

47. Die Trennungseffekte bei einer Destillation von Gemischen mit beliebig vielen Komponenten

von Werner Kuhn.

(4. II. 46.)

1. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde eine quantitative Betrachtung der Verhältnisse wiedergegeben, welche bei der Trennung binärer Gemische durch Destillation in einer Platten- oder Röhrenkolonne vorliegen¹⁾. Es zeigte sich unter anderem folgendes:

1) Wenn die Konzentration des ersten Bestandteils des binären Gemisches in Mol/l in der flüssigen Phase mit c_{1a} , die des zweiten mit c_{2a} bezeichnet wird, die Konzentration im Dampf entsprechend mit c_{1b} , bzw. c_{2b} , so ist die relative Konzentration des ersten Bestandteils in der flüssigen Phase gleich

$$\gamma_{1a} = \frac{c_{1a}}{c_{1a} + c_{2a}} \quad (1)$$

entsprechend die des zweiten

$$\gamma_{2a} = \frac{c_{2a}}{c_{1a} + c_{2a}} = 1 - \gamma_{1a} \quad (2)$$

und entsprechend in der Dampfphase

$$\gamma_{1b} = \frac{c_{1b}}{c_{1b} + c_{2b}} \quad (3)$$

$$\gamma_{2b} = \frac{c_{2b}}{c_{1b} + c_{2b}} = 1 - \gamma_{1b} \quad (4)$$

Für eine einfache nicht vervollkommnete Destillation gilt dann

$$\frac{\gamma_{1b}}{1 - \gamma_{1b}} = \frac{\gamma_{1a}}{1 - \gamma_{1a}} \cdot e^{\delta_{12}} \quad (5)$$

wo

$$e^{\delta_{12}} = \frac{p_{10}}{p_{20}} \quad (6)$$

ist. δ_{12} ist der die nicht vervollkommnete Einzeldestillation kennzeichnende Trennfaktor; p_{10} ist der Dampfdruck der ersten, p_{20} der der reinen zweiten Komponente bei der Versuchstemperatur. Für Stoffe, deren Siedepunkte sehr benachbart liegen, gilt näherungsweise

$$\delta_{12} = 10,7 \frac{\Delta T_s}{T} \quad (\text{näherungsweise für kleine Werte von } \Delta T_s) \quad (7)$$

¹⁾ W. Kuhn, Helv. **25**, 252 (1942), im folgenden mit l. c. I bezeichnet; W. Kuhn und K. Ryffel, Helv. **26**, 1693 (1943), im folgenden mit l. c. II bezeichnet.

wo ΔT_s die Differenz der bei Atmosphärendruck gemessenen Siedetemperaturen, T die absolute Temperatur ist, bei welcher die Trennung durchgeführt wird.

Auf Grund von (2), (4) und (6) können wir an Stelle von (5) offenbar der Reihe nach auch schreiben:

$$\frac{\gamma_{1b}}{\gamma_{2b}} = \frac{\gamma_{1a}}{\gamma_{2a}} \frac{P_{10}}{P_{20}} \quad (8)$$

$$\frac{\gamma_{1b}}{1 - \gamma_{1b}} = \frac{\gamma_{1a}}{\gamma_{2a}} \frac{P_{10}}{P_{20}} \quad (9)$$

und hieraus durch Auflösung nach γ_{1b} :

$$\gamma_{1b} = \frac{\gamma_{1a} P_{10}}{\gamma_{1a} P_{10} + \gamma_{2a} P_{20}} \quad (10)$$

Für γ_{2b} wird entsprechend

$$\gamma_{2b} = \frac{\gamma_{2a} P_{20}}{\gamma_{1a} P_{10} + \gamma_{2a} P_{20}} \quad (11)$$

2) Die Benützung eines Fraktionieraufsatzes hat zur Folge, dass in einer Operation dasselbe Ergebnis erzielt werden kann wie durch n hintereinander durchgeführte nicht vervollkommnete Einzeldestillationen. Die durch Benützung des Fraktionieraufsatzes erzielte Trennstufenzahl n ist, wenn die Entnahmegeschwindigkeit sehr klein, also das Rücklaufverhältnis sehr gross gemacht wird, für eine Röhrenkolonne gleich

$$n = \mathcal{Q} \bar{u} \frac{4 D}{\bar{u}^2 r^2 + 4 D^2} \quad (12)$$

für eine Plattenkolonne gleich

$$n = \mathcal{Q} \bar{u} \frac{2 D}{\bar{u}^2 a^2 + 2 D^2} \quad (13)$$

Dabei ist \mathcal{Q} die Länge der Fraktioniersäule, \bar{u} die mittlere Translationsgeschwindigkeit des in der Säule aufsteigenden Dampfes, D die Diffusionskonstante im Dampf; r ist im Falle der Röhrenkolonne der Rohrradius, a im Falle der Plattenkolonne der halbe Abstand der einander gegenüberstehenden, den Trennraum abgrenzenden planparallelen Platten.

