Betrachtung des verwickelteren Falles über, dass sich der zur Kondensation bei S bestimmten Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$ , der „Kreislauftranslationsgeschwindigkeit“, eine Entnahmetranslationsgeschwindigkeit  $\bar{y}$  überlagert.

Auch wenn die Entnahmetranslationsgeschwindigkeit  $\bar{y}$  gleich 0 gemacht wird, so hängt trotzdem, wie l. c. gezeigt wurde, die mit der Vorrichtung zu erreichende Trenngüte in sehr empfindlicher Weise von der genannten Kreislauftranslationsgeschwin-

<sup>1)</sup> W. Kuhn, Helv. 25, 252 (1942); diese Arbeit wird im folgenden mit l. c. bezeichnet.

digkeit  $\bar{u}$  ab. Insbesondere wird die erreichbare Trenngüte dann ein Optimum, wenn  $\bar{u}$  gleich gemacht wird

$$\bar{u}_0 = \sqrt{2} \frac{D}{a} \quad (1)$$

In dieser Formel bedeutet  $a$  die Hälfte des zwischen den planparallelen Platten  $W_1$  und  $W_2$  liegenden Abstandes (vgl. Fig. 1) und  $D$  die Diffusionskonstante des Dampfes. Über die praktische Berechnung von  $D$  vgl. l. c. S. 260.

b) Kennzeichnung der Trenngüte durch Vergleich mit der Trenngüte bei Einzeldestillationen.

Die erreichte Trenngüte messen wir, indem wir sie mit der Trenngüte vergleichen, welche bei einer nicht vervollkommenen Einzeldestillation erzielt wird. Das letztere ist eine Destillation, bei welcher der Dampf der Flüssigkeit weggeführt und anderswo vollständig zur Kondensation gebracht wird, ohne dass ihm unterwegs zu einer Vervollkommnung der Trennung Gelegenheit gegeben wird. Als Mass der bei einer solchen Einzeldestillation erzielten Trenngüte definierten wir l. c. Gl. (2) und Gl. (73) eine Grösse  $\delta$ . Wir benützen, um deren Bedeutung zu erklären, am besten die Beziehung

$$\frac{\gamma_2}{1-\gamma_2} = \frac{\gamma_1}{1-\gamma_1} e^{\delta} \quad (2)$$

was für kleine Werte von  $\delta$  gleichbedeutend ist mit

$$\frac{\gamma_2}{1-\gamma_2} = \frac{\gamma_1}{1-\gamma_1} (1+\delta) \quad (2a)$$

oder

$$\gamma_2 - \gamma_1 = \gamma_2 (1-\gamma_2) \cdot \delta \quad (2b)$$

In diesen Beziehungen bedeutet  $\gamma_1$  die relative Konzentration eines bestimmten, z. B. des schwerer flüchtigen Bestandteiles im Dampfe,  $\gamma_2$  die relative Konzentration desselben Bestandteiles in der mit dem Dampfe im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit.

Ist also z. B.  $c_2$  die tatsächliche Konzentration (in Mol/Liter) des schwerer und  $c'_2$  die des leichter flüchtigen Bestandteiles in der Flüssigkeit, so ist die Definition der relativen Konzentration  $\gamma_2$  gegeben durch:  $\gamma_2 = \frac{c_2}{c_2 + c'_2}$ ; entsprechend gilt im Dampfe:  $\gamma_1 = \frac{c_1}{c_1 + c'_1}$ .

Den Faktor  $\delta$  haben wir als das eigentliche Mass der bei der nicht vervollkommenen Einzeldestillation auftretenden Trenngüte zu betrachten. Seine Beziehung zur Siedepunktsdifferenz der zu trennenden Komponenten wird weiter unten besprochen. (Abschnitt 2b.)

Auf Grund der Beziehung (2) wird offenbar bei jeder Einzeldestillation der Quotient  $\gamma/1-\gamma$  um einen Faktor  $e^{\delta}$  verändert. Bei Nacheinanderdurchführung von  $n$  nichtvervollkommenen Einzeldestillationen wird daher eine Veränderung um einen Faktor  $e^{n\delta}$

festzustellen sein. Dies heisst: wenn wir die relative Konzentration des schwer flüchtigen Bestandteiles im Ausgangsprodukt der n-maligen Einzeldestillation mit  $\gamma_{\text{ausg}}$ , im Endprodukt mit  $\gamma_{\text{end}}$  bezeichnen:

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1-\gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1-\gamma_{\text{ausg}}} e^{-n\delta} \quad (3)$$

Es wurde nun l. c. gezeigt, dass die Trenngüte, welche mit Hilfe einer aus zwei planparallelen Platten bestehenden Fraktioniervorrichtung erzielt wird, durch einen zu (2) und (3) analogen Ausdruck wiedergegeben wird.

Insbesondere wird bei Anwendung der durch Gleichung (1) beschriebenen optimalen Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  der Gehalt an schwerer flüchtigen Bestandteilen im Ausgangs- und Endpunkt verknüpft durch die Beziehung

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1-\gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1-\gamma_{\text{ausg}}} e^{-\Delta_0} \quad (4)$$

wobei

$$\Delta_0 = \delta \frac{L}{\sqrt{2} a} \quad (5)$$

zu setzen ist.

Indem wir den Wert  $\Delta_0$  aus (5) in (4) einsetzen, können wir offenbar auch schreiben:

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1-\gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1-\gamma_{\text{ausg}}} e^{-\frac{L}{\sqrt{2} a} \delta} \quad (4a)$$

oder auch in Anlehnung an Beziehung (3):

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1-\gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1-\gamma_{\text{ausg}}} e^{-n_0 \delta}, \quad (3a)$$

wenn wir setzen

$$n_0 = \frac{L}{\sqrt{2} a} \quad (6)$$

In Worten: Bei einer Destillation mit der Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  und verschwindend kleiner Entnahme wird dieselbe Trenngüte erzielt wie durch  $n_0 = L/\sqrt{2} a$  nicht vervollkommnete Einzeldestillationen.

Bei einer Fraktionierkolonne mit kreisrundem Querschnitt (Rohrradius r) und der Länge L ist die optimale Rücklauftranslationsgeschwindigkeit anstatt durch (1) gegeben durch

$$\bar{u}_0 = 2 \frac{D}{r} \quad (1a)$$

Die Zahl der bei dieser Destilliergeschwindigkeit erreichbaren Trennstufen  $n_0$  ist dann weiter anstatt durch (6) gegeben durch

$$n_0 = \frac{L}{r} \quad (6a)$$

Die bei der Destillation mit einem Fraktionieraufsatz zu erzielende Trenngüte wurde l. c. ausser für den Fall, dass die optimale Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  gemäss Gleichung (1) oder (1a) angewendet wird, auch für den Fall berechnet, dass die zur Anwendung gelangende Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  um einen beliebigen Faktor  $q$  grösser oder kleiner als  $\bar{u}_0$  gewählt wird.

In diesem Falle, d. h. wenn

$$\bar{u} = q \bar{u}_0 \quad (8)$$

gemacht wird, tritt an die Stelle von (4) die Beziehung:

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1 - \gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1 - \gamma_{\text{ausg}}} e^{-\Delta} \quad (9)$$

mit

$$\Delta = \Delta_0 \cdot \frac{2q}{1 + q^2} \quad (10)$$

Für die aus Platten bestehende Destillationskolonne ist also

$$\Delta = \frac{L}{\sqrt{2a}} \frac{2q}{1 + q^2} \delta \quad (10a)$$

und für eine Kolonne mit kreisrundem Querschnitt

$$\Delta = \frac{L}{r} \frac{2q}{1 + q^2} \delta \quad (10b)$$

Wenn wir das Ergebnis (9), (10) analog zu (6) und (6a) durch die Zahl  $n$  der bei der vervollkommenen Destillation bei Anwendung der Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u} = q \cdot \bar{u}_0$  erreichten Anzahl von Trennstufen beschreiben wollen, schreiben wir noch anstatt (9):

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1 - \gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1 - \gamma_{\text{ausg}}} e^{-n\delta} \quad (11)$$

wobei offenbar

$$n_q = n_0 \frac{2q}{1 + q^2} \quad (12)$$

wird, d. h. für die aus Platten bestehende Destillationskolonne:

$$n_q = \frac{L}{\sqrt{2a}} \frac{2q}{1 + q^2} \quad (12a)$$

und für die Kolonne mit kreisrundem Querschnitt:

$$n_q = \frac{L}{r} \frac{2q}{1 + q^2} \quad (12b)$$

Da, wie l. c. weiter gezeigt wurde, die zulässige Entnahmegeschwindigkeit ungefähr proportional  $q^2$  zunimmt und da man aus diesem Grunde in den meisten praktischen Fällen  $q$  wesentlich grösser als eins machen wird, sei noch festgehalten, dass der Faktor  $2q/1 + q^2$

in diesem Falle, also für  $q \gg 1$ , übergeht in  $2/q$  und dass dann beispielsweise die Beziehungen (12) übergehen in

$$n_q = \frac{2n_0}{q} \quad \text{für } q \gg 1 \quad (13)$$

$$n_q = \frac{\sqrt{2}L}{a \cdot q} \quad \text{für } q \gg 1, \text{ Plattenkolonnen} \quad (13a)$$

$$n_q = \frac{2L}{qr} \quad \text{für } q \gg 1, \text{ Röhrenkolonnen} \quad (13b)$$

Da  $q$  durch die Beziehung (8) und die darin vorkommende Grösse  $\bar{u}_0$  durch (1) bzw. (1a) definiert ist, kann man berücksichtigen, dass

$$q = \frac{\bar{u} \cdot a}{\sqrt{2}D} \quad (14)$$

ist für eine Plattenkolonne und

$$q = \frac{\bar{u} \cdot r}{2D} \quad (14a)$$

für eine Röhrenkolonne. Die Beziehungen (13a) und (13b) lauten daher auch

$$n = \frac{\sqrt{2}L}{q \cdot a} = \frac{\sqrt{2}L \sqrt{2} \cdot D}{a \cdot a \cdot \bar{u}} = \frac{2LD}{a^2 \bar{u}} \quad \text{für } \bar{u} \gg \frac{\sqrt{2}D}{a}, \begin{array}{l} \text{Plattenkolonnen} \\ \text{bei kleiner} \\ \text{Entnahme} \end{array} \quad (15)$$

und

$$n = \frac{2L}{q \cdot r} = \frac{2L \cdot 2D}{r \bar{u} r} = \frac{4LD}{r^2 \bar{u}} \quad \text{für } \bar{u} \gg \frac{2D}{r}, \begin{array}{l} \text{Röhrenkolonnen} \\ \text{bei kleiner Entnahme} \end{array} \quad (15a)$$

Durch Einsetzen der Beziehungen (15) und (15a) in (11) können wir schliesslich zusammenfassend schreiben:

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1 - \gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1 - \gamma_{\text{ausg}}} e^{-\frac{2LD}{a^2 \bar{u}} \delta} \quad \text{für } \bar{u} \gg \frac{\sqrt{2}D}{a}, \begin{array}{l} \text{Plattenkolonnen} \\ \text{bei kleiner Entnahme} \end{array} \quad (16)$$

und

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1 - \gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1 - \gamma_{\text{ausg}}} e^{-\frac{4LD}{r^2 \bar{u}} \delta} \quad \text{für } \bar{u} \gg \frac{2D}{r}, \begin{array}{l} \text{Röhrenkolonnen} \\ \text{bei kleiner Entnahme} \end{array} \quad (16a)$$

Entsprechende genauere Ausdrücke ergeben sich für beliebige Werte von  $\bar{u}$ , wenn man die  $q$ -Werte von (14) und (14a) anstatt in (13a) und (13b) in die Beziehungen (12a) und (12b) und die so erhaltenen  $n$ -Werte in die Beziehung (11) einsetzt.

