

Rektifikation im Laboratorium als Hilfsmittel der aliphatisch-organischen Chemie.

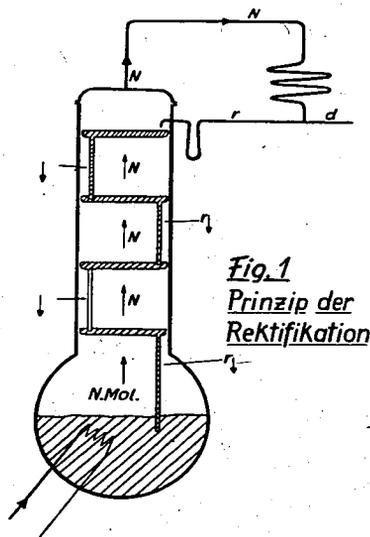
Dr. Groll, Hamburg.

Teil I:

Allgemeine Methodik und Apparate.

Die voraufgegangenen Vorträge haben keinen Zweifel daran gelassen, daß die Rektifikation im Laboratorium eine hervorragende Rolle in der Feintrennung von Kohlenwasserstoffen spielt. Diese Methode ist für präparative und für analytische Arbeiten gleich gut geeignet, und ich werde Ihnen im folgenden Apparate für beide Zwecke beschreiben.

Um Ihnen die Gründe für manche Details in der Konstruktion vor Augen zu führen, möchte ich in Kürze einige grundsätzliche Tatsachen über das Rektifizieren zusammenfassen, welche für die Laboratoriumsrektifikation besonders von Wichtigkeit sind.



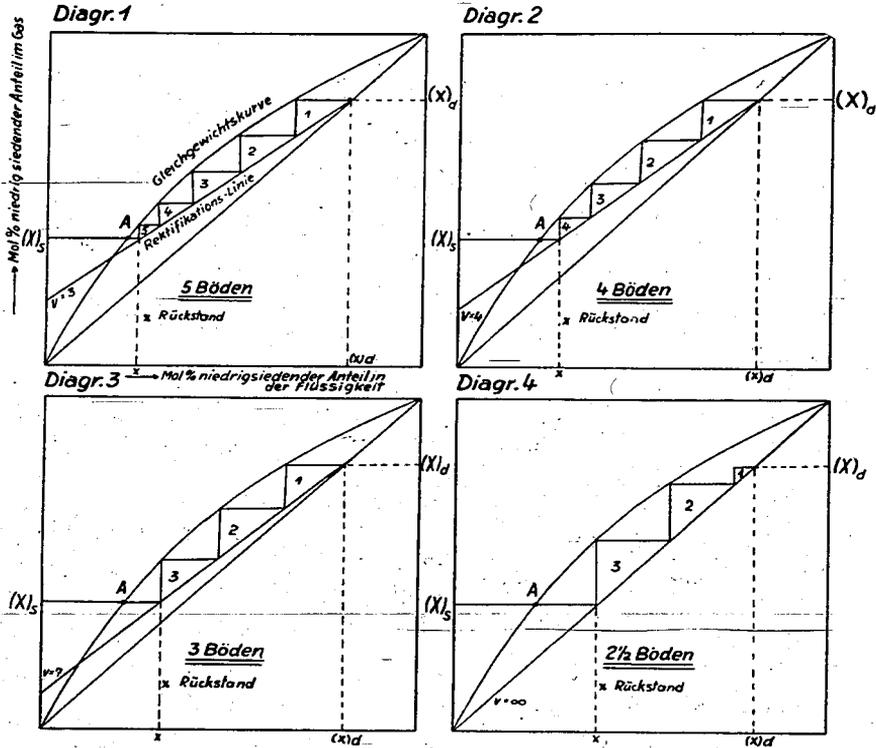
Zu diesem Zweck betrachten wir zunächst eine ideale Kolonne, welche keine Wärmeverluste erleidet und in welcher auf jedem Boden das Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase erreicht wird. Wir machen weiterhin die Annahme — welche praktisch nie zutrifft —, daß die Verdampfungswärmen der 2 Komponenten, welche wir voneinander trennen wollen, gleich sind. Dann sind die Verhältnisse so, wie sie auf Fig. 1 dargestellt sind.

In der Blase verdampfen N -Mole des Flüssigkeitsgemisches. Das Gas enthält dann soviel mehr des leichten und soviel weniger des schweren Anteils als dem Raoult'schen Gesetz entspricht. Oben wird das gesamte Material, d. h. die N -Mole im Kühler kondensiert. Während d -Mole als Destillat abgezogen werden, fließen r -Mole als Rückfluß durch die Kolonne zurück. Dieser Rückfluß wird nun auf jedem Boden von dem von unten her aufströmenden Dampf wieder aufgeköcht.

Die Faktoren, welche die Schärfe der Trennung beeinflussen, sind dann

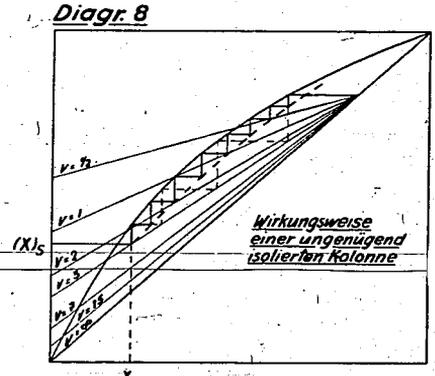
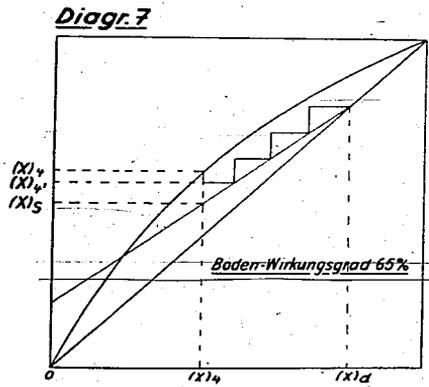
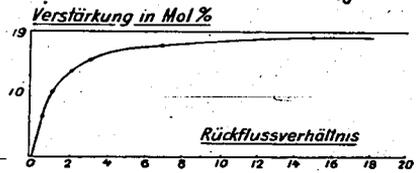
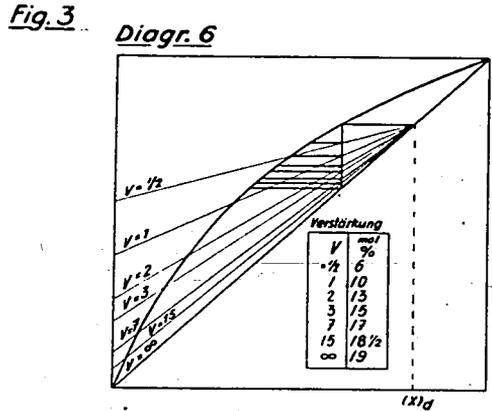
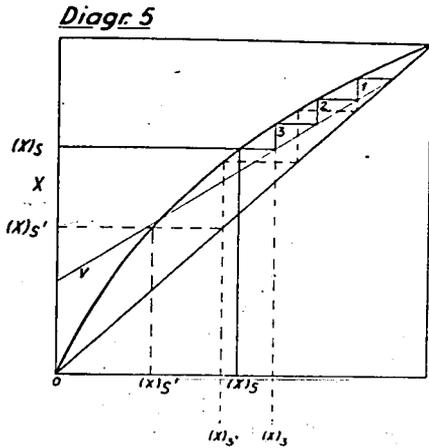
1. die Gestalt der Gleichgewichtskurve
2. das Rückflußverhältnis
3. die Zahl der Böden in der Kolonne
4. der Gesamtdurchsatz
5. der Wirkungsgrad der Kolonne.

Fig. 2



Wir sehen in den Diagrammen Fig. 2 die Auswirkung der ersten drei Faktoren. Die Wölbung der Gleichgewichtskurve hängt bei Substanzen verwandter chemischer Natur nur von der Lage der Dampfdruckkurven zueinander ab, also grob genommen, je weiter die Siedepunkte voneinander entfernt sind, desto höher ist die Wölbung und desto leichter wird natürlich die Rektifikation.

Das Rückflußverhältnis $v = \frac{r}{d}$ äußert sich im Diagramm durch die Neigung der Rektifikationslinie. Wir bekommen aus demselben Gemisch in den 4 hier aufgezeichneten Fällen jedesmal dasselbe Destillat. Bei kleinem Rückflußverhältnis brauchen wir mehr Böden als bei großem, aber wir belasten dann natürlich die Kolonne viel mehr und bekommen schließlich bei *totalem* Rückfluß, d. h. wenn $v = \infty$, überhaupt kein Destillat mehr. Der Rückstand wird auch immer schlechter.



Diese Diagramme gelten streng genommen nur für kontinuierliche Rektifikation. Bei chargenweisem Betrieb, wie wir ihn im Labor fast immer haben, ändert sich die Zusammensetzung des Rückstandes dauernd zu unseren Ungunsten, wie in Fig. 3 Diagramm 5 angedeutet. Wir müssen, um unverändert das gewünschte Destillat zu erhalten, d. h. um die Temperatur im Kolonnenkopf konstant zu halten, das Rückflußverhältnis dauernd vergrößern. Brauchen wir so nach einiger Zeit das Rückflußverhältnis $v = \infty$, so sind

wir mit unserer Kunst zu Ende und müssen entweder eine längere Kolonne benutzen oder uns mit der Gewinnung eines weniger angereicherten Destillates begnügen, das wir dann nochmals als Charge in die Blase geben, um so doch noch zum gewünschten Ziel zu kommen. Dieses Verfahren besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit der sog. »wiederholten fraktionierten Destillation« aus Fraktionierkolben mit oder ohne schönklingendem Aufsatz, hat aber den Vorteil, daß man damit tatsächlich und nicht nur in der Einbildung fraktioniert destilliert.

Normalerweise arbeiten wir im Laboratorium mit Rückflüssen von 3:1 bis 10:1; in Ausnahmefällen, so besonders beim Übergang von einer Fraktion zur anderen, erhöht man das Verhältnis auf 15:1 bis 20:1, um die Zwischenfraktionen, die man gesondert auffängt, um sie gelegentlich zu redestillieren, möglichst klein zu halten. Viel bringt der übergroße Rückfluß allerdings nicht mehr, wie Sie aus dem Diagramm 6 ersehen. Die Verstärkung in Mol% auf dem obersten Boden ist unter dem Diagramm gesondert aufgetragen.

Der vierte Faktor, der gesamte Durchsatz der Kolonne, hat seine obere Grenze da, wo der Rückfluß anfängt, in der Kolonne zu »hängen«, ganz einfach, weil die Gas- und Flüssigkeitsmengen N und r nicht mehr aneinander vorbeigelangen können.

Bleibt man unter dieser gefährlichen Grenze, so bleibt bei einer Glockenkolonne der Wirkungsgrad über einen weiten Bereich praktisch konstant; denn was eine bessere Durchwirbelung bei höheren Geschwindigkeiten Gutes bringt, das wird durch Mitreißen von Tropfen und kurze Kontaktzeiten wieder verschlechtert und umgekehrt.

Ganz anders sind jedoch die Verhältnisse bei Kolonnen, die mit Füllkörpern irgendwelcher Art arbeiten. Da sinkt die Benetzung der Füllung sofort vom Gefahrenpunkt des Hängens dauernd ab, und damit verschlechtert sich der Kontakt, bis in einer trockenen Kolonne keine Rektifikation mehr stattfindet.

