

Abb

16/43

Fraktionierung eines Gasmisches durch Absorption in einem Lösungsmittel bei gleichzeitigem Rücklauf der leichter löslichen Gaskomponente*)

II. Graphische Methode zur Bestimmung der Zahl der Böden und der Menge des Gasrücklaufes

Von Prof. G. NATTA und G. F. MATTEI, Mailand

Institut für technische Chemie der Technischen Hochschule und Forschungsstätte für chemische Technologie des Nationalen Forschungsrates

In der ersten Arbeit¹⁾ wurde über das neue Verfahren berichtet, das die kontinuierliche Trennung eines binären Gasmisches in seine zwei Komponenten ermöglicht. Es beruht auf der Anwendung einer Trennsäule, in der von oben ein selektiv lösendes Lösungsmittel herunterrieselt, das beim Eintritt mit dem weniger löslichen Gas gesättigt ist. Im mittleren Teil der Kolonne wird das zu trennende Gasmisch eingeführt, während am untersten Teil der Säule ein Teil des leichter löslichen Gases als Rücklauf eingeführt wird, das durch Entgasen der austretenden Lösung gewonnen wird. Man erreicht so im unteren Teil der Trennsäule eine Anreicherung der leichter löslichen Komponente, während diese beim Aufstieg im oberen Teil der Säule allmählich von der weniger löslichen Komponente verdrängt wird.

In der vorigen Mitteilung war gezeigt worden, daß es möglich ist, die beiden Komponenten einer Gasmischung in reinem Zustande abzutrennen, auch im Falle, daß sie so gut wie gleiche Dampfdrucke besitzen, also wenn sie durch Rektifikation kaum zu trennen sind. Es muß nur ein wenn auch noch so kleiner Unterschied der Löslichkeiten im gemeinsamen Lösungsmittel vorhanden sein. Es wurde ferner eine rechnerische Ableitung entwickelt, die es erlaubt, den kleinsten erforderlichen Rücklauf und die kleinste für eine bestimmte Trennung erforderliche Menge an Lösungsmittel zu berechnen, und zwar sowohl für isotherme als auch für adiabatische Führung des Trennprozesses.

Wir haben nun versucht, wie man für eine bestimmte Trennung die theoretische Zahl der Böden bei einem gegebenen Rücklauf bestimmen kann und wie sich die Zahl der Böden mit der Menge an Rücklauf ändert. Eine größere Zahl von Böden bedingt höhere Baukosten, während ein größerer Rücklauf höhere Betriebskosten zur Folge hat. Es ist daher für jeden einzelnen Fall von technischer Bedeutung, zwischen den zahllosen Möglichkeiten die wirtschaftlichste Lösung zu finden. Diese hängt vom Wirkungsgrad eines Bodens ab oder von der einer Höheneinheit der angewandten Art der Trennsäule theoretisch gleichwertigen Zahl von Böden.

Berechnung der theoretischen Zahl der Böden durch ein analytisch-graphisches Verfahren.

Um die theoretisch erforderliche Zahl der Böden, mit der man einen bestimmten Effekt der Fraktionierung zu erreichen vermag, abzuleiten, ist es notwendig, das Gleichgewichtsdiagramm des ternären Systems A-B-Lösungsmittel zu kennen. Das Gleichgewicht wird zweckmäßigerweise von einer Kurve A, die als Abszisse die Zusammensetzung x der Gasphase hat und als Ordinate $Y = \frac{y'}{y' + y''}$, die die Zusammensetzung der gelösten Phase wiedergibt als Verhältnis der Menge an A zur Menge an Gasen A + B, die in der flüssigen Phase gelöst sind.

Im Falle, daß experimentell bestimmte Daten fehlen, und wenn sich die Löslichkeiten der beiden Gase gegenseitig nicht beeinflussen, kann man annehmen, daß die Kurve theoretisch der Gleichung $Y = \frac{x}{x + \gamma(1-x)}$ folgt, wobei γ gleich β/α (den beiden Löslichkeitskoeffizienten) ist. Y ist nur gleich x bei $x = 0$ und $x = 1$, und in diesen beiden Fällen hat die Tangente der Kurve

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\gamma}{[\gamma + (1-y)x]^2}$$

die Werte $1/\gamma$ bzw. γ . Zeichnet man eine solche Kurve gemäß Abb. 1 (Kurve A), so muß man noch die Kurve suchen, deren Tangente gleich V/v ist (die Bezeichnungen entsprechen denen der ersten Arbeit), indem man von solchen Punkten der Diagonale ausgeht, die der gewünschten Endzusammensetzung entsprechen.

Man muß berücksichtigen, daß V/v sich mit x ändert. So z. B. erhält man für die Werte von V/v , die sich aus der Gleichung

$$\frac{V_n}{V_{n+1}} = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{x_n - x_{n+1}} = \frac{(\gamma - 1)(x_{n+1} - Y_{n+1})}{\gamma + (1 - \gamma)x_n}$$

ergeben, die Kurven B, C, ..., wie sie in Abb. 1 eingetragen sind.