## 2. Ergänzendes.

### a) Einiges über den Einfluss der Entnahme auf die Trenngüte.

Wir haben mehrfach darauf hingewiesen, dass die vorstehenden Ausdrücke zur Berechnung der Trenngüte nur angewendet werden können, wenn die Strömungsgeschwindigkeit  $y$ , mit der das Trenngut am oberen Ende der Vorrichtung entnommen wird (eine Strömungsgeschwindigkeit  $y$  ist durch  $y = \bar{u} \cdot a$  bzw.  $y = \bar{u} \cdot r$  gegeben)

mungsgeschwindigkeit, welche sich der Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  überlagert), sehr klein gemacht wird. Schon in der mehrfach erwähnten ersten Arbeit (l. c.) wurde auf Grund einer halbquantitativen Überlegung die als zulässig zu betrachtende Entnahmegeschwindigkeit  $y$  angegeben. Zulässig in dem Sinne, dass die Trenngüte mit der bei  $y = 0$  zu erwartenden praktisch genommen übereinstimmt, war nach jener Betrachtung für den Fall  $\bar{u} = \bar{u}_0$  eine Entnahmegeschwindigkeit, welche gleich oder kleiner als die Geschwindigkeit  $y_0$  war, wobei

$$y_0 = \frac{2 D_1}{L} \quad (17)$$

ist. Falls die Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  nicht gleich  $\bar{u}_0$ , sondern gleich  $\bar{u} = q \cdot \bar{u}_0$  gemacht wurde (Gleichung 8), so wurde die höchstzulässige Entnahmegeschwindigkeit mit ungefähr

$$y_q = \frac{2 D_1}{L} q^2 \quad (18)$$

angegeben. Dabei kann  $q$  durch (14) oder (14a) ersetzt werden, je nachdem es sich um eine Platten- oder um eine Röhrenkolonne handelt. Diese Festlegung einer zulässigen Entnahmegeschwindigkeit, welche die Eigenschaft haben soll, die erzielbare Trenngüte nicht stark zu beeinträchtigen, ist praktisch wichtig, in Wirklichkeit aber etwas willkürlich, indem es eine scharfe Grenze nicht gibt.

Durch eine Betrachtung, welche demnächst ausführlich mitgeteilt wird, ist es inzwischen gelungen, diese Zusammenhänge genauer zu erfassen. Im allgemeinen Falle lässt sich allerdings das Ergebnis nicht mehr ohne weiteres in der einfachen, in Gleichung (11) ausgedrückten Art angeben. Die einfache Formulierung (11) ist also nur in besonders einfachen speziellen Fällen möglich<sup>1)</sup>. Eine an die Form (11) anlehrende Darstellung ist insbesondere dann möglich, wenn erstens der Trennfaktor  $\delta \ll 1$ , daneben aber auch  $\gamma_{\text{ausg}}$  und  $\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}} / \gamma_{\text{ausg}}$  beide wesentlich kleiner als 1 sind (Beispiel: Anreicherung der schwerer flüchtigen Komponenten eines schwer trennbaren Gemisches von 0,01 % auf 0,012 %).

Wenn in diesem Falle die Entnahmetranslationsgeschwindigkeit  $y$  gleich dem  $j$ -fachen der zufolge von Gleichung (17) oder (18) als „zulässig“ bezeichneten Geschwindigkeit gemacht wird, wenn also

$$y_{q,j} = \frac{2 D_1}{L} q^2 j \quad (19)$$

---

<sup>1)</sup> Im allgemeinen Falle, d. h. für beliebige positive oder auch negative Werte des Trennfaktors  $\delta$  (Gleichung 2), beliebige Ausgangskonzentrationen  $\gamma_{\text{ausg}}$ , und Endkonzentrationen  $\gamma_{\text{end}}$ , sowie für beliebige Entnahmegeschwindigkeiten  $y$ , kennzeichnen wir die Gesamtkonzentration, d. h. die Summe  $c_1 + c_1'$  in der aufsteigenden Phase mit  $C_1$ , in der absteigenden Phase (Rücklauf) mit  $C_2$ , ferner die mittlere Geschwindigkeit in

gemacht wird, so wird (unter den eben beschriebenen einschränkenden Voraussetzungen):

$$A_{q,j} = A_0 \frac{2q}{1+q^2} \left(1 - e^{-\frac{1}{2j}}\right) \quad \begin{array}{l} \text{(Platten- oder Röhrenkolonnen,} \\ \gamma_{\text{end}} \ll 1, (\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1 \end{array} \quad (20)$$

Wie schon gesagt wurde, wird man in vielen Fällen  $q$  wesentlich grösser als 1 machen, was zur Folge hat, dass (20) übergeht in

$$A_{q,j} = A_0 \frac{2}{q} \left(1 - e^{-\frac{1}{2j}}\right) \quad \begin{array}{l} \text{(Platten- oder Röhrenkolonnen,} \\ q \gg 1, \gamma_{\text{ausg}} \ll 1; (\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1 \end{array} \quad (21)$$

der aufsteigenden Phase mit  $u_1$ , in der absteigenden mit  $u_2$  ( $u_2$  wird immer negativ sein). Es gilt dann für den meist gebräuchlichen Fall, dass  $u_1$  wesentlich grösser als  $\bar{u}_0$  (Gleichung 1, 1a) ist, für den Zusammenhang zwischen  $\gamma_{\text{ausg}}$  und  $\gamma_{\text{end}}$  die Beziehung:

$$\frac{DL}{u_1 a^2 f_1} = \frac{g+s}{g-h} \ln \frac{g-\gamma_{\text{ausg}}}{g-\gamma_{\text{end}}} - \frac{h+s}{g-h} \ln \frac{\gamma_{\text{ausg}}-h}{\gamma_{\text{end}}-h} \quad \text{I}$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$g = \frac{1}{2} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_{\text{end}} + \frac{C_2 s u_2}{C_1 a u_1 (e^\delta - 1)} + \frac{e^\delta}{e^\delta - 1} \right\} + \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_{\text{end}} + \frac{C_2 s u_2}{C_1 a u_1 (e^\delta - 1)} + \frac{e^\delta}{e^\delta - 1} \right\}^2 - \frac{y}{u_1} \gamma_{\text{end}} \frac{e^\delta}{e^\delta - 1}} \quad \text{II}$$

$$h = \frac{1}{2} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_{\text{end}} + \frac{C_2 s u_2}{C_1 a u_1 (e^\delta - 1)} + \frac{e^\delta}{e^\delta - 1} \right\} - \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_{\text{end}} + \frac{C_2 s u_2}{C_1 a u_1 (e^\delta - 1)} + \frac{e^\delta}{e^\delta - 1} \right\}^2 - \frac{y}{u_1} \gamma_{\text{end}} \frac{e^\delta}{e^\delta - 1}} \quad \text{III}$$

$$s = \frac{-C_2 s u_2}{C_1 a u_1 (e^\delta - 1)} - \frac{y}{u_1} \gamma_{\text{end}} \quad \text{IV}$$

Der Faktor  $f_1$  ist für den Fall der Destillation gleich  $\frac{1}{2}$  zu setzen.

Im übrigen ist die Anwendbarkeit dieser Beziehungen nicht auf die Destillation beschränkt. Sie gelten für alle mit der Destillation verwandten Trennungsvorgänge, so z. B. für die Absorption eines löslichen Gases aus einem Gasgemisch in einer dem Gasstrom entgegengeführten Flüssigkeit, sodann für das Herauswaschen eines flüchtigen Gases aus einer Flüssigkeit durch einen der Flüssigkeit entgegengeführten Gasstrom, für Trennungen im Schwerfeld (vgl. *H. Martin* und *W. Kuhn*, *Z. physikal. Ch.* [A] **189**, 219 (1941)), für Trennungen durch Thermodiffusion (nach *K. Clusius* und *G. Dickel*, *Naturwiss.* **26**, 546 (1938)), für Racemattrennungen durch Ausnützung des Temperaturkoeffizienten der Absorbierbarkeit (*W. Kuhn* und *H. Martin*, *Z. physikal. Ch.* [A] **189**, 317 (1941); *Z. El. Ch.* **47**, 216 (1941)), für die Überführung gelöster Stoffe aus einer ersten in eine zweite Flüssigkeit mit oder ohne Membran (*W. Kuhn* und *K. Ryffel*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Ch.* **276**, 145 (1942)).

Die im Text gegebene Diskussion bezieht sich also auf einen eng begrenzten Spezialfall der Beziehung I. Die Begründung dieser Beziehung und ihre Diskussion für den Fall, dass bei der Destillation allgemeinere Voraussetzungen als die im Text diskutierten vorliegen, sowie die Diskussion für den Fall der erwähnten, mit der Destillation verwandten Vorgänge wird in einer andern Arbeit behandelt werden.

Da (nach Gleichung 9 und 11) definitionsmässig  $n\delta = \Delta$  ist, kann anstatt (20) und (21) auch geschrieben werden:

$$n_{q,j} = n_0 \frac{2q}{1+q^2} \left(1 - e^{-\frac{1}{2j}}\right) \quad \begin{array}{l} \text{(Platten- oder Röhrenkolonnen,} \\ \text{kleines } \gamma_{\text{ausg}}, \gamma_{\text{end}} \text{ und } \delta) \end{array} \quad (22)$$

oder auch (wegen der Definition 12):

$$n_{q,j} = n_q \left(1 - e^{-\frac{1}{2j}}\right) \quad \begin{array}{l} \text{(Platten- oder Röhrenkolonnen,} \\ \text{kleines } \gamma_{\text{ausg}}, \gamma_{\text{end}} \text{ und } \delta) \end{array} \quad (23)$$

Man erkennt, dass auf Grund dieser Beziehung in der Grenze  $j = 0$  die Grösse  $n_{q,j}$  einfach in  $n_q$  übergeht, welches seinerseits durch die Beziehungen (12) und (13) gegeben ist. Dies bedeutet eben nichts anderes, als den Tatbestand, dass die Beziehungen (12) und (13) tatsächlich in der Grenze verschwindend kleiner Entnahmen gültig sind. Man erkennt auch aus (23), dass  $n_{q,j}$ , die Zahl der erreichten Trennstufen, wesentlich unter den Wert  $n_{q,j} = 0$  absinkt, sobald  $j$  etwa gleich 1 oder grösser als 1 wird, d. h. sobald als die Entnahmegeschwindigkeit  $y$  grösser als der in (17) und (18) angegebene „zulässige“ Wert ist. Wird  $j$  wesentlich grösser als 1 gemacht, so ist der in den Gleichungen (20) bis (23) vorkommende, in Klammern gesetzte Faktor näherungsweise gleich

$$1 - e^{-\frac{1}{2j}} = \frac{1}{2j} \quad \text{für grosse Werte von } j \quad (24)$$

Im Falle  $j \gg 1$  wird, also aus (23):

$$n_{q,j} = \frac{n_q}{2j}$$

und da  $n_q$  selber im Falle  $q \gg 1$  gleich  $n_0 \cdot 2/q$  ist (Gleichung 13), so erhalten wir in dem Falle, dass sowohl  $q \gg 1$  als auch  $j \gg 1$  ist (grosse Rücklauftranslationsgeschwindigkeit und grosse Entnahmegeschwindigkeit)

$$n_{q,j} = \frac{n_0}{q \cdot j} \quad \text{für } q \gg 1, j \gg 1 \quad (25)$$

Es wird also bei grossem  $q$  und  $j$  die Zahl der erreichten Trennstufe sowohl genau umgekehrt proportional  $q$  als auch umgekehrt proportional  $j$ .  $n$  wird um so kleiner, je grösser  $q = \bar{u}/\bar{u}_0$  und um so kleiner, je grösser  $j = y/y_0$  ist.