Als letzter Faktor hängt der Wirkungsgrad der Kolonne von der Konstruktion der Böden bzw. von der Natur der Füllkörper ab. Zur Bestimmung des Wirkungsgrades wählt man alle anderen Bedingungen optimal, d. h. totalen Rückfluß bei maximalem Durchsatz, und bestimmt die Zusammensetzung des Destillates und des Blaseninhalts. Dabei muß man natürlich ein Gemisch destillieren, dessen Gleichgewichtsdiagramm genau bekannt ist. Dann kann man aus dem Diagramm bestimmen, wieviel theoretische Böden für die erreichte Trennung nötig gewesen wären. Im Diagramm 7 ist die Folge eines Wirkungsgrades von 65% dargestellt.

Auch abgesehen vom Wirkungsgrad gelten die Ergebnisse unserer bisherigen Betrachtungen nur für ideale Kolonnen. Am nächsten erreicht man diesen Zustand in sehr großen technischen Kolonnen.

Was passiert nun, wenn wir von der technischen Kolonne zur Laboratoriums-Kolonne übergehen?

Der Durchmesser schrumpft von etlichen Metern auf ein paar Millimeter zusammen.

Wir können also keine Böden mehr bauen, sondern müssen Füllkörper benutzen. Allerdings müssen wir dann immer in der Nähe der gefährlichen Grenze des Hängens arbeiten. Also müssen wir unsere Kolonne stets beobachten.

Die Oberfläche der Kolonnenwand wird im Verhältnis zum Querschnitt sehr groß, die Wärmeverluste werden ungeheuer, der Rückfluß nimmt nach unten hin durch Kondensation immer mehr zu. Der untere Teil der Kolonne hängt, während der obere noch gar nicht genügend benetzt ist.

Das Diagramm Nr. 8 zeigt diesen Fehler.

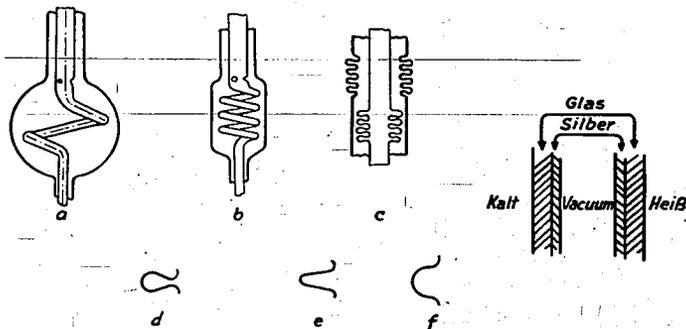
Wir haben oben ein sehr schlechtes Verhältnis, also beispielsweise 1:2, nach zwei Böden mögen wir 1:1 erreichen, nach zwei weiteren 2:1 usw. Das Diagramm zeigt also, daß wir gewissermaßen mit unserer ungenügend isolierten Kolonne der Wölbung der Gleichgewichtskurve nachfolgen und so den Vorteil der Wölbung vernichten. Wir brauchen also bei schlechter Isolation sehr viel längere Kolonnen. Mit zunehmender Länge der Kolonne wird aber auch der Wärmeverlust größer und damit wird der Wirkungsgrad noch schlechter.

Sie sehen also daraus, daß ein Hempel-Aufsatz, und mag er noch so liebevoll »verbessert« sein, niemals eine wirkliche Feintrennung erlaubt; denn er hat ja nur natürlichen Rückfluß, besitzt also die beschriebenen Nachteile in ganz besonderem Maße.

Auf den eben beschriebenen Grundlagen können wir den Bau einer Laboratoriumskolonnen beginnen (siehe Fig. 18).

Als Kolonne selbst benutzen wir ein einfaches Glasrohr. Je länger es ist, desto besser. Die Isolation muß möglichst gut sein; am besten fängt man schon an der Blase damit an. Und dann wollen wir ja den Rückfluß in der Kolonne dauernd beobachten können. Durch die Isolierung geht das schlecht; man muß sich mit einigen Fensterchen behelfen. Oben kommt ein Rückflußkühler drauf und ein guter Platz für das Thermometer muß frei bleiben, was gar nicht so einfach ist, denn es darf nicht vom kalten Rückfluß bespült werden, und hängt man es woanders hin, dann beschlägt es oder die Außenwand der Kolonne beschlägt sich, und man sieht nichts. Ein guter Ausweg aus diesem Dilemma ist, die Temperatur mit einem Thermoelement zu messen. Ferner brauchen wir eine Abnahmestelle für das Destillat, das wir entweder dem Rückfluß entnehmen oder als Dampf abziehen können. In beiden Fällen brauchen wir einen Destillatkühler.

Fig. 4



Ausdehnungsstücke für Destillations-Kolonnen.

Damit ist unsere Apparatur fertig. Mit einfachsten Mitteln gebaut, mit zerschnittenen Glasröhrchen als Raschigringen gefüllt, sollte sie jeder Student sich bauen müssen genau wie jede andere Standardapparatur. Man kann daraus unendlich viel lernen, spart viel Zeit und es macht Spaß, damit, sagen wir, ein Gemisch von Benzol, Toluol und Xylol in ganz klare Fraktionen zu zerlegen. Dazu ist jede, nach den aufgezählten Prinzipien zusammengestellte Apparatur gut genug.

—Aber für unseren Zweck, nämlich die Feintrennung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen und überhaupt von allen Flüssigkeitsgemischen, mit welchen die aliphatische Chemie so reich gesegnet ist, fängt die Aufgabe hier erst an.

Ich will Ihnen nun die Grundformen vorführen, welche sich nach 11 jähriger Erfahrung als die zweckmäßigsten erwiesen haben.

Das schwierigste Kapitel ist die Isolation. Für Feinfraktioniergeräte hat sich nur der innen versilberte Vakuummantel bewährt. Da die Kolonne selbst sehr heiß bzw. beim Gasfraktionieren sehr kalt werden kann, während der Mantel auf Zimmertemperatur bleibt, muß man die durch die Wärmeausdehnung sich ergebende Spannung durch ein elastisches Dehnungsstück aufnehmen. So ein Dehnungsstück kann auf vielerlei Weise konstruiert werden. Im allgemeinen haben sich nur die in Fig. 4 gezeigten Spiralen und Balgen bewährt. Wenn irgend möglich soll man der Spirale den Vorzug geben, da sie viel einfacher anzufertigen ist.

Die Hauptsache ist, daß die Neigung der Spirale richtig ist und der Übergang von der Spirale nach der Kolonne ja keine Verengung oder plötzliches Steilerwerden zeigt; sonst „hängt“ das Destillat in der Kolonne vom unteren Ende ab.

Die Balgen, deren Anwendung sich manchmal nicht umgehen läßt (man kann ja durch eine Spirale beispielsweise nicht leicht ein Thermometer einführen), müssen mit besonderer Sorgfalt gebaut sein. Sie müssen also die auf der Zeichnung angegebene Form (d) haben, nicht etwa die Form (e), und auf keinen Fall sollen sie zu Kugeln ausarten, wie wir sie auf der Photographie (Fig. 18) sehen.

Das Vakuum im Mantel muß ganz ausgezeichnet sein. 10^{-6} mm ist gerade gut genug. Noch niedrigere Drucke sind noch besser. Damit das Vakuum bestehen bleibt, muß die Kolonne nach dem Versilbern evakuiert und im Hochvakuum langsam angeheizt werden. Heizt man schnell an, so findet man nachher helle Flecken in der Versilberung, und das Vakuum hält nicht lange.

Wir haben lange nach der Ursache dieser Erscheinung gesucht. Erst eine mikroskopische Untersuchung brachte die Lösung des Rätsels:

Das Glas enthält langgezogene Luftblasen, die als Kapillaren oft nach der Oberfläche offen sind. Ist eine Öffnung der Kapillare innen, die andere außen, dann ist die Kolonne eine Fehlgeburt. Man kann das oft 50 cm lange Leck auch mit dem elektrischen Vakuumprüfer nie finden. Glücklicherweise kommt so etwas nur höchst selten vor. Aber die fast immer vorhandenen, einseitig offenen Kapillaren füllen sich mit Reinigungssäure oder mit der Versilberungslösung. Heizt man schnell an, dann zersetzen sich die Salze und verstopfen die Kapillaren, ehe alle Substanzen, welche Gas abgeben können, zersetzt sind.

Am besten verfährt man nach der Methode, die im Bureau of Standards Journal of Research 7, 935 (1931) angegeben ist. Ein 24stündiges Ausheizen auf Temperaturen bis 450° ist bei Duranglas die Regel. Beim Versilbern läßt man zweckmäßig Längsstreifen vorn und hinten an der Kolonne frei, was man durch horizontales Einspannen und vorsichtiges Auffüllen mit der Silberlösung nicht ganz bis zur Hälfte erreicht.

Nachher wird die Kolonne um 180° gedreht und die andere Hälfte versilbert. Natürlich muß das Glas trocken sein, sonst kriecht die Silberlösung an der Wand hoch. Man kann auch die Versilberung der Kolonne innen durch Schütteln mit ganz feinem Glaspulver polieren, wodurch die Isolation weiter verbessert wird (siehe Fig. 4).

Eine fertige Kolonne sieht dann beispielsweise so aus, wie auf der Zeichnung Fig. 5 angegeben.

Die Zeichnung enthält auch alle Maßangaben. Die Füllung bestand in diesem Fall aus kleinen Glasstabspiralen jeweils etwas über einen Gang. Diese Füllung ist für nichtviskose organische Flüssigkeiten das Beste, was wir je versucht haben. Ihr Nachteil ist, daß sie zerbrechlich ist und ab und zu umgefüllt werden muß, da sie sich sonst zu dicht packt.

~~Zerschnittene Metallspiralen sind zwar auch ganz gut, ihr Wärmeleitvermögen ist aber ein Nachteil und sie werden leicht korrodiert, wenn man Chloride u. dgl. destilliert.~~

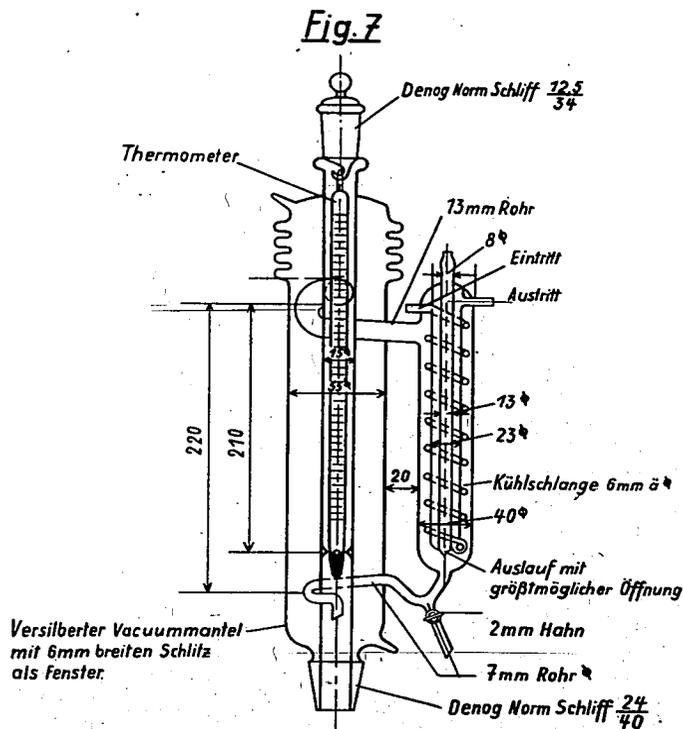
Für Vakuumdestillationen und für viskose Flüssigkeiten taugen Spiralen überhaupt nicht, da der freie Durchgang zu klein ist; man muß sie durch Raschigringe ersetzen.