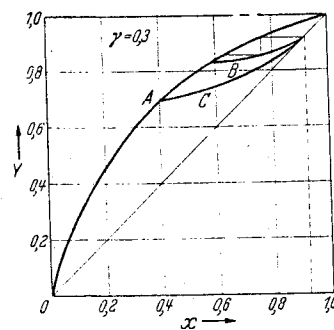


Abb. 1. Gleichgewichtskurve A für $\gamma = 0,3$ und Arbeitskurven B C. Konzentrationen in Molenbrüchen.

Diese Kurven können als Arbeitskurven bezeichnet werden, da sie die theoretische Änderung der Zusammensetzung in jedem Boden zu verfolgen erlauben. Die Entfernungen der Punkte der Gleichgewichtskurve von denen mit gleicher Ordinate der Arbeitskurve geben die theoretisch höchste Anreicherung an, die man in einem Boden erreichen kann.

Ein Diagramm mit Stufen, wie es in Abb. 1 angedeutet ist, erlaubt zwar, die kleinste erforderliche theoretische Zahl an Böden abzuleiten, um einen bestimmten Trenneffekt zu erreichen. Diese Ableitungsart ist aber unbequem, weil sie eine rechnerische Behandlung erfordert und nicht allein auf graphischem Wege durchgeführt werden kann.

Bestimmung des Rücklaufes und der Zahl der Böden auf graphischem Wege.

Wie aus dem vorangehenden Abschnitt hervorgeht, verhindert die Krümmung der Arbeitskurven, die durch das veränderliche Verhältnis von V/v bedingt ist, ein rein graphisches Vorgehen.

Diese Schwierigkeit kann durch folgenden Kunstgriff überwunden werden. Statt in Gewichts- oder Volumanteilen werden die Anteile der beiden Gase als „Löslichkeitsäquivalente“ ausgedrückt. Das Löslichkeitsäquivalent ist der reziproke Wert des Löslichkeitskoeffizienten. Um das Löslichkeitsäquivalent einer Gasmenge zu erhalten, dividiert man diese durch den Löslichkeitskoeffizienten. Da die Löslichkeitskoeffizienten ausgedrückt werden als Grammole oder Volumina eines Gases, gelöst bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck in der Volumeneinheit eines Lösungsmittels, entsprechen auch die Äquivalente Grammolen oder Volumina (Anteile Lösungsmittel auf ein Mol oder Volum Gas. Der Übers.). Im Falle, daß das Gas dem Henryschen Gesetz gehorcht, werden die auf Volumen bezogenen Einheiten unabhängig vom Druck. Wir werden so sowohl die Partialdrucke als auch die Anteile an gelöstem Gas in Äquivalenten ausdrücken.

Zwei Gase sollen z. B. die Löslichkeiten $\alpha = 20$ bzw. $\beta = 10$ Volumina Gas je Volum Flüssigkeit besitzen. Hat man eine Mischung der Gase A und B mit einem Partialdruck von je 0,5, so ergibt

* Chim. Ind. 21, 271 [1942]. Mit freundlicher Genehmigung des Autors und des Verlages übersetzt von J. D'Ans.

¹⁾ Chem. Apparatur 29, 305, 321 [1942].

sich die in obigen Äquivalenten ausgedrückte Zusammensetzung des Gases für $A = \frac{0,5/20}{0,5/20 + 0,5/10} = 0,333$, für $B = 0,666$.

- Benutzte Bezeichnungen:
- A = leichter lösliche Gaskomponente.
 - B = weniger lösliche Gaskomponente.
 - Alle folgenden Größen sind in Löslichkeitsäquivalenten ausgedrückt.
 - x = Bruchteil von A im Gas.
 - 1-x = Bruchteil von B im Gas.
 - y = Konzentration von A in der flüssigen Lösung.
 - Y = Bruchteil von A vom gesamt gelösten Gemisch in der Lösung.
 - v = Menge an gelöstem Gas, die in dem Teil der Säule unter dem Boden der Zufuhr fließt.
 - V = gesamte Gasmenge, die in dem Teil der Säule unter dem Boden der Zufuhr fließt.
 - v̄ = Menge an gelöstem Gas, die über dem Boden der Zufuhr fließt.
 - V̄ = gesamte gelöste Gasmenge, die über dem Boden der Zufuhr fließt.
 - I = zugeführte Gasmenge.
 - P₁ = endgültig entnommene Gasmenge am letzten Boden der Säule.
 - P₂ = endgültig entnommene Gasmenge am obersten Teil der Säule.
 - x_j = Bruchteil des Gases A im zugeführten Gasgemisch.
 - x_{p1} = Bruchteil des Gases A im Gas P₁.
 - x_{p2} = Bruchteil des Gases A im Gas P₂.
 - r = irgendein Boden im oberen Teil der Trennsäule.
 - m = irgendein Boden im unteren Teil der Trennsäule.

