

214. Einfluss der Entnahmegeschwindigkeit auf die Trenngüte bei der Destillation und ähnlichen Trennvorgängen

von Werner Kuhn.

(6. VI. 52.)

I. Einleitung.

Die Vorgänge, welche sich in einer aus planparallelen Platten oder in einer aus zylindrischen Rohren bestehenden Fraktioniersäule abspielen, wurden vor einiger Zeit einer genauen Betrachtung unterzogen¹⁾. Es führte dies zu bestimmten Aussagen über die Abhängigkeit der Trenngüte von den Dimensionen der Kolonne sowie von der Destillationsgeschwindigkeit. In einer nachfolgenden experimentellen Arbeit²⁾ wurden die erhaltenen Beziehungen, also die Abhängigkeit der Trenngüte von der Dimensionierung und von den Betriebsdaten der Kolonne, durch Vergleich mit der Erfahrung bestätigt.

Sowohl bei der theoretischen Behandlung des Problems als auch bei der experimentellen Prüfung bestand bei l. c. I und im Hauptteil von l. c. II die folgende Einschränkung: Es musste vorausgesetzt werden, dass die Entnahmegeschwindigkeit y so klein sei, dass die im stationären Zustande erreichte Trenngüte durch die Entnahme nicht gestört wird, d. h. es wurde nur die im limes $y = 0$ eintretende Trenngüte theoretisch und experimentell ermittelt³⁾. Die l. c. I und im Hauptteil von l. c. II vorhandene Einschränkung wird dadurch gemildert, dass die Grösse der als zulässig zu betrachtenden Entnahmegeschwindigkeit y in Abhängigkeit von der Dimensionierung der Säule und von der Rücklauftranslationsgeschwindigkeit $\bar{u} = q \bar{u}_0$ angegeben werden konnte (l. c. II, Gleichungen 17 und 18).

Nun wird aber die zulässige Entnahmegeschwindigkeit y bei schwierigen Trennungen, bei welchen auch die Rücklauftranslationsgeschwindigkeit \bar{u} klein gewählt werden muss, sehr klein. Andererseits liegt ein grosses Interesse vor, die Entnahmegeschwindigkeit so gross als irgend möglich zu machen. Gegebenenfalls wird man bereit sein, einen Teil der im Falle kleiner y -Werte zu erwartenden Trenn-

¹⁾ *W. Kuhn*, *Helv.* **25**, 252 (1942), im folgenden als l. c. I bezeichnet. Vgl. auch *Westhaver*, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 126 (1942).

²⁾ *W. Kuhn & K. Ryffel*, *Helv.* **26**, 1693 (1943), im folgenden als l. c. II bezeichnet.

³⁾ Eine von dieser Einschränkung freie Formel wurde l. c. II in Anmerkung 1, Seite 1698/99, angegeben, allerdings ohne ausführliche Begründung. Es hat sich gezeigt, dass jene Formel in der Zwischenzeit in der einschlägigen Literatur nicht verwendet oder diskutiert wurde, obwohl die Lösung vieler wichtiger Probleme in ihr enthalten ist. Die Begründung und Diskussion dieser schon l. c. II mitgeteilten Beziehung, welche bis auf die Bezeichnung der untenstehenden Gleichung (38) entspricht, ist der Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit.

güte zu opfern, um die Mengenleistung heraufzusetzen. Es war aus diesem Grunde von Interesse, die Abhängigkeit der Trenngüte auch für Entnahmegeschwindigkeiten, welche grösser als die „zulässige“ sind, kennenzulernen. Es kann uns tatsächlich nichts hindern, die Entnahmegeschwindigkeit grösser als die nach irgendeiner Theorie „zulässige“ zu machen. Gewisse Ergebnisse, die hierbei gewonnen werden, sind l. c. II bereits kurz erwähnt worden.

Es wird sich zeigen, dass die gestellte Aufgabe mit einer guten Näherung gelöst werden kann, vorläufig unter der Bedingung, dass die angewandte Rücklauftranslationsgeschwindigkeit $\bar{u} = q \cdot \bar{u}_0$ mindestens doppelt so gross als \bar{u}_0 ist, also dass q gleich 2 oder grösser als 2 gemacht wird. \bar{u}_0 ist dabei diejenige mittlere Translationsgeschwindigkeit des in der Kolonne hochsteigenden Dampfes, bei welcher im Falle fehlender Entnahme eine maximale Trennstufenzahl erreicht wird.

Praktisch bedeutet die Beschränkung auf Fälle, in denen $\bar{u} \geq 2 \bar{u}_0$ ist, keine wesentliche Einschränkung, da man diese Bedingung aus praktisch-präparativen Erwägungen ohnehin in der Regel erfüllen wird. Es ergibt sich nämlich aus den nachstehenden Beziehungen (4) und (5), dass, wenn $q = 2$ gewählt wird, die zulässige Entnahmegeschwindigkeit viermal grösser als im Falle $q = 1$ wird, während die Zahl der Trennstufen für $q = 2$ nur um den bescheidenen Faktor $4/5$ gegenüber dem Falle $q = 1$ herabgesetzt wird.

2. Allgemeines über das Multiplikationsprinzip zur Vervielfältigung von Trennvorgängen.

Es ist von Interesse, dass alle Betrachtungen, welche sich auf die Destillation beziehen und damit auch die nachstehenden Überlegungen, mit geringfügigen Abänderungen auch für andere Trennvorgänge gelten und dass auch umgekehrt alle Betrachtungen über andere Trennvorgänge analoge Lösungen bei der Destillation erwarten lassen. Tatsächlich dürfen wir bemerken, dass Überlegungen, welche sich ursprünglich auf anderweitige Trennvorgänge bezogen, zu dem im folgenden zu besprechenden Ansatz geführt haben.

Die Möglichkeit, ein der Destillation in einer Fraktioniersäule analoges Verfahren anzuwenden, ist stets gegeben, wenn die Einwirkung physikalischer oder chemischer Hilfsmittel zunächst eine schwache Trennung eines Gemisches herbeiführt, wenn also die einmalige Anwendung eines Trennverfahrens das ursprüngliche Gemisch in zwei Anteile zerlegt, bei welchen das Mischungsverhältnis der Komponenten im einen Anteil etwas vergrössert, im andern etwas verringert ist. Ein allgemeines Prinzip, in solchem Falle eine Vervollkommnung der Trennung in einem einzigen Arbeitsgang herbeizuführen, wurde vor einiger Zeit von *W. Kuhn & H. Martin*¹⁾ in folgender Weise präzisiert:

¹⁾ *W. Kuhn & H. Martin*, Z. physikal. Ch. (A) **189**, 317 (1941). Die wesentlichen Grundzüge der Multiplikationsmethode und deren Anwendung auf die Trennung von Gasgemischen im Schwerfeld finden sich bereits in einer Patentanmeldung von *W. Kuhn & H. Martin*, Nr. K 151 226 IV b/12e, vom 11. Juli 1938.