Raschigringe sind überhaupt das einfachste, robusteste und am allgemeinsten anwendbare Füllmaterial. Leider können sie höheren Anforderungen an den Kolonnenwirkungsgrad nicht entsprechen. Für Spezialzwecke, denen keine Füllung genügt, haben wir deshalb besondere Lösungen geschaffen, die ich am Ende des Vortrags zeigen werde.

Oben auf die Kolonne gehört ein Kopf, der den Rückflußkühler, das Thermometerrohr und den Destillatabnahmestutzen trägt. Die einfachste Ausführung, die sich allen früheren komplizierten Formen überlegen gezeigt hat, ist in Fig. 5 dargestellt.

In Fig. 6 ist ein ähnlicher Kopf mit einfacherer Rückflußkühlung abgebildet. An den Abnahmehahn gehört in jedem Fall ein kleiner Liebigkühler für das Destillat.

Bei dem Kopf in Fig. 7 umspült der gesamte heiße Dampf das ganze Thermometer, bevor er kondensiert wird, und trotzdem läuft das kalte Kondensat nicht am Thermometer vorbei. Solche Köpfe sind zu empfehlen, wenn man ganz nahe zusammen siedende Substanzen trennen will und es deshalb wichtig ist, den Siedepunkt besonders genau abzulesen. Allerdings muß man dann auch Kolonnen mit 30, 50 oder noch mehr theoretischen Böden haben.



Völlig isolierter Rektifizierkopf.

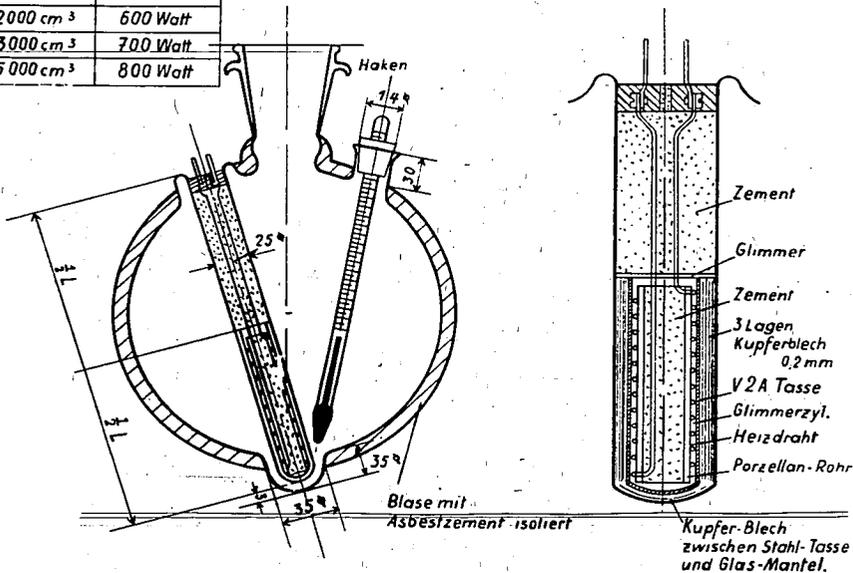
Als Blase kann jeder Rundkolben dienen, wie in Fig. 5 gezeigt wird. Er soll unbedingt aus Duranglas sein und wird mit Ausnahme der Heizfläche ganz mit Asbestzement isoliert. Ein Beobachtungsfenster bleibt frei. Man braucht mindestens einen Seitentubus zur Einführung des Thermometers. Dabei ist es besonders wichtig, den Stopfen oder Kork des Thermometers durch Festbinden mit Draht oder mittels geeigneter Klammern zu sichern. Wenn nämlich bei Unregelmäßigkeiten des Siedens oder bei Überlastung der Kolonne das Destillat hängt oder es gar zum Stoßen oder Überkochen kommt, kann der Druck in der Blase besonders bei langen Kolonnen plötzlich erheblich ansteigen. Wenn dann das Thermometer mit Stopfen herausspringt und einem die heiße, durch die plötzliche Druckentlastung aufkochende Flüssigkeit ins Gesicht schießt und Feuer fängt, dann kann das ein sehr ernster Unfall sein.

Das gleiche gilt natürlich für die Verbindung von Blase und Kolonne. Wir haben da immer Normalschliffe benutzt, nur bei ganz großen Kolonnen die sogenannten Industrial joints, welche hier als Glasflanschverbindungen bekannt sind.

Das Unangenehme an den Schliffen ist, daß man sie oft nicht mehr auseinander bringt. Ganz gleich, was man für ein Schmiermittel wählt, man sollte ihm unter allen Umständen Graphit beimengen. Dann kann man wenigstens hoffen, die Verbindung lösen zu können, wenn auch das Schmiermittel sich inzwischen herausgelöst hat. Neuerdings ist mir von der Firma Schott & Genossen empfohlen worden, die neuen sogenannten Kugelschliffverbindungen bzw. Kugelflanschen zu versuchen. Trotz vieler augenfälliger Vorteile dieser Verbindungen muß doch erst abgewartet werden, ob sie sich bewähren, d. h. ob sie wirklich dicht halten bei den hohen Ansprüchen, die wir daran stellen. Ein offener Nachteil ist die große wärmeabgebende Fläche der Schalenklammer. Vielleicht läßt sich dafür auch eine Verbesserung finden.

Fig. 8

Blasen-Größe	Heizschlange
500 cm ³	400 Watt
1000 cm ³	500 Watt
2000 cm ³	600 Watt
3000 cm ³	700 Watt
5000 cm ³	800 Watt



Blase mit eingebautem Tauchsieder.

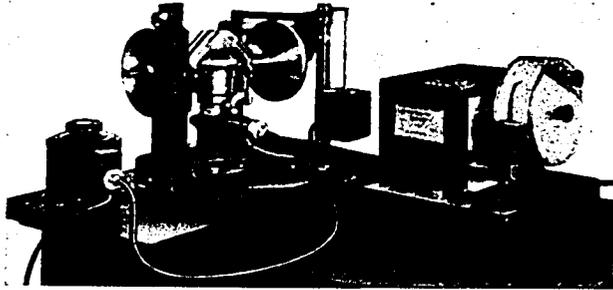
Inhalt 500 - 5000 cm³

Solange man nur eine oder zwei Kolonnen nebeneinander benutzt, mag man sie einfach mit der Flamme erhitzen. Leider muß diese möglichst steif sein, sonst bringt ihre Bewegung in der Luft Unregelmäßigkeiten in die Rektifikation. Wir haben deshalb kleine Gebläse verwendet. Das bekommt natürlich dem Glas äußerst schlecht.

Hat man eine ganze Reihe von Rektifizier-Apparaten in einem Raum, so ist elektrische Heizung mittels besonderer Tauchsieder vorzuziehen. Diese können vollkommen feuersicher abgeschlossen sein, wie aus Fig. 8 ersichtlich ist.

Die Regulierung erfolgt in Amerika durch kleine stufenlose, nicht funkende Regeltransformatoren, Fig. 9.

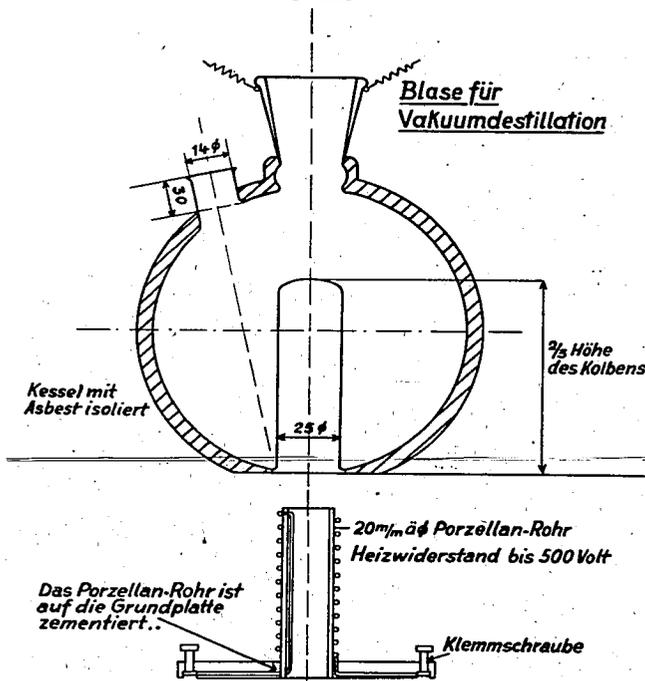
Fig. 9



Variac Transformator 900 W.

Er ist für 120 Volt und 7,5 Ampere, also 900 Watt, konstruiert. Verschiedene Größen werden von der General Electric Co. unter dem Namen »Variac« verkauft. Leider war es mir nicht möglich, hier in Deutschland etwas Gleichwertiges aufzutreiben.

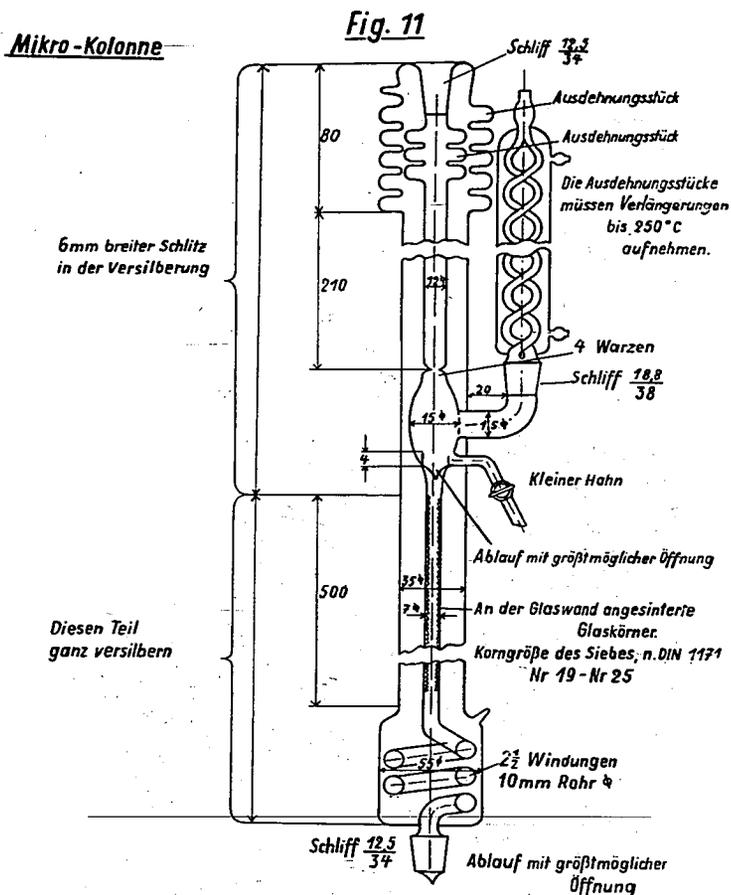
Fig. 10



Eine Blase mit eingebautem Heizelement, die besonders für Vakuumdestillationen geeignet ist, sehen Sie auf Fig. 10.