Nach der schon in der ersten Arbeit angewandten Art der Bezeichnungen sollen die Molenbrüche (oder Volumbrüche) der zwei Gase in der Gasphase mit x_M' und x_M'' bezeichnet werden. Wenn der Gesamtdruck gleich p ist, sind die Partialdrücke px_M' und px_M'' . — Im folgenden werden wir $p = 1$ setzen, so daß x' und x'' auch die Partialdrücke der beiden Gase der Gasmischung angeben. Die in der Flüssigkeit gelösten Anteile y_M' und y_M'' sind dementsprechend

$$y_M' = \alpha x_M' \quad \text{und} \quad y_M'' = \beta x_M'' = \beta(1 - x_M')$$

Weiter wird eingesetzt:

$$Y_M' = \frac{y_M'}{y_M' + y_M''} \quad \text{und} \quad Y_M'' = \frac{y_M''}{y_M' + y_M''}$$

Wenn nun alle diese Volum-, Gewichts- oder Molgrößen in Löslichkeitsäquivalenten ausgedrückt werden sollen, so ergibt sich:

$$x_e' = \frac{\frac{x_M'}{\alpha}}{\frac{x_M'}{\alpha} + \frac{1 - x_M'}{\beta}} \quad x_e'' = \frac{\frac{x_M''}{\beta}}{\frac{x_M'}{\alpha} + \frac{x_M''}{\beta}}$$

$$y_e' = \alpha x_e' = x_M' \quad y_e'' = \beta x_e'' = x_M''$$

Der Index e kennzeichnet, daß die Werte auf Löslichkeitsäquivalente bezogen sind, während die Werte ohne Index in Gewichts-, Volumen- usw. Einheiten ausgedrückt sind.

$$Y_e' = \frac{y_e'}{y_e' + y_e''} = x' \quad Y_e'' = \frac{y_e''}{y_e' + y_e''} = x'' = (1 - x')$$

Der Einfachheit halber sollen im folgenden alle Größen in Löslichkeitsäquivalenten ausgedrückt werden, und zwar ohne Index, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt wird. Der Vorteil der Anwendung von Löslichkeitsäquivalenten beruht grundsätzlich darauf, daß bei konstanter Temperatur und konstantem Druck sich die zwei Gase aus der Lösung zahlenmäßig in gleichen Mengen (in Äquivalenten ausgedrückt) verdrängen. Im vorangehend gewählten Fall z. B. verdrängt ein Äquivalent von A ein Äquivalent von B, während in Volumen ausgedrückt 1 Teil von A 2 Teile von B verdrängt. Diese Annahme vereinfacht die Berechnungen einer Trennsäule sehr, wie gleich gezeigt werden wird.

Die Gleichgewichtskurve Gas-Flüssigkeit wird erhalten, indem Y in Abhängigkeit von x ausgedrückt wird und entspricht daher der Gleichung (Abb. 1):

$$Y = \frac{\alpha x}{\alpha x + \beta(1-x)} = \frac{x}{x + \gamma(1-x)} \quad (1)$$

Für einen beliebigen Boden m des unteren Teils der Trennsäule gilt:

$$V_m = V_{m+1} + P_1 \quad (2)$$

$$\text{und} \quad v_m Y_m = V_{m+1} x_{m+1} + P_1 x_{p1} \quad (3)$$

bezogen auf die Gesamtmenge an Gas und auf die Menge des leichter löslichen Anteils. Mit v_m wird die gelöste Gasmenge bezeichnet, die den Boden m verläßt, und mit V_{m+1} die Menge an Dampf, die in den Boden m aus dem Boden m + 1 gelangt; mit Y_m und Y_{m+1} werden die entsprechenden Zusammensetzungen bezeichnet. Eintretende und austretende Menge Lösungsmittel sind gleich und brauchen nicht gesondert berücksichtigt zu werden, unter der Voraussetzung, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels gegenüber den Partialdrücken der Gase vernachlässigt werden kann.

Aus Gl. (3) erhält man:

$$Y_m = \frac{V_{m+1}}{v_m} x_{m+1} + \frac{P_1}{v_m} x_{p1} = \frac{V}{V + P_1} x_{m+1} + \frac{P_1}{V + P_1} x_{p1} \quad (4)$$

Die Gleichung ist die einer Geraden, wenn V_{m+1} und v_m Konstante sind. Dies trifft für jeden Teil der Säule zu, wenn man isotherm arbeitet und falls sich die beiden Löslichkeiten nicht gegenseitig beeinflussen (α und β konstant). Dabei müssen alle Größen in Löslichkeitsäquivalenten ausgedrückt sein.