Wir können das Ergebnis (25) noch etwas anders ausdrücken, indem wir berücksichtigen, dass zufolge von (19) gilt:

$$\frac{1}{j} = \frac{2 D_1 q^2}{L \cdot y}; \quad j = \frac{L y}{2 D_1 q^2} \quad (19a)$$

und dass somit anstatt (25) gesetzt werden kann

$$n_{q,j} = \frac{2 D_1}{L y} \cdot n_0 q \quad (26)$$

Dabei gilt auf Grund von (6) und (14) für die Plattenkolonnen:

$$n_0 \cdot q = \frac{L}{\sqrt{2a}} \frac{\bar{u} a}{\sqrt{2D}} = \frac{L \bar{u}}{2D} \quad (27)$$

ebenso auf Grund von (6a) und (14a) für Röhrenkolonnen:

$$n_0 \cdot q = \frac{L}{r} \frac{\bar{u} r}{2D} = \frac{L \bar{u}}{2D} \quad (27a)$$

Die Beziehung  $n_0 q = L \bar{u} / 2D$  gilt somit in gleicher Weise für eine Platten- wie für eine Röhrenkolonne. Wir erhalten daher, wenn wir dies in (26) einsetzen, eine Beziehung, welche ebenfalls sowohl für Platten- als auch für Röhrenkolonnen gilt und welche lautet:

$$n_{q \gg 1, j \gg 1} = \frac{\bar{u}}{y} \quad \begin{array}{l} \text{Platten- und Röhrenkolonnen, } \gamma_{\text{ausg}} \ll 1 \\ (\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}}) / \gamma_{\text{ausg}} \ll 1, \delta \ll 1, q \gg 1, j \gg 1 \end{array} \quad (28)$$

Sie besagt: wenn sowohl die Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  viel grösser als die optimale Rücklauftranslationsgeschwindigkeit und gleichzeitig die Entnahmegeschwindigkeit viel grösser als die „erlaubte“ Entnahmegeschwindigkeit gemacht werden, so wird die mit der Apparatur erzielte Trenngüte, ausgedrückt in Anzahl erreichter Trennstufen  $n$ , einfach gleich dem Rücklaufverhältnis  $\bar{u}/y$ . Die Zahl der erreichten Trennstufen wird dann unabhängig von den Abmessungen der Apparatur und unabhängig von der Diffusionskonstante des zu trennenden Gemisches (wobei aber zu bemerken ist, dass das für die Anwendbarkeit der Gleichung (28) entscheidende Kriterium  $q \gg 1, j \gg 1$  gemäss Gleichung (14) und (19a) sehr wohl von den Abmessungen der Apparatur und der Diffusionskonstante abhängig ist).

Mit noch etwas andern Worten lassen sich diese Ergebnisse auch wie folgt wiedergeben: die durch die Gleichungen (15) und (15a) angegebene Anzahl von Trennstufen  $n$  wird erreicht, wenn das Rücklaufverhältnis

$$\frac{\bar{u}}{y} = R \quad (29)$$

grösser als das gemäss jenen Formeln zu erwartende  $n$  gemacht wird. Wird  $R$  kleiner als der aus (15) bzw. (15a) folgende  $n$ -Wert gemacht, so ist die Zahl der in Wirklichkeit erzielten Trennstufen nicht gleich  $n$ , sondern nur gleich  $R$ . Oder noch anders: führen wir eine Destillation mit der Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  und der Entnahmegeschwindigkeit  $y$  durch, und bilden wir einerseits gemäss (15) bzw. (15a) die Grössen  $n$ , andererseits gemäss (29) das Rücklaufverhältnis  $R$ , so ist die Anzahl  $n'$  der in Wirklichkeit erzielten Trennstufen gleich der kleineren der erhaltenen Zahlen  $n$  bzw.  $R$ .

Vom Standpunkt des für die Destillation benötigten Gesamtenergieumsatzes sind die vorstehenden Ergebnisse ebenfalls von Interesse. Wir sehen ja: soll in einer mit Fraktionieraufsatz durchgeführten Einzeldestillation eine Trenngüte erreicht werden, welche durch  $n'$  nicht vervollkommnete Einzeldestillationen erzielt würde, so muss das Rücklaufverhältnis mindestens gleich  $n'$  gemacht werden. Das bedeutet aber, dass zwecks Erzeugung eines Mols des Endproduktes mindestens  $n'$  Mol des Ausgangsgemisches verdampft und am oberen Ende der Apparatur zum Rücklauf gebracht werden müssen. Ist  $\Lambda$  die molare Verdampfungswärme (für benachbart siedende Substanzen bekanntlich nahezu identisch gleich  $22,5 \cdot T_s$ , wo  $T_s$  die absolute Siedetemperatur ist (Regel von *Trouton*), so sind also zur Erzeugung eines Mols des Endproduktes mindestens  $n' \cdot \Lambda$  Kalorien umzusetzen und dies ist dieselbe Gesamtwärmemenge, welche aufzuwenden wäre, wenn anstatt einer Destillation in der mit Fraktionieraufsatz versehenen Apparatur  $n'$  nicht vervollkommnete Einzeldestillationen durchgeführt würden.

Die Überlegung zeigt, dass bei extrem schwer trennbaren Substanzgemischen mit extrem hohem Rücklaufverhältnis wird gearbeitet werden müssen, und dass hieran auch der beste Fraktionieraufsatz nichts ändern wird. Was andererseits den für eine Trennung benötigten Energiebedarf betrifft, so sei noch bemerkt, dass der vorhin erwähnte Umsatz von  $n' \cdot \Lambda$  Kalorien nicht bedeutet, dass diese Energiemenge unbedingt in Form etwa von elektrischer Energie aufgewendet werden muss, um ein Mol getrenntes Endprodukt durch Destillation herzustellen. Da nämlich bei einem sehr schwer trennbaren Gemisch der Siedepunkt des Endproduktes  $T_e$  von dem des Ausgangsgemisches  $T_a$  nur sehr wenig verschieden ist, ist zur Erzielung der Trennung zwar die Wärmemenge  $n' \cdot \Lambda$  umzusetzen; sie ist aber lediglich von der Temperatur  $T_e$  auf die Temperatur  $T_a$  zu befördern, was bekanntlich die Aufwendung einer mechanischen Energie

$$A_{\text{rev}} = n' \cdot \Lambda \cdot \frac{T_a - T_e}{T_e}$$

erfordert. Dies ist, wegen der Kleinheit von  $T_a - T_e$ , nur ein kleiner Bruchteil der in Form von Kalorien bei der Temperatur  $T_a$  zuzuführenden Wärmemenge  $n' \cdot \Lambda$ . Es ist nach dem Gesagten sicher, dass für die wirtschaftliche Durchführung der Trennung sehr schwer trennbarer Gemische die Anwendung von Wärmepumpen, also die Beförderung von Wärmemengen von tieferen Temperaturen  $T_e$  auf höhere Temperaturen  $T_a$  notwendig sein wird.

Zum Abschlusse dieses Abschnittes sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Überlegungen und Ergebnisse, die in Zusammenhang mit den Beziehungen (19) bis (28) wiedergegeben wur-

den, ausdrücklich unter der einschränkenden Voraussetzung erhalten wurden, dass der Trennfaktor  $\delta$  sehr klein ist und dass ausserdem die relative Konzentration  $\gamma$  des aus dem Gemische abzutrennenden Bestandteiles sowohl in der Ausgangssubstanz als im Endprodukt wesentlich kleiner als 1 ist. (Wir nannten das Beispiel einer Anreicherung von 0,01 % auf 0,012 %). Die Beziehungen (19) bis (29) lauten ganz anders, wenn  $\delta$  gross wird oder wenn die relative Konzentration des abzutrennenden Bestandteiles im Endprodukt nahe an 1 liegt. Es lässt sich in diesem Falle, insbesondere dann, wenn  $\gamma_{\text{ausg}}$  nicht extrem klein ist, durchaus erreichen, dass die durch die Gleichung

$$\frac{\gamma_{\text{end}}}{1 - \gamma_{\text{end}}} = \frac{\gamma_{\text{ausg}}}{1 - \gamma_{\text{ausg}}} e^{n'\delta} \quad (30)$$

definierte Zahl  $n'$  der erzielten Trennstufe grösser als das Rücklaufverhältnis  $R = \bar{u}/y$  wird. Das ist ein Ergebnis, welches im Falle  $\gamma_{\text{end}} \ll 1$ ,  $\gamma_{\text{ausg}} \ll 1$ ,  $\delta \ll 1$  durch keine noch so gute Fraktionierapparatur zu erreichen war.

Bei extrem kleinen Werten von  $\gamma_{\text{ausg}}$  und grossen Werten von  $(\gamma_{\text{ausg}} - \gamma_{\text{end}})/\gamma_{\text{ausg}}$  kommt es aber auch vor, dass  $n'$  viel kleiner als  $R$  wird.

Als Ergebnis der in Aussicht gestellten weiteren Betrachtung können wir, was den Einfluss des Rücklaufverhältnisses  $R$  auf die Zahl der zu erzielenden Trennstufen betrifft, etwa festhalten: Die Beziehungen (15) und (15a) zur Berechnung der Anzahl der erreichten Trennstufen sind bei nicht zu kleinen Werten von  $\gamma_{\text{ausg}}$  gültig, solange das Rücklaufverhältnis  $R$  grösser als das aus jenen Formeln folgende  $n$  gemacht wird. Wird  $R$  grösser als das aus (15) und (15a) folgende  $n$  gemacht, so hängt es von den auftretenden Werten von  $\delta$ ,  $\gamma_{\text{end}}$  und  $\gamma_{\text{ausg}}$  ab, ob  $n'$  gleich oder kleiner als  $n$  wird.  $R \gg n$  ist somit eine bei nicht zu kleinem  $\gamma_{\text{ausg}}$  hinreichende, aber nicht unter allen Umständen notwendige Bedingung dafür, dass  $n' = n$  wird. Bei den unten beschriebenen Versuchen, durch welche eine Prüfung der Beziehungen (12) bis (16) beabsichtigt war, wurde Sorge dafür getragen, dass immer das Rücklaufverhältnis  $R$  wesentlich grösser als das zu erwartende  $n$  gemacht wurde.

#### b) Beziehung des Trennfaktors $\delta$ zur Siedepunktsdifferenz.

Wir haben sowohl in der mehrfach zitierten Arbeit (l. c.) als auch in den vorstehenden Betrachtungen stets angenommen, dass der Trennfaktor  $\delta$  Gleichung (2) im gesamten bei der betrachteten Destillation vorkommenden Konzentrationsbereich konstant sei. In

einfachen Fällen, insbesondere dann, wenn die zu trennenden Stoffe keine azeotropen Gemische bilden, ist diese Annahme richtig. Es lässt sich dann der Zahlenwert des Trennfaktors annähernd aus der Siedepunktdifferenz  $\Delta T$  zu trennenden Substanzen berechnen.

Bei den nicht komplizierten Gemischen ist nämlich bei einer gegebenen Temperatur  $T$  der Partialdruck  $\pi$  der schwerer flüchtigen Substanz gleich  $\pi = \gamma_2 p$ , wenn  $\gamma_2$  wieder die relative Konzentration der schwerer flüchtigen Komponente in der Flüssigkeit und  $p$  den Dampfdruck derselben Komponente im reinen Zustande bei der Temperatur  $T$  bedeutet. Entsprechend ist für die leichter flüchtige Komponente desselben Gemisches

$$\pi' = \gamma_2' p' = (1 - \gamma_2) p'$$

Daher wird

$$\frac{\pi}{\pi'} = \frac{\frac{\pi}{\pi + \pi'}}{\frac{\pi'}{\pi + \pi'}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_1'} = \frac{\gamma_1}{1 - \gamma_1} = \frac{\gamma_2}{1 - \gamma_2} \frac{p}{p'}$$

und der Vergleich mit der Definitionsgleichung (2) zeigt sofort, dass

$$e^\delta = \frac{p}{p'} \tag{31}$$

ist.