Wir kommen nun zu Spezialkolonnen ohne Füllkörper. Da sind zunächst die Mikrokolonnen, von denen nur eine Ausgabe in Fig. 11 gezeigt wird.

Der untere Teil ist ganz versilbert, der obere hat ein Fenster. Der Trick, um dies zu erreichen, besteht darin, daß man erst den unteren Teil mit warmer Gelatinelösung füllt. Nachdem sie fest geworden ist, versilbert man den oberen Teil in zwei Hälften mit den Streifen dazwischen. Dann schmilzt man die Gelatine heraus und versilbert den unteren Teil in aufrechter Stellung.



Die Verwendung von Füllkörpern ist bei diesem kleinen Durchmesser unmöglich. Das gesinterte granuliertes Glas an der Wand erfüllt deshalb den Zweck, die herabfließende Flüssigkeit mit den aufsteigenden Dämpfen in Berührung zu bringen. Statt des gesinterten Glases kann auch eine Drahtspirale Anwendung finden, wie wir sie beim Gasrektifikationsapparat kennen lernen werden. Sie hat den Nachteil der Korrosion, gestattet aber dauernde Beobachtung, die mit der Sinterglaswand leider ausgeschlossen ist. Für größere Durchmesser kommt natürlich weder Sinterglas noch die Wandspirale in Frage.

Als letzte der Spezialkolonnen möchte ich noch eine Siebbodenkolonne aus Glas vorführen, die in Fig. 12 gezeigt ist.

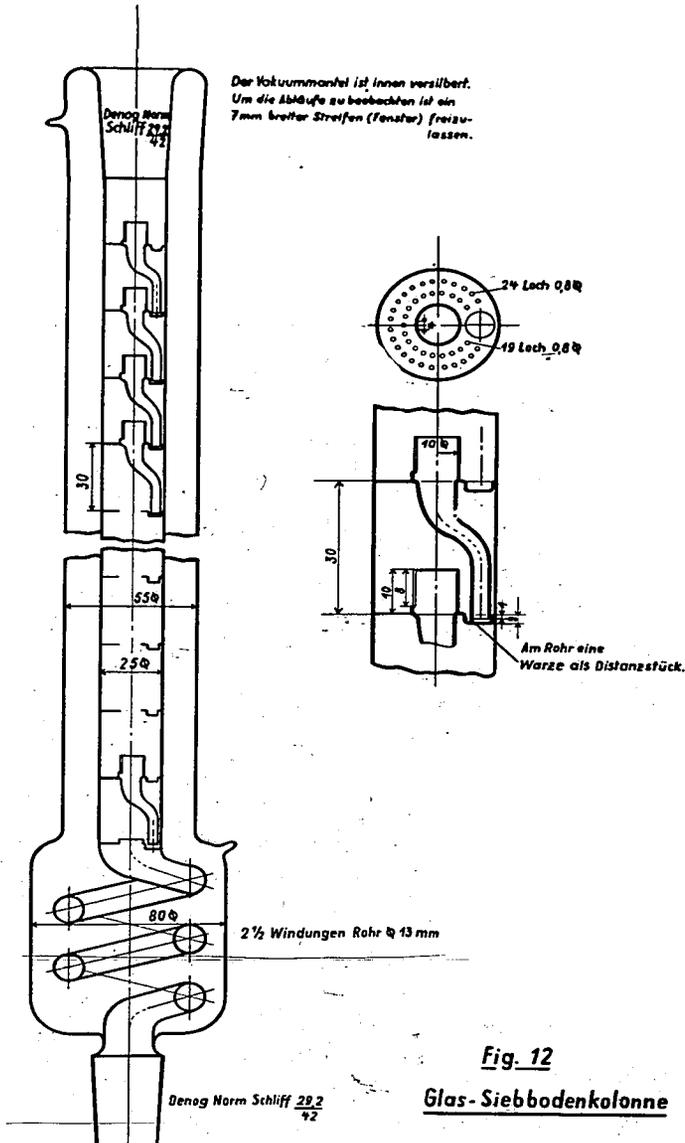


Fig. 12
Glas-Siebbodenkolonne

Wir haben erst alles mögliche mit den in der Literatur angegebenen Glasglockenböden versucht. Aber selbst die beste hält nicht, was der Erfinder verspricht. Sie alle haben den erheblichen Nachteil, schrecklich viel des kostbaren Destillats zurückzuhalten. Damit

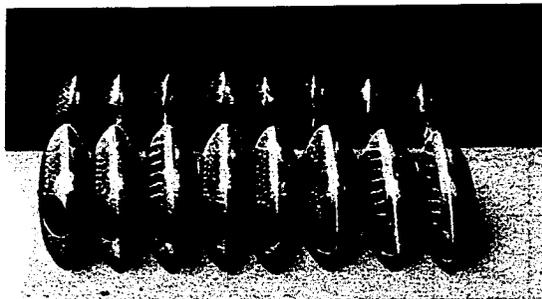
werden natürlich auch die Übergänge von einer Komponenten zur anderen durch Verschleppung unscharf, wodurch der Vorteil des guten Wirkungsgrades wieder verlorengeht.

Die Böden der Siebkolonne bestehen aus einer perforierten Glasplatte, welche in der Mitte ein Überlaufrohr besitzt. Dieses Rohr hat an der Seite einen ausgeschliffenen Schlitz, der nicht ganz bis zum Boden reicht. Durch diesen Schlitz läuft normalerweise der Rückfluß über, während das Gas durch die Löcher perlt. Steigt das durchgewirbelte Gas-Flüssigkeits-Gemisch bei starker Belastung der Kolonne bis über den oberen Rand des Rohres, so findet es dort einen reichlich großen Querschnitt zum Überlaufen.

Es fließt durch das Abflußrohr in die Tasse des nächst unteren Bodens, welche den Flüssigkeitsverschluß bildet. Damit beim Zusammenbau der Abstand des Rohres vom Tassenboden nicht zu klein werden kann, trägt die Unterkante des Überlaufrohres eine kleine angeschmolzene Glasperle oder Warze.

Viel Arbeit macht nur die Anfertigung der Böden selbst, die aber einem erfahrenen Glasbläser keine Schwierigkeiten macht, sofern man ihm nur das nötige moderne Handwerkszeug zur Verfügung stellt.

Fig. 13



Stedman Drahtnetzfüllung

Der Einbau der Böden in das Kolonnenrohr ist einfach. Man schiebt das Überlaufrohr über ein entsprechendes Paßstück an einem langen Metallstab und bringt es damit in der richtigen Lage in das Rohr ein. Dann läßt man die Wandung vor der scharfen Flamme etwas zusammenfallen, so daß der Boden eingeschmolzen wird. Eine absolut dichte Einschmelzung kann auf diese Weise natürlich nicht bewerkstelligt werden, aber das ist bei einer Siebkolonne sowieso nicht nötig.

Außen wird die Kolonne natürlich mit dem üblichen versilberten Vakuummantel umgeben. Wir haben solche Kolonnen mit 50 Böden gebaut und festgestellt, daß sie einen Wirkungsgrad von 0,8 besitzen. Das ist jedenfalls besser als alle anderen Bodenkonstruktionen, die wir je versucht haben.

Der größte Vorteil der Siebkolonne ist die Tatsache, daß sie nur wenig des wertvollen Destillats zurückhält. Sie läuft vor allem bei Beendigung der Rektifikation von selbst leer.

Diese Vollkommenheit der Rektifikation wird nur erreicht von der von Stedman vom Canadian Research Council angegebenen Drahtgeflechtfüllung, welche in Fig. 13 zu sehen ist.

Diese ist für reine Kohlenwasserstoffe und sonstige inerte Gemische ganz ausgezeichnet. Für Chemikalien krankt sie an dem Übel der Korrosion und der katalytischen Wirkung des Metalls auf empfindliche Flüssigkeiten, wie alle Metallfüllungen.

Die Tabelle, ersichtlich aus Fig. 14, zeigt die Eigenschaften verschiedener typischer Kolonnen, wie wir sie für die mannigfachsten Zwecke benutzt haben.

Fig. 14

Charakteristische Eigenschaften von Laboratoriumskolonnen.

Alle Mengenangaben beziehen sich auf g. CCl_4 .

Versuchsgemisch: Benzol + Tetrachlorkohlenstoff.

Höhe mm	Ø mm	Füllmaterial	Durchsatz g. CCl_4 / Min.	zurückgeh. Flüssigkeit		Ablaufzeit Min.	Anzahl theoret. Böden	mm Höhe pro theoret. Boden	n. d pro theoret. Boden
				im Betrieb	nach Ablauf				
500	7	gesinterte Glaswandung	9,2	5,7	0,8	30	4	125	17,9
800	10	zerschn. Glasspiralen 2,1 mm i. Ø	7,2	21,6	0,6	60	17	47	4,7
1260	13	zerschn. Glasspiralen 3,1 mm i. Ø	13,3	37,4	4,1	90	17	74	5,7
1250	20	dto.	30,8	66,2	11,1	90	13	96	4,8
1250	20	6 mm Raschigringe	22,8	45,8	8,0	60	8	156	7,8
1440	32	40 Glas-Sieb Böden	38,1	105,7	4,5	20	32	45	1,4*)
1250	25	Stedman Drahtnetzlinen	35,0	55,0	6,8	40	44	28	1,15

*) Wirkungsgrad 0,8 theoretische Böden pro Siebboden.

Der Vollständigkeit halber möchte ich auch noch Spezialkolonnenköpfe für Destillation azeotroper Gemische zeigen. Wenn man erst einmal über die Destillation reiner Kohlenwasserstoffe hinausgelangt ist und die Produkte der sich darauf aufbauenden Synthesen rektifiziert werden müssen, dann sind die einfachen Gemische eine große Ausnahme und die azeotropen Gemische beherrschen das Feld.

Wir brauchen uns hier nur um die Fälle zu kümmern, in denen das azeotrope Destillat bei der Kondensation bzw. Abkühlung in zwei flüssige Phasen zerfällt.

~~Es treten uns da zwei grundverschiedene Aufgaben entgegen, nämlich~~

1. das Gemisch so aufzufangen, wie es anfällt, um es zu analysieren;
2. von dem Gemisch die obere oder untere Phase allein zu entfernen, um so eine völlige Trennung, beispielsweise Trocknung oder Konzentrierung, zu erreichen.

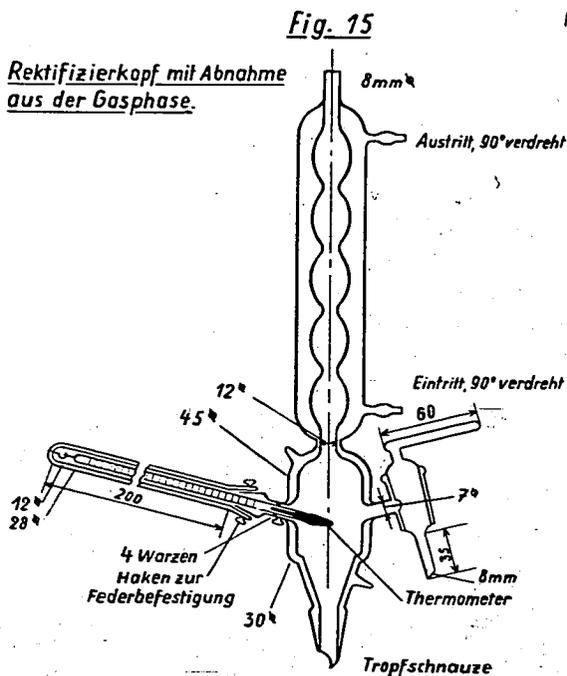
Für den ersten Fall bleibt nichts anderes übrig, als die Gasphase selbst abzunehmen. Man kann z. B. den Kopf auf Fig. 15 verwenden, oder man arbeitet mit einem partiellen Dephlegmator.