Es ist so eine Beziehung erhalten worden zwischen der Zusammensetzung x_{m+1} des Gases, das von einem beliebigen Boden m + 1 stammt, und der Zusammensetzung Y_m des im unmittelbar

darüberliegenden Boden gelösten Gases. Andererseits ergibt sich aus der Kurve Abb. 2, welche Zusammensetzung x_m dem Gas v_m zukommt, das vom Boden m austritt und mit der flüssigen Phase

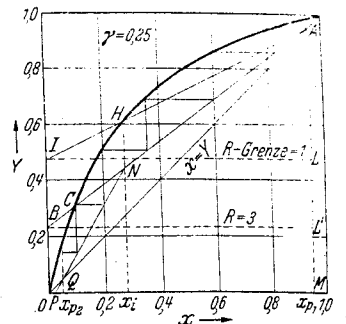


Abb. 2. Gleichgewichtskurve für $\gamma = 0,25$, Arbeitskurven und theoretische Zahl der Böden für $R = 3$, um eine Mischung der Zusammensetzung x_1 in zwei Fraktionen x_{p1} und x_{p2} zu scheiden.

der Zusammensetzung Y_m im Gleichgewicht ist. So ist man in der Lage, die Zahl an Böden zu berechnen, die erforderlich ist, um von einer zu einer anderen Zusammensetzung des Gasgemisches zu gelangen, wenn V , v , P_1 und x_{p1} festgelegt sind.

Als Rücklauf R sei das Verhältnis der Gasmenge V , die in die Säule zurückkehrt, zu der entnommenen Menge P_1 bezeichnet:

$$R = \frac{V}{P_1} \quad (5)$$

Dieses Verhältnis ist auf Grund der gemachten Annahmen in jedem Säulenteil gleich. Kombiniert man Gl. (4) mit Gl. (5), so folgt:

$$Y_m = \frac{R}{R+1} x_{m+1} + \frac{1}{R+1} x_{p1} \quad (6)$$

In dieser wird $x = x_p$, wenn $x = Y$; daher schneidet der Strahl die Diagonale im Punkt A (Abb. 2) mit der Abszisse x_{p1} .

Wird $x = 0$, so folgt $Y = \frac{x_{p1}}{R+1}$, und man erhält auf der Ordinate einen Punkt B, der erlaubt, den Strahl gemäß Gl. (6) zu ziehen.

Der Schnittpunkt C mit der Gleichgewichtskurve wird durch Eliminieren von Y gefunden, was durch Einführen der Gl. (1) in Gl. (6) erreicht wird. Man erhält:

$$R = \frac{\gamma x_{p1}(1-x) - x(1-x_{p1})}{(x^2 - x)(\gamma - 1)} \quad (7)$$

Wählt man einen bestimmten Wert für x_{p1} und verändert R , so erhält man ein Strahlenbündel, das vom Punkt A, dem Schnittpunkt mit der Diagonale bei x_{p1} , ausgeht.

Es sei ein unendlich großer Rücklauf angenommen, also mit Rückführung der gesamten am Boden entnommenen Gasmenge in den Kreislauf. Das im Boden m in der Flüssigkeit gelöste Gas hat die Zusammensetzung Y_m (Abb. 3). Geht man theoretisch

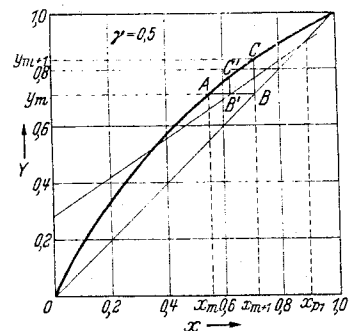


Abb. 3. Anreicherung innerhalb zweier theoretischer Böden für einen Rückfluß gleich unendlich und einen gleich 2.

zum Boden m + 1 über, so verläuft der Vorgang so, als ob v_m von dem aufsteigenden Gasgemisch x_{m+1} verdrängt würde, während sich dieses mit einer gleichen Äquivalentzahl löst. Man hat daher $Y_m = x_{m+1}$ (die aus Gl. (6) für $R = \infty$ folgt). Man geht also in Abb. 3 vom Punkt A zum Punkt B.

Die flüssige Phase im Boden m + 1 hat die Zusammensetzung Y_{m+1} im Gleichgewicht mit einem Gasgemisch der Zusammensetzung x_{m+1} . Man kommt so vom Punkt B zum Punkt C usw. Die waagerechten Strecken entsprechen der Änderung der Zusammensetzung, die zwischen zwei theoretischen Böden eintritt, die senkrechten Strecken entsprechen der Anreicherung, die in dem einen Boden erreicht wird. Die Waagerechte und die Senkrechte gehören zu einem theoretischen Boden.

Es ist klar, daß, wenn nicht die ganze Gasmenge als Rücklauf in die Säule zurückgeführt wird, die Anreicherung nicht mehr der Strecke B...C entsprechen kann. Denn nicht alles gelöste Gas v_m wird vom Gas V_{m+1} angetrieben, und deshalb kann nicht $Y_m = x_{m+1}$ sein, sondern es wird $Y_m > x_{m+1}$ bleiben, man kommt so vom Punkt A zum Punkt B' und von B' zu C', wobei eine Anreicherung $B'C' < BC$ erhalten wird.

Die Punkte, die den anteiligen Anreicherungen entsprechen, die man mit einem beschränkten Rückfluß erreichen kann, liegen auf den Strahlen nach Gl. (6). Um einen bestimmten Trennungsgrad zu erreichen, verläuft der Strahl der Trennarbeit so, daß er die Gleichgewichtskurve in Punkten mit kleineren Ordinaten als die des Punktes x_i schneidet. Setzt man in Gl. (7) $x = x_i$, so erhält man den kleinsten rechnerisch sich ergebenden Wert für den Rücklauf. Graphisch hat man so vorzugehen, daß man durch x_{p1} und x_i (Abb. 2) eine Gerade A...H zieht, welche die Ordinate Y im Punkt I schneidet. Aus Gl. (6) ergibt sich $\overline{OI} = \frac{x_{p1}}{R+1}$, und es folgt hieraus:

$$R = \frac{x_{p1} - \overline{OI}}{\overline{OI}} = \frac{LA}{OI} = \frac{\overline{LA}}{ML}$$

Man braucht also nur die Länge der Strecken \overline{LA} und \overline{LM} zu messen, und aus ihrem Verhältnis ergibt sich der Wert für den Rückfluß entsprechend einem bestimmten Strahl, der den Arbeitsverlauf wiedergibt. In unserem Falle erhält man den kleinsten Rücklauf. Jedem Strahl, der zwischen diesem und der Diagonale liegt, entspricht mit steigendem R eine abnehmende Zahl von Böden.

Erschöpfungsteil der Säule.

Von dem Gas V, das oben austritt, wird ein Teil $V - P_2$ angewandt, um das Lösungsmittel zu sättigen, das in die Trennsäule einfließt. Die Menge V des aufsteigenden Gases ist:

$$V = V + I \quad (8)$$

während die gelöst absteigende Menge

$$v = v = V - P_2 \quad (9)$$

ist; es folgt aus dieser

$$v = V + I - P_2 \quad (10)$$

die der Gesamtbilanz entspricht. Eine Bilanz für die leichter lösliche Komponente ergibt:

$$Y_r v = x_{r+1}(V + I) - P_2 x_{p2}$$

Aus dieser und Gl. (10) erhält man die Gleichung für den Strahl des Trennvorganges

$$Y_r = \frac{V + I}{V + I - P_2} x_{r+1} - \frac{P_2}{V + I - P_2} x_{p2} \quad (11)$$

Die aus der Säule entnommenen Mengen P_1 und P_2 müssen den zugeführten entsprechen, demnach ist $I = P_1 + P_2$, was in Gl. (11) eingeführt ergibt:

$$Y_r = \frac{V - I}{V + P_1} x_{r+1} - \frac{I - P_1}{V + P_1} x_{p2} \quad (12)$$

Es sei nun angenommen, daß die beiden Strahlen sich bei $x_{m+1} = x_{e+1} = x_i$ treffen. Es muß dann nach Gl. (4) und (12)

$$\frac{V}{V + P_1} x_i + \frac{P_1}{V + P_1} x_{p1} = \frac{V + I}{V + P_1} x_i - \frac{I - P_1}{V + P_1} x_{p2}$$

sein und demzufolge

$$P_1 = I \frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} \quad (13)$$

die in Gl. (12) eingeführt ergibt:

$$Y_r = \frac{V + I}{V + I \frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} + P_1} x_{r+1} - \frac{I \left(1 - \frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}}\right)}{V + I \frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} + P_1} x_{p2} \quad (14)$$

in der die Anreicherung in Abhängigkeit vom Gasrücklauf von der ursprünglichen Menge und der Zusammensetzung des zugeführten Gases und der der Produkte P_1 und P_2 gegeben ist.

Aus Gl. (14) und Gl. (5) erhält man:

$$Y_r = \frac{\left(\frac{R}{x_{p1} - x_{p2}} + 1\right)}{\frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} (R + 1)} x_{r+1} - \frac{\left(1 - \frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}}\right)}{\frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}} (R + 1)} x_{p2} \quad (15)$$

Der Schnittpunkt Q dieses Strahles mit der Diagonalen ($x = y$) führt zu $x = x_{p2}$ und entspricht also dem Schnittpunkt der Diagonale und der Ordinate, errichtet in x_{p2} . Setzt man $y = 0$, so erhält man den Schnittpunkt P mit der Abszisse

$$OP = \frac{\left(1 - \frac{x_i - x_{p2}}{x_{p1} - x_{p2}}\right)}{\left(\frac{R}{x_{p1} - x_{p2}} + 1\right)} \quad (16)$$

Man hat so die Möglichkeit, den Strahl entsprechend Gl. (15) zu ziehen, durch Verbinden der Punkte N und Q (Abb. 2), die durch Gl. (6) und durch x_{p2} festgelegt sind.

Um die Zahl der Böden zu erhalten, genügt es, ausgehend vom Punkt A bis zu Q zu gehen, indem man stufenweise zwischen der Gleichgewichtskurve und A...N und N...Q fortschreitet. Um die beste Ausbeute der Säule zu erzielen, muß

die Einführung des Gases offenbar dort erfolgen, wo in der Säule die Zusammensetzung der Gasphase im Beharrungszustand gleich der Zusammensetzung des eingeführten Gases ist.