Die Anzahl der Trennstufen, welche bei genügend grossem Rücklaufverhältnis erzielt werden kann, hängt nach (12) und (13) von der Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} des Dampfes, von der Diffusionskonstante D des Dampfes sowie von den geometrischen Abmessungen der Fraktioniersäule, jedoch nicht von der Grösse des Trennfaktors δ (Gleichung 5 und 6) ab. Die Anzahl der Trennstufen ist also unabhängig davon, ob es sich um ein leicht oder ein schwer trennbares Gemisch handelt und, sobald die Diffusionskonstante D gegeben ist,

auch nicht von den sonstigen Eigenschaften der im Gemisch vorgelegten Substanzen. Nach den l. c. I angegebenen Überlegungen ist dies darauf zurückzuführen, dass unter den beschriebenen Umständen eine bestimmte Strecke λ besteht, um die wir in der Säule nach oben fortschreiten müssen, damit sich der aufsteigende Dampf mit der herabfliessenden Flüssigkeit austauschen, d. h. einmal im Sinne der Gleichungen (8) und (9) ins Gleichgewicht setzen kann. Es ist ersichtlich, dass die Grösse der Strecke λ tatsächlich nur von der Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} des Dampfes, der Diffusionskonstante im Dampf und von r bzw. a abhängen kann. Die Grösse λ ist, beiläufig bemerkt, gleich ϱ/n (vgl. l. c. II, S. 1708), also nach (12) und (13) für eine Röhrenkolonne gleich

$$\lambda = \frac{\bar{u}^2 r^2 + 4 D^2}{4 \bar{u} D} \quad \text{Röhrenkolonne, grosses Rücklaufverhältnis} \quad (14)$$

und für eine Plattenkolonne gleich

$$\lambda = \frac{\bar{u}^2 a^2 + 2 D^2}{2 \bar{u} D} \quad \text{Plattenkolonne, grosses Rücklaufverhältnis} \quad (15)$$

Wenn das Rücklaufverhältnis nicht genügend gross gemacht wird, so fällt die oben beschriebene Einfachheit weg; wir wollen daher für das Folgende einfache Verhältnisse, d. h. unter anderem ein grosses Rücklaufverhältnis voraussetzen. Wir werden ferner mit einer mittleren Diffusionskonstante D der im Gemisch vorhandenen Substanzen rechnen. Die l. c. I angegebene Formel für die Berechnung von D zeigt, dass die Diffusionskonstanten für Substanzen von ähnlichem Molekulargewicht und ähnlicher Dichte nur wenig voneinander abweichen. Für schwer zu trennende Gemische, auf welche unsere Betrachtungen vorwiegend Bezug nehmen, ist also die Annahme einer mittleren, von den Mischungsverhältnissen unabhängigen Diffusionskonstante für die Dämpfe naheliegend und unbedenklich.

Anschliessend sei noch bemerkt, dass nach den l. c. I gegebenen Betrachtungen im Grunde genommen auch die Strömungsgeschwindigkeit des an der Wand herabfliessenden Kondensates sowie die Diffusionskonstante im Kondensat in die den Trenneffekt beschreibenden Formeln eingeht; die l. c. I an Hand der praktisch vorkommenden Zahlenwerte durchgeführte Betrachtung zeigt aber, dass die Verhältnisse im Kondensat im Falle einer Destillation praktisch keine Rolle spielen.

3) Die durch die Destillation mit dem Fraktionieraufsatz bzw. durch n Einzeldestillationen (n aus 12 oder 13 zu entnehmen) bewirkte Trennung beschrieben wir durch

$$\frac{\gamma_{1e}}{1-\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{10}}{1-\gamma_{10}} e^{n \delta_{12}} \quad (16)$$

wenn wir unter γ_{10} die relative Konzentration des ersten Bestandteils im Ausgangsprodukt, unter γ_{1e} im Endprodukt verstehen. Ist γ_{20}

bzw. γ_{2e} die relative Konzentration des zweiten Bestandteils im Ausgangs- bzw. Endprodukt, und berücksichtigt man, dass analog (2) und (4) zu gelten hat:

$$\gamma_{20} = 1 - \gamma_{10} \quad (17)$$

und

$$\gamma_{2e} = 1 - \gamma_{1e} \quad (18)$$

so kann offenbar anstatt (16) unter Berücksichtigung von (6) geschrieben werden:

$$\frac{\gamma_{1e}}{1 - \gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{20}} \left(\frac{P_{10}}{P_{20}} \right)^n \quad (19)$$

Diese Beziehung ist der Gleichung (9) analog und liefert durch Auflösung nach γ_{1e} :

$$\gamma_{1e} = \frac{\gamma_{10} P_{10}^n}{\gamma_{10} P_{10}^n + \gamma_{20} P_{20}^n} \quad (20)$$

Für γ_{2e} wird entsprechend und analog zu Gleichung (11):

$$\gamma_{2e} = \frac{\gamma_{20} P_{20}^n}{\gamma_{10} P_{10}^n + \gamma_{20} P_{20}^n} \quad (21)$$

2. Verallgemeinerung auf den Fall einfacher Gemische mit beliebig vielen Komponenten.

Anschliessend an diese teils an sich bekannten, teils in den erwähnten Arbeiten gewonnenen Einsichten wollen wir nachstehend das Problem der Trenneffekte behandeln, welche bei der einfachen und vervollkommeneten Destillation eines Gemisches mit beliebig vielen Komponenten eintreten werden.

Ähnlich wie bei der Beschreibung der Trenneffekte in einem binären Gemisch werden wir hier, zunächst wenigstens, einfache Verhältnisse, wie z. B. das Fehlen spezifischer Beeinflussungen der Komponenten in der Flüssigkeit oder im Dampfe (Nichtauftreten azeotroper Gemische usw.) voraussetzen. Ausserdem werden wir, wie schon angedeutet wurde, beim Stoffaustausch zwischen dem in der Kolonne hochsteigenden Dampf und dem an der Wand herunterfliessenden Kondensat für alle im Dampf vorhandenen Bestandteile eine mittlere Diffusionskonstante D voraussetzen. Diese Annahme hat zur Folge, dass die Strecke, um die wir in der Kolonne aufwärts gehen müssen, damit eine Verschiebung der Konzentrationen, welche durch eine einzige nicht vervollkommnete Einzeldestillation erzielt würde, erreicht wird, durch die in (14) und (15) festgehaltene Grösse λ gegeben ist. Die weitere Folge hiervon wird sein, dass die insgesamt in der Säule zu erzielende Anzahl von Trennstufen durch (12) und (13) gegeben ist. Die Aufgabe der Beschreibung der Trenneffekte, welche durch die Fraktioniersäule (im Falle genügend

kleiner Entnahme) bewirkt wird, ist dann zurückgeführt auf die Frage nach den Trenneffekten, welche durch n hintereinander durchgeführte nicht vervollkommnete Einzeldestillationen erzielt werden. Um diese Aufgabe zu behandeln, beschreiben wir zuerst die Verschiebung der Konzentrationen, welche bei einem aus beliebig vielen Komponenten bestehenden Gemisch durch eine nicht vervollkommnete Einzeldestillation bewirkt wird.

a) Konzentrationsverschiebung durch eine nicht vervollkommnete Einzeldestillation an einem aus beliebig vielen Komponenten bestehenden Gemisch.

Die Konzentrationen in Mol/l in der flüssigen Phase eines aus j Komponenten bestehenden Gemisches seien mit $c_{1a}, c_{2a}, \dots, c_{ja}$ bezeichnet, die Konzentrationen im Dampf entsprechend mit $c_{1b}, c_{2b}, \dots, c_{jb}$. Die relative Konzentration des ersten Bestandteils in der flüssigen Phase ist dann

$$\gamma_{1a} = \frac{c_{1a}}{c_{1a} + c_{2a} + \dots + c_{ja}} \tag{22}$$

für den zweiten Bestandteil entsprechend

$$\gamma_{2a} = \frac{c_{2a}}{c_{1a} + c_{2a} + \dots + c_{ja}} \tag{22,1}$$

usw., wobei offenbar gilt

$$\gamma_{1a} + \gamma_{2a} + \dots + \gamma_{ja} = 1 \tag{23}$$

Für die Dampfphase haben wir entsprechend

$$\gamma_{1b} = \frac{c_{1b}}{c_{1b} + c_{2b} + \dots + c_{jb}}; \gamma_{2b} = \frac{c_{2b}}{c_{1b} + c_{2b} + \dots + c_{jb}}; \dots \gamma_{jb} = \frac{c_{jb}}{c_{1b} + c_{2b} + \dots + c_{jb}} \tag{24}$$

wobei

$$\gamma_{1b} + \gamma_{2b} + \dots + \gamma_{jb} = 1 \tag{25}$$

ist. Es seien ferner

$$P_{10}, P_{20}, P_{30}, \dots, P_{j0}$$

die Sättigungsdrucke der reinen ersten, zweiten, ... j-ten Komponenten des Gemisches bei der Versuchstemperatur. Nun ist in einem Gemisch, zwischen dessen Komponenten keine spezifischen Beeinflussungen stattfinden, der Partialdruck p_1 der ersten Komponente direkt proportional der relativen Konzentration γ_{1a} der ersten Komponente in der Flüssigkeit und proportional dem Sättigungsdruck p_{10} der reinen ersten Komponente, in solcher Weise, dass p_1 für $\gamma_{1a} = 1$ in p_{10} übergeht, also

$$P_1 = \gamma_{1a} \cdot P_{10} \tag{26,1}$$

Entsprechend wird gelten

$$P_2 = \gamma_{2a} \cdot P_{20} \tag{26,2}$$

.....

$$P_j = \gamma_{ja} \cdot P_{j0} \tag{26,j}$$

Nun ist die Konzentration c_{1b} in Mol pro Liter im Dampf, welcher bei der Temperatur T mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, zufolge von (26) gleich

$$c_{1b} = \frac{P_1}{RT} = \frac{\gamma_{1a} P_{10}}{RT} \quad (27,1)$$

Entsprechend gilt für die weiteren Komponenten

$$c_{2b} = \frac{\gamma_{2a} P_{20}}{RT} \quad (27,2)$$

.....

$$c_{jb} = \frac{\gamma_{ja} P_{j0}}{RT} \quad (27,j)$$

Für die relative Konzentration γ_{1b} in dem mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen Dampf finden wir daher (auf Grund von (24) und (27)):

$$\gamma_{1b} = \frac{\gamma_{1a} P_{10}}{\gamma_{1a} P_{10} + \gamma_{2a} P_{20} + \dots + \gamma_{ja} P_{j0}} \quad (28,1)$$

und entsprechend für die andern Bestandteile

$$\gamma_{2b} = \frac{\gamma_{2a} P_{20}}{\gamma_{1a} P_{10} + \gamma_{2a} P_{20} + \dots + \gamma_{ja} P_{j0}} \quad (28,2)$$

.....

$$\gamma_{jb} = \frac{\gamma_{ja} P_{j0}}{\gamma_{1a} P_{10} + \gamma_{2a} P_{20} + \dots + \gamma_{ja} P_{j0}} \quad (28,j)$$

Dies sind Beziehungen, welche uns gestatten, die relativen Konzentrationen sämtlicher Komponenten des Gemisches im Dampf anzugeben, sofern die relative Konzentrationen in der Flüssigkeit sowie die Sättigungsdrucke der reinen Komponenten bei der Versuchstemperatur bekannt sind. Ein Vergleich zeigt, dass diese Beziehungen mit den für binäre Gemische gültigen Gleichungen (10) und (11) analog sind und dass (28) die Verallgemeinerung jener Beziehungen auf den Fall von Gemischen mit beliebig vielen Komponenten darstellt.

Indem wir jetzt die Quotienten von (28,1), (28,2) usw. bilden, erhalten wir

$$\frac{\gamma_{1b}}{\gamma_{2b}} = \frac{\gamma_{1a} P_{10}}{\gamma_{2a} P_{20}}; \quad \frac{\gamma_{1b}}{\gamma_{3b}} = \frac{\gamma_{1a} P_{10}}{\gamma_{3a} P_{30}}; \quad \dots \quad \frac{\gamma_{1b}}{\gamma_{jb}} = \frac{\gamma_{1a} P_{10}}{\gamma_{ja} P_{j0}} \quad (29)$$

Die Beziehungen (29) sind analog zu Gleichung (8). Sie sind insofern besonders einfach, als sie die relative Konzentration γ_{1b} des ersten Bestandteiles im Dampfe zu der des zweiten Bestandteiles γ_{2b} im Dampfe in Beziehung setzen, wobei sich zeigt, dass dieses Verhältnis (γ_{1b}/γ_{2b}) nur von der Konzentration γ_{1a} des ersten und γ_{2a} des

zweiten Bestandteils in der Flüssigkeit und den Sättigungsdrucken p_{10} und p_{20} der reinen ersten und zweiten Komponenten, nicht aber von der Konzentration der übrigen Komponenten des Gemisches abhängt.

Dieser Umstand ermöglicht uns, in ganz einfacher Weise die Konzentrationsänderungen anzugeben, welche sich einstellen, wenn an die erste eine zweite nicht vervollkommnete Destillation angeschlossen wird. Nach Abschluss einer ersten nicht vervollkommenen Destillation (Wegführung des mit der Ausgangslösung im Gleichgewicht befindlichen Dampfes und Kondensation desselben zu einer Flüssigkeit) liegt als Ausgangsprodukt der zweiten nicht vervollkommenen Destillation eine Flüssigkeit vor, in welcher die relative Konzentrationen gleich $\gamma_{1b}, \gamma_{2b} \dots \gamma_{jb}$ sind. Lassen wir diese Flüssigkeit sich mit einer Dampfphase ins Gleichgewicht setzen und bezeichnen wir die relativen Konzentrationen der Bestandteile in dem mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen Dampfe mit $\gamma_{1c}, \gamma_{2c} \dots \gamma_{jc}$, so gilt offenbar ganz analog zu (29):

$$\frac{\gamma_{1c}}{\gamma_{2c}} = \frac{\gamma_{1b} P_{10}}{\gamma_{2b} P_{20}}$$

und dies ist wegen (29) gleich

$$\frac{\gamma_{1c}}{\gamma_{2c}} = \frac{\gamma_{1a}}{\gamma_{2a}} \left(\frac{P_{10}}{P_{20}} \right)^2 \tag{30,1}$$

Für die weiteren Bestandteile gilt entsprechend:

$$\frac{\gamma_{1c}}{\gamma_{3c}} = \frac{\gamma_{1a}}{\gamma_{3a}} \left(\frac{P_{10}}{P_{30}} \right)^2 \tag{30,2}$$

.....

$$\frac{\gamma_{1c}}{\gamma_{jc}} = \frac{\gamma_{1a}}{\gamma_{ja}} \left(\frac{P_{10}}{P_{j0}} \right)^2 \tag{30,j}$$

Die Beziehungen (30) setzen, wie wir sehen, die relativen Konzentrationen, welche nach (2) nicht vervollkommenen Einzeldestillationen vorliegen, mit den ursprünglich vorhandenen Konzentrationen und mit den Dampfdrucken der reinen Komponenten in Beziehung. In analoger Weise erhalten wir Beziehungen für die Konzentrationen, welche nach (3) usw. nicht vervollkommenen Einzeldestillationen vorliegen. Bezeichnen wir die relativen Ausgangskonzentrationen mit $\gamma_{10} \dots \gamma_{j0}$, die Endkonzentrationen nach Durchführung einer beliebigen Zahl n von nicht vervollkommenen Einzeldestillationen mit $\gamma_{1e}, \gamma_{2e} \dots \gamma_{je}$, so lauten die Beziehungen

$$\frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{2e}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{20}} \frac{P_{10}^n}{P_{20}^n}; \quad \frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{3e}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{30}} \frac{P_{10}^n}{P_{30}^n}; \quad \dots \quad \frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{je}} = \frac{\gamma_{10} P_{10}^n}{\gamma_{j0} P_{j0}^n} \tag{31}$$

Ausserdem gilt [siehe Gleichungen (23) und (25)] aus Definitionsgründen

$$\gamma_{10} + \gamma_{20} + \cdots + \gamma_{j0} = 1 \quad (31,1)$$

$$\gamma_{1e} + \gamma_{2e} + \cdots + \gamma_{je} = 1 \quad (31,2)$$

Stellen wir die Identität

$$\frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{10}} \frac{P_{10}^n}{P_{10}^n} \quad (33,1)$$

fest und bilden die zu (31) reziproken Gleichungen

$$\frac{\gamma_{2e}}{\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{10}} \frac{P_{20}^n}{P_{10}^n}; \quad \frac{\gamma_{3e}}{\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{30}}{\gamma_{10}} \frac{P_{30}^n}{P_{10}^n}; \quad \dots \quad \frac{\gamma_{je}}{\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{j0}}{\gamma_{10}} \frac{P_{j0}^n}{P_{10}^n} \quad (33)$$

so erhalten wir durch Addition der Gleichungen (33):

$$\frac{\gamma_{1e} + \gamma_{2e} + \cdots + \gamma_{je}}{\gamma_{1e}} = \frac{\gamma_{10} P_{10}^n + \gamma_{20} P_{20}^n + \cdots + \gamma_{j0} P_{j0}^n}{\gamma_{10} P_{10}^n}$$

oder, indem wir hiervon wieder das Reziproke nehmen und (31,2) berücksichtigen:

$$\gamma_{1e} = \frac{\gamma_{10} P_{10}^n}{\gamma_{10} P_{10}^n + \gamma_{20} P_{20}^n + \cdots + \gamma_{j0} P_{j0}^n} \quad (34,1)$$