Bei letzterem wird aber das Arbeiten über dem Siedepunkt des Kühlwassers unmöglich, und der Bau einer Ölkühlung ist doch noch komplizierter als der hier gezeigte Kopf.

Im zweiten Fall verwendet man zu ganz korrekter Trennung denselben Kopf, trennt aber dann im Produkt die Phase, welche man nicht abnehmen will, kontinuierlich ab und läßt sie zum Blaseninhalt ablaufen. Braucht man nicht so sorgfältig zu arbeiten, so genügt

auch der Kopf von Fig. 16. Man kann daraus entweder nur eine der beiden Phasen abziehen oder auch alle beide in beliebigen Verhältnissen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Trennungsfäche der Phasen sich immer möglichst in der Höhe des Auslasses befinden soll, damit die natürliche azeotrope Zusammensetzung des Rückflusses nicht mehr gestört wird, als durch vorsichtige Abnahme eines Teiles der abzutrennenden Phase unbedingt nötig ist.

Zur präparativen Trennung von verflüssigten Kohlenwasserstoffgasen kann man die in Fig. 17 gezeigte Kolonne verwenden. Der Rückflußkühler wird mit Kohlensäuretreckeneis in Aceton oder Alkohol gekühlt.

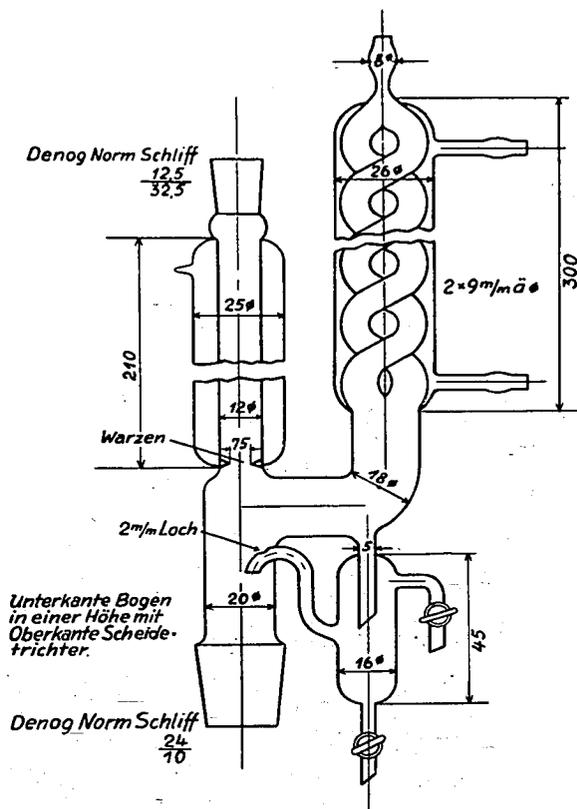


Diese Anordnung ist sehr feuergefährlich, und ich habe sie nur da angewandt, wo, wie bei der Laboratoriumstrennung des Propylens von Allylchlorid bei der Glycerinsynthese, eine Rektifikation in Metallapparaten unter Druck aus Korrosionsgründen und zur Vermeidung katalytischer Nebenerscheinungen nicht ratsam war. Sonst haben wir zur präparativen Trennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffgasen immer die Rektifikation unter Druck angewandt.

Eine Behandlung dieser Methode würde im Rahmen dieses Vortrages zu weit führen. Wir wollen also bei der sehr wichtigen Frage der Feuersicherheit bleiben.

Beim Betrieb vieler Kolonnen nebeneinander ist die Gefahr nicht zu unterschätzen. Natürlich wird man die soeben beschriebene Destillation flüssigen Propylens nur in einem gesonderten Raum unter Ausschluß jeder Zündgefahr vornehmen. Als Heizung dient z. B. Eintauchen der Blase in Petroleum, das durch eine von warmem Wasser durchgespülte Rohrschlange erwärmt werden kann.

Fig. 16

Rektifizierkopf mit Phasentrennung.

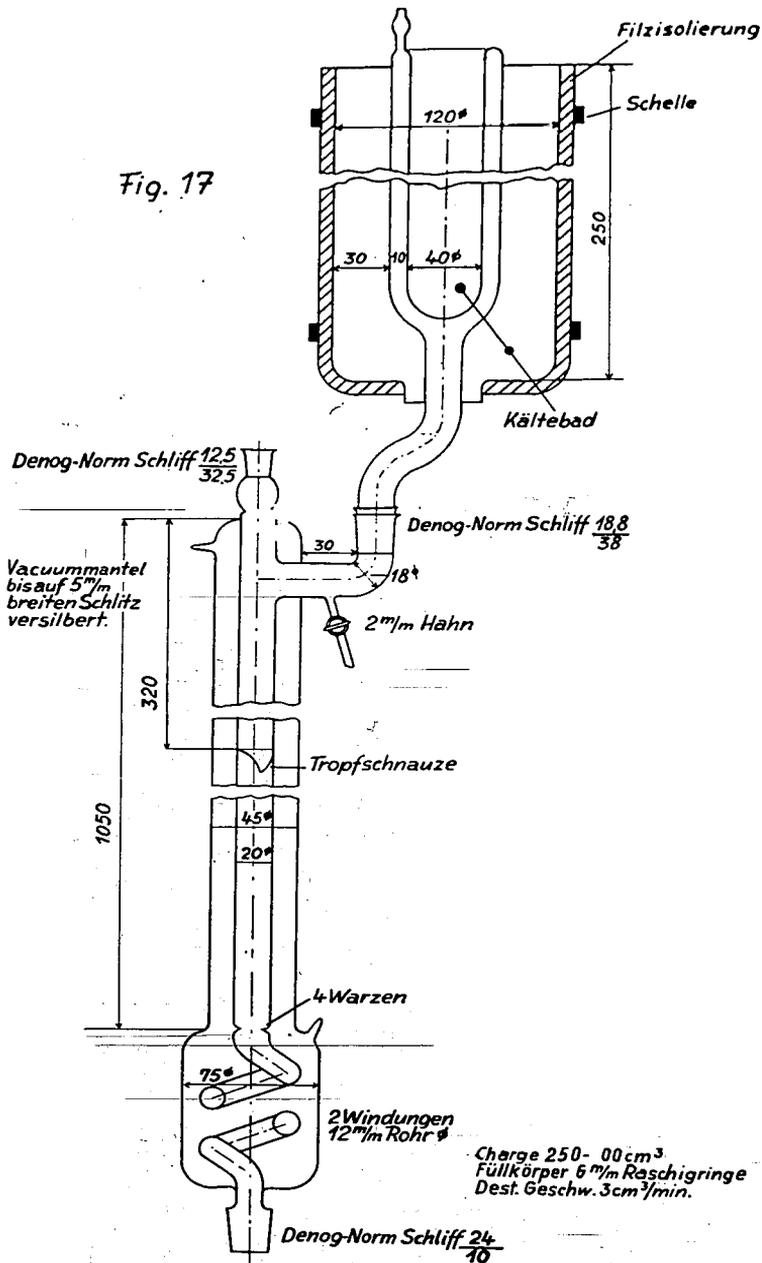
Die mit Flammen oder elektrisch beheizten Kolonnen haben wir in der Weise angeordnet, wie sie auf Fig. 18 gezeigt ist. Unter jeder Kolonne befindet sich eine galvanisierte Blechwanne, die im Falle eines Blasenbruches oder Brandes die Verbreitung der Flüssigkeit auf dem Fußboden verhindert.

Fig. 19 zeigt Ihnen eine andere Ausführung desselben Gedankens.

Für gefährliche oder übelriechende Stoffe empfiehlt es sich, den Kolonnenstand völlig mit einem Abzug zu umgeben. Hat man nicht so viel Destillationsarbeit zu leisten, daß sich eine solche Spezialanordnung rentiert, dann sollte man Abzüge mit niederem Tisch verwenden, wie den in Fig. 20 dargestellten. Er ist auch ganz allgemein für Arbeiten in der aliphatischen Chemie besonders geeignet.

Welche Apparate man bei ins Uferlose gesteigerten Ansprüchen an Fraktionierkolonnen aufstellen kann, zeigt das letzte Bild, Fig. 21.

Fig. 17



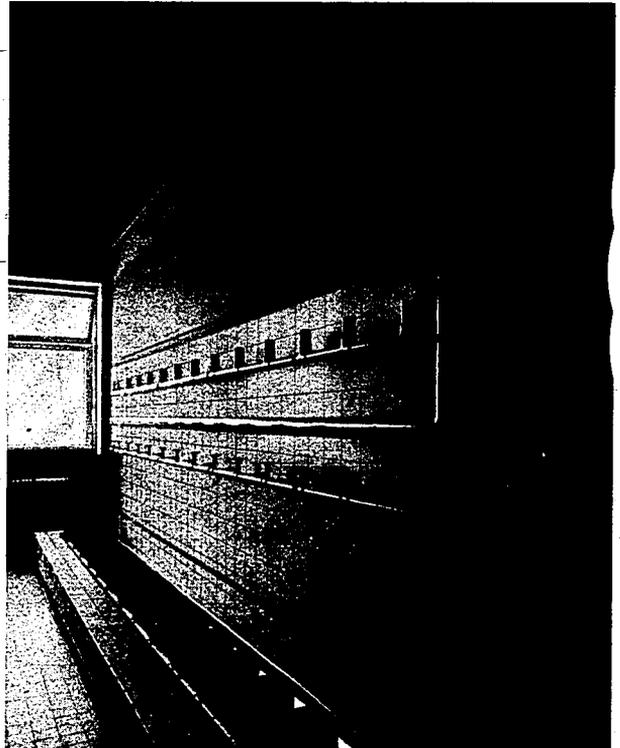
Kolonnen zum Rektifizieren von flüssigen Gasen



Fig. 18

Destillations-
laboratorium

Fig. 19



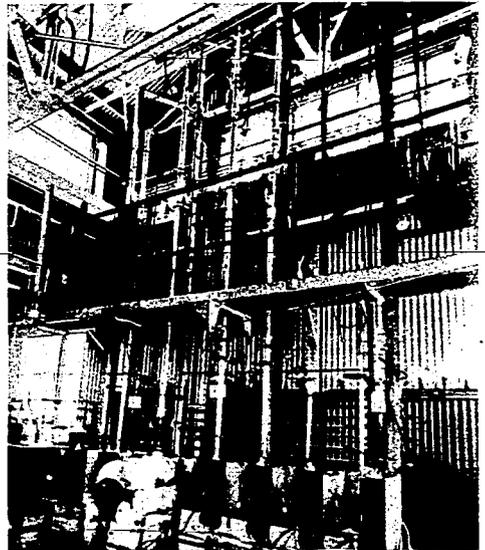
Rektifizierstand zum
reihenweisen Betrieb
von Laboratoriumskolonnen



Fig. 20

Hoher Abzug mit niedrigem Tisch
für aliphatisch-chemische Arbeiten

Fig. 21



Mehrteilige Glaskolonnen

Teil II:

Exakte Rektifikationsanalyse von Gasen bei tiefen Temperaturen.