Im Falle, daß die Gase A und B in reinem Zustande entnommen werden ($x_{p1} = 1, x_{p2} = 0$), werden Gl. (6) und (15) zu:

$$Y_m = \frac{R}{R + 1} x_{m+1} + \frac{1}{R + 1} \quad (17)$$

bzw.

$$Y_r = \frac{R + 1}{R + 1} x_{r+1} \quad (18)$$

In Gl. (17) für $x_{m+1} = 1$ eingesetzt, folgt $Y_m = 1$ und in Gl. (18) für $x_{r+1} = 0$ eingesetzt, wird $Y_r = 0$. Die zwei Strahlen, die den Trennvorgang anzeigen, gehen durch den Ursprungspunkt und den Punkt x mit $y = 1,1$, wie es auch sein muß.

In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Zahl der Böden vom Betrage des Rücklaufes eingetragen. Aus der Kurve ist zu ersehen, daß eine Vermehrung des Rücklaufes über eine gewisse Grenze hinaus nur noch unbedeutende Vorteile bringt, ebenso wie auch eine sehr große Zahl von Böden die erforderliche Menge des Rücklaufes nur noch wenig heruntersetzt. Im Falle, der in Abb. 4 wiedergegeben ist, bringt eine Bodenzahl über 18

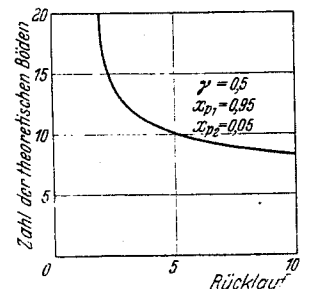


Abb. 4. Zahl der theoretischen Böden in Abhängigkeit vom erforderlichen Rückfluß, um aus einer Mischung von je 50 Mol.-% beide Komponenten mit einem Reinheitsgrad von 95 % abzuscheiden unter Anwendung eines Lösungsmittels mit $\gamma = 0,5$.

kaum noch merkliche Vorteile, andererseits ist eine Vermehrung des Rücklaufes über Werte von 3 bis 4 mit einer so kleinen Verminderung der Bodenzahl verknüpft, daß jene wirtschaftlich nicht mehr vorteilhaft ist. In diesem Fall würde man am besten eine Säule mit 18 theoretischen Böden wählen mit einem Rücklauf 2, oder 12,5 theoretische Böden mit einem Rücklauf 3. Eine Erhöhung des Rücklaufes auf 5, der eine wesentliche Vergrößerung des Durchmesser der Säule verlangen würde, ermöglicht es, die Bodenzahl nur noch um 2,5 theoretische Böden zu vermindern.

Verhältnis zwischen theoretischen und gleichwertigen praktischen Böden.

Für die Dimensionierung einer Trennsäule ist es erforderlich, die Zahl der praktischen Böden, die einem theoretischen Boden entsprechen, oder das gleichwertige Höhenverhältnis für Trennsäulen, die z. B. mit Raschig-Ringen gefüllt sind, zu kennen.

Da die Gleichgewichtseinstellung zwischen einem Gas und seiner Lösung offenbar viel langsamer verläuft als die bei der Kondensation von Dämpfen mit ihrer Flüssigkeit bei Kochtemperatur, so sind im ersten Fall die Gleichgewichtszahlen sehr viel größer.

Bei der Fraktionierung mit Hilfe von Lösungsmitteln hat man meist mit nicht allzu hohen Löslichkeiten zu tun, größenordnungsmäßig von einigen zehn Volumina Gas auf ein Volum Flüssigkeit, während in einer Destillationskolonne das Verhältnis zwischen aufsteigendem Gasvolumen zum Volumen der herabrieselnden Flüssigkeit größenordnungsmäßig mehrere hundert beträgt. Daraus folgt, daß bei der Rektifikation durch Destillation Bodenkolonnen vorzuziehen sind, während bei der Fraktionierung mit einem Lösungsmittel Trennsäulen mit Füllkörpern wie Raschig-Ringen vorteilhafter sind. Die Benetzung der Füllkörper ist durch die verhältnismäßig große Menge an Flüssigkeit gesichert, die über sie fließt. Ferner ist eine Säule mit Füllkörpern vorteilhaft hinsichtlich der Betriebskosten, da der Druckunterschied zwischen Basis und Kopf der Säule sehr viel kleiner ist als bei Säulen mit Glockenböden.

Wir haben viele praktische Versuche zur Trennung verschiedener gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit gleicher Kohlenstoff-Zahl gemacht, u. zw. mit Lösungsmitteln, für welche die benutzten Gase γ -Werte zwischen 1,5 und 3 hatten. Aus diesen und zahlreichen Laboratoriumsversuchen, an denen auch Dr. Boeri und Ing. Tetaz beteiligt waren und die bei 12—15°

mit Säulen, die mit *Raschig*-Ringen von 6 mm Durchmesser gefüllt waren und mit Gasgeschwindigkeiten von 10 cm/s durchgeführt worden sind, folgt aus verschiedenen Fällen, daß ein theoretischer Boden einer Säulenhöhe von 60—80 cm gleichwertig ist.

Bei Betriebsversuchen mit *Raschig*-Ringen von 15—25 mm Durchmesser und einer Gasgeschwindigkeit von 10—20 cm/s entspricht einem theoretischen Boden eine Säulenhöhe von ungefähr 120 cm.

Die Säulenhöhe, die einem theoretischen Boden gleichwertig ist, ändert sich natürlich nicht nur mit der Temperatur, mit der Gasgeschwindigkeit und mit der Gestalt und Größe der Füllkörper, sondern auch mit der Art und insbes. mit der Viskosität des Lösungsmittels. Bevor man also die Größe einer Trennsäule festlegt, wird es jedenfalls zweckmäßig sein, durch Versuche im Laboratorium die einem theoretischen Boden gleichwertige Höhe festzustellen, wobei bei der Berechnung

der technischen Trennsäule noch der Einfluß der Verschiedenheiten der Form und Größe der Füllkörper zu berücksichtigen wäre.

Das beschriebene Trennverfahren wurde technisch m. Erfolg z. B. zur Trennung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen gleicher Kohlenstoff-Zahl, deren Siedepunkte sich kaum um 1° voneinander unterscheiden, durchgeführt, ein Fall, der mit den üblichen Rektifikationsmethoden nicht zu bewältigen gewesen wäre. Es ist vorauszusehen, daß die Anwendung dieses Verfahrens sich in vielen anderen Fällen nützlich erweisen wird, nicht allein in jenen, bei denen wegen eines kleinen γ ein fraktioniertes Herauslösen mittels Lösungsmittel unwirksam ist.

Auch in Fällen mit sehr hohen γ -Werten, bei denen schon eine Absorptionskolonne eine gute Trennung erlaubt, würde die Anwendung des Gasrücklaufes am unteren Ende der Säule die Reinheit der erhaltenen Produkte wesentlich erhöhen.

Eingeg. 17. Juli 1943. [30.]

Die Bestimmung der Aromadurchlässigkeit von Verpackungsmaterialien

Von Dr. FRIEDRICH KIERMEIER

Mitteilung aus dem Institut für Lebensmittelforschung, München (Direktor: Dozent Dr.-Ing. habil. R. Heiss)

Für die Qualität von Lebensmitteln ist es unerlässlich, daß ihr Aroma erhalten bleibt, u. zw. aus zwei Gründen: einmal leiden nicht nur die Lebensmittel selber durch Aromaverluste, sondern darüber hinaus auch andere, in der Nachbarschaft gelagerte Lebensmittel, die fremde Gerüche annehmen können. Dem läßt sich vorbeugen durch aromadichte Verpackung, die gleichzeitig eine bessere Ausnutzung der Lager Räume gestattet, da dann die verschiedensten Lebensmittel zusammen gelagert werden können. Die besten Ergebnisse liefern hier zweifellos Metallbehälter; heute geht man aus Gründen der Rohstoffersparnis zu nichtmetallischen Packstoffen über. Auch wird von der Industrie immer wieder betont, daß ihre Arbeit wesentlich erleichtert würde, wenn sie eine objektive Prüfmethode zur Kontrolle ihrer Produkte hätte.

Um diese fehlende Untersuchungsmethode zu schaffen, war es natürlich nicht möglich, die Aromadurchlässigkeit des Packmaterials für sämtliche Komponenten eines charakteristischen Geruchs eines Lebensmittels zu prüfen. Man mußte sich vielmehr für einige typische Stoffe entscheiden, und bei den hierfür angestellten Versuchen haben sich Essigsäureäthylester und Trimethylamin besonders bewährt, günstig war auch Naphthalin, für weitere Versuche wandten wir Limonen an.

Essigester wurde gewählt, weil er in Früchten einer der häufigsten Ester ist; er kann auch als Typ aliphatischer Stoffe gelten, die leicht oxydimetrisch zu bestimmen sind (wie Äther, Alkohole oder Ketone). Es ist ohne weiteres möglich, diese in Mengen von 0,001—0,002 mg hinreichend genau zu ermitteln. Beim Trimethylamin wird die wichtigste Komponente des Fischgeruchs erfaßt und damit auch das Verhalten aller Amine gegenüber der Verpackung klar gestellt. Ferner ist das Amin ein Vertreter einer Reihe von anderen Verbindungen, die sich acidimetrisch bzw. alkalimetrisch bestimmen lassen, wie zahlreiche Säuren, insbesondere die mittleren Fettsäuren. Naphthalin gilt uns als Vertreter von festen Stoffen, die bei normaler Temperatur merklich sublimieren. Limonen diente als Typ eines Stoffes, der sich nicht in Wasser löst und nicht in größeren Mengen verdampft.