Die Vervielfachung eines zunächst kleinen Trenneffektes ist dann möglich, wenn der kleine Trenneffekt in einem homogenen oder auch heterogenen System darin besteht, dass sich in der zunächst ruhenden Substanz unter stationär aufrecht erhaltbaren Bedingungen an den im Abstände a voneinander befindlichen Punkten P_1 und P_2 der Fig. 1 ein Unterschied $(1 + \delta)$ in der relativen Konzentration eines in dem System vorhandenen Bestandteiles ausbildet.

Als Beispiele nennen wir: 1. Schwache Trennung in einem in Richtung von P_1 nach P_2 wirkenden Schwerefeld (gravitative Trennung)¹⁾ oder 2. Trennung in einem von P_1 nach P_2 weisenden Temperaturgefälle (Trennung durch Thermodiffusion)²⁾; 3. Trennung durch Anbringen eines Adsorptionsmittels unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer Temperaturdifferenz zwischen P_1 und P_2 (Trennung auf Grund verschiedener Temperaturkoeffizienten der Adsorption)³⁾; 4. Benützung der Verschiebung der Relativkonzentration beim Übergang von der Flüssigkeit zum gesättigten Dampf (Trennung durch Destillation)⁴⁾; 5. Benützung einer Verschiedenheit der Verteilungskoeffizienten⁵⁾; 6. Benützung einer Verschiedenheit chemischer Gleichgewichtskonstanten in flüssiger Phase und Dampfphase (chemische Isotopentrennung nach Urey)⁶⁾; 7. Schwache Trennung durch bei P_1 oder P_2 vorhandene elektrische oder magnetische Felder⁷⁾; 8. Schwacher Konzentrierungseffekt durch Auspressen von Lösungsmittel durch eine zwischen den Punkten P_1 , P_2 bzw. P_1' , P_2' usw. liegende, für das Lösungsmittel durchlässige Membran⁸⁾; 9. Konzentrierungseffekt durch eine zwischen den Punkten P_1 , P_2 bzw. P_1' , P_2' usw. liegende, selektiven aktiven Ionentransport bewirkende Membran⁸⁾; 10. Konzentrationsverschiebungen infolge Gasdiffusion durch poröse Medien⁹⁾; 11. Verschiedenheit der Verdampfungsgeschwindigkeit¹⁰⁾; 12. Trennung durch unterschiedliche Adsorption der zu trennenden Stoffe an Oberflächen, und zwar sowohl an Oberflächen flüssig-flüssig, flüssig-Gas (Flotation, Zerschäumung), flüssig-fest¹¹⁾ oder Gas-fest (moving bed adsorption).

Wenn wir in solchen Fällen den Unterschied in der relativen Zusammensetzung, welcher bei den Punkten P_1 und P_2 vorhanden ist, auch an den Punkten P_1' , P_2' sowie P_1'' , P_2'' usw. der Fig. 1 erzeugen, so lässt sich der Trenneffekt dadurch vervielfachen, dass bei-

¹⁾ *Hans Martin & Werner Kuhn*, Z. physikal. Ch. (A) **189**, 219 (1941).

²⁾ *K. Clusius & G. Dickel*, Naturwiss. **26**, 546 (1938); *K. Clusius*, Z. physikal. Ch. (B) **44**, 397—473 (1939).

³⁾ *H. Martin & W. Kuhn*, Z. El. Ch. **47**, 216 (1941); *W. Kuhn & H. Martin*, Z. physikal. Ch. (A) **189**, 317 (1941).

⁴⁾ L. c. I und II.

⁵⁾ *R. Rometsch*, Helv. **33**, 184 (1950); *Johnson & Talbot*, Soc. **1950**, 1068, 1743. Eine ausführliche Übersicht über Trennungen auf Grund der Verschiedenheit von Verteilungskoeffizienten siehe auch *L. C. Craig & D. Craig*, Technique of Organic Chemistry IV (herausgegeben von *A. Weissberger*), New York 1950.

⁶⁾ *H. C. Urey & L. J. Greiff*, Am. Soc. **57**, 321 (1935).

⁷⁾ *J. Piquet*, Diss. Basel 1946; *J. Piquet, W. Kuhn & H. Kuhn*, Helv. **34**, 1183 (1951). Siehe auch *K. Clusius & W. Hausheer*, Z. angew. Ch. **63**, 195 (1951); *G. Karagounis*, Nature **161**, 855 (1948); Helv. **31**, 1929 (1948).

⁸⁾ *B. Hargitay & W. Kuhn*, Z. El. Ch. **55**, 539 (1951).

⁹⁾ *H. Korschäng*, Z. Naturf. **6a**, 213 (1951); Über die Vervielfältigung dieses Effektes nach einem umständlicheren Verfahren siehe insbesondere *G. Hertz*, Z. Physik **79**, 108 (1932); **91**, 810 (1934).

¹⁰⁾ *K. Clusius*, Sitz. Ber. Bayr. Akad. Wiss. Mathemat. Naturwiss. Abtlg. **1944**, 237.

¹¹⁾ Für eine Zusammenstellung neuerer Literatur siehe z. B. *D. Peters*, Kolloid Z. **125**, 157 (1952).

spielsweise die Punkte P_1, P_1', P_1'' usw. in Fig. 1 mit ihrer gesamten Umgebung durch Konvektion mit einer Geschwindigkeit \bar{u}_1 nach oben, die Punkte P_2, P_2', P_2'' usw. mit ihrer Umgebung nach unten mit einer mittleren Geschwindigkeit \bar{u}_2 befördert werden. Diese Bewegung muss dabei in solcher Weise erfolgen, dass die Diffusion (Einstellung des relativen Konzentrationsunterschiedes $1 + \delta$) in der durch a gekennzeichneten Richtung nicht behindert wird. An den Enden der Vorrichtung hat eine Umkehrung der Strömungsrichtung zu erfolgen,

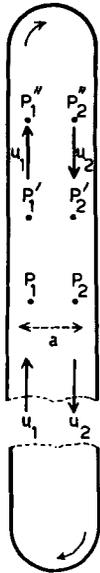


Fig. 1.