Analog hierzu erhalten wir für die relativen Konzentrationen der übrigen Bestandteile des Gemisches:

$$\gamma_{2e} = \frac{\gamma_{20} P_{20}^n}{\gamma_{10} P_{10}^n + \gamma_{20} P_{20}^n + \cdots + \gamma_{j0} P_{j0}^n} \quad (34,2)$$

$$\gamma_{je} = \frac{\gamma_{j0} P_{j0}^n}{\gamma_{10} P_{10}^n + \gamma_{20} P_{20}^n + \cdots + \gamma_{j0} P_{j0}^n} \quad (34,j)$$

Man bemerkt die weitgehende Analogie dieser Ausdrücke mit den Gleichungen (20) und (21), die sich auf ein binäres Gemisch bezogen. (34) stellt also die Verallgemeinerung von (20) und (21) auf den Fall eines aus beliebig vielen Bestandteilen bestehenden Gemisches dar.

Im übrigen können wir die Gleichungen (34) noch auf eine Form bringen, welche der für das binäre Gemisch geltenden Gleichung (16) analog ist:

Teilen wir in (34,1) rechterhand Zähler und Nenner je durch p_{10}^n und setzen wir

$$\frac{P_{10}}{P_{20}} = e^{\delta_{12}}; \quad \frac{P_{10}}{P_{30}} = e^{\delta_{13}}; \quad \dots \quad \frac{P_{10}}{P_{j0}} = e^{\delta_{1j}} \quad (35)$$

oder allgemein:

$$\frac{P_{i0}}{P_{k0}} = e^{\delta_{ik}} = e^{-\delta_{ki}}; \quad e^{\delta_{kk}} = 1 \quad (35,1)$$

so erhalten wir anstatt (34,1):

$$\begin{aligned} \gamma_{1e} &= \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{10} + \gamma_{20} e^{-n \delta_{12}} + \gamma_{30} e^{-n \delta_{13}} + \dots + \gamma_{j0} e^{-n \delta_{1j}}} \\ &= \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{10} + \gamma_{20} e^{n \delta_{21}} + \gamma_{30} e^{n \delta_{31}} + \dots + \gamma_{j0} e^{n \delta_{j1}}} \end{aligned} \tag{36,1}$$

und analog für

$$\begin{aligned} \gamma_{2e} &= \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{10} e^{n \delta_{12}} + \gamma_{20} e^{n \delta_{22}} + \gamma_{30} e^{-n \delta_{23}} + \dots + \gamma_{j0} e^{-n \delta_{2j}}} \\ &= \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{10} e^{n \delta_{12}} + \gamma_{20} e^{n \delta_{22}} + \gamma_{30} e^{n \delta_{32}} + \dots + \gamma_{j0} e^{n \delta_{j2}}} \end{aligned} \tag{36,2}$$

.....

$$\gamma_{ke} = \frac{\gamma_{k0}}{\gamma_{10} e^{n \delta_{1k}} + \gamma_{20} e^{n \delta_{2k}} + \dots + \gamma_{j0} e^{n \delta_{jk}}} \tag{36,k}$$

Die Beziehungen (34) und (36) gestatten uns, die mit Hilfe von n nicht vervollkommenen Einzeldestillationen bzw. die bei einer damit gleichwertigen vervollkommenen Kolonnendestillation erzielbaren relativen Endkonzentrationen $\gamma_{1e} \dots \gamma_{je}$ anzugeben, wenn die Ausgangskonzentrationen $\gamma_{10} \dots \gamma_{j0}$ vorgegeben sind, ebenso wie die Sättigungsdrucke $p_{10} \dots p_{j0}$ der reinen Komponenten bei der Versuchstemperatur.

Spezialfälle:

Eine weitere Vereinfachung dieser Ausdrücke ist in Spezialfällen möglich. Insbesondere betrachten wir den Fall

$$\left. \begin{aligned} \delta_{13} &= 2 \cdot \delta_{12} \\ \delta_{14} &= 3 \cdot \delta_{12} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \delta_{1j} &= (j-1) \delta_{12} \end{aligned} \right\} \tag{37}$$

Wegen (7) ist dieser Spezialfall gleichbedeutend mit

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{13} &= 2 \Delta T_{12} \\ \Delta T_{14} &= 3 \Delta T_{12} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \Delta T_{1j} &= (j-1) \Delta T_{12} \end{aligned} \right\} \tag{38}$$

oder

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{23} &= \Delta T_{12} \\ \Delta T_{34} &= \Delta T_{12} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \Delta T_{j-1,j} &= \Delta T_{12} \end{aligned} \right\} \tag{38a}$$

d. h. damit, dass die Differenzen der Siedepunkte zweier benachbart siedender Substanzen des Ausgangsgemisches je gleich gross sind (lineare Folge der Siedepunkte).

Für die allgemeine Beziehung (36k) lässt sich in diesem Falle schreiben:

$$\gamma_{ke} = \frac{\gamma_{k0}}{\gamma_{10} e^{n(k-1)\delta_{12}} + \gamma_{20} e^{n(k-2)\delta_{12}} + \dots + \gamma_{j0} e^{n(k-j)\delta_{12}}} \quad (39)$$

(Spezialfall: Lineare Folge der Siedepunkte; $\gamma_{10} \dots \gamma_{j0}$ beliebig)

Spezialfall: Sämtliche Ausgangskonzentrationen sind unter sich gleich. Eine nochmalige Vereinfachung dieser Beziehung lässt sich erzielen, wenn nicht nur eine lineare Folge der Siedepunkte der Ausgangsstoffe vorliegt, sondern wenn zudem die relativen Konzentrationen $\gamma_{10}, \dots, \gamma_{j0}$ der Komponenten im Ausgangsgemisch alle gleich gross sind. In diesem Falle wird anstatt (39)

$$\gamma_{ke} = \frac{1}{e^{nk\delta_{12}} [e^{-n\delta_{12}} + e^{-2n\delta_{12}} + \dots + e^{-jn\delta_{12}}]} = e^{-n(k-1)\delta_{12}} \cdot \frac{1 - e^{-n\delta_{12}}}{1 - e^{-jn\delta_{12}}} \quad (40)$$

(Spezialfall: Lineare Folge der Siedepunkte; $\gamma_{10} = \gamma_{20} = \dots = \gamma_{j0}$)

Spezialfall: Die Ausgangskonzentrationen $\gamma_{10} \dots \gamma_{j0}$ bilden eine (steigende oder fallende) geometrische Reihe: Ganz ähnlich wie im Falle $\gamma_{10} = \gamma_{10} \dots = \gamma_{j0}$ lässt sich anschliessend an (39) auch der etwas allgemeinere Fall behandeln, dass die relativen Konzentrationen der Komponenten im Ausgangsgemisch ganz allgemein eine geometrische Reihe (mit steigenden oder auch fallenden Gliedern) bilden. Der Fall (40) wird darin eingeschlossen sein.

Es sei also

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{20} &= \frac{1}{a} \cdot \gamma_{10} \\ \gamma_{30} &= \frac{1}{a^2} \cdot \gamma_{10} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \gamma_{j0} &= \frac{1}{a^{(j-1)}} \cdot \gamma_{10} \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

a kann dabei sowohl grösser als auch kleiner oder auch gleich 1 sein.

Wegen (31,1) gilt dann

$$\gamma_{10} \left[1 + \frac{1}{a} + \frac{1}{a^2} + \dots + \frac{1}{a^{(j-1)}} \right] = 1$$

woraus sofort folgt:

$$\gamma_{10} = \frac{1 - a^{-1}}{1 - a^{-j}} \quad (42)$$

weiter unter Benützung von (41):

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{20} &= \frac{1}{a} \cdot \frac{1 - a^{-1}}{1 - a^{-j}} \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \gamma_{j0} &= \frac{1}{a^{(j-1)}} \cdot \frac{1 - a^{-1}}{1 - a^{-j}} \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Einsetzen dieser Werte in (39) liefert jetzt für die relative Konzentration der k-ten Komponenten des Gemisches im Endprodukt:

$$\begin{aligned} \gamma_{ke} &= \frac{a^{-(k-1)}}{e^{n(k-1)\delta_{12}} + a^{-1} e^{n(k-2)\delta_{12}} + \dots + a^{-(j-1)n(k-j)\delta_{12}}} \\ &= \frac{a^{-(k-1)}}{e^{n(k-1)\delta_{12}} [1 + a^{-1} e^{-n\delta_{12}} + a^{-2} e^{-2n\delta_{12}} + \dots + a^{-(j-1)} e^{-(j-1)n\delta_{12}}]} \quad (44) \\ &= \frac{a^{-(k-1)}}{e^{n(k-1)\delta_{12}}} \cdot \frac{1 - a^{-j} e^{-jn\delta_{12}}}{1 - a^{-1} e^{-n\delta_{12}}} \end{aligned}$$

(Spezialfall: Lineare Folge der Siedepunkte; die Ausgangskonzentrationen bilden eine geometrische Reihe)

Die Beziehung (44) gestattet uns, die relative Konzentration eines beliebigen Endproduktes bei einer mit n Trennstufen äquivalenten Destillation anzugeben, wenn die Konzentrationen im Ausgangsprodukt durch (41) und die Trennfaktoren durch (37) und (7) gegeben sind. Man erkennt auch, dass (44) für a = 1 [gleich grosse Konzentrationen aller Komponenten im Ausgangsgemisch] in die Beziehung (40) übergeht.

Zu (44) bemerken wir weiter, dass diese Beziehung durch Einführung der Abkürzung

$$b = a \cdot e^{n\delta_{12}} \quad (45)$$

übergeht in

$$\gamma_{ke} = \frac{1}{b^{(k-1)}} \frac{1 - b^{-j}}{1 - b^{-1}} \quad (46)$$

Man sieht sofort, dass diese Beziehung, falls b durch a ersetzt würde, mit (43) identisch wäre. Weiter sehen wir, dass für k = 1 wird:

$$\gamma_{1e} = \frac{1 - b^{-1}}{1 - b^{-j}} \quad (47,1)$$

und weiter durch Einsetzen dieses Wertes in (46):

$$\begin{aligned} \gamma_{2e} &= \frac{1}{b} \gamma_{1e} \\ \gamma_{3e} &= \frac{1}{b^2} \gamma_{1e} \\ &\dots\dots\dots \\ \gamma_{je} &= \frac{1}{b^{(j-1)}} \gamma_{1e} \end{aligned} \quad (47)$$

Die Beziehungen (47) sind zu (41) ganz analog und besagen: Falls die relativen Konzentrationen der Komponenten des Ausgangsgemisches eine geometrische Reihe (Gleichung 41) bilden, die Siedetemperaturen dagegen eine arithmetische Reihe (Gleichung 38), so bilden auch die am oberen Ende der Fraktioniersäule sich ausbildenden Endkonzentrationen eine geometrische Reihe (Gleichung 47). Dabei kann der Progressionsfaktor b der für die Endprodukte gültigen geometrischen Reihe aus dem Progressionsfaktor

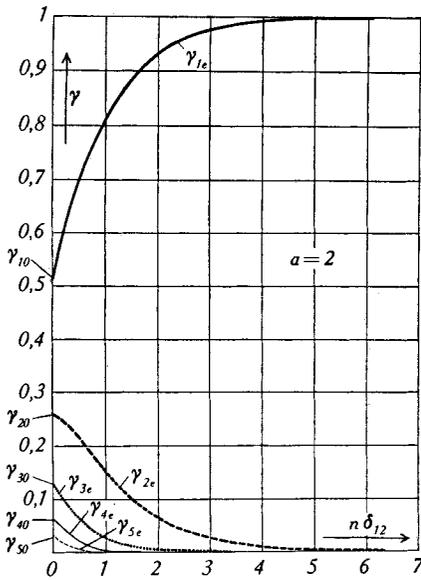


Fig. 1.

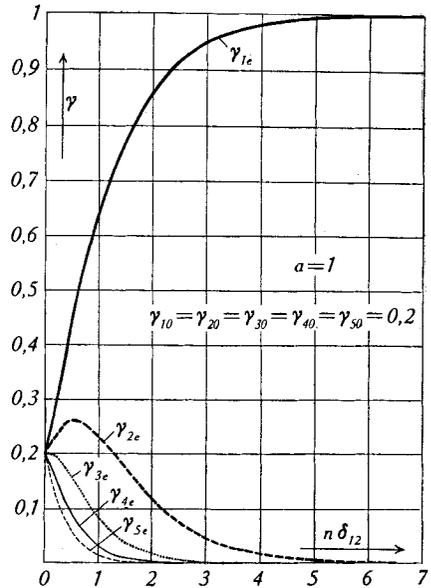


Fig. 2.

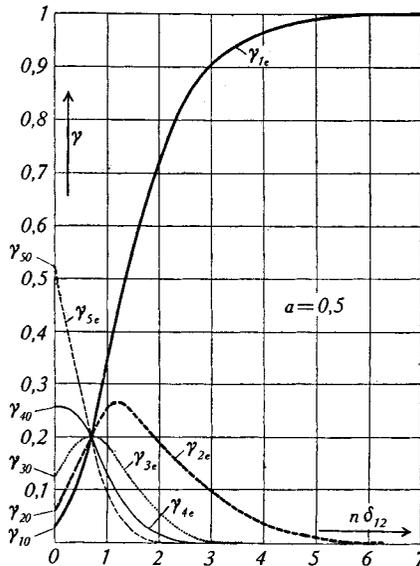


Fig. 3.

Fig. 1. Gemisch aus 5 Komponenten mit den relativen Ausgangskonzentrationen $\gamma_{10} = 0,517$, $\gamma_{20} = 0,258$, $\gamma_{30} = 0,129$, $\gamma_{40} = 0,065$, $\gamma_{50} = 0,032$. (Progressionsfaktor $a = 2$); konstante Siedepunktsdifferenz aufeinanderfolgender Komponenten. Abhängigkeit der am oberen Ende der Säule sich einstellenden relativen Konzentration γ_e in Abhängigkeit vom Produkt $n \cdot \delta_{12}$ [$n =$ Zahl der Trennstufen, $\delta_{12} =$ Trennfaktor benachbarter Komponenten, Gleichung 7].

Fig. 2. Gemisch aus 5 Komponenten, wie in Fig. 1, jedoch bei Voraussetzung gleicher Ausgangskonzentrationen sämtlicher Komponenten [$\gamma_{10} = \gamma_{20} = \gamma_{30} = \gamma_{40} = \gamma_{50} = 0,2$; d. h. Progressionsfaktor $a = 1$].

Fig. 3. Gemisch aus 5 Komponenten wie in Fig. 1, jedoch mit den relativen Ausgangskonzentrationen $\gamma_{10} = 0,032$, $\gamma_{20} = 0,065$, $\gamma_{30} = 0,129$, $\gamma_{40} = 0,258$, $\gamma_{50} = 0,517$.

a der für die Ausgangsprodukte gültigen geometrischen Reihe, aus der Zahl der Trennstufen n sowie aus dem für 2 benachbarte Komponenten wirksamen Trennfaktor δ_{12} berechnet werden (Gleichung 45).

Für die Fälle $a = 2$; $a = 1$ und $a = 0,5$ sind in Fig. 1, 2 und 3 für ein aus 5 Komponenten bestehendes Gemisch, bei welchem der Siedepunkt jeder Komponente von dem der nächsten um den gleichen Betrag verschieden ist, die Ausgangskonzentrationen $\gamma_{10} \dots \gamma_{50}$ der 5 Komponenten (Kurvenanfangspunkt bei $n\delta_{12} = 0$) sowie die am oberen Ende der Fraktioniersäule zu erhaltenden Konzentrationen der 5 Komponenten in Abhängigkeit von $n \cdot \delta_{12}$ (Produkt aus Zahl der Trennstufen n mal Trennfaktor δ_{12} zweier benachbarter Komponenten, zu berechnen aus Gleichung (7)) aufgetragen¹).

In Fig. 4 ist, ebenfalls für ein aus 5 Komponenten bestehendes Gemisch, bei welchem die Siedepunkte benachbarter Komponenten um konstante Beträge voneinander abweichen und bei welchen die Ausgangskonzentrationen eine geometrische Progression bilden, die relative Konzentration der 5 Komponenten in Abhängigkeit vom natürlichen Logarithmus des Progressionsparameters a bzw. b , welche Grösse als Abszisse aufgetragen ist, angegeben. Ist a (Progressionsfaktor in der Ausgangsmischung) gegeben, so sind die 5 Ausgangskonzentrationen gegeben durch die Schnittpunkte einer bei $\ln a$ gezogenen Vertikalen mit den 5 in der Figur gezeichneten Kurven. Den Logarithmus des Progressionsfaktors b des am oberen Ende der Säule sich einstellenden Endproduktes erhalten wir, indem wir vom Punkte $\ln a$ aus um den Betrag $n\delta_{12}$ nach rechts gehen (indem ja nach Gleichung (45) gilt: $\ln b = \ln a + n\delta_{12}$). Die relativen Konzentrationen, welche sich am oberen Ende der Säule einstellen, erhalten wir dann, indem wir am Punkte $\ln b$ die Vertikale ziehen und die Schnittpunkte mit den 5 Kurven feststellen. Fig. 4 erlaubt also, die Konzentrationen der Endprodukte anzugeben für beliebige Werte von $n\delta_{12}$ und für eine durch einen beliebigen Progressionsfaktor a gekennzeichnete Ausgangsmischung.

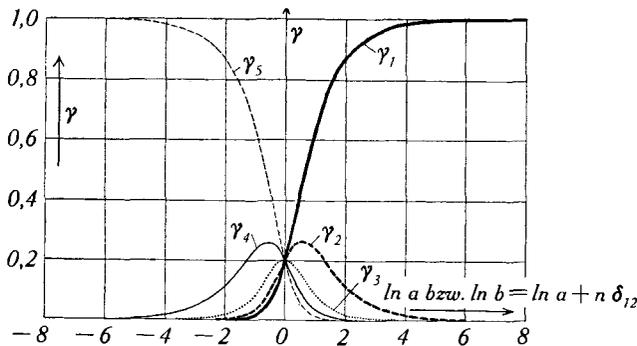


Fig. 4.

Gemisch aus 5 Komponenten, deren relative Konzentrationen im Ausgangszustand eine geometrische Reihe mit dem Progressionsparameter a bilden. Als Abszisse ist $\ln a$ bzw. $\ln b = \ln a + n \cdot \delta_{12}$ aufgetragen. [n = Zahl der Trennstufen; δ_{12} = Trennfaktor benachbarter Komponenten; Gleichung (7).] Als Ordinaten sind die relativen Konzentrationen γ_1 bis γ_5 der 5 Bestandteile aufgetragen. Die den Ausgangskonzentrationen entsprechende Vertikale schneidet die Abszisse an dem Punkte, welcher dem Progressionsparameter a entspricht. Geht man von diesem Punkte in natürlichem Masstabe um den Betrag $n \delta_{12}$ nach rechts und zieht durch diesen Punkt eine Vertikale, so gibt deren Schnittpunkt mit den 5 Kurven die relativen Konzentrationen des mit Hilfe von n Trennstufen zu erreichenden Endproduktes.

¹) Die Berechnung der Kurven ist von Herrn Dr. P. Bärtschi durchgeführt worden.

Ist auch nur eine der Voraussetzungen, nämlich dass die relativen Konzentrationen der Ausgangsmischung eine geometrische Reihe darstellen und dass die Siedepunktsdifferenzen zwischen benachbarten Komponenten alle gleich gross sind, nicht erfüllt, so ist auf die allgemein gültigen Gleichungen (34) oder (36) zurückzugreifen.

Zusammenfassung.

Unter der Voraussetzung, dass keine azeotropen Gemische oder ähnliche spezifische Beeinflussungen vorliegen, werden quantitativ die Trennungseffekte angegeben, welche bei einer Destillation von Gemischen mit beliebig vielen Komponenten erzielt werden können. Ist j die Zahl der Komponenten, $\gamma_{10}, \gamma_{20} \dots \gamma_{j0}$ deren relative Konzentration im Ausgangsgemisch, δ_{12} der Trennfaktor, der für binäre, aus der ersten und zweiten Komponente bestehenden Gemische wirksam ist, $\delta_{13} \dots \delta_{1j}$ der Trennfaktor für binäre, aus der ersten und dritten Komponente usw. gebildeten Gemische, n die Anzahl der bei einer vervollkommenen Destillation (Fraktioniersäule) erzielten Trennstufen, so lassen sich die Konzentrationen $\gamma_{1e}, \gamma_{2e} \dots \gamma_{je}$ sämtlicher Bestandteile des Gemisches, welche sich am oberen Ende der Fraktioniersäule einstellen werden, angeben als Funktionen der Trennstufenzahl n , der j Ausgangskonzentrationen $\gamma_{10} \dots \gamma_{j0}$ und der $(j-1)$ Trennfaktoren $\delta_{12} \dots \delta_{1j}$.

Besonders einfach werden die Beziehungen, wenn die Trennfaktoren (bzw. die Siedepunktsdifferenzen) benachbarter Komponenten alle gleich gross sind und wenn sich ausserdem die Ausgangskonzentrationen so wie die Glieder einer geometrischen Reihe verhalten. In diesem Falle lassen sich die Endkonzentrationen stets ebenfalls als geometrische Reihe darstellen. Für den Fall eines aus 5 Komponenten bestehenden Gemisches werden diese Verhältnisse durch Figuren veranschaulicht.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.