Bei schwer trennbaren Gemischen sind die Dampfdrucke der reinen Komponenten bei der Versuchstemperatur  $T$  nur wenig verschieden. Es ist dann

$$e^\delta \simeq 1 + \delta = \frac{p}{p'}$$

oder

$$\delta = \frac{p - p'}{p'} \tag{32}$$

d. h. es ist der Trennfaktor  $\delta$  gleich dem relativen Unterschied der Dampfdrucke der beiden Komponenten bei der Versuchstemperatur. Das ist eine Beziehung, auf welche bereits l. c. (Gleichung 2a daselbst) hingewiesen wurde.

In vielen Fällen wird es nun erwünscht sein, an Stelle der relativen Differenz der Dampfdrucke bei der Siedetemperatur die Differenz der Siedepunkte der zu trennenden Substanzen zu benutzen. Dieser Zusammenhang ist, wie wir kurz angeben wollen, sehr leicht zu finden. Liegen nämlich die Siedetemperaturen um  $\Delta T_s = T_s - T'_s$  auseinander, so unterscheiden sich die Dampfdrucke bei einer in der Nähe von  $T_s$  und  $T'_s$  gewählten gemeinsamen Temperatur nach der Dampfdruckformel von *Clausius* und *Clapeyron* um

$$\Delta p = p \cdot \frac{\Delta}{R T_s^2} \Delta T_s$$

$A$  ist dabei die molare Verdampfungswärme einer der beiden Komponenten Für die Grösse  $\delta = \Delta p/p$  haben wir also

$$\delta = \frac{A}{R T_s} \frac{\Delta T_s}{T_s}$$

Dabei ist nach der Regel von *Trouton*

$$\frac{A}{R T_s} = 10,7$$

und somit

$$\delta = 10,7 \cdot \frac{\Delta T_s}{T_s} \quad (33)$$

Die Grösse  $\delta$  in Gleichung (2) und (31) kann also aus der Differenz der Siedetemperaturen und aus der Lage der (absoluten) Siedetemperatur selbst in einfachster Weise berechnet werden.

Für den Fall nahe verwandter Substanzen wie z. B. für Gemische, deren Komponenten sich nur in der Isotopen-Zusammensetzung unterscheiden, kann diese Beziehung auch auf den Fall, dass die Destillation nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei beliebigen andern Drucken durchgeführt wird, präzisiert werden.

Bezeichnen wir wieder mit  $T'_s$  und  $T_s$  die beiden Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck, mit  $A'$  und  $A$  die beiden molaren Verdampfungswärmen, so haben wir nämlich

$$p' = e^{-\frac{A'}{R T}} \cdot e^{A'} \quad (34)$$

$$p = e^{-\frac{A}{R T}} \cdot e^A \quad (35)$$

Dabei sind  $A'$  und  $A$  Konstanten, welche proportional dem statistischen Gewicht der leichter bzw. der schwerer flüchtigen Molekeln sind; sie liefern das im Ausdruck für die Entropie auftretende konstante, temperatur-unabhängige Glied. Dieses statistische Gewicht und damit die Konstanten  $A'$  und  $A$  können für sehr nahe verwandte, z. B. für isotope Substanzen als identisch angesehen werden, so dass in den Beziehungen (34) und (35) nur die Werte  $A'$  und  $A$  (Verdampfungswärmen) voneinander verschieden sind.

Wir haben dann allgemein

$$\frac{p' - p}{p} = \frac{e^{-\frac{A'}{R T}} - e^{-\frac{A}{R T}}}{e^{-\frac{A}{R T}}} \quad (36)$$

Da nun bei der Temperatur  $T'_s$  gilt

$$p' = e^{A'} e^{-\frac{A'}{R T'_s}} = 1$$

und bei der Temperatur  $T_s$ :

$$p = e^A e^{-\frac{A}{RT_s}} = 1$$

so folgt'

$$e^{-\frac{A'}{T_s'}} = e^{-\frac{A}{T_s}}$$

oder

$$\frac{A'}{T_s'} = \frac{A}{T_s}$$

Wir können hieraus  $A'$  ausrechnen, in (36) einsetzen und erhalten

$$\delta = \frac{p' - p}{p} = \frac{e^{-\frac{A T_s'}{R T T_s}} - e^{-\frac{A}{R T}}}{e^{-\frac{A}{R T}}} = e^{-\frac{A T_s'}{R T T_s} + \frac{A}{R T}} - 1 = e^{\frac{A}{R T} \cdot \frac{T_s - T_s'}{T_s}} - 1$$

und hieraus, weil  $T_s - T_s'$  als klein vorausgesetzt und gleich  $\Delta T$  gesetzt worden war:

$$\delta = \frac{p' - p}{p} = \frac{A}{R T_s} \cdot \frac{\Delta T_s}{T} \approx 10,7 \cdot \frac{\Delta T_s}{T} \quad (37)$$

Das ist fast dasselbe Ergebnis wie (33). Wiederum ist  $\Delta T_s$  die Differenz der bei Atmosphärendruck zu beobachtenden Siedetemperaturen;  $T$  im Nenner rechts aber ist jetzt die beliebige Temperatur  $T$ , bei der die Destillation vorgenommen wird, und welche, je nach dem verwendeten Druck, von der bei Atmosphärendruck geltenden Siedetemperatur  $T_s$  ganz verschieden sein kann. Gleichung (37) gilt also nicht nur in der Nähe der Siedetemperatur  $T_s$ , sondern auch bei beliebigen andern Siededrucken bzw. Temperaturen.

### c) Trenngüte bei Destillation im Vakuum, verglichen mit der bei Atmosphärendruck.

Wir entnehmen aus (37) eine Folgerung, die mit der Erfahrung im allgemeinen in Übereinstimmung steht, nämlich die Folgerung, dass die bei der nicht vervollkommenen Einzeldestillation zu erreichende Trenngüte  $\delta$  bei tiefer Temperatur, also bei der Vakuumdestillation, im allgemeinen besser ist als bei höherer Temperatur.

Wir können dieses Ergebnis, um den Vergleich zwischen Vakuumdestillation und Destillation unter Atmosphärendruck vollständig zu machen, bei der weiteren Diskussion der Gleichungen (4) bis (16) berücksichtigen. Aus (6), (6a) und (12) ersehen wir insbesondere, dass sowohl  $n_0$ , die optimale Zahl der Trennstufen als auch  $n_q$ , die Zahl der Trennstufen, welche bei  $q$ -fach optimaler Destillationsgeschwindigkeit erzielt wird, vom Druck, unter welchem die Destillation erfolgt, unabhängig ist. (Da die Diffusionskonstante  $D_1$  umgekehrt proportional dem Drucke ist, unter dem destilliert wird, ist zwar  $\bar{u}_0$  gemäss Gleichung (1) umgekehrt proportional dem Drucke; dagegen

ist  $n_0$ , die Zahl der Trennstufen, die wir erhalten, wenn wir die Destillationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  dem jeweils gewählten Drucke anpassen, nach Gleichung (6) vom Drucke nicht mehr abhängig).

Da der mit der Fraktioniersäule erzielte effektive Trennfaktor  $\Lambda$  nach (9) und (11) einfach gleich  $n\delta$  ist, und da für die Vakuumdestillation der Trennfaktor  $\delta$  nach (37) grösser als für die Destillation unter Atmosphärendruck ist, während bei gegebenem  $q$  die Werte von  $n$  übereinstimmen, so folgt, dass der effektive Trennfaktor bei der Vakuumdestillation im allgemeinen günstiger als bei der Destillation unter Atmosphärendruck liegen wird.

Nach einer l. c. S. 286 im Anschluss an die dortige Gleichung (49) gemachten Bemerkung ist auch die Mengenleistung (Gramm Destillationsprodukt, welches ich bei vorgegebenem Werte von  $q$  mit der Destillationsvorrichtung pro Zeiteinheit erhalten kann) vom Drucke, unter dem die Destillation vorgenommen wird, unabhängig. Zusammen genommen heisst dies: Bei der Vakuumdestillation und bei der Destillation unter Atmosphärendruck ist die Mengenleistung und die Anzahl von Trennstufen, die ich erhalte, wenn ich die Vakuumdestillation einerseits, die Destillation unter Atmosphärendruck andererseits mit  $q$ -fach optimaler Geschwindigkeit durchführe, je dieselbe. Die tatsächlich erreichte Trenngüte ist indessen bei der Vakuumdestillation deswegen besser, weil hier der bei der Einzeldestillation zu erzielende Trenneffekt  $\delta$  gemäss Gleichung ((37) [infolge des niedrigeren Wertes von  $T$ ]) besonders gross wird. Die Vakuumdestillation ist also günstiger, nicht etwa weil  $n$  grösser wäre, sondern weil bei gleichbleibendem  $n$  der Einzeleffekt  $\delta$  verbessert ist.

d) Bemerkung über Destillationen mit veränderlichen Werten von  $\delta$ .

Bei den vorstehenden Betrachtungen, sowie auch in der ersten Arbeit über die Destillation (l. c.), war die Annahme gemacht worden, dass der Trennfaktor  $\delta$  von Gleichung (2) und (37) eine konstante, von der Zusammensetzung des Gemisches unabhängige Grösse sei. Bei vielen Substanzgemischen, insbesondere bei solchen, welche azeotrope Gemische liefern, ist jedoch diese Voraussetzung nicht erfüllt.

Es ist indessen leicht einzusehen, dass auch in diesen komplizierten Fällen ein grosser Teil der vorstehend und der l. c. angegebenen Überlegungen und Ergebnisse richtig bleibt. Die Gleichungen (15), (15a) zeigten insbesondere, dass die Anzahl in der unter den dort angegebenen Bedingungen erreichten Trennstufen von  $\bar{u}$ ,  $D$ ,  $a$ , bzw.  $r$  abhängt, dass ferner  $n$  proportional  $L$  ist, vom Trennfaktor  $\delta$  aber

überhaupt nicht abhängt. Ein ähnliches Ergebnis gibt eine Betrachtung der Gleichungen (22) bis (28). Solange  $\delta$  klein bleibt und solange die übrigen Voraussetzungen, unter denen jene Beziehungen gelten, erfüllt sind, ist die Zahl  $n$  der erreichten Trennstufen von  $\delta$  wirkte sich nur insofern aus, als der effektive Trennfaktor  $\Delta = n \cdot \delta$  war.

Wir können daher feststellen, dass auf die Länge  $L$  der Fraktioniersäule  $n$  Trennstufen (z. B. nach Gleichung (15), (15a), (22) und (23)) entfallen, unabhängig von  $\delta$ , und dass somit

$$\frac{L}{n} = \lambda \tag{38}$$

die Strecke, um die ich in der Säule nach oben vorrücken muss, um (im stationären Zustande) eine Konzentrationsverschiebung, wie sie in einer einzigen nicht vervollkommenen Einzeldestillation erreicht würde, zu treffen, unabhängig von  $\delta$  und im Falle genügend kleiner Entnahmen ( $j \ll 1$ ) auch unabhängig von  $L$  ist.

Wenn wir beispielsweise den Wert (6) für  $n_0$  in (22) einsetzen, erhalten wir

$$n_{q,j} = \frac{L}{\sqrt{2} a} \frac{2q}{1+q^2} \left(1 - e^{-\frac{1}{2j}}\right) \text{ Plattenkolonne mit } \delta \ll 1, \frac{u}{y} \gg n; \tag{39}$$

$\gamma_{\text{ausg}} \ll 1, (\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1$

und damit nach (38):

$$\lambda = \sqrt{2} a \cdot \frac{1+q^2}{2q} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{2j}}} \text{ Plattenkolonne mit } \delta \ll 1, \gamma_{\text{ausg}} \ll 1, \tag{40}$$

$(\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1, \text{ beliebige Werte von } q \text{ und } j$

bzw. für grosse Werte von  $j$  (für  $j \gg 1$ ):

$$\lambda = \sqrt{2} a \cdot \frac{1+q^2}{2q} \cdot 2j \text{ Plattenkolonne mit } \delta \ll 1, \gamma_{\text{ausg}} \ll 1, \tag{40a}$$

$(\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1, j \gg 1, q \text{ beliebig}$

Hieraus wird für den Fall, dass sowohl  $q$  als auch  $j$  wesentlich grösser als 1 ist:

$$\lambda = \sqrt{2} a \cdot q \cdot j \text{ Plattenkolonne mit } \delta \ll 1, \gamma_{\text{ausg}} \ll 1, \tag{40b}$$

$(\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1, j \gg 1, q \gg 1$

oder, wenn wir in (40) nacheinander für  $q$  den Wert aus Gleichung (14), (14a) für  $j$  den Wert aus (19a) einsetzen:

$$\lambda = a \frac{1 + \frac{\bar{u}^2 a^2}{2 D^2}}{\frac{\bar{u} a}{D}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{y L D}{2 \bar{u}^2 a^2}}} \text{ Plattenkolonne mit } \delta \ll 1, \gamma_{\text{ausg}} \ll 1, \tag{41}$$

$(\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1, \bar{u} \text{ und } y \text{ beliebig}$

Für den speziellen Fall einer grossen Kreislauftranslationsgeschwindigkeit (für  $\bar{u} \gg 2 \sqrt{D}/a$  und einer sehr kleinen Entnahmegc-

schwindigkeit  $y$  (d. h. für  $j \ll 1$ ) sei noch (auf Grund von (41)) angegeben:

$$\lambda = \frac{\bar{u} a^2}{2 D} \quad \text{Plattenkolonne mit } \delta \ll 1, j \ll 1, q \gg 1 \quad (41a)$$

An Hand von jeder einzelnen dieser Feststellungen können wir wiederholen:

Die Strecke  $\lambda$ , um die ich in der Säule nach oben vorrücken muss, um eine Konzentrationsverschiebung zu finden, wie sie durch eine nicht vervollkommnete Einzeldestillation erzielt würde, hängt nicht von der Grösse  $\delta$  (Gleichungen 2, 32 bis 37), also nicht von der in der Einzeldestillation erzielbaren Trenngüte ab.

Das ist ein Ergebnis, das man auf Grund der l. c. gegebenen Betrachtungen auch qualitativ leicht begreifen kann. Die Vervollkommung der Trenngüte in der Fraktioniersäule kommt ja dadurch zustande, dass sich der aufsteigende Dampf mit der an der Wand herabfliessenden Flüssigkeit hinsichtlich der relativen Konzentration  $\gamma$  des schwerer flüchtigen Bestandteiles gemäss Gleichung (2) immer wieder ins Gleichgewicht setzt. Er tut dies, soweit die infolge der Konvektion zur Verfügung bleibende Zeit die notwendigen Diffusionsvorgänge zur Auswirkung kommen lässt. Dabei zeigt sich, dass in der Zeit  $\bar{u}/\lambda$ , welche der Dampf benötigt, um sich in der Säule um die Strecke  $\lambda$  nach oben zu bewegen, gerade ein wirksamer Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit stattfinden kann, so, dass der aufströmende Dampf mit der herabfliessenden Flüssigkeit einmal ausgeschüttelt (gemäss Gleichung (2) ins Verteilungsgleichgewicht gebracht) wird; oder genauer: jene Zeit ist gerade ausreichend, damit sich die Konzentrationsdifferenz von Dampf und Flüssigkeit, ausgehend von einem beliebigen Werte von  $\gamma_2' - \gamma_1'$ , dem gemäss Gleichung (2) im Gleichgewichtszustande zu fordernden Sollwert:  $(\gamma_2 - \gamma_1)_{\text{Gleichgewicht}}$  mit bestimmtem Genauigkeitsgrade angleichen kann, etwa so, dass die Differenz zwischen vorhandenem Wert und Sollwert auf  $1/10$  des ursprünglichen Betrages absinkt. Es ist nun durchaus einleuchtend, dass die Frage, ob die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes praktisch genommen stattfinden wird, nur von der Zeit  $\lambda/\bar{u}$ , der Querabmessung  $a$  der Fraktioniersäule und von der Diffusionskonstanten  $D$  abhängen wird, nicht aber von der Grösse  $\delta$ , und ebenfalls nicht davon, ob  $\gamma_2 - \gamma_1$  im Ausgangszustande weit oder weniger weit vom Gleichgewichtswert  $(\gamma_2 - \gamma_1)_{\text{Gleichgewicht}}$  entfernt gelegen war.

Da Überlegung und Rechnung übereinstimmend zeigen, dass die Grösse  $\lambda$  in (38) bis (41a) zwar von den Dimensionen der Fraktioniersäule und den angewandten Strömungsgeschwindigkeiten, nicht aber von  $\delta$  abhängt, dürfen wir damit rechnen, dass die Berechnung von  $\lambda$  aus den Gleichungen (40) und (41) auch dann für alle Stellen der Fraktioniersäule richtig bleibt, wenn die Grösse  $\delta$  (Güte der nicht vervollkommenen Einzeldestillation gemäss Gleichung (2)) nicht für alle in der Fraktioniersäule vorkommenden Konzentrationen dieselbe ist. (40) und (41, 41a) wird auch für den Fall gültig bleiben, dass  $\delta$  selbst eine Funktion von  $\gamma_2$  (in Gleichung (2)) wird. Dies aber bedeutet, dass die Zahl  $n = L/\lambda$ , die Anzahl von Einzeldestillationen, die ich vornehmen müsste, um die Trenngüte zu erreichen, welche ich mit der Fraktioniersäule bei den durch  $q$  und  $j$  gekennzeichneten Betriebsbedingungen erhalte, durch die Beziehungen (40) bzw. (41,

41a) auch in dem Falle richtig wiedergegeben wird, dass  $\delta$  keine Konstante, sondern eine von  $\gamma$  abhängige Grösse ist. Damit aber können die Angaben über die zu erzielende Trenngüte von dem ursprünglich zugrunde gelegten Falle eines einfachen, nicht durch Bildung von Molekelverbindungen komplizierten Gemisches in korrekter Weise übertragen werden auf kompliziertere Fälle, in welchen sich Molekelverbindungen, azeotrope Gemische usw. bilden. Was bei vorgegebenen Destillations- und Entnahmegeschwindigkeiten konstant bleibt, ist die Anzahl  $n$  von Einzeldestillationen, welche ich ausführen müsste, um dieselbe Trenngüte zu erreichen, die ich mit der einmaligen Destillation in der Fraktioniervorrichtung erziele.

Diese Trenngüte kann ich in einfachen Fällen (kleines und konstantes  $\delta$  und je nach den weiteren zusätzlichen Festlegungen) auf Grund der Beziehungen (3) bis (30) erhalten. In dem komplizierteren Falle, dass  $\delta$  von  $\gamma$  abhängt, haben wir die Abhängigkeit der Grösse  $\delta$  von der Zusammensetzung des Gemisches (Abhängigkeit von  $\gamma$ ) empirisch zu ermitteln und wir haben dann in entsprechend komplizierterer Weise und unter steter Auseinanderhaltung der im vorigen immer wieder hervorgehobenen Gültigkeitsbereiche der einzelnen Ansätze die Verschiebung der Zusammensetzung zu finden, welche wir bei  $n$  Einzeldestillationen erhalten. Leicht durchführbar ist diese Aufgabe auf Grund des Vorstehenden in den speziellen Fällen:

- a) sehr kleine Entnahme ( $j \ll 1$ ) neben beliebigen Werten von  $\bar{u}$ ,  $\gamma_{\text{ausg}}$  und  $\gamma_{\text{end}}$ , und
- b) beliebige Entnahme, aber  $\gamma_{\text{ausg}} \ll 1$ ,  $(\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}}) / \gamma_{\text{ausg}} \ll 1$ .

### 3. Vergleich mit der Erfahrung.

#### a) Versuche von A. Rose.

Wenn man versucht, auf Grund von Literaturangaben über Stofftrennung durch Destillation einen Vergleich zwischen Theorie Erfahrung anzustellen, so findet man, trotzdem sehr viele Arbeiten vorliegen, fast keine Versuche, bei denen die sämtlichen nach dem Vorstehenden geforderten Betriebsdaten gleichzeitig mitgeteilt sind. Die einzigen Versuche, welche wir in der Literatur auffinden konnten und bei welchen alle erforderlichen Daten mitgeteilt sind, sind die Versuche von A. Rose<sup>1)</sup>.

Sie beziehen sich auf die Destillation eines Gemisches von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit Hilfe von Fraktioniersäulen, welche aus senkrecht stehenden, nach aussen durch einen Dewar-Mantel thermisch isolierten Glasröhren von kreisförmigem Querschnitt bestehen. Es handelt sich also um eine Apparatur, wie sie l. c. S. 256,

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **28**, 1210 (1936).

Fig. 1, dargestellt ist. Bei einem Teil der von *Rose* beschriebenen Versuche wurde, um Strahlungsverluste herabzusetzen, die ganze Apparatur nochmals nach aussen mit einem, einige Grade unterhalb der Siedetemperatur gehaltenen Heizmantel umgeben. Der Radius des Fraktionierrohres betrug einmal  $r = 0,15$  cm, die Länge  $L = 30,3$  cm. In einer andern, gleichfalls benützten Apparatur war  $r = 0,3$  cm,  $L = 30,3$  cm. Die Destillation erfolgte unter Atmosphärendruck. Die Diffusionskonstante beträgt in diesem Falle ungefähr  $0,024$  cm<sup>2</sup>/sec. Die Wärmezufuhr erfolgte auf elektrischem Wege mit Hilfe eines in die Flüssigkeit getauchten Heizdrahtes. Angegeben wird die Destillationsgeschwindigkeit durch Mitteilung der pro Minute zur Verdampfung gebrachten Flüssigkeitsmenge (gemessen in cm<sup>3</sup>/Minute). Hieraus und aus dem Radius des benützten Rohres ist die Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$ , welche der Dampf in der Fraktioniersäule besitzt, leicht zu berechnen. Diese Daten sind in Kolonne 1 der nachstehenden Tabellen 1 und 2 angegeben. Die bei diesen Versuchen beobachtete Trenngüte ist angegeben durch Mitteilung der Anzahl  $n$  von Einzeldestillationen, welche man ausführen müsste, um, ausgehend von der gegebenen Ausgangsmischung, dasselbe Endprodukt zu erhalten. Diese Zahlen sind in Kolonne 2 der nachstehenden Tabellen angegeben.

**Tabelle 1.**

Destillation von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (nach *A. Rose*); Atmosphärendruck;  $r = 0,15$ ;  $L = 30,3$  cm

| u<br>cm/sec | $n_{\text{beob}}$ | $q$  | $n_{\text{ber}}$ |
|-------------|-------------------|------|------------------|
| 3,8         | 9,5               | 24,5 | 16,4             |
| 5,6         | 7                 | 35   | 11,5             |
| 7           | 6                 | 44   | 9                |
| 9,1         | 3                 | 57   | 7                |
| 11,2        | 4                 | 70   | 5,7              |
| 14,2        | 2                 | 88,5 | 4,5              |
| 21,1        | 1                 | 132  | 3                |

**Tabelle 2.**

Destillation von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (nach *A. Rose*); Atmosphärendruck;  $r = 0,3$  cm;  $L = 30,3$  cm

| u<br>cm/sec | $n_{\text{beob}}$ | $q$  | $n_{\text{ber}}$ |
|-------------|-------------------|------|------------------|
| 1,5         | 17,5              | 19   | 11               |
| 2,0         | 13                | 24,5 | 8,3              |
| 4           | 6                 | 50   | 4                |
| 7,1         | 4                 | 88,5 | 2,3              |
| 8,0         | 2                 | 100  | 2                |
| 16,8        | 2                 | 210  | 1                |
| 22,4        | 1                 | 280  | 0,7              |
| 45          | 1                 | 560  | 0,5              |

Die Entnahmegeschwindigkeit  $y$ , welche bei diesen Versuchen angewendet wurde, ergibt sich aus der bereits mitgeteilten Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  und der Angabe, dass das Rücklaufverhältnis  $\bar{u}/y$  in allen Versuchen ungefähr gleich 70/1 gemacht wurde. Es wird sich zeigen, dass diese Entnahmegeschwindigkeit als klein ( $j \ll 1$ ) betrachtet werden kann, dass also zur Beurteilung der Trenngüte die Beziehung (12b) angewendet werden kann.

Als optimale Kreislaufdestillationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  erhalten wir für das Beispiel Tab. 2 durch Einsetzen der bereits angegebenen Zahlen in die Beziehung (1a)

$$\bar{u}_0 = \frac{2 \cdot 0,024}{0,3} = 0,16 \text{ cm/sec.}$$

Durch Vergleich mit der tatsächlich angewendeten Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u} = q \cdot \bar{u}_0$  erhalten wir den gemäss dieser Definition vorhandenen Faktor  $q$ ; er ist in Kolonne 3 der Tabellen angegeben. Aus diesem Werte von  $q$  erhalten wir mit Hilfe von Gleichung (12b) die mit den benützten Säulen bei den angegebenen  $q$ -Werten zu erwartende Trenngüte, ausgedrückt wiederum durch die Zahl  $n$  der Einzeldestillationen, welche vorgenommen werden müssten, um dieselbe Trenngüte zu erzielen. Diese Zahlen sind als  $n_{\text{ber}}$  in Kolonne 4 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten  $n$ -Werten so befriedigend ist, als es überhaupt erwartet werden kann, wenn man bedenkt, dass die Trenngüte gemäss Formel (12b) aus lauter durch die Versuchsdaten gegebenen Zahlen berechnet ist, ohne dass irgend eine Konstante willkürlich gewählt und den Ergebnissen angepasst werden konnte.

Die Richtigkeit der bereits gemachten Angabe, wonach die bei diesen Versuchen angewendete Entnahmegeschwindigkeit  $y = \bar{u}/70$  als klein betrachtet werden kann, erkennen wir, indem wir bedenken, dass nach den an Gleichung (28) anschliessenden Ausführungen für nicht zu kleines  $\gamma_{\text{ausg}}$  eine Entnahmetranslationsgeschwindigkeit  $y$  als zulässig zu bezeichnen ist, sobald das Rücklaufverhältnis  $\bar{u}/y > n$  ist. Der grösste Wert von  $n$ , welcher in den Tabellen 1 und 2 vorkommt, ist etwa gleich 17,5 und man sieht, dass mit  $\bar{u}/y = 70$  die Forderung  $\bar{u}/y > n$  tatsächlich stets erfüllt ist.

Wie man sieht, ist die Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  bei diesen Versuchen stets noch sehr viel grösser als die Geschwindigkeit  $\bar{u}_0$  gewesen, bei welcher ein Optimum der Trenngüte zu erreichen gewesen wäre. Es hätte also möglich sein müssen, mit derselben Apparatur noch wesentlich bessere Trennungsgrade zu erreichen.

### b) Eigene Versuche.

Wir haben daher Versuche angestellt, um die Gültigkeit der theoretischen Beziehungen womöglich für noch kleinere Destillationsgeschwindigkeiten zu prüfen. Wir benützten zu diesem Zweck gleichfalls als Fraktionierssäule senkrecht stehende, durch einen evakuierten Mantel nach aussen thermisch isolierte Glasrohre; in Rohr 1 wurde der Radius  $r = 0,5$  cm, die Länge  $L = 11$  cm gemacht, in Rohr 2 wurde der Radius  $r = 0,5$  cm, die Länge  $L = 100$  cm gemacht. Die Erzeugung einer genau bekannten Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  wurde dadurch bewirkt, dass die Flüssigkeit im Siedegefäss, in

welchem die Ausgangssubstanz enthalten war, mit Hilfe eines in die Flüssigkeit getauchten Widerstandsdrahtes am Sieden gehalten wurde. Aus der Grösse der pro Zeiteinheit zugeführten elektrischen Energie und der Verdampfungswärme von Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff, sowie aus dem mitgeteilten Rohrradius ergibt sich in bekannter Weise die Destillationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$ .

Das Siedegefäss selbst war, um Wärmeverluste zu vermeiden, in einem grossen *Dewar*-Gefäss untergebracht. Bei dem mitgeteilten Radius  $r$  ergibt sich nach Gleichung (1a) für beide Rohre eine optimale Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0 = 2 D_1/r$ .

Um die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung noch weiter herabzusetzen und dadurch die geforderten kleinen Kreislauftranslationsgeschwindigkeiten  $\bar{u}$  ohne Gefährdung der thermischen Definiertheit verwirklichen zu können, wurde ausserdem die Destillation des Gemisches von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei einem Drucke von nur ca. 60 mm Hg, d. h. bei einer Temperatur von ca. 15° C vorgenommen.

Die Anwendung eines kleineren Druckes und einer andern Temperatur bei der Destillation ist selbstverständlich bei der Berechnung von  $\bar{u}_0 = 2 D_1/r$  zu berücksichtigen, indem ja die Diffusionskonstante  $D$  umgekehrt proportional dem Druck und proportional  $T^{\frac{3}{2}}$  ist. (Vgl. l. c. S. 260). Wenn daher die Diffusionskonstante für ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei Atmosphärendruck und  $T = 353$  abs gleich 0,024 war, so ist sie bei 15° C = 288° abs und  $p = 60$  mm Hg = 60/760 Atm gleich 0,024  $(288/353)^{\frac{3}{2}} \cdot 760/60 = 0,26$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>. Für  $r = 0,5$  cm wird daher  $\bar{u}_0 = 1,04$  cm sec<sup>-1</sup>, was bei Berechnung von  $q = \bar{u}/\bar{u}_0$  einzusetzen ist.

Die Anzahl Mol von Ausgangsmischung, welche pro Sekunde im Siedegefäss bei der Temperatur  $T$  und dem Drucke  $p$  (in Atm) verdampft werden muss, um in dem Rohr vom Radius  $r$  die Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $q \cdot \bar{u}_0$  zu erzeugen, ergibt sich nach allem bisher Gesagten etwas allgemeiner aus der Beziehung

$$\frac{dN}{dt} \frac{22,4 \cdot 10^3}{p} \frac{T}{273} = r^2 \pi q \frac{2}{r} 0,024 \left( \frac{T}{353} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{p}$$

oder

$$\frac{dN}{dt} = 2 r \pi q \cdot 0,024 \frac{273}{T} \left( \frac{T}{353} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{22,4 \times 10^3} \text{ Mol/sec} \quad (42)$$

Es ist bemerkenswert, dass in diesem Ausdruck der Druck  $p$ , bei welchem die Destillation vorgenommen wird, nicht mehr explizite auftritt. Das bedeutet, dass die zur Erzeugung eines vorgegebenen  $q$ -Wertes zu verdampfende Flüssigkeitsmenge (in g Mol/sec) aus dem Rohrradius  $r$ , dem beabsichtigten  $q$ -Wert, der Temperatur und der Zahl 0,024 berechnet werden kann, wobei die Zahl 0,024 im allgemeinen Fall durch die Diffusionskonstante zu ersetzen wäre, welche das Dampfgemisch am Siedepunkt bei Atmosphärendruck besitzt. Die im vorigen durchgeführte explizite Berechnung der Diffusionskonstanten  $D$  bei andern Drucken und Temperaturen ist also nicht unbedingt notwendig. Ausserdem ist von Interesse, dass die zur Erzielung eines vorgegebenen  $q$ -Wertes zu verdampfende Substanzmenge (in Mol pro Sekunde) von der gewählten Versuchstemperatur und damit vom gewählten Druck nur ausserordentlich wenig abhängt. Das ist eine Bemerkung, welche im übrigen bereits l. c., insbesondere S. 282, besprochen wurde.

In der ersten Kolonne von Tabelle 3 und 4 sind nun, ähnlich wie bei Tabelle 1 und 2 die zur Anwendung gebrachten Rücklauftranslationsgeschwindigkeiten  $\bar{u}$  angegeben.

In der zweiten Kolonne sind die jeweils beobachteten Werte von  $n$  (Zahl der Einzeldestillationen, welche man ausführen müsste, um die beobachtete Trenngüte zu erhalten) angegeben.

Experimentell wurde die Zusammensetzung von Rückstand und Destillat durch Bestimmung des Brechungsindex festgestellt; der Wert von  $n$  wurde sodann mit Hilfe der Formel (11) berechnet, wobei für  $\delta$  der Wert 0,19 angenommen wurde. Der letztere Wert ergibt sich durch Anwendung von Formel (32) und Benützung der in der Literatur angegebenen Dampfdrucke der reinen Komponenten bei  $t = 15^\circ \text{C}$ .

Durch Überschlagsrechnung wurde ferner bei allen Versuchen die ungefähre Grösse der gemäss Gleichung (18) zulässigen Entnahmegeschwindigkeit  $y$  festgestellt und es wurde dafür Sorge getragen, dass die tatsächliche Entnahmegeschwindigkeit stets unter dieser Höchstgrenze blieb.

Die Werte  $n_{\text{ber}}$ , welche in der vierten Kolonne der Tabellen 3 und 4 verzeichnet sind, wurden aus den Dimensionen der Apparatur und den Werten von  $q$  gemäss Formel (13b) berechnet. Man sieht auch hier, dass die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von  $n$  innerhalb der Grenzen, die durch Versuchsfehler und Unvollkommenheiten der Versuchsanordnung gegeben sind, sehr gut ist.

**Tabelle 3.**

Destillation von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (eigene Versuche);  $p = 60 \text{ mm Hg}$ ;  $r = 0,5 \text{ cm}$ ;  $L = 11 \text{ cm}$ .

| $\frac{60}{760} \cdot \bar{u}$ | $n_{\text{beob}}$ | $q$ | $n_{\text{ber}}$ |
|--------------------------------|-------------------|-----|------------------|
| 0,34                           | 10                | 5   | 9                |
| 0,2                            | 12                | 3   | 14,5             |

**Tabelle 4.**

Destillation von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (eigene Versuche);  $p = 60 \text{ mm Hg}$ ;  $r = 0,5 \text{ cm}$ ;  $L = 100 \text{ cm}$ .

| $\frac{60}{760} \cdot \bar{u}$ | $n_{\text{beob}}$ | $q$ | $n_{\text{ber}}$ |
|--------------------------------|-------------------|-----|------------------|
| 8                              | 5                 | 125 | 3                |
| 2,45                           | 14                | 36  | 11               |
| 1,9                            | 17                | 28  | 14               |

c) Destillationsapparatur mit konzentrischen Rohren.

Man kann aus Gleichung (42) ersehen, dass  $dN/dt$ , d. h. die Anzahl Mol Flüssigkeit, welche im Siedegefäss pro Sekunde verdampft werden müssen, um die Rücklaufdestillationsgeschwindigkeit  $\bar{u} = q \cdot \bar{u}_0$  zu erzeugen, sehr klein wird, wenn für  $q$  niedrige Zahlenwerte wie  $q = 1$  oder 2 gewählt werden ( $q = 1$  bedeutet dabei diejenige Destillationsgeschwindigkeit, bei der die Trenngüte ein Optimum wird). In

unserm Beispiel ergab sich für  $q = 3$  eine Heizleistung im Siedegefäss von nur 0,06 cal/sec.