Vervielfachung von Trennungseffekten nach dem Haarnadelgegenstromprinzip (schematisch). Ein kleiner Trennungseffekt, welcher sich in der Querrichtung der Apparatur (Richtung des Vektors a) unter stationär aufrecht erhaltbaren Bedingungen ausbildet, lässt sich vervielfältigen durch eine in der Längsrichtung der Apparatur betätigte Strömung, welche an den Enden der Vorrichtung die Richtung ändert und welche durch die Pfeile u_1 und u_2 veranschaulicht ist.

was im Falle der Destillation mit einer Änderung des Aggregatzustandes der betreffenden Substanzteile verbunden ist (Erzeugung des Rückflusses am obern, Verdampfung am untern Ende der Vorrichtung). Ausserdem kann an den Enden die Entnahme erfolgen, während die Zufuhr von frischer Substanz ebenfalls vom Ende der Vorrichtung her oder auch an einem zwischen den Enden liegenden Punkte erfolgen kann.

3. Angabe der optimalen Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_0 und der „zulässigen“ Entnahme im einfachsten Falle.

Bei allen diesen Verfahren hängt die Vervielfältigung des Trenneffekts von der Wahl der Geschwindigkeiten \bar{u}_1 und \bar{u}_2 ab. Besonders einfach und übersichtlich ist die Abhängigkeit dann, wenn die Beträge $|u_1|$ und $|u_2|$ gleich gross sind, wie z. B. bei der Gastrennung im Schwerfeld oder bei der Thermodiffusion sowie in speziellen Fällen, zu denen in der Regel die Destillation gehört, bei denen die Vervielfältigung praktisch genommen nur von \bar{u}_1 , aber nicht von \bar{u}_2 abhängt.

In solchen Fällen, wie in dem der Destillation, bei welcher für den Zeitbedarf des Stoffaustausches zwischen der Umgebung der Punkte P_1 und P_2 nur ein Medium (der Dampfraum) massgebend ist, in welchem die Diffusionskonstante für den zu konzentrierenden Stoff gleich D ist, wird, wie l. c. I gezeigt wurde, die Vervielfältigung am grössten¹⁾, wenn die Konvektionsgeschwindigkeit \bar{u} einen bestimmten Betrag (\bar{u}_0) besitzt. \bar{u}_0 soll so gross sein, dass die Zeit

$$\tau_{\text{Konv}} = \frac{a}{\bar{u}_0}, \quad (1)$$

welche ein bei P_1 befindliches Volumenelement braucht, um eine Strecke von der Grösse a durch Konvektion zurückzulegen, gleich ist der Zeit

$$\tau_{\text{Diff}} = \frac{a^2}{2D}, \quad (2)$$

welche eine Molekel der Substanz braucht, um die Strecke von P_1 nach P_2 der Fig. 1 durch Diffusion zurückzulegen. Es muss also in diesen einfachen Fällen, wenn die grösstmögliche Vervielfachung des Trenneffektes erzielt werden soll,

$$\bar{u}_0 = \frac{2D}{a} \quad (3)$$

gemacht werden.

Bei dieser optimalen Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_0 und verschwindend kleiner bzw. „zulässiger“ Entnahmegeschwindigkeit wird an den in einem Abstände L voneinander befindlichen Enden der Trennvorrichtung eine Konzentrationsdifferenz erhalten, zu deren Erreichung ungefähr

$$n_0 = \frac{L}{a} \quad (4)$$

einzelne Operationen (Trennungen ohne Vervielfältigung) notwendig wären.

Als zulässige Entnahmegeschwindigkeit in dem Sinne, dass die Zahl n_0 der erreichten Trennstufen nicht wesentlich geändert wird, kann eine der Kreislaufgeschwindigkeit \bar{u}_0 überlagerte Entnahmegeschwindigkeit y_0 gelten, wobei

$$y_0 \simeq \frac{2D}{L} \quad (5)$$

zu setzen ist.

Wird die Kreislaufgeschwindigkeit

$$\bar{u} = q \bar{u}_0 \quad (6)$$

gemacht, so wird bei verschwindend kleiner bzw. „zulässiger“ Entnahmegeschwindigkeit

$$n_q = n_0 \frac{2q}{1+q^2} \quad (7)$$

¹⁾ Für den entsprechenden Nachweis bei der Trennung im Schwerfeld sowie bei der Trennung durch Thermodiffusion siehe die vorstehend zitierten Arbeiten, für den Fall der Thermodiffusion zudem *W. H. Furry, R. C. Jones & L. Onsager, Physic. Rev.* **55**, 1083 (1939); *L. Waldmann, Z. Physik* **114**, 53 (1939); *R. C. Jones & W. H. Furry, Physic. Rev.* **68**, 151 (1946).

während als „zulässig“ eine Entnahmegeschwindigkeit

$$v_q = v_0 q^2 = \frac{2D}{L} q^2 \quad (8)$$

gelten kann.

Die Festlegung der „zulässigen“ Entnahmegeschwindigkeit gemäss Gleichung (5) und (8) erfolgt auf Grund der Erwägung, dass der gesamte Inhalt der Trennvorrichtung, ohne die Trenngüte merklich zu schädigen, durch die Entnahme etwa in der Zeit einmal erneuert werden darf, innerhalb deren sich in der geschlossenen Apparatur der Trenneffekt (einschliesslich der Vervielfältigung) einstellen würde, und auf Grund des Umstandes, dass diese Einstelldauer ihrerseits ungefähr gleich ist der Zeit, welche eine Molekel im Mittel benötigen würde, um durch die in der Vorrichtung erfolgende Konvektion und Diffusion vom einen Ende der Apparatur zum andern zu gelangen.

Die Optimumsbeziehung (3) rührt, wie l. c. I gezeigt wurde, davon her, dass die in der Multiplikationsvorrichtung erzielte Trenngüte durch die in der Längs- und Querrichtung erfolgenden Konvektionen und Diffusionen in entgegengesetztem Sinne beeinflusst wird. Um dies klarzumachen, erinnern wir daran, dass der für den Trennvorgang wesentliche Stoffaustausch zwischen der Umgebung der Punkte P_1 und P_2 der Fig. 1 eine Zeit τ_{Diff} (Gleichung 2) benötigt. Wenn wir die longitudinale Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} in Fig. 1 gross machen, findet daher der Stoffaustausch in der Querrichtung der Apparatur (zwischen P_1 und P_2 , P_1' und P_2' usw.) in ungenügender Masse statt. Wir müssen also \bar{u} im Interesse des Stoffaustausches in der Querrichtung möglichst heruntersetzen. Es findet aber andererseits während der Zeit τ_{Diff} auch eine Diffusion der Stoffe in der Längsrichtung der Vorrichtung (in der z -Richtung von Fig. 2) statt; das führt zu einer Vernichtung des Konzentrationsgefälles in der z -Richtung, welches wir im stationären Zustande als Ergebnis des Vervielfältigungseffektes zu erwarten hätten. Die Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} muss also im Interesse der Erzielung einer hohen Trennstufenzahl einerseits so klein sein, dass für den Stoffaustausch zwischen P_1 und P_2 (Queraustausch) genügend Zeit bleibt, andererseits so gross, dass sich die Rückdiffusion nicht zu stark bemerkbar macht. Die Berücksichtigung der beiden Bedingungen führt zur Optimumsbedingung (3).

4. Qualitative Diskussion des allgemeinen Falles.

Es ist klar, dass die soeben angedeutete Überlegung im Prinzip nicht nur gilt, wenn $|u_1| = |u_2|$ ist, und auch nicht nur im Falle fehlender Entnahme. Sie ist viel allgemeiner gültig. Wie wir sahen, liegt ein ziemlich allgemeiner Fall im Grunde genommen bereits bei der Destillation vor, indem hier etwa der Punkt P_1 der Fig. 1 im

Dampf, der Punkt P_2 in dem an der Wand herabfließenden Kondensat liegt. Wir könnten den Fall noch weiter verallgemeinern, indem wir uns beispielsweise in der Nähe der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf oder auch im homogenen System an irgendeiner Stelle zwischen P_1 und P_2 eine Membran eingelegt denken¹⁾ (vgl. Membran M der Dicke μ in Fig. 2). In einem solchen Falle wird die Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_1 in der ersten Phase bei P_1 von der Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_2 in der zweiten Phase bei P_2 verschieden sein²⁾, doch werden aus Gründen der Stoffbilanz Beziehungen zwischen \bar{u}_1 , \bar{u}_2 und einer eventuellen Entnahme vorhanden sein. Als weitere Komplikation kommt in Wirklichkeit hinzu, dass die Translationsgeschwindigkeit u_1 im ersten und die Geschwindigkeit u_2 im zweiten Medium Funktionen von x [Funktionen vom Ort in Richtung der Querabmessung des Systems] sind, indem z. B. die Translationsgeschwindigkeit in der unmittelbaren Umgebung einer festen Wand gleich 0 sein wird.

Abschätzung von τ_{quer} . Unabhängig davon, wie wir diese Komplikationen bei der weiteren Betrachtung berücksichtigen, gibt es eine wohldefinierte Zeit τ_{quer} , welche eine Molekel der beim Trennvorgang anzureichernden Substanz im Mittel benötigt, um im ruhend gedachten System (bei fehlender Translation \bar{u}_1 und \bar{u}_2) von P_1 nach P_2 zu gelangen. Diese Zeit wird offenbar praktisch benötigt, damit der Konzentrationsunterschied zwischen den Punkten P_1 und P_2 der Fig. 1 sich einstellen kann, wenn er zur Zeit $t = 0$ nicht bestanden hatte und wenn von diesem Moment an die den Unterschied fordernden physikalisch chemischen Kräfte in Wirksamkeit treten. Genauer gesagt wäre τ_{quer} die Zeit, welche benötigt wird, damit der Unterschied zwischen dem tatsächlichen Wert und dem Sollwert (des Konzentrationsunterschieds zwischen P_1 und P_2) auf den e -ten Teil des zur Zeit $t = 0$ vorhandenen Betrages absinkt.

Wenn zwischen den Punkten P_1 und P_2 keine physikalisch-chemische Diskontinuität liegt, wenn also der Raum zwischen P_1 und P_2 durch eine einzige Diffusionskonstante D gekennzeichnet wird, so ist τ_{quer} gleich der schon in Gleichung (2) angegebenen, dort mit τ_{Diff} bezeichneten Zeit.

¹⁾ Über Anwendungen des Haarnadelgegenstromprinzips in Fällen, in denen tatsächlich zwischen den Punkten P_1 und P_2 der Abb. 1 eine Membran eingelegt ist, siehe *W. Kuhn & K. Ryffel*, *Z. physiol. Chem.* **276**, 145 (1942); *B. Hargitay*, Diss. Basel (1950); *B. Hargitay & W. Kuhn*, *Z. El. Ch.* **55**, 539 (1951); *K. Chusius & W. Hausheer*, *Z. angew. Ch.* **63**, 195 (1951).

²⁾ Siehe z. B. l. c. I Gleichung (33). L. c. I und l. c. II haben wir an Stelle von u_2 die Bezeichnung w , an Stelle von a_2 (Dicke der Flüssigkeitsschicht) die Bezeichnung s benutzt. Ausserdem bedeutet dort \bar{u} die Rücklauftranslationsgeschwindigkeit in der Dampfphase. Im nachstehenden verstehen wir unter \bar{u}_1 einfach die mittlere Translationsgeschwindigkeit in der ersten Phase; es ist also $\bar{u}_1 = \bar{u} + y$, wenn \bar{u} wie früher die Rücklauftranslationsgeschwindigkeit, y die Entnahmegeschwindigkeit bei der Destillation bedeutet.

Liegt zwischen P_1 und P_2 eine Diskontinuität, wie z. B. im Falle der Destillation, wo P_1 im Dampfraum, P_2 im Kondensat liegt, so sei a_1 die beim Übergang von P_1 nach P_2 im Medium 1, a_2 die im Medium 2 zurückzulegende Strecke; ferner seien D_1 die Diffusionskonstante des ersten, D_2 die des zweiten Mediums (im Beispiel der Destillation ist D_1 die Diffusionskonstante im Dampf, D_2 die im Kondensat).

Die Zeit, welche eine Molekel der beim Trennvorgang anzureichernden Substanz benötigt, um im Medium 1 die Strecke a_1 zurückzulegen, ist analog zu (2) gleich

$$\tau_1 = \frac{a_1^2}{2 D_1} \quad (9a)$$

und entsprechend die Zeit, welche es im Medium 2 benötigt, um die Strecke a_2 zurückzulegen, gleich

$$\tau_2 = \frac{a_2^2}{2 D_2}. \quad (9b)$$

Die Zeit, welche es benötigt, um die Strecke a_1 im ersten und darauf die Strecke a_2 im zweiten Medium zurückzulegen, ist nicht gleich der Summe (9a) und (9b); auch wenn eine Strecke $a_1 + a_1'$ im Medium 1 zurückgelegt würde, so wäre ja die benötigte Zeit nicht gleich der Summe der für die individuellen Teilstrecken benötigten Zeiten, also nicht gleich $(a_1^2/2 D_1) + (a_1'^2/2 D_1)$, sondern gleich

$$\tau = \frac{(a_1 + a_1')^2}{2 D_1}. \quad (9c)$$

Man erkennt nun, dass während der Zeit τ_2 im Medium 1 eine Strecke

$$a_1' = \sqrt{2 D_1 \tau_2} = a_2 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \quad (9d)$$

durch Diffusion zurückgelegt würde. Die Strecke a_2 im Medium 2 ist also, was den Zeitbedarf für die Diffusion betrifft, mit einer Strecke a_1' eines Mediums mit der Diffusionskonstante D_1 äquivalent. Die Zeit τ_{quer} , welche benötigt wird, damit sich eine Molekel der hervor gehobenen Sorte vom Punkte P_1 im ersten Medium aus nach dem Punkte P_2 im zweiten Medium durch Diffusion bewegt, erhalten wir daher, indem wir (9d) in (9c) einsetzen. Es wird somit

$$\tau_{\text{quer}} = (\sqrt{\tau_1} + \sqrt{\tau_2})^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{a_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{a_2}{\sqrt{D_2}} \right)^2. \quad (10)$$

Die Verallgemeinerung dieser Beziehung ist sofort ersichtlich. Im allgemeinen Fall, in welchem der Weg von P_1 nach P_2 eine Strecke a_1 , auf welcher die Diffusionskonstante gleich D_1 ist, sowie eine Strecke a_2 mit der Diffusionskonstante D_2 , eine Strecke a_3 mit der Diffusionskonstante D_3 usw. umfasst, wird die Zeit, innerhalb deren ein Sub-

stanz Austausch zwischen der Umgebung des Punktes P_1 mit der Umgebung des Punktes P_2 praktisch genommen stattfindet, gleich sein

$$\tau_{\text{quer}} = (\sqrt{\tau_1} + \sqrt{\tau_2} + \sqrt{\tau_3} + \dots)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{a_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{a_2}{\sqrt{D_2}} + \frac{a_3}{\sqrt{D_3}} + \dots \right)^2. \quad (10a)$$

Eine Anwendung der Beziehung (10a) wird u. a. dann in Frage kommen, wenn die Medien 1 und 2 nicht unmittelbar, sondern über eine Membran miteinander in Berührung gebracht werden. In solchem Falle kann, wie man leicht einsieht und aus (10a) formelmässig entnommen wird, τ_{quer} im wesentlichen durch die Dicke und Durchlässigkeit der Membran bestimmt sein. Auch eine auf geringer chemischer Reaktionsgeschwindigkeit beruhende Verzögerung der für die Einstellung der zwischen der Umgebung der Punkte P_1 und P_2 zu erwartenden Konzentrationsbeziehungen (z. B. im Falle von chemischem Isotopenaustausch) kann offenbar formal durch Einschaltung einer Membran von geeignetem Diffusionswiderstand beschrieben und gemäss (10a) bei der Berechnung von τ_{quer} berücksichtigt werden.

Genau wie in dem vorher betrachteten einfachsten Falle werden wir, wenn eine Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_1 im ersten und \bar{u}_2 im zweiten Medium zwecks Vervielfältigung des Trenneffektes angewendet wird, bei der Abschätzung der Vervielfältigung zu beachten haben, dass während der Zeit τ_{quer} auch in der z-Richtung der Fig. 1 oder 2 eine Diffusion der anzureichernden Substanz erfolgt, und zwar im Mittel um eine Strecke

$$\Delta z_{1, \text{Diff}} = \sqrt{2 D_1 \tau_{\text{quer}}}$$

im ersten und

$$\Delta z_{2, \text{Diff}} = \sqrt{2 D_2 \tau_{\text{quer}}}$$

im zweiten Medium, wogegen während derselben Zeit eine mittlere Translation eines ursprünglich bei P_1 bzw. P_2 befindlichen Volumenelementes um eine Strecke

$$\Delta z_{1, \text{Konv}} = \bar{u}_1 \tau_{\text{quer}}$$

bzw.

$$\Delta z_{2, \text{Konv}} = \bar{u}_2 \tau_{\text{quer}}$$

erfolgen wird. Genau wie im einfachsten Falle wird die durch die Vervielfachung in der z-Richtung der Vorrichtung erreichte Erhöhung des Trenneffektes durch die in der z-Richtung erfolgende Diffusion dann gerade nicht mehr gestört, wenn

$$\text{und} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta z_{1, \text{Konv}} > \Delta z_{1, \text{Diff}} \\ \Delta z_{2, \text{Konv}} > \Delta z_{2, \text{Diff}} \end{array} \right\} \quad \text{oder} \quad \left. \begin{array}{l} \bar{u}_1 > \sqrt{\frac{2 D_1}{\tau_{\text{quer}}}} \\ \bar{u}_2 > \sqrt{\frac{2 D_2}{\tau_{\text{quer}}}} \end{array} \right\} \quad (11)$$

wird.

Die maximale Vervielfältigung des Trenneffektes wird erreicht, wenn in Gleichung (11) das Gleichheitszeichen anstatt des ($>$)-Zeichens gesetzt wird. Im Falle maximaler Vervielfältigung wird also, wenn wir die optimale Translationsgeschwindigkeit mit \bar{u}_{10} bzw. mit \bar{u}_{20} bezeichnen, gelten

$$\left. \begin{aligned} \bar{u}_{10} &\simeq \sqrt{\frac{2 D_1}{\tau_{\text{quer}}}} \\ \bar{u}_{20} &\simeq \sqrt{\frac{2 D_2}{\tau_{\text{quer}}}} \end{aligned} \right\} \quad (11a)$$

(Bedingung für maximale Vervielfältigung)

In Wirklichkeit sind die mittleren Translationsgeschwindigkeiten \bar{u}_1 und \bar{u}_2 voneinander nicht unabhängig. Aus Gründen der stofflichen Bilanz hängt \bar{u}_2 von \bar{u}_1 , a_1 und a_2 sowie von einer gegebenenfalls am Ende der Trennvorrichtung getätigten Entnahme ab. Ausserdem hängen die genauen Optimumsbedingungen nicht nur von der mittleren Geschwindigkeit \bar{u}_1 usw. ab, sondern auch von der Art und Weise, wie u_1 und u_2 bei gegebenem z von x abhängen. Als Optimumsbedingung erhält man dann an Stelle von (11a) einen Ausdruck, z. B. für \bar{u}_{10} und damit implicite auch für \bar{u}_{20} , einen Ausdruck, der die gleichzeitige Erfüllung der in Gleichung (11) gestellten Bedingungen in sich schliesst, gegebenenfalls die eine mit dem Gleichheitszeichen, die andere mit dem ($>$)-Zeichen.

Die Strecke $\bar{u}_{10} \tau_{\text{quer}}$ bzw. $\bar{u}_{20} \tau_{\text{quer}}$, welche durch die Medien 1 bzw. 2 im Falle der Erfüllung der Optimumsbedingung (11a) in der Zeit τ_{quer} in der z -Richtung zurückgelegt wird, ist auch im jetzt betrachteten allgemeinen Falle praktisch genommen gleich der Strecke, um welche wir in der z -Richtung der Apparatur fortschreiten müssen, um eine einem Einzeleffekt entsprechende Zunahme der Trennung vorzufinden. Wenn D_1 die grössere der Diffusionskonstanten ist, welche in den beiden der Translation unterworfenen Medien 1 und 2 auftritt, so ist nach dem Gesagten, unter Berücksichtigung von Gleichung (10a),

$$\lambda_{10} = \bar{u}_{10} \tau_{\text{quer}} = \sqrt{2 D_1 \tau_{\text{quer}}} = \sqrt{D_1 \left[\frac{a_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{a_2}{\sqrt{D_2}} + \dots + \frac{a_n}{\sqrt{D_n}} \right]^2}, \quad (11b)$$

(Länge der einzelnen Trennstufen bei optimaler Vervielfältigung)

wobei λ_{10} die Strecke ist, auf welcher bei optimaler Vervielfältigung ein Einzeleffekt erzielt wird. Die Anzahl der auf der Gesamtlänge L der Trennvorrichtung im Optimum erzielten Trennstufen wird dann offenbar gleich

$$n_0 = \frac{L}{\lambda_{10}} = \frac{L}{\sqrt{D_1 \left[\sum_i \frac{a_i}{\sqrt{D_i}} \right]^2}} \quad (11c)$$

(Zahl der im Optimum erzielbaren Trennstufen. Allgemeiner Fall. D_1 ist die grössere der in den [der Translation unterworfenen] Medien 1 und 2 auftretenden Diffusionskonstanten; a_1 und D_1 sind die Schichtdicken und die Diffusionskonstanten der Medien, welche bei der Herstellung des Einzeleffektes von den Molekülen der zu trennenden Stoffe durchlaufen werden müssen.)

(11c) ist offenbar die Verallgemeinerung der oben angegebenen, unter spezielleren Bedingungen gültigen Beziehung (4).

Indem wir zu Beziehung (11) zurückkehren, stellen wir fest, dass die Rückdiffusion (Konzentrationsausgleich durch Diffusion in der z -Richtung) im Unterschied zum Fall (11a) dann praktisch ge-

nommen vernachlässigbar wird, wenn die Translationsgeschwindigkeiten grösser oder gleich etwa dem Doppelten der in (11a) angegebenen optimalen Translationsgeschwindigkeiten werden. Wir werden von diesem Sachverhalt im nächsten Abschnitt Gebrauch machen.

Um bei beliebigem u_1 die Trenngüte anzugeben, ist es notwendig, die Differentialgleichungen für den Stofftransport anzugeben und zu lösen, d. h. die Gleichung für die Konzentrationsverteilung, die sich im stationären Zustande infolge Konvektion, Diffusion und des den Trenneffekt liefernden Phänomens ausbildet.

Die Differentialgleichungen sind l. c. I für den Fall der Destillation aufgestellt worden. Sie lauten in der jetzt und im folgenden benutzten Bezeichnung¹⁾:

$$-u_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + D_1 \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial z^2} + D_1 \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial x^2} = 0, \quad (12)$$

$$-u_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial z} + D_2 \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial z^2} + D_2 \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial x^2} = 0, \quad (13)$$

wobei an der Grenzfläche zwischen den Medien 1 und 2 gilt:

$$C_1 D_1 \left(-\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right)_{Gr} = C_2 D_2 \left(-\frac{\partial \gamma_2}{\partial x} \right)_{Gr} \quad (14)$$

und

$$\frac{\gamma_1}{1-\gamma_1} = \frac{\gamma_2}{1-\gamma_2} e^{\delta}. \quad (15)$$

Es bedeuten dabei u_1 und u_2 die von x abhängigen Strömungsgeschwindigkeiten in den Medien 1 und 2, D_1 und D_2 die Diffusionskoeffizienten, γ_1 und γ_2 die relative Konzentration der leichter flüchtigen Komponente eines durch Destillation zu trennenden Gemisches. C_1 und C_2 sind die Gesamtkonzentrationen an Substanz in Mol pro Liter im ersten und zweiten Medium.

Die Gleichungen (12) und (13) beschreiben den Stofftransport durch Konvektion und Diffusion innerhalb der Medien 1 und 2; die Konvektion wird durch die mit u_1 bzw. u_2 , die Diffusion durch die mit D_1 bzw. D_2 proportionalen Glieder berücksichtigt. Gleichung (14) sagt aus, dass an der Grenzfläche ein Übertritt der betrachteten Substanz aus dem einen ins andere Medium stattfindet. Falls die Medien 1 und 2 derselben Phase angehören, kann als Grenzfläche der Ort betrachtet werden, an dem die Konvektionsrichtung das Vorzeichen wechselt (an welchem die aufwärtsströmende Flüssigkeit an die abwärtsströmende Flüssigkeit angrenzt). Tatsächlich ändert sich nichts, wenn wir uns an jener Stelle eine unendlich dünne Haut angebracht denken.

¹⁾ Für entsprechende Gleichungen im Falle der Thermodiffusion, bei welcher es allerdings nur eine Phase gibt, vgl. die oben zitierte Literatur.

Gleichung (15) ist der quantitative Ausdruck für das bei der Destillation an der Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit sich einstellende Verdampfungsgleichgewicht. Es ist der Effekt, welcher bekanntlich die Trennung durch Destillation ermöglicht.

Wir bemerken noch, dass (15) für kleine Werte des Trennfaktors δ übergeht in

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \gamma_1 (1 - \gamma_1) \delta. \quad (15a)$$

(Vgl. l. c. II, Gleichungen 2, 2a und 2b.)

Zu den Beziehungen (12), (13), (14) und (15) treten als weitere Aussagen hinzu die Randbedingungen, welche die Massnahmen beschreiben, welche am oberen und untern Ende der Vorrichtung getroffen werden, insbesondere die Angabe über die Grösse einer gegebenenfalls am oberen Ende der Fraktioniersäule getätigten Entnahme.

Wie l. c. I gezeigt wurde, ist eine genaue Lösung des Systems der Differentialgleichungen (12) bis (15) bei der Destillation für kleine und konstante Werte von δ und für den Fall fehlender Entnahme möglich. Verallgemeinerungen für den Fall grösserer oder variabler Werte des Trennfaktors δ wurden l. c. II ausgesprochen.

Bei endlicher Entnahme konnte aber eine Lösung der Gleichungen (12) und (13) bisher nicht gefunden werden¹⁾. Die Schwierigkeit liegt darin, dass u_1 und u_2 in (12) und (13) Funktionen von x sind, γ_1 und γ_2 sogar Funktionen sowohl von x als auch von z .

5. Vereinfachte Differentialgleichungen und deren allgemeine Lösung.

Es wird sich jetzt darum handeln, durch Beseitigung einzelner, die Integrationen erschwerender Komplikationen eine Lösung der den Vervielfachungseffekt beschreibenden Differentialgleichungen (12) bis (15) auch bei der Destillation für endliche Entnahmen und beliebige, aber konstante Werte des Trennfaktors δ zu ermöglichen.

a) *Ersetzung von $u_1(x)$ und $u_2(x)$ durch \bar{u}_1 und \bar{u}_2 .*

Wie eben erwähnt, ist die genaue Lösung der Differentialgleichungen für den Fall fehlender Entnahmen und kleiner Werte von δ möglich [l. c. I]. Wir können daher die genauen Lösungen mit den Aussagen vergleichen, die wir unter Zugrundelegung der im vorigen Abschnitt 3 dargelegten einfachsten Annahmen, insbesondere unter Zugrundelegung einer im Medium 1 konstanten Geschwindigkeit \bar{u}_1 an Stelle einer von x abhängigen Geschwindigkeit $u_1(x)$ bekommen. Der Vergleich zeigt (l. c. I), dass die genaue Lösung mit der aus der überschlagsmässigen Betrachtung erhaltenen Lösung überraschend gut übereinstimmt. Vgl. z. B. l. c. I dortige Gleichung (68) mit der dortigen Gleichung (6a).

¹⁾ Für die Lösungen im Falle der Thermodiffusion mit Entnahme vgl. jedoch die oben zitierten Arbeiten.

Das bedeutet, was auch qualitativ plausibel ist, dass der Vervielfachungseffekt von der genauen Beschaffenheit der Funktionen $u_1(x)$ und $u_2(x)$ nur wenig abhängt und dass das Wesentliche erhalten bleibt, wenn wir die Funktionen $u_1(x)$ und $u_2(x)$ je durch die in diesen Medien vorhandenen mittleren Translationsgeschwindigkeiten \bar{u}_1 und \bar{u}_2 ersetzen.

Aus (12) und (13) wird dann zunächst:

$$-\bar{u}_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + D_1 \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial z^2} + D_1 \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial x^2} = 0 \quad (12a)$$

$$-\bar{u}_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial z} + D_2 \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial z^2} + D_2 \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial x^2} = 0. \quad (13a)$$

b) *Beschränkung auf $q > 2$ [Vernachlässigung der Rückdiffusion].*

Die Lösungen von (12a) und (13a) werden mit denen von (12) und (13) weitgehend, insbesondere auch hinsichtlich der Existenz einer optimalen Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_{10} [und der mit ihr gekoppelten Geschwindigkeit \bar{u}_{20}] übereinstimmen [siehe das im Anschluss an Gleichung (11) Gesagte.] Wir erhalten nun eine weitere Vereinfachung unserer Differentialgleichungen, wenn wir uns auf den Fall beschränken, dass die Translationsgeschwindigkeit mindestens etwa doppelt so gross wie die „optimale“ Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_{10} (bzw. \bar{u}_{20}) sei. Nach dem zur Begründung von Gleichung (11) Gesagten wird in solchem Falle die durch den Vervielfachungseffekt in der z-Richtung hervorgebrachte Erhöhung des Trenneffektes durch die in der z-Richtung erfolgende Diffusion nicht mehr gestört.

Als Kriterium dafür, dass diese Bedingung erfüllt ist, können wir nach Gleichung (11) setzen:

$$\left. \begin{aligned} \bar{u}_1 &\geq 2 \sqrt{\frac{2 D_1}{\tau_{\text{quer}}}} \\ \bar{u}_2 &\geq 2 \sqrt{\frac{2 D_2}{\tau_{\text{quer}}}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

($q \geq 2$; bzw. Bedingung dafür, dass eine Rückdiffusion nicht stattfindet.)

Wie bei Gleichung (11) gesagt wurde, gilt eigentlich anstatt der beiden Gleichungen (16) eine einzige, dafür etwas kompliziertere Gleichung. Für die praktischen Zwecke wird der Entscheid darüber, ob Rückdiffusion als ausgeschlossen gelten kann, am schnellsten und mit völliger Zuverlässigkeit auf Grund von Gleichung (16) zu entscheiden sein. Dabei ist τ_{quer} aus Gleichung (10) oder (10a) zu entnehmen.

Wenn, was wir für das Folgende voraussetzen wollen, die Bedingungen (16) erfüllt sind und eine Rückdiffusion in der z-Richtung praktisch keine Rolle spielt, so dürfen wir in (12a) und (13a) das mittlere Glied

$$\left[D_1 \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial z^2} \quad \text{bzw.} \quad D_2 \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial z^2} \right],$$

welches ja der Rückdiffusion Rechnung trägt, weglassen. Die Differentialgleichungen (12a), (13a) vereinfachen sich damit zu

$$\left. \begin{aligned} -\bar{u}_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + D_1 \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial x^2} &= 0 \\ -\bar{u}_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial z} + D_2 \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{für } q \geq 2 \quad \begin{matrix} (12b) \\ (13b) \end{matrix}$$

c) *Lokalisierung des quer zur Strömungsrichtung vorhandenen Diffusionswiderstandes in einer an der Grenze der Medien 1 und 2 liegenden Membran.*

Um eine noch weitergehende Vereinfachung zu erzielen, bringen wir in Erinnerung, dass die Vorgänge des Stofftransportes durch Konvektion und Diffusion im wesentlichen dieselben bleiben, wenn die Medien 1 und 2 durch eine Membran getrennt werden und wenn durch diese hindurch der Diffusionsausgleich stattfinden muss. Wir begehen daher keinen das Wesentliche betreffenden Fehler, wenn wir uns den ganzen, zwischen den Punkten P_1 und P_2 der Fig. 1 liegenden, die Diffusionszeit τ_{quer} bestimmenden Diffusionswiderstand in einer nahe der Grenzfläche der Medien 1 und 2 liegenden Membran lokalisiert denken. Wir erhalten so das Modell Fig. 2, bei welchem der ganze Diffusionswiderstand, soweit es sich um die Diffusion in der x -Richtung handelt, in der Membran M konzentriert liegt. Die Membran (Fig. 2) habe die Dicke μ und die Diffusionskonstante sei D_M . Wenn μ und D_M so gewählt werden, dass

$$\frac{1}{2} \frac{\mu^2}{D_M} = \frac{1}{2} \left(\frac{a_1}{\sqrt{D_1}} + \frac{a_2}{\sqrt{D_2}} \right)^2, \quad (17)$$

so erfolgt der Stoffaustausch zwischen den Punkten P_1 und P_2 genau in der gleichen Zeit, wie er nach Gleichung (10) tatsächlich erfolgt.

Da μ und D_M durch diese Beziehung offensichtlich noch nicht ganz festgelegt sind, können wir die Eigenschaften der Membran dem bei der Destillation vorliegenden Problem noch darin angleichen, dass die Menge an hervorgehobener Substanz, welche pro Quadratcentimeter pro Sekunde durch die Membran hindurchtritt, wenn eine Konzentrationsdifferenz Δc_1 an der Membran liegt, gleich sein soll der Menge an hervorgehobener Substanz, welche bei der gleichen Konzentrationsdifferenz (Δc_1) durch eine Schicht hindurchtritt, welche eine Dicke von $a_1/2$ cm besitzt und in welcher die Diffusionskonstante gleich D_1 ist. Dies liefert, wenn κ der Verteilungskoeffizient der hervorgehobenen Substanz zwischen dem Medium 1 (Dampfphase der Destillation) und der Membran ist, die Beziehung

$$\frac{\kappa \Delta c_1}{\mu} D_M = \frac{\Delta c_1}{a_1} 2 D_1. \quad (17a)$$

Im Falle der Destillation ist der Diffusionswiderstand im Medium 2, d. h. in der Flüssigkeit, gegenüber dem im Dampf zu vernachlässigen. Andernfalls wäre bei der Bestimmung von D_M/μ neben der eben berücksichtigten eine zweite Schicht von der Dicke $a_2/2$ cm mit der Diffusionskonstante D_2 zu berücksichtigen. Siehe hierzu Gl. (38b).

Die Membran M liege noch im Dampfraum und sei von der Flüssigkeitsoberfläche durch eine ebenfalls sehr dünne Dampfschicht von der Dicke ν getrennt. Da wir den gesamten, zwischen den Punkten P_1 und P_2 von Fig. 2, also den gesamten in der x -Richtung auftretenden Diffusionswiderstand in der Membran lokalisiert haben, werden wir jetzt auf dem Wege a_1 und a_2 der Fig. 2 mit einem sehr kleinen Diffusionswiderstand bzw. mit je einer grossen Diffusionskonstante D_1' bzw. D_2' zu rechnen haben. An Stelle von (12b) und (13b) treten also die Beziehungen:

$$-\bar{u}_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + D_1' \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial x^2} = 0 \quad (12c);$$

$$-\bar{u}_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial z} + D_2' \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial x^2} = 0 \quad (13c)$$

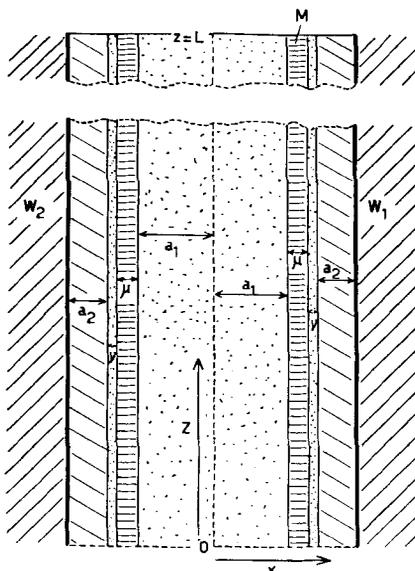


Fig. 2.

Skizze zur Erläuterung der vereinfachenden Ansätze für die Berechnung der Trenneffekte in einer Haarnadelgegenstromvorrichtung. Im Falle einer Destillationskolonne, welche aus zwei einander gegenüberstehenden planparallelen Platten W_1 und W_2 besteht, legen wir den Nullpunkt des Koordinatensystems [Stelle $x = 0, z = 0$] in die Mitte zwischen die Platten ans untere Ende der Kolonne. Im Falle der Destillation ist Medium 1 der Dampf, Medium 2 die Flüssigkeit. Für die Erläuterung der vereinfachenden Entnahmen siehe § 5, a—c.

Aus demselben Grund gilt an Stelle von (14) an den Stellen $x = a_1$ bzw. $x = a_1 + \mu + \nu$

$$C_1 D_1' \left[-\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right]_{x=a_1} = C_2 D_2' \left[-\frac{\partial \gamma_2}{\partial x} \right]_{x=a_1 + \mu + \nu} \quad (14c)$$

Die Diffusion in der z-Richtung, für welche die Einsetzung grosser D_1' - und D_2' -Werte nicht statthaft wäre, haben wir durch Weglassung der zweiten Summanden in (12a) und (13a), (Annahme b) eliminiert.

Ausser (12c), (13c) und (14c) gilt, wenn wir die relative Konzentration des hervorgehobenen Bestandteils in dem sehr engen, zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Membran befindlichen Dampfraum (Raum ν) mit $\gamma_{1\nu}$ bezeichnen, auf Grund von (15):

$$\frac{\gamma_{1\nu}}{1-\gamma_{1\nu}} = \frac{\gamma_2}{1-\gamma_2} \cdot e^\delta \tag{18}$$

oder, nach $\gamma_{1\nu}$ aufgelöst:

$$\gamma_{1\nu} = \frac{\gamma_2 e^\delta}{1-\gamma_2 + \gamma_2 e^\delta} \tag{18a}$$

Ausserdem gilt Gleichung (14c). Da die Konzentrationsdifferenzen, die im Medium (2) [und im Medium (1)] herrschen, in der x-Richtung sehr gering sind, können wir in (18) und (18a) unter γ_2 sowohl die in der zweiten Phase an der Stelle z vorhandene, über x gemittelte relative Konzentration des hervorgehobenen Bestandteils, also $\bar{\gamma}_2$, als auch die an der Grenzfläche der Flüssigkeit gegