

Die Sättigungsdampfdrucke, die Verdampfungswärmen und das Destillationsverhalten des Stoffpaares Cyclohexanon—Cyclohexanol

Von P. HENNINGS und U. v. WEBER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die zwischen 800 und 5, bzw. 10 Torr gemessenen Sättigungsdampfdrucke des Cyclohexanons und des Cyclohexanols lassen sich durch eine dreigliedrige Formel $\lg p = A - B/T + C \lg T$ mit weniger als $\pm 0,001$ in $\lg p$ zwischen 800 und 35 Torr interpolieren. Die Verdampfungswärmen des Cyclohexanons sind normal, die des Cyclohexanols anomal groß. Das Dampfdruckverhältnis $\alpha = p_1^0/p_2^0$ nimmt von 1,143 bei 160° auf 2,124 bei 80° zu. Mit Hilfe einer allgemeinen Bewertungsformel für Gegenstromaustauscher wird gezeigt, daß die Rektifikation bei 80° auch unter Berücksichtigung der verminderten Intensität des Gegenstroms noch die achtfache Ertragsquote gegenüber der Rektifikation bei 160° liefert; die Durchrechnung des Beispiels der destillativen Trennung eines 50:50-Gemisches in die Komponenten mit 99% Reinheit, wobei auch die Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten berücksichtigt werden, bestätigt das Ergebnis der allgemeinen Bewertungsformel.

Im Rahmen einer thermodynamischen Untersuchung des Mischungssystems Cyclohexanon-Cyclohexanol wurden die Sättigungsdampfdrucke p_1^0 und p_2^0 der reinen Stoffe zwischen 800 und 5, bzw. 800 und 10 Torr nach der dynamisch-ebullioskopischen Methode¹⁾ untersucht. Die physikalischen Daten der von uns benutzten gereinigten Stoffe im Vergleich zu den Literaturwerten von TIMMERMANS²⁾ gibt Tab. 1 wieder.

Tabelle 1

Stoff	Fp. °C	Kp. ₇₆₀ °C	30°C	50°C	n_{25}^D
Cyclohexanon	— 29,35°	155,65°	0,9381	0,9193	1,4486
Lit. ²⁾ Cyclohexanon	— 31,2°	155,65—155,67°	0,9376	—	1,4486
Cyclohexanol	25,26°	160,8°	0,9412	0,9249	1,4646
Lit. ²⁾ Cyclohexanol	25,15—25,46°	160,8—161,3°	0,9415	—	1,4648

¹⁾ U. v. WEBER, J. prakt. Chem., [4] 1, 318 (1955).

²⁾ J. TIMMERMANS, Physico-Chemical Constants of pure organic components, Amsterdam (1950).

Durch die dreigliedrige Formel

$$\lg p = A - B/T + C \lg T \quad (1)$$

lassen sich die Dampfdrucke beider Stoffe gut wiedergeben. Tab. 2 enthält die Zahlenwerte für die Konstanten A, B und C.

Tabelle 2

	A	B	C
Cyclohexanon.	23,06893	3004,72	— 5,00727
Cyclohexanol	45,43312	4725,23	— 12,00503

Zwischen 800 und 35 Torr weichen die Meßpunkte um weniger als $\pm 0,001$ in $\lg p$ von den Formelbeträgen ab, unterhalb 35 Torr liegen sie wenig darüber.

In Abb. 1 sind in bekannter Weise die zwei Dampfdruckkurven als $\lg p$ gegen $1/T$ aufgetragen; die des Cyclohexanol verläuft beträchtlich steiler, was durch die im Vergleich zum Cyclohexanon stärkere Assoziation der Flüssigkeit und die dadurch vergrößerte Verdampfungswärme sich erklärt. Die nach der Gleichung

$$\frac{d \ln p}{d \ln T} (RT + B p - V_{11g} p) = L_{\text{evap}} \quad (2)$$

mit Formel (1) und Tab. 2 errechneten molaren Verdampfungswärmen und -entropien sind in Tab. 3 in kcal, bzw. Clausius wiedergegeben.

Tabelle 3

P (Torr) V (Liter)	Cyclohexanon			P (Torr) V (Liter)	Cyclohexanol		
	T °C	L	S		T °C	L	S
P = 760 (B = -1,2) V = 50 B = -1,4) V = 500	155,65°	9,12	21,26	P = 760 (B = -1,2) V = 50 B = -1,4) V = 500	160,80°	10,84	24,98
	140,2°	9,35	22,10		147,6°	11,21	26,64
	70,8°	10,25	29,81		88,4°	12,87	35,51

Die zur Auswertung von Gleichung 2 verwandten Virialkoeffizienten der Dämpfe B in Litereinheiten sind in Klammern beige geschrieben. Während das Keton innerhalb der Regel von PICTET und TROUTON (S bei 1 Atm 20 bis 22 Clausius) und innerhalb der verfeinerten Regel von HILDEBRAND (S bei 50 Liter Verdampfungsvolumen ungefähr 222 Clausius) bleibt, weicht der cyclische Alkohol um mehr als 20% davon ab. Durch Extrapolation der Dampfdruckkurven und -formeln läßt sich oberhalb

der Siedepunkte ein Schnittpunkt oder sogenannter isobarer Punkt für etwa 193 °C und 2,4 Atm errechnen. Dort ist das Verhältnis der Sättigungsdampfdrucke $\alpha^\circ = p_1^0/p_2^0 = 1$ und $\lg \alpha^\circ = 0$.

Da Cyclohexanon-Cyclohexanol-Mischungen als großtechnisches Zwischenprodukt anfallen und zerlegt werden, ist der für die destillative Trennbarkeit in erster Linie maßgebende $\lg \alpha^\circ$ von Interesse; in Abb. 1 ergibt er sich als Differenz der Abszissenbeträge der beiden Dampfdruckkurven und ist noch einmal gesondert im vierfach vergrößerten Maßstab der rechten Abszisse als nach rechts aufsteigende Kurve eingezeichnet. Bei 160 °C ist $\lg \alpha^\circ = 0,058$, bei 80 °C $\lg \alpha^\circ = 0,327$. Die Vergrößerung mit sinkender Temperatur läßt bei tiefen Temperaturen, also bei vermindertem Druck die besseren Destillationsbedingungen erwarten. Die Entscheidung des Verfahreningenieurs hängt aber nicht nur von diesem einen Faktor ab, z. B. sinkt mit dem Destillationsdruck der Durchsatz der Rektifizierkolonnen, was für die Vakuumdestillation ein ungünstiger Faktor ist. Bei Mischungen von Komponenten, die beide der Regel von PICTET und TROUTON gehorchen, vergrößert sich beim Übergang von 1 Atm auf 1/20 Atm $\lg \alpha^\circ$ nur um das zwei- bis dreifache. Die entgegengesetzt wirkenden Faktoren pflegen sich dann angenähert aufzuheben und der Vorzug der Druckminderung ist unsicher, wenn nicht noch andere Umstände, z. B. die thermische Unbeständigkeit der Substanzen den Ausschlag geben. Eine rationelle Bewertung wird durch eine Gleichung ermöglicht, die der eine von uns schon früher aufgestellt hat³⁾; sie soll hier in etwas abgeänderter Form herangezogen werden:

$$\frac{\tau^b}{\tau^a} = \left(\frac{\ln \alpha^a}{\ln \alpha^b} \right)^2 \frac{I^a}{I^b}; \tag{3}$$

a und b indizieren allgemein die Kenngrößen zweier zu vergleichender Gegenstrom-Trennverfahren, die sich nicht notwendig auf Destillationen

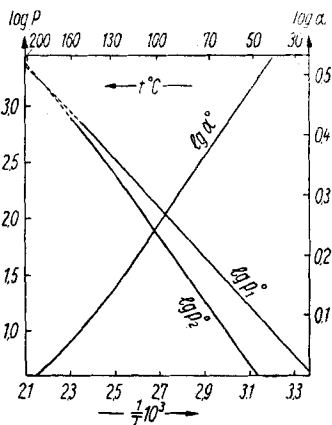


Abb. 1. Die Sättigungsdampfdrucke von Cyclohexanon ($\lg p_1^0$) und von Cyclohexanol ($\lg p_2^0$) in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur, und das Dampfdruckverhältnis $\lg p_1^0/p_2^0$ im vierfach vergrößerten Maßstab der rechten Abszisse

³⁾ U. v. WEBER, Chem. Technik 2, 241ff. Gl. 13 (1950).

beschränken müssen. In unserem Fall sollen sie sich auf die Rektifikation bei 160° (a) und auf die bei 80 °C (b) beziehen. I^a und I^b sind die durch

$$I = \frac{N F}{H} \quad (4)$$

definierten Intensitäten des Gegenstromaustausches, wo N die Anzahl der Trennstufen, F die Rückflußleistung und H den Betriebsinhalt an dem zu trennenden Gut des Gegenstromaustauschers bedeutet; α ist allgemein die durch das Verhältnis von vier Molenbrüchen in zwei Phasen definierte einfache Anreicherung, hier gleich dem oben definierten α° ; statt $\lg \alpha$ ist $\ln \alpha$ geschrieben, um den für die Herleitung der Formel benötigten Zusammenhang $\ln \alpha \approx \alpha - 1$ für $\alpha - 1 \ll 1$ kenntlich zu machen.

Die Basis des in Formel (3) durchgeführten Vergleichs ist, daß Gemische gleicher Zusammensetzung bis zur gleichen Reinheit getrennt werden und daß die Gegenstromaustauscher der Aufgabe so angepaßt werden, daß die Trennung der gegebenen (nicht notwendig gleichen) Stoffmengen in der kürzesten Zeit erfolgt. τ^b/τ^a auf der linken Seite von Gleichung (3) ist das Verhältnis dieser Zeiten und ist im Fall kontinuierlicher Verfahren sowohl auf die Anlaufzeiten, wie auf die für die Erneuerung des Betriebsinhalts erforderlichen Zeitspannen zu beziehen. Als Verhältnis der reziproken Zeiten gelesen, bedeutet die Bewertung τ^b/τ^a das Verhältnis der Ertragsquoten, bezogen auf die Betriebsinhalte der Gegenstromaustauscher. Da die Anlagekosten und die Betriebskosten des Gegenstromaustausches mit dem Betriebsinhalt ungefähr proportional gehen, vermitteln die Ertragsquoten auch die ökonomische Bewertung. Mit den obigen Beträgen für $\lg \alpha^\circ$ wird der quadratische Faktor in Gleichung (3) 1:33. Das Verhältnis der Intensitäten von Rektifizierkolonnen einerseits bei 1 Atm, andererseits bei 25 bis 50 Torr ist etwa 4:1. Damit wird das Verhältnis der Ertragsquoten 8,25:1 zugunsten der Rektifikation bei 80 °C und entsprechend verminderten Drucken.

Neben dem Dampfdruckverhältnis der reinen Komponenten bestimmen die Abweichungen der Mischung vom idealen Verhalten ihre destillativen Eigenschaften; die Abweichungen bewirken eine mit der Zusammensetzung sich ändernde relative Flüchtigkeit $\alpha = \alpha(x)$ an Stelle des bei gegebener Temperatur für alle Mischungsverhältnisse konstanten $\alpha = \alpha^\circ$. Unsere Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, lassen aber schon folgende Aussagen zu: Das System Cyclohexanon-Cyclohexanol zeigt im hier interessierenden Temperaturbereich mäßige Abweichungen von der Idealität, die noch kein Azeotrop bewirken. In der Umgebung des isobaren Punktes ist ein Azeotrop zu erwarten. Die

Abweichungen lassen sich durch einen B-Term und einen D-Term gemäß der Systematik von REDLICH und KISTER⁴⁾ darstellen.

Mit der Änderung des Molenbruchs x_1 des Cyclohexanons von 0,1–0,9 ändert sich α von 1,22 bis 1,075 bei 160° und von 2,38 bis 1,95 bei 80°. In Abb. 2 sind die Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte für beide Temperaturen als ausgezogene Kurven gezeichnet und zum Vergleich gestrichelt die Kurven für konstantes $\alpha = \alpha^\circ$. Man kann für spezialisierte Aufgaben das Rückflußverhältnis V und die Zahl der Trennstufen N gemäß der Konstruktion von MCCABE und THIELE ermitteln. Z. B. findet man für die Forderung, daß 50:50-Gemische durch kontinuierlich Rektifizieren bis zum Reinheitsgrad 99% beider Komponenten zerlegt werden und, daß $V:N$ sich etwa wie 2:3 verhalten soll.

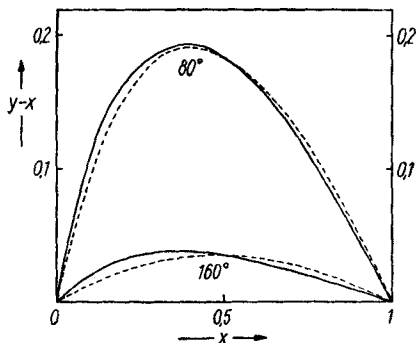


Abb. 2. Die Differenzen der Molenbrüche im Dampf minus Molenbrüche in der Flüssigkeit gegen die Molenbrüche in der Flüssigkeit bei 160° (unteren Kurven) und 80° (obere Kurven) gestrichelte Kurven für ideales Mischungsverhalten; x = Molenbruch des n-Dekans

Die Bedingungen (a) sind für einen technischen Prozeß schwierig zu erfüllen und eine kostspielige Belastung; dagegen sind (b) leicht zu erfüllende der Technik geläufige Bedingungen. Vergleichen wir zwei Kolonnen, indem wir für beide den gleichen Betriebsinhalt je Trennstufenhöhe, aber für die bei 80° laufende 1/4 des Rückflusses der bei 160° laufenden ansetzen, also wie oben das Verhältnis der Intensitäten 1:4 rechnen. Gemäß den in Tab. 4 gegebenen Daten verhalten sich die Be-

Tabelle 4

(a)	160°C	V (Verstärkersäule) = 55,3	N (Abtriebs + Verst.) = 83
(b)	80°C	V (Verstärkersäule) = 9	N (Abtriebs + Verst.) = 15

triebsinhalte wie 15:83, dagegen die Destillatmengen wie 55,3 : 9 · 4 und die Ertragsquoten wie 83 · 55,3 : 15 · 9 · 4 = 8,5:1 zugunsten der bei 80° betriebenen Kolonne. Das auf Rückflußverhältnisse und Trennstufenzahlen durchgerechnete Beispiel bestätigt gut die aus der allgemeinen Formel (3) gezogene Verhältniszahl 8,25:1, obwohl die Voraussetzungen für die Ableitung $-\alpha$ konstant und nahe bei 1 – nicht mehr gut erfüllt sind.

⁴⁾ O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. 40, 395 (1948).

Um die Bedingungen der Rektifikation genau zu berechnen, sind noch Korrekturen anzubringen. Die Gültigkeit des Redlich-Kister-Ansatzes nur mit den B- und D-Termen auch in den Randgebieten muß noch geprüft werden. Nach Tab. 3 sind die Verdampfungswärmen der Komponenten beträchtlich verschieden, so daß bei konstant gegebenem Wärme-aufwärts-Strom der Dampfstrom und das Rückflußverhältnis längs der Kolonne nicht konstant sein können; man muß von dem $y-x$ -, bzw. $(y-x)-x$ -Diagramm der MCCABE-THIELE-Konstruktion zum $i-x$ -Diagramm übergehen. Die im Kolonnenkopf festgelegte Temperatur gilt nicht für die Querschnitte der Kolonne, sondern steigt nach unten zu sowohl durch die Verschiebung der Zusammensetzung zum Schwereflüchtigen hin, als auch durch den Strömungsüberdruck. Ist der Strömungsüberdruck je Trennstufenhöhe vorgegeben, so kann die genaue Berechnung durch Konstruktion von Stufe zu Stufe ausgeführt werden. An dem wesentlichen Ergebnis, daß die destillative Trennung von Cyclohexanon-Cyclohexanol-Mischungen bei niedrigen Temperaturen und entsprechend niedrigen Drucken viel vorteilhafter auszuführen ist als bei Normaldruck, ändert sich nichts, nur kommt die ergänzende Forderung hinzu, auch nur solche Kolonnentypen zu wählen, bei denen der auf die Trennstufeneinheit bezogene Strömungsüberdruck klein ist.

R o s t o c k, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1962.