Wie bereits ausgeführt (vgl. die Bemerkungen im Anschluss an Gleichung 28) ist die Geschwindigkeit, mit der das Destillationsendprodukt entnommen werden soll, gegenüber der Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  nochmals um einen Faktor von der ungefähren Grösse  $n$  (Zahl der zu erreichenden Trennstufen) zu erniedrigen. Man erhält so für den Fall, dass man die Trenngüte einer gegebenen Vorrichtung auch nur annähernd ausnützen will, kleine Entnahmegeschwindigkeiten.

Für das Beispiel des zweiten von uns angewandten Fraktionierrohres ( $r = 0,5$  cm,  $L = 100$  cm) ist beispielsweise nach Gleichung (18) die zulässige Entnahmetranslationsgeschwindigkeit gleich

$$y = q^2 y_0 = \frac{2 D_1}{L} \cdot q^2$$

Unter Benützung soeben durchgeführter Betrachtungen entspricht dies einer Mengenleistung von  $d v/dt$  Mol Endprodukt pro Sekunde mit

$$\frac{d v}{d t} = r^2 \pi y \cdot \frac{1}{22,4 \times 10^3} \cdot \frac{273}{T} \cdot p_{\text{Atm}} = \frac{2 r^2 \pi q^2}{L} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{1}{22,4 \times 10^3} \cdot 0,024 \left( \frac{T}{353} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ Mol/sec (43)}$$

Das Einsetzen der Zahlen liefert schon für  $q = 2$  eine Mengenleistung von nur  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol/sec oder ca.  $2,7 \cdot 10^{-2}$  g Tetrachlorkohlenstoff pro Stunde.

Es ist klar, dass bei den meisten im Laboratorium durchgeführten Destillationen so kleine Destillationsgeschwindigkeiten nicht angewendet werden, dass man also im allgemeinen mit grossen Werten von  $q$  arbeitet, was aber gemäss Gleichung (13) eine schlechte Ausnützung des mit der Apparatur zu erreichenden Trennungsgrades bedeutet.

Es war daher von Interesse, zu einer Anordnung überzugehen, welche der in Abschnitt 1 und 2 an erster Stelle besprochenen, aus planparallelen Platten bestehenden Fraktioniervorrichtung ungefähr entspricht. Eine solche Anordnung ist in der in Fig. 2 angedeuteten Apparatur verwirklicht.

Der wesentliche Teil besteht aus dem Siedegefäss B, in welchem das Ausgangsgemisch durch eine elektrische Heizung H zum Sieden gebracht wird, sodann aber aus 2 konzentrischen Rohren  $S_1$  und  $S_2$ , zwischen denen der Dampf bis zur Kondensationsstelle K aufsteigen kann.

Die Erzeugung des Rücklaufs erfolgt bei K durch Kühlwasser, welches eine Temperatur besitzt, die von der Siedetemperatur des Gemisches nur sehr wenig entfernt liegt; es wird einem Thermostaten entnommen. Nach aussen ist die gesamte Apparatur durch einen

Vakuummantel M abgeschlossen. Die Entnahme des Destillationsendproduktes erfolgt durch eine mit Hilfe einer Heizwicklung warm gehaltenen Kapillare E, welche an eine Kühlfalle G angeschlossen ist. Durch Anlegen eines passenden Druckes (Vakuum) bei F kann die Geschwindigkeit, mit welcher das Destillationsendprodukt durch E aus dem Raume  $S_1, S_2$  entnommen wird, reguliert werden. Der Druck, unter welchem die Destillation stattfindet, wird, ausser durch dieses Vakuum, wesentlich durch die bei K angewandte Kühlttemperatur bestimmt.

Wenn die Rohre  $S_1$  und  $S_2$  die Länge  $L$  besitzen, wenn ferner der Aussenradius des Rohres  $S_1$  gleich  $r_1$ , der Innenradius des Rohres  $S_2$  gleich  $r_2$  ist, so erhalten wir offenbar zwischen diesen beiden Rohren einen Hohlraum von kreisringförmigem Querschnitt; die Anordnung ist, wenn  $r_2 - r_1$  klein gegen  $r_1$  gemacht wird, äquivalent mit einer Fraktioniersäule, welche aus 2 im Abstand  $2a = r_2 - r_1$  aufgestellten planparallelen Platten von der Länge  $L$  und der Breite  $b = 2 \pi r_1$  besteht. Die Trenngüte und die zulässige Entnahmegeschwindigkeit kann also den Formeln (12a) und (18) entnommen werden.

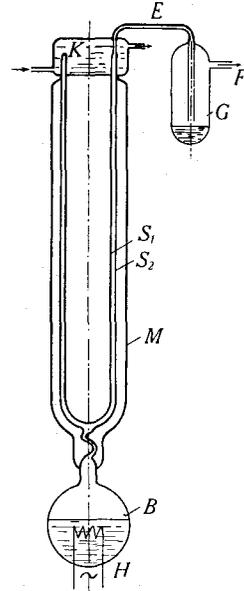


Fig. 2.  
Destillationsvorrichtung aus Glas. Trennraum mit kreisringförmigem Querschnitt, gebildet durch die konzentrischen Rohre  $S_1$  und  $S_2$ .

Für die zur Erzeugung einer bestimmten Rücklauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u} = q \cdot \bar{u}_0$  zu verdampfende Flüssigkeitsmenge in Mol/sec erhalten wir analog zu (42)

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{Doppelrohr}} = 4 \sqrt{2} r_1 \pi \frac{1}{22,4 \times 10^3} \frac{273}{T} q \left(\frac{T}{T_s}\right)^{\frac{3}{2}} D_{\frac{p=1 \text{ Atm}}{T=T_s}} \quad (44)$$

wobei  $T$  die absolute Temperatur, bei welcher die Destillation durchgeführt wird, bedeutet,  $T_s$  die bei Atmosphärendruck zu beobachtende absolute Siedetemperatur des Gemisches und  $D_{\frac{p=1 \text{ Atm}}{T=T_s}}$  die Diffusionskonstante, welche der Dampf bei Atmosphärendruck bei der normalen Siedetemperatur besitzt.

Die zulässige Entnahmegeschwindigkeit in Mol/sec wird entsprechend (analog zu 43):

$$\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\text{Doppelrohr}} = \frac{2 \pi r_1 \cdot 2 a y}{22,4 \times 10^3} \frac{273}{T} P_{\text{Atm}} = \frac{8 r_1 \pi a}{22,4 \times 10^3} \frac{q^2}{L} \frac{273}{T} D_{\frac{p=1 \text{ Atm}}{T=T_s}} \cdot \left(\frac{T}{T_s}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (45)$$

Wir vergleichen interessehalber die Mengenleistung  $d \nu / dt$  für eine aus einem einfachen Rohr bestehende Säule mit der Mengenleistung einer nach Fig. 2 gebauten Kolonne. Dabei wollen wir voraussetzen, dass die Länge  $L$  der beiden Säulen gleich gross und der Radius  $r$  bzw. der Abstand  $r_2 - r_1 = 2 a$  der Anordnung Fig. 2 so gewählt sei, dass die beiden Vorrichtungen auf Grund von (6a) und (6) die gleiche optimale Trenngüte  $n_0$  liefern. Dies ist dann der Fall, wenn  $2 a = \sqrt{2} r$  gemacht wird. In diesem Falle erhalten wir, indem wir Gleichung (45) durch Gleichung (43) dividieren,

$$\frac{\left(\frac{d \nu}{d t}\right)_{\text{Doppelrohr}}}{\left(\frac{d \nu}{d t}\right)_{\text{Rohr}}} = \frac{2 \pi r_1 2 a}{\pi r^2} = 2 \frac{r_1}{r} \quad (46)$$

$r_1$  ist dabei, woran erinnert sei, der Aussendurchmesser des Rohres  $S_1$  in Fig. 2,  $r$  dagegen der Radius des einfachen kreiszylindrischen Destillierrohres, mit welchem wir den Apparat Fig. 2 vergleichen.

Da wir  $r_1$  beliebig gross machen können, ohne dass die Trenngüte, welche ja gemäss Gleichung (6) nicht von  $r_1$ , sondern nur von  $a$  (Fig. 1) abhängt, beeinträchtigt wird, sehen wir, dass wir mit der Vorrichtung Fig. 2 bei gleicher Trenngüte wesentlich verbesserte Mengenleistungen (im Vergleich mit der Leistung eines einfachen Rohres) erzielen können<sup>1)</sup>.

Die in unserem in Fig. 2 skizzierten, aus Glas gefertigten Apparat verwendeten Abmessungen waren:

$$r_1 = 2 \text{ cm}, r_2 = 2,4 \text{ cm}, \text{ also } 2a = r_2 - r_1 = 0,4 \text{ cm}, L = 150 \text{ cm}.$$

Die Tabelle 5 bezieht sich nun auf die Destillation eines Gemisches von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in dem beschriebenen Apparat Fig. 2. In der ersten Kolonne sind die aus der Wärmezufuhr bestimmten  $\bar{u}$ -Werte, in der zweiten Kolonne die beobachteten und in der vierten die nach Gleichung (12a) berechneten  $n$ -Werte angegeben. Die Arbeitstemperatur betrug in diesem Falle  $20^\circ \text{C}$ , der Druck also ungefähr 80 mm Hg.

Tabelle 5.

Destillation von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (eigene Versuche);  $p = 80 \text{ mm Hg}$ ;  $a = 0,2 \text{ cm}, L = 150 \text{ cm}$

| $\frac{80}{760} \bar{u}$ | $n_{\text{beob}}$ | $q$ | $n_{\text{ber}}$ |
|--------------------------|-------------------|-----|------------------|
| 3,9                      | 29                | 32  | 34               |

Tabelle 6.

Destillation von m- und p-Xylol (eigene Versuche);  $p = 95 \text{ mm Hg}$ ;  $a = 0,2 \text{ cm}, L = 150 \text{ cm}$

| $\frac{95}{760} \bar{u}$ | $n_{\text{beob}}$ | $q$ | $n_{\text{ber}}$ |
|--------------------------|-------------------|-----|------------------|
| 2,8                      | 118               | 10  | 106              |
| 1,4                      | 176               | 5   | 210              |

<sup>1)</sup> Selbstverständlich wird aber bei sehr grossen Werten von  $r_1$  die Einhaltung eines überall gleichen Wertes von  $a$  praktischen Schwierigkeiten begegnen.

Tabelle 6 gibt die entsprechenden Daten für ein Gemisch von m- und p-Xylol. Hier erfolgte die Destillation bei einer Temperatur von 75° C, entsprechend einem Druck von ungefähr 95 mm Hg. Bei der Berechnung der Werte von  $n_0$  und  $n$  wurde die Diffusionskonstante  $D_{p=1, T=248^\circ}$  gleich 0,04 cm<sup>2</sup>/sec gesetzt;  $\delta$  ergibt sich aus der Siedepunktdifferenz gemäss Gleichung (37) zu  $\delta = 0,03$ .

Wir beobachten auch hier eine Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten  $n$ -Werten, deren Genauigkeit wiederum dem entspricht, was man bei Berücksichtigung der Unsicherheiten in der Versuchsanordnung und in der Ermittlung der zu benützenden Zahlenkonstanten erwarten darf.

#### d) Metallapparatur.

Nach Gleichung (45) hängt die mit einer Destillationsvorrichtung nach Fig. 2 zu erzielende Mengenleistung, ausgedrückt in Mol Endprodukt/sec, sowohl von  $r_1$  als auch von  $a$ ,  $q$  und  $L$  ab. Die Abhängigkeit von  $a$ ,  $q$  und  $L$  können wir dabei auf Grund der Beziehung (12a) weitgehend durch eine Abhängigkeit von der mit der Vorrichtung erreichten Trenngüte  $n$  (Zahl der Einzeldestillationen, welche zur Erreichung derselben Trenngüte durchgeführt werden müssten) ersetzen: Für einigermassen grosse Werte von  $q$  haben wir nach Gleichung (13)

$$n = n_0 \frac{2}{q} = \frac{L \sqrt{2}}{a q} \quad \text{oder} \quad q = \frac{L \sqrt{2}}{a n}$$

was, in die Beziehung (45) eingesetzt, liefert

$$\left( \frac{d \nu}{d t} \right)_{\text{Doppelrohr}} = \text{const.} \cdot \frac{L}{a} \cdot r_1 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (45a)$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, dass wir bei vorgeschriebener Zahl  $n$  von Trennstufen, und bei gegebener Höhe  $L$  der Fraktioniersäule die Mengenleistung durch Herabsetzung des Plattenabstandes  $2a$  erhöhen können. Sobald indessen der Rohrradius  $r_1$  und die Länge  $L$  einigermassen gross werden, stösst die Verwirklichung eines kleinen und dabei überall genau einzuhaltenden Wertes von  $a$  bei der Anfertigung von Glasapparaturen auf praktische Schwierigkeiten. Ausserdem ist die Zerbrechlichkeit ein Nachteil der Glasapparate. Wir haben aus diesem Grunde eine im Prinzip ähnlich wie Fig. 2 gebaute, aber ganz aus Metall (Eisen) bestehende Fraktioniervorrichtung hergestellt. Sie vereinigt einen hohen Wert von  $n$  mit einer guten Mengenleistung.

Die Einzelheiten dieser Vorrichtung sind aus Fig. 3 zu ersehen. Sie besteht wiederum aus einer Siedeblase B mit Heizung H; der eigentliche Trennraum wird durch die beiden konzentrischen Rohre  $S_1$  und  $S_2$  gebildet; die Erzeugung des Rücklaufs erfolgt wiederum bei K durch Kühlwasser, welches eine Temperatur besitzt, die nur wenig

unterhalb der Siedetemperatur liegt. Das Kühlwasser wird hier, bevor es die Stelle K erreicht, durch ein die ganze Säule umschliessendes doppelwandiges Rohr J geleitet und die ganze Apparatur einschliesslich des doppelwandigen Rohres J ist nach aussen von einem luftdicht schliessenden Mantel M umgeben. Indem wir das Gefäss M

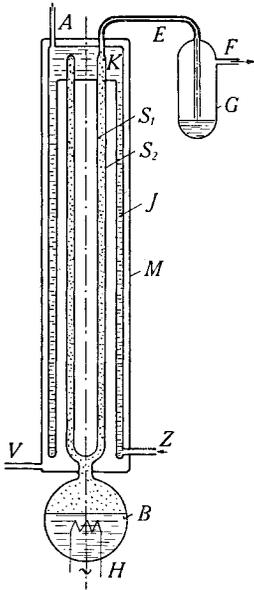


Fig. 3.

Destillationsvorrichtung aus Stahl. Trennraum mit kreisringförmigem Querschnitt, gebildet durch die konzentrischen Röhre  $S_1$  und  $S_2$ ; Wärmeschutz durch flüssigkeitsdurchspültes Doppelrohr J und Vakuummantel M.

durch die Öffnung V evakuieren, wird erreicht, dass  $S_2$ , welches ja genau die Temperatur des aufsteigenden Dampfes annimmt, über einen hochevakuierten Raum dem Doppelrohr J, welches ja fast genau dieselbe Temperatur wie  $S_2$  besitzt, gegenübersteht, so dass der Wärmeverlust von  $S_2$  sowohl infolge Leitung als auch infolge Strahlung nur sehr geringfügig sein kann. Da das Doppelrohr J nach aussen seinerseits durch den Vakuummantel M abgeschirmt ist, ist der Wärmeverlust des bei Z ein- und bei A austretenden Kühlwassers auf ein Minimum beschränkt und ein Höchstmass von Definiertheit und Konstanz an den wichtigen Stellen der Apparatur gewährleistet. Die Entnahme von Trenngut aus dem Apparat Fig. 3 erfolgt ähnlich wie bei Fig. 2 durch eine überhitzte Kapillare E und nachfolgende Kondensation des Trenngutes in der Kühlfalle G.

Die Abmessungen waren bei dieser Apparatur:

$$r_1 = 2,0 \text{ cm}, r_2 = 2,4 \text{ cm}; r_2 - r_1 = 2a = 0,4 \text{ cm}; \\ L = 200 \text{ cm}$$

Mit Hilfe dieser Vorrichtung wurde ein Gemisch etwa gleicher Teile von o- und p-Dichlorbenzol bei einer Temperatur von ca.  $90^\circ \text{C}$  destilliert.

Bei einem Unterschied der Siedepunkte von ungefähr  $5^\circ \text{C}$  bei  $90^\circ \text{C}$  ergibt sich bei Anwendung der Beziehung (37) für den Trennfaktor  $\delta$  der Zahlenwert  $\delta = 0,16$ . Für den Fall einer Destillation unter optimaler Kreislauftranslationsgeschwindigkeit  $\bar{u}_0$  (nach Gleichung (1)) würde sich die Anzahl der Trennstufen gemäss Gleichung (6) zu

$$n_0 = \frac{L}{a \sqrt{2}} = 700$$

ergeben. Legt man für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck eine Diffusionskonstante  $D_{p=1 \text{ Atm}} = \sim 0,05 \text{ cm}^2/\text{sec}$  zugrunde, so berechnet sich, wenn  $\bar{u}_0$ , d. h. der Fall  $q = 1$  verwirklicht werden soll, die im

Siedegefäß B zu verdampfende Flüssigkeitsmenge in Mol/sec durch Einsetzen in Gleichung (44) zu  $dN_0/dt = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol/sec.

Wenn wir diese Zahlen für  $n_0$  und  $\delta$  versuchsweise in Gleichung (3) oder (11) einsetzen und  $\gamma_{\text{ausg}}$  ungefähr gleich 0,5 annehmen, so erkennen wir sogleich, dass ein  $\bar{u}$ -Wert von der Grösse  $\bar{u}_0$  durchaus nicht benötigt wird, um aus dem Ausgangsgemisch die eine Komponente in praktisch völliger Reinheit herauszuholen. Man erkennt vielmehr, dass auch mit einem Werte  $q = 5$ , welcher die Anzahl von Trennstufen auf  $n_0/2,5$  herab- und die Mengenleistung um einen Faktor 25 hinaufsetzt (Gleichungen (13) bis (18)), noch eine praktisch völlige Trennung der Komponenten verwirklicht wird. Tatsächlich konnten mit der in Fig. 3 beschriebenen Apparatur bei einer Wärmezufuhr von 5 cal/sec, entsprechend einem Werte  $q = 5$ , stündlich etwa 2 g reines Paradichlorbenzol vom Schmelzpunkte  $52,5^\circ$  entnommen und im Gefäß G (Fig. 3) kondensiert werden.

Es ist damit insgesamt gezeigt, dass sowohl für die kreiszylindrischen Fraktionieraufsätze als auch für die Plattenapparate die Zahl der zu erreichenden Trennstufen bei kleiner Entnahmegeschwindigkeit richtig vorausberechnet werden kann und dass es möglich ist, auf Grund dieser Kenntnisse den Bau der Apparate und die Betriebsbedingungen so zu gestalten, dass auch schwer zu trennende Gemische mit Erfolg behandelt werden können.

Dem *Kuratorium der Ciba- und Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung*, welche uns Mittel zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat, möchten wir an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

Ausserdem danken wir Hrn. *H. Eglin* für die sorgfältige Ausführung der vorstehend in Fig. 3 beschriebenen Metallapparatur.

#### Zusammenfassung.

Es werden die Beziehungen diskutiert, welche die Trenngüte in Abhängigkeit von den Abmessungen einer Fraktioniersäule und den Betriebsdaten (Destillationsgeschwindigkeit) regeln.

Dabei wird in Ergänzung früherer Betrachtungen einiges Quantitative über den Einfluss der Entnahmegeschwindigkeit auf die Trenngüte dem Ergebnis nach mitgeteilt.

Bei nicht zu kleinen Werten von  $\gamma_{\text{ausg}}$  können die Beziehungen (12) bis (16) zur Berechnung der Trenngüte so lange angewendet werden, als das Rücklaufverhältnis  $R$  grösser bleibt als die Anzahl  $n$  der bei der Destillation erzielten Trennstufen. Wird das Rücklaufverhältnis kleiner, so sinkt im allgemeinen die Zahl  $n$  der erzielten Trennstufen.  $n$  wird dann unter bestimmten Bedingungen ( $\delta \ll 1$ ,  $q > 1$ ,  $\gamma_{\text{ausg}} \ll 1$ ,  $(\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}})/\gamma_{\text{ausg}} \ll 1$ ) einfach gleich dem Rücklaufverhältnis  $R$  selber.

Es werden ferner die Beziehungen des Trennfaktors zur Differenz der Siedepunkte der zu trennenden Substanzen angegeben, für

einfache Fälle auch die Abhängigkeit des Trennfaktors von der Temperatur, bzw. dem Druck, bei dem die Destillation vorgenommen wird. Dabei zeigt sich, dass der Trennfaktor bei einer Vakuumdestillation im allgemeinen grösser ist als bei der Trennung desselben Substanzgemisches unter Atmosphärendruck.

In einfachen Fällen lassen sich die Ergebnisse dazu verwenden, das Trennungsergebnis auch in den Fällen zu finden, in welchen die Grösse des Trennfaktors  $\delta$  von der Zusammensetzung des Gemisches abhängt und somit in verschiedenen Teilen der Fraktioniersäule verschieden ist. (Beispiel: Auftreten azeotroper Gemische). Diese einfachen Fälle sind verwirklicht, wenn  $j \ll 1$  oder wenn  $\delta \ll 1$ ,  $q \gg 1$ ,  $\gamma_{\text{ausg}} \ll 1$ ,  $(\gamma_{\text{end}} - \gamma_{\text{ausg}}) / \gamma_{\text{ausg}} \ll 1$  ist.

Die für den Fall  $R \gg n$  angegebene Abhängigkeit der Anzahl der erzielten Trennstufen von den Abmessungen der Fraktioniersäule, der Diffusionskonstante des Dampfes und der Destilliergeschwindigkeit wird an der Erfahrung geprüft, und zwar einerseits auf Grund von Literaturangaben, die von *A. Rose* mitgeteilt sind, andererseits an Hand eigener Versuche. Die Versuchsdaten gestatten eine quantitative und richtige Berechnung der Anzahl der erzielten Trennstufen, sowohl bei Destillationen, welche unter Atmosphärendruck durchgeführt sind als auch bei Vakuumdestillationen.

Neben den Fraktionieraufsätzen, welche aus einfachen kreiszylindrischen Rohren bestehen, werden eine Glas- und eine Metallapparatur beschrieben, bei welchen der Trennraum kreisringförmigen Querschnitt besitzt, indem er durch 2 konzentrische kreiszylindrische Rohre gebildet wird. Für die Berechnung der Anzahl  $n$  von Trennstufen aus Apparatenabmessungen und Betriebsbedingungen sind hier die für Plattenapparate entwickelten Formeln zu verwenden. Auch hier werden die berechneten  $n$ -Werte durch die Erfahrung bestätigt.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, mit diesen Apparaten bei gleicher Trenngüte grössere Mengenleistungen als mit den kreiszylindrischen Rohren zu erzielen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

---