Schon im ersten Vortrag habe ich die Verwendung von Glaskolonnen mit Vakuummanteln zur preparativen Trennung von verflüssigten Gasen vorgeführt. Die ersten Versuche, die Rektifikation zur analytischen Feintrennung von Gasen zu benutzen, gehen zurück auf Frey und Yant (Ind. Engeg. Chem. **19**, 488 und 492 [1927]). Vollen Erfolg hatte damit jedoch erst Podbielniak, welcher dann die von ihm entwickelten Apparate auf den Markt brachte.

Sie erfüllten ihren Zweck sehr gut und haben zur Entwicklung der Technik und der Chemie der Kohlenwasserstoffgase in U. S. A. sehr wesentlich beigetragen. Sie waren jedoch recht teuer, und Podbielniak konnte sich von seiner kostspieligen Lösung des Isolationsproblems nicht losmachen. Er umgab das einfache Pyrex-Glasrohr, welches seine Kolonne bildete, mit einem darüber schiebbaren Mantel, dessen Außenrohr aus Pyrexglas bestand, während das Innenrohr aus klarem Quarzglas angefertigt war.

Vor einiger Zeit hat dann die California-Natural-Gas-Association einen verbesserten Apparat herausgebracht, der viel billiger, einfacher in der Bedienung und zuverlässiger ist. Dieser Apparat wurde in den Laboratorien der Shell-Gruppe noch wesentlich verbessert, und es ist diese Form, welche ich beschreiben will.

Der wesentlichste Teil des Apparates ist die aus Fig. 1 ersichtliche Rektifiziervorrichtung. Sie besteht aus Blase, Kolonne und Kopf, alles in einem Stück, wobei Blase und Kolonne von einem gemeinsamen Vakuummantel umgeben sind. Der Kopf ist nicht isoliert, weil er zugleich als Rückflußkühler dient.

Die Kolonne ist je nach der gewünschten Genauigkeit 900 bis 2 000 mm lang. Sie besteht aus einem 7 mm weiten Glasrohr. Bei diesem engen Durchmesser ist — wie ich schon im ersten Vortrag begründet habe — eine an der Wand anliegende Drahtspirale ein ausgezeichnetes Mittel, den nötigen Kontakt zwischen Rückfluß und aufsteigenden Gasen herzustellen. Als Material hat sich Chromnickel gut bewährt, weil es chemisch ziemlich beständig, katalytisch inert und wenig wärmeleitend ist. Letztere Eigenschaft ist besonders wichtig.

Der Draht wird 0,64 mm dick gewählt und die Spirale hat 3 bis 3,5 mm Ganghöhe.

Interessant ist auch die Methode, nach der die Wärmedehnung aufgenommen wird. Das Kolonnenrohr wird in den Vakuummantel mit einer geringen Durchbiegung eingeschmolzen. Diese Durchbiegung ist sehr viel geringer, als in der Zeichnung angedeutet. Bei den geringen Dehnungskoeffizienten des Pyrex- bzw. Duranglases von $3,6 \times 10^{-6}$ verkürzt sich eine 1 500 mm lange Kolonne zwischen Zimmertemperatur und 200° um höchstens 1,4 mm. Diese müssen durch Streckung der Durchbiegung abgegeben werden können. Balgen scheiden in diesem Fall wegen der mangelnden Starrheit des inneren Rohres aus. Sie würden schon allein durch die Belastung, welche das Vakuum bedingt, zuviel Stauchung auf das innere Rohr bringen.

Eine Dehnungsspirale ließe sich hier zwar auch anwenden, aber die Durchbiegung ist einfacher und eine elegantere Lösung. Der Vakuummantel ist innen versilbert und besitzt vorn und hinten ein der ganzen Länge nach durchgehendes Fenster zur Beobachtung des Rektifiziervorganges.

Die Heizung der Blase erfolgt durch die Wicklung um den Bodenteil, welcher aus dem Vakuummantel hervorragt. Für höher siedende Substanzen dient eventuell eine Zusatzheizung, welche durch den normalerweise zugeschmolzenen Stutzen eingeführt wird. Die Zuleitungsdrahnte sind aus emailliertem Kupfer, die Heizspirale aus Chromnickel.

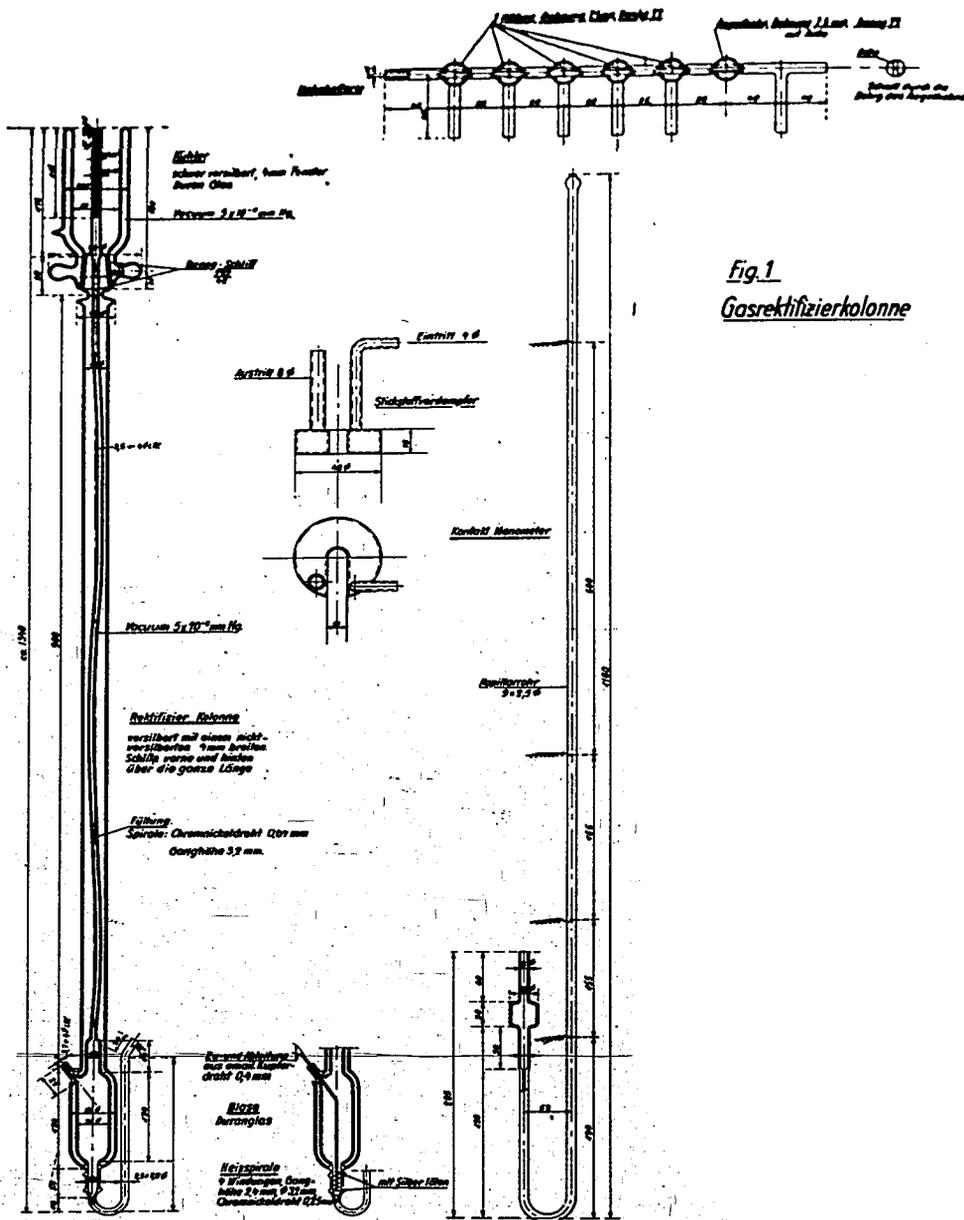
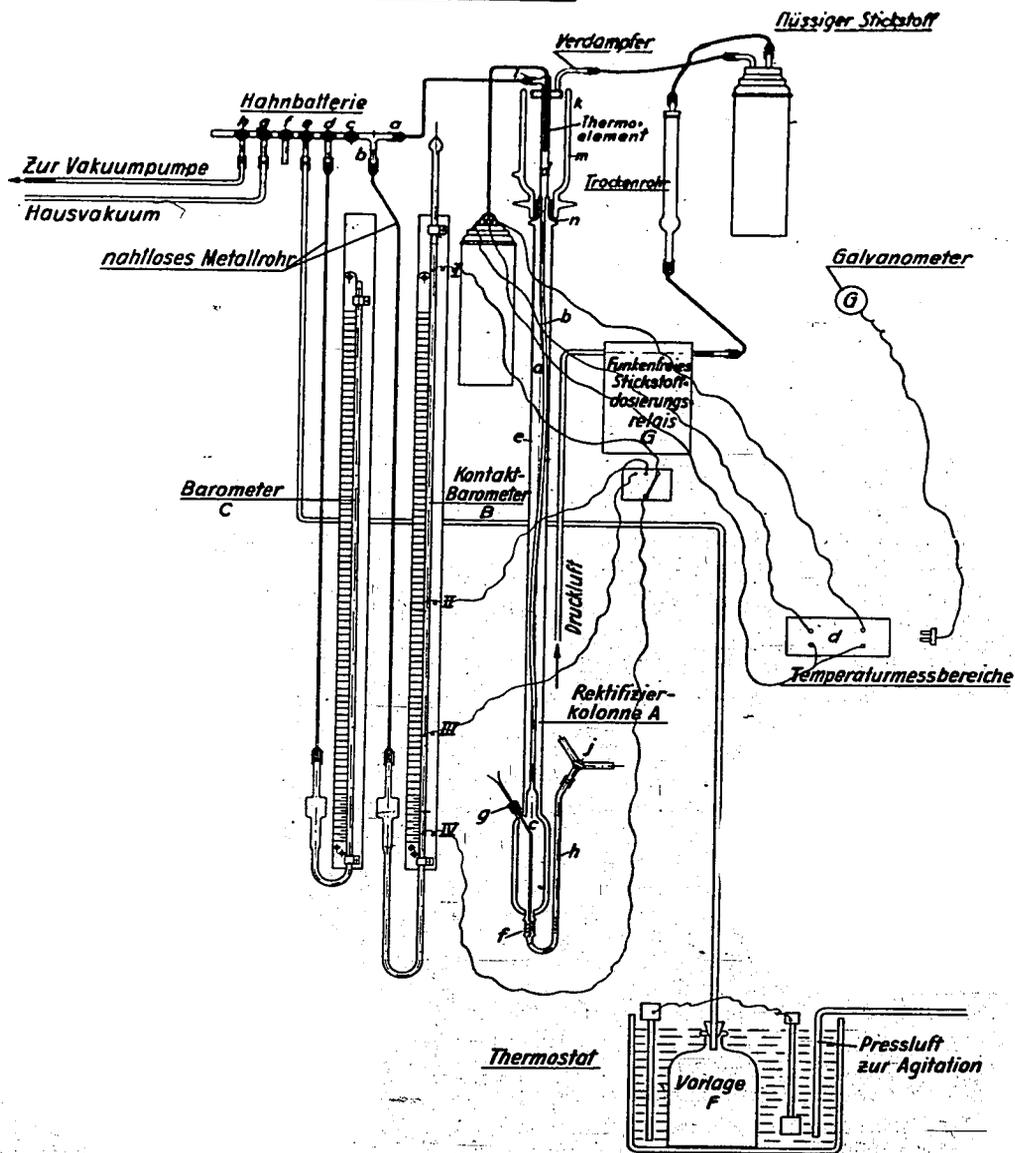


Fig. 1
Gasrektifizierkolonne

Die am Boden der Blase angesetzte Kapillare dient zu ihrer Füllung. Die Kühlung am Kopf erfolgt durch Pentan, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Das Pentan befindet sich in einem versilberten Dewargefäß, das ebenso wie die Kolonne ein durchlaufendes Fenster besitzt. Es trägt innen einen Schliff, der auf den Außenschliff des Kolonnenmantels paßt.

Fig.2
Gasrektifizierapparat



Der Kopf enthält ein Pyrometerrohr, welches ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement umschließt. Die rektifizierten Gase entweichen durch den Rohransatz am oberen Ende, der mit einer Hahnatterie verbunden wird.

Die Anordnung der Gesamtapparatur geht aus der Skizze (Fig. 2) hervor. Das abdestillierte Gas geht durch den Expansionshahn c und den Dreiwegehahn e nach der Vorlageflasche F, welche sich in einen Thermostaten befindet. Die Vorlage hat ein Volumen von etwa 5 Liter. Die jeweils abdestillierte Gasmenge wird durch den Druckanstieg im Barometer C gemessen. Dieses Barometer wird nach dem Bau des Apparates direkt in Litern Gas pro Zentimeter Druckanstieg geeicht.

Die Geschwindigkeit der Gasabnahme, d. h. der Expansion von dem konstanten Druck im Kolonnenkopf nach dem Vakuum der Vorlage, wird durch den Expansionshahn c von Hand reguliert. Dieser Hahn muß eine verhältnismäßig weite Bohrung haben, damit man die ganze Apparatur zum Füllen, Reinigen usw. schnell evakuieren kann. Andererseits muß er zur Regulierung der Gasabnahme fein eingestellt werden können. Das erreicht man durch Einschleifen von zwei verlaufenden Rillen am Rücken, wie auf der Zeichnung (Fig. 1) angegeben.

Die Konstanthaltung des Druckes in der Rektifizierkolonne erfolgt durch Regulierung der Kühlung am Kolonnenkopf mit Hilfe des Kontaktmanometers B. Dieses ist ein Barometer, welches über dem Quecksilber eine kleine Menge Stickstoff als Puffer enthält, damit es bei Druckstößen nicht durch die Wucht des Quecksilbers zerstört wird.

Drei Kontakte in verschiedener Höhe wirken wahlweise auf ein Relais. Dieses schließt bei Stromschluß ein Abblasventil in einer Luftleitung, welche einen schwachen Strom reduzierter Preßluft führt. Durch den Druckanstieg in dieser Leitung wird dann flüssiger Stickstoff aus der Spritzflasche in den Kühler gedrückt. Der flüssige Stickstoff verdampft dort in einem Verdampferkasten, welcher in Pentan liegt. Das Pentan dient als Wärmeüberträger.

Man kann statt dessen auch eine Metallübertragung wählen. Sie hat aber den Nachteil, daß dann der Kolonnenkopf durch das Fenster im Kühlgefäß nicht mehr frei sichtbar bleibt.

Man kann natürlich statt flüssigem Stickstoff auch flüssige Luft verwenden. Aus Sicherheitsgründen ist aber Stickstoff vorzuziehen. Man verbraucht für eine komplette Analyse 2 bis 5 Liter flüssigen Stickstoff bzw. flüssige Luft.

Wir wählen die Kontakte des Manometers je nach der Natur der abzudestillierenden Komponente. Wenn Gefahr besteht, daß das Gas sich in der Vorlage oder in den Leitungen dorthin kondensieren könnte, so stellt man auf den nächst niedrigeren Kontakt um. Man muß dazwischen natürlich die Vorlage erneut evakuieren.

Die Kontaktpunkte sind so angebracht, daß der Abstand zwischen je 2 Punkten einem um etwa 28 bis 30° niedrigeren Siedepunkt entspricht. Es siedet also z. B. Isopentan am zweiten Kontakt bei 0°, während am dritten Kontakt Isohexan bei 0° siedet.

Die Temperatur wird mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Ablesung geschieht an einem empfindlichen Galvanometer. Es sollten daran 10° C jeweils mindestens 20 mm Ausschlag geben. Man schaltet das Instrument so, daß man zwei Meßbereiche von verschiedener Genauigkeit hat. Den großen Meßbereich benutzt man für Methan, Äthan und Propan. Der genauere Bereich, welcher den 2- bis 3fachen Ausschlag des großen gibt, wird für die Butane und Pentane verwendet.

Hat man mehrere Apparate, so montiert man sie zweckmäßig zu je zweien an einem Gestell, wie auf Fig. 3 zu sehen ist. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß ein geübter Laborant zwei Analysen zur selben Zeit mit genügender Sorgfalt beaufsichtigen kann.

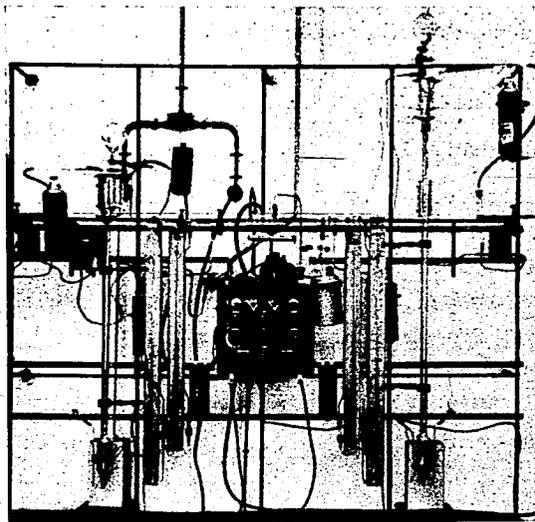
Der Thermostat ist ein Wasserbad von genügender Größe, um drei Vorlagen zu je 5 Liter aufzunehmen. Er kann beliebiger Konstruktion sein, muß aber die Temperatur möglichst genau auf 25° C halten.

Als Pumpe ist jede gute Vakuumpumpe geeignet. Eine Leybold-Chemikerpumpe erfüllt den Zweck vollkommen. Zum Reinigen und um die Hauptmenge der Gase aus der Vorlage zu entfernen, empfiehlt sich ein Anschluß an das Hausvakuum.

Auf die Details der Montage und den genauen Gang der Analyse möchte ich im Rahmen des Vortrags nicht eingehen.

Jeden Apparat kalibriert man mit Luft, indem man wiederholt genau 1 Liter in den evakuierten Apparat einströmen läßt. Der Eichfaktor $v_{\Delta p}$, d. h. die auf 1 cm Druckanstieg im Manometer kommende Luftmenge reduziert auf 0° und 760 mm Hg Druck, wird für alle künftigen Analysen benutzt. Zur Analyse füllt man die Blase durch vorsichtiges Einströmenlassen der Gasprobe, während man den Kopf mit flüssigem Stickstoff kühlt. Die Gasprobe passiert erst eine Waschflasche mit Kalilauge und ein Trockenrohr. Es wird bei Proben, welche Methan und andere permanente Gase enthalten, schon während der Füllung rektifiziert, um das unkondensierbare Gas rein zu erhalten.

Fig. 3



Montage der Gasrektifizierapparate

Ist die Füllung beendet, so kann mit der Analyse begonnen werden. Man heizt nun so, daß man den größtmöglichen Rückfluß erhält, gerade unter der Grenze des »Hängens«. Hat man Methan in der Apparatur, so braucht man gar nicht zu heizen. Bei Propan benötigt man erfahrungsgemäß einen Heizstrom von etwa 0,2 Ampère, bei Butan 0,4 bis 0,5 und bei Pentan 0,5 bis 0,6 Ampère bei den angegebenen Abmessungen.

Während der Rektifikation expandieren die destillierten Gase durch den Regulierhahn c in die evakuierte Vorlage. Der Druckanstieg in der Vorlage gibt ein Maß der destillierten Menge. (Wählt man als Einheit des Druckes $p = 1$ cm, so entspricht dies bei einem Vorlageinhalt von etwa 5 Litern ungefähr 70 ccm.)

Hat man je nach dem benutzten Kontakt einen Druck von 60 cm, 15- oder 5 cm erreicht, so muß die Vorlage wieder evakuiert werden. Während dieser Zeit läßt man die Kolonne mit totalem Rückfluß laufen.

Da man immer mit größtmöglichem Rückfluß arbeitet, ist das Rückflußverhältnis nur von der Geschwindigkeit der Gasabnahme abhängig. Man drückt diese Geschwindigkeit am besten durch die Zeit aus, welche verstreicht, bis der Druck um $1_{\Delta p}$ gestiegen ist. Bei den hier angegebenen Abmessungen der Kolonne schwankt die Abnahmegeschwindigkeit zwischen 1 : 600 und 1 : 60. Diese Schreibweise drückt wohlgermerkt nicht etwa das Rückflußverhältnis aus (dieses dürfte höchstens 1 : 30 sein).

Die hier gezeigte Tabelle (Fig. 4) gibt die bei verschiedenen Gasen und bei den Stufen zwischen den Fraktionen üblichen Abnahmegeschwindigkeiten an. Prinzipiell kann man während der Abnahme einer reinen Komponente schneller abnehmen als während des Anstiegs bzw. der Stufe von einem Gas zum anderen. Je näher die benachbarten Komponenten aneinanderliegen, um so langsamer muß abgenommen werden.

Fig. 4

Abnahmegeschwindigkeiten $1 \Delta p / n \text{ sec.} = 1 : n$

Komponente bzw. Übergang	Geschwindigkeit
Unkondensierbare Gase beim Füllen	1 : 250
Methan Anfang	1 : 150
» Mitte	1 : 60
Methan-Äthan	1 : 600 {Pause nach je 0,1—0,2 Δp
Äthan	1 : 60
Athylen-Äthan	1 : 300
Propan	1 : 70
Propylen-Propan	1 : 600 sehr schwierig
Propan + Propylen	1 : 60
Isobutan Anfang	1 : 600
» Mitte	1 : 150
Isobutan- n. Butan	1 : 300 bis 1 : 600
n. Butan	1 : 70

Diese Angaben beziehen sich nur auf die kürzeste Kolonne (900 mm). Bei längeren Kolonnen wird die Trennung einfacher, bzw. es können höhere Abnahmegeschwindigkeiten angewandt werden.

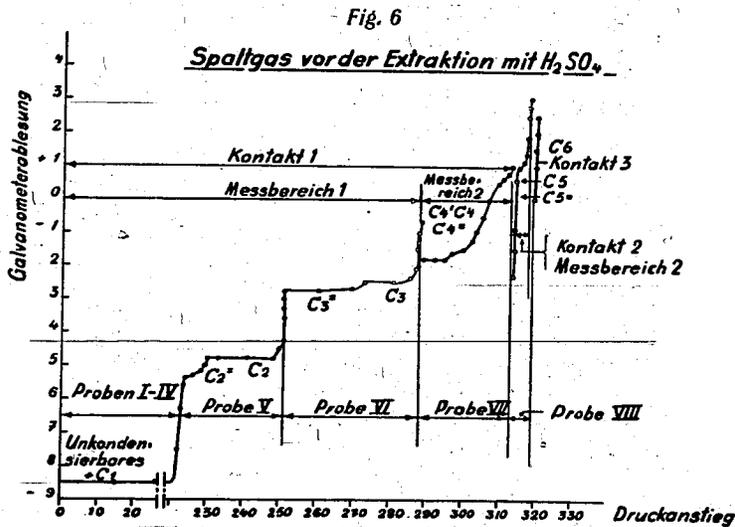
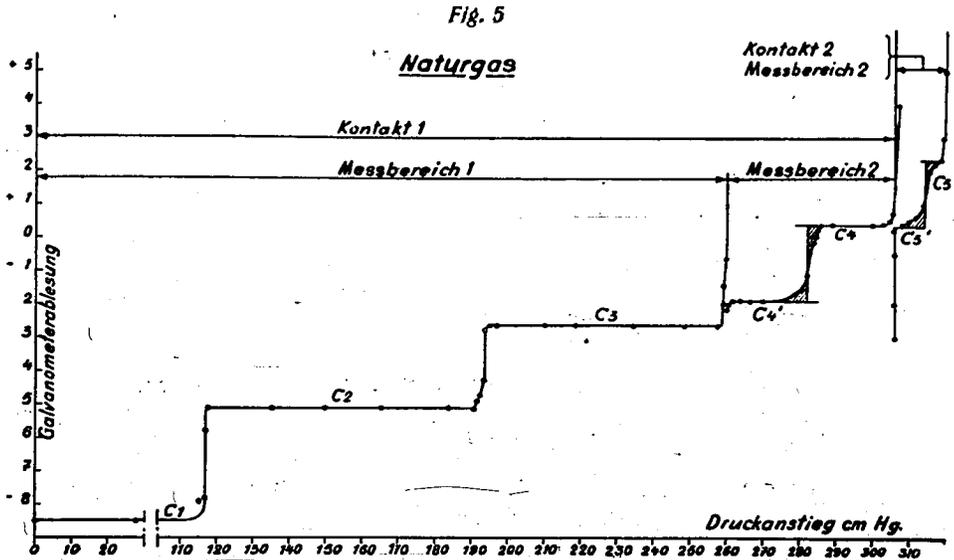
Die einzelnen Δp addiert man einfach, ohne Rücksicht auf dazwischenliegendes Evakuieren der Vorlage.

Kommt man vom Propan her in das Gebiet des Butans, so schaltet man auf den zweiten Kontakt um und benutzt auch den kleineren, genaueren Meßbereich des Galvanometers.

Auf Fig. 5 ist ein typisches Diagramm eines Naturgases dargestellt, welches der Deutlichkeit halber in der Methanregion verkürzt ist. Leider sind alle hier gezeigten Diagramme mit der kürzesten Kolonne von nur 900 mm Höhe erhalten worden. Sie zeigen also nicht die klaren Scheidungen auch der schwerer trennbaren Fraktionen, die man bei 1500 oder gar 2000 mm Kolonnenhöhe erreicht.

Fig. 6 gibt das Diagramm eines Spaltgases. Man kann also Gemische von Äthylen und Äthan sowie von Propylen und Propan ganz gut voneinander trennen, aber in der Butanfraktion, wo wir 2 Butane und 3 Butylene haben, geht das nicht mehr, besonders wenn die absoluten Mengen zu klein werden. Man bekommt nämlich dann die Erscheinung des Überschneidens der Komponenten durch die in der Kolonne befindliche Menge der Flüssigkeit (Verschleppen).

Ist man nun nur an der Verteilung der Olefine und Paraffine in der C_4 -Fraktion interessiert, dann fängt man einfach die ganze Fraktion gesondert auf und nimmt eine Probe zur Gasanalyse. Man kann in dieser auch ganz gut das Isobutylene von den normalen Butylenen



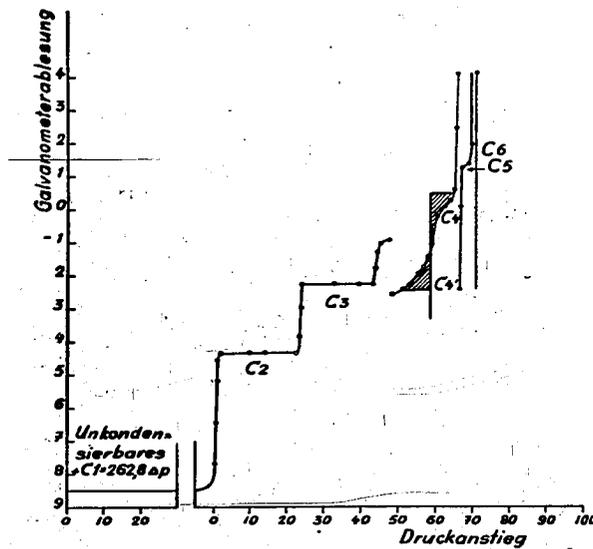
unterscheiden, indem man das erstere zuerst mit 65%iger Schwefelsäure absorbiert und dann den Rest der Butylene in geeigneter Weise bestimmt. Höhere Konzentrationen von Schwefelsäure empfehlen sich nicht, da sonst das Isobutan auch reagiert.

Will man auch zwischen normalem Butan und Isobutan unterscheiden, so rektifiziert man eine zweite Portion des Gases, aus dem man die Olefine erst entfernt hat.

Bei der zweiten Rektifikation erhält man dann eine Kurve, wie sie in Fig. 7 gezeigt ist. Die Berechnung der Volumenprozent der Gaskomponenten aus den Analysen ist sehr einfach; sie geht aus den Tabellen der Fig. 8 hervor.

Bei der Analyse besteht die Gefahr, daß die höchste Fraktion viel zu niedrig angezeigt wird, da doch ein Teil davon in Gasform im Rektifizierapparat zurückbleibt. Man kann diesen Fehler durch Zugabe einer Austreibflüssigkeit vermeiden.

Fig. 7
Spaltgas extrahiert mit H_2SO_4 .



Man füllt zu diesem Zweck gegen Ende der Analyse Toluol in die Blase und fährt mit der Destillation so lange fort, bis das Toluol im Kolonnenkopf erscheint, was sich durch einen schnellen Temperaturanstieg bemerkbar macht.

Enthält die Probe selbst hochsiedende Substanzen, dann braucht man natürlich kein Toluol. In diesem Fall entleert man den Rückstand in ein gewogenes Kölbchen. Man schließt das Kölbchen an den Speisehahn an, evakuiert es, setzt es in ein Kältebad und saugt den Rückstand hinein. Durch Zurückwägen des gefüllten Kölbchens erhält man das Gewicht des Rückstandes.

Hat man erst einmal die nötige Erfahrung mit diesem Apparat gesammelt, so ist die Analyse selbst der schwierigsten Gemische ganz einfach, und gute Laboranten können zwei, bei einfachen Analysen auch evtl. mehr Apparate zur gleichen Zeit bedienen.

Die benötigte Zeit für eine Analyse schwankt sehr mit der Natur der Gase. Man kann mit 2, höchstens 7 Stunden rechnen, d. h. also, daß ein Mann je nach der Art der Proben 2 bis 8 Analysen pro Tag machen kann.

Die größten Vorteile dieser Art von Analyse sind ihre unbedingte Zuverlässigkeit und die Tatsache, daß auch stark verunreinigte technische Gase analysiert werden können und daß man wertvolle Anhaltspunkte für das Verhalten des betreffenden Gemisches in den technischen Rektifizieranlagen erhält.

Fig. 8

Berechnung der Analyse eines Spaltgases

Gesamtolefingehalt 11,8%

Komponente	1. Rektifikation ursprüngliche Probe		Chemische Gasanalysen % Olefine *)	angenäherte Zusammen- setzung	2. Rektifikation Probe m/H ₂ SO ₄ extrah.		Be- rechnete Zusammen- setzung	Komponente
	Δp	Mol %			Δp	Mol %		
Un- konden- sierbar C ₁	223,0	69,8	(22,2% CH ₄)	54,3	262,8	69,6	54,3	Un- konden- sierbar
				15,5				
C ₂	28,0	8,8	30,6	2,7	23,2	6,1	2,9	C ₂
				6,1				6,1
C ₃	36,8	11,5	52,4	6,0	20,2	5,4	6,0	C ₃
				5,5				5,4
C ₄	26,1	8,2	10,8% C ₄ ⁻ 17,9% C ₄ ⁻ <u>28,7%</u>	0,9	14,4	3,8	0,9	C ₄ ⁻
				1,5				1,5
C ₄				5,8	7,8	2,1	3,8	C ₄
								2,1
C ₅	4,9	1,5	47,0	0,7	4,0	1,1	0,7	C ₅
				0,8				0,8
C ₆	0,7	0,2	—	0,2	0,5	0,1	0,1	C ₆
								0,1
Summen	319,5p	100 %	—	100 %	332,9p	88,2 %	100 %	

*) Bezogen auf luftfreie Proben.

Ich möchte nun einen Vorschlag anschließen: nämlich, daß sich geeignete Forschungs-
institute in Deutschland mehr als bisher um die exakte Berechnung von Fraktionier-
anlagen kümmern sollten. Ich kann aus eigener Erfahrung feststellen, daß selbst die
Firmen, welche sich mit dem Bau von Erdöl-Rektifizieranlagen größten Stils befassen,
von der Methode der Berechnung von Anlagen sehr wenig Ahnung haben. Man weiß
meistens überhaupt nicht, was man eigentlich berechnen kann.

Sehr schlimm ist es auch mit den Flüchtigkeitsdaten, dem Temperaturdruckverhalten vieler Ölkomponenten und der handelsüblichen Ölfraktionen bestellt. Über die meisten existieren gar keine Daten, die einschlägigen Veröffentlichungen des Amerikanischen Petroleum-Instituts und der Amerikanischen Regierungslaboratorien (Bureau of Mines Institute of Research etc.) sind hier kaum zugänglich.

Ich glaube, es wäre sehr notwendig, daß jemand eine Sammlung aller einschlägigen Daten herausgibt und die im Ausland schon sehr weit gediehenen Berechnungsmethoden für Systeme mit beliebig vielen Komponenten auch hier den Konstrukteuren von Fraktionieranlagen verfügbar macht. Manche Fehlkonstruktion könnte so vermieden und viele tausend Tonnen Stahl könnten gespart werden.

Zum Beispiel käme man dann schnell dahinter, daß auch zur Fabrikation von Gemischfraktionen, wie die Erdölfabrikate sie darstellen, die Kolonnen mit Seitenabläufen nicht allein seligmachend sind.

Vielfach ist nämlich ein Mehrkolonnensystem sehr viel vorteilhafter. Bei der Herstellung reiner Komponenten kommt man ja sowieso nicht darum herum.

Auch die Verwendung von halben Kolonnen, d. h. solchen, welche keinen »Reboiler« besitzen, dürfte — wie schon längst in Amerika — auch hier verschwinden, bevor man noch neue solcher Fehlkonstruktionen aufstellt.

Es läßt sich also feststellen, daß nicht nur die Anwendung der fraktionierten Destillation ein wertvolles Laboratoriumshilfsmittel für die neue Forschung in der aliphatischen Chemie ist, sondern daß auch die Fraktioniertechnik im Großen intensiver Forschung und Entwicklung bedarf.