Um den natürlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wurden die Aromastoffe nur in sehr kleinen Mengen verwandt; überdies greifen sie in größeren Konzentrationen nicht selten das Verpackungsmaterial an.

Die Durchlässigkeit der Verpackung läßt sich nun auf zwei Wegen ermitteln: entweder man bestimmt den innerhalb der Verpackung gebliebenen Aromastoff (Restmethode) oder den Anteil, der durch die Verpackung hindurchgegangen ist (Absorptionsmethode).

Im allg. wurde die Restmethode als die einfachere angewandt, da man dafür keine besondere Auffangapparatur für den verflüchtigten Aromastoff braucht. Der Aromastoff kann ähnlich wie das Lebensmittel verpackt und den natürlichen Bedingungen ausgesetzt werden. Will man dagegen den durchgegangenen Anteil erfassen, muß man in geschlossenen

Gefäßen arbeiten, damit Störungen von außen vermieden werden und nichts verlorengeht.

Zur Durchführung der Bestimmung wird die gewünschte Menge Aromastoff in ein *Petri*-Schälchen gegeben, u. zw. zweckmäßig durch Druckpipettierung¹⁾. Dabei wird, ähnlich wie bei einer Spritzflasche, durch Druck (Mund oder Gebläse) die Aromalüssigkeit in die Meßpipette bis gerade zur Marke hochgedrückt. Nach der Entnahme werden Pipette und Druckrohr durch Gummihütchen verschlossen, so daß die Aromastandard-Lösung mehrere Tage für viele Analysen verwendet werden kann. Das *Petri*-Schälchen wird dann in einen Metallbehälter gesetzt, eine Scheibe des Verpackungstoffes (83 mm Dmr.) mittels Pelikanol sorgfältig aufgeklebt, ein Metallring zum Schutz aufgelegt und der Behälter mit einem ausgeschnittenen Deckel zugeschraubt. Alles muß möglichst schnell gehen, damit nicht nennenswerte Mengen des Aromastoffes inzwischen entweichen. Der Behälter bleibt, je nach der Durchlässigkeit des Verpackungstoffes, einige Stunden oder Tage stehen; dann wird er geöffnet, der Aromastoff in ein kleines Meßkölbchen überführt, mit Wasser aufgefüllt und der Gehalt in dieser Verdünnung bestimmt.

Die Metallgefäße bestanden aus Al-Guß, innen 70 mm Dmr., außen 83 mm Dmr., 25 mm Höhe. Da der Luftraum innerhalb des Gefäßes nach kurzer Zeit bereits mit dem Aromastoff

Tabelle 1. Durchlässigkeit verschiedener Verpackungstoffe für verschiedene Aromastoffe.

Kontroll-Nr. des Papiers	Beschaffenheit und Zusammensetzung des Verpackungsmaterials	Durchlässigkeit in mg/dm ² Tag			
		Wasserdampf***)	Essigsäureäthylester	Trimethylamin	Naphthalin
1a	Zellglas, beiderseitig lackiert ..	290	13—17	1,0—1,5	0—0,16
2	Zellglas, beiderseitig lackiert ..	60—140	16	0,28—0,67	0,78*)
4a	Gelimes und gehärtetes Papier	17000	52—67	2,0—3,4	1,6
5	Gelimes und gehärtetes Papier	14000	1100	194—270	58
9a	Nichtlackiertes Zellglas	15000	48	1,6—2,6	—
10d	Einseitig lackiertes Zellglas ..	5500	8,9	0,5—1,4	—
13	Zweiseitig lackiertes Zellglas, extra weich	110	(11)**)	0,37—0,53	0,57
14a	Gelimes und gehärtetes Papier	14000	18	0,26—0,76	0,46
16	Einfaches Cellulose-Papier	18000	850	59—117	25
21	Weißer Karton, außen lackiert	—	—	0,86—1,12	(16)*
25	Wachspapier, extra dicht	40—315	4—12	0,15—0,45	0—0,46
26	Holzkarton mit Oppanol und Aluminium-Schliff	—	—	4,5—8,5	0,84*)
28	Gewachstes Pergament	280—5000	16	0,66—0,86	—
28c	Sehr weiches Pergament	—	—	3,1—3,4	0—0,74
29	Acetylcellulose	3400	8,9—10	0,57—0,99	—
36	Wachspapier	300—3300	9,8	0,34—0,81	0—1,1

*) Titrimetrische Bestimmung. **) Wert unsicher. ***) Nach *Wolodkewitsch*²⁾.

gesättigt ist, ist schon ein Verlust an Aroma festzustellen, selbst wenn noch nichts durch die Verpackung hindurchgegangen ist. Deshalb ist für jede Bestimmung eine analog durchgeführte Kontrollbestimmung notwendig, bei der die Verpackungsfolie durch eine undurchlässige Metallscheibe ersetzt ist.

Nach J. Großfeld: Handb. d. Bierkunde, Berlin 1938, S. 345.
*) Vgl. G. Kael, Verpackung 15, Heft 21/22, S. 1 [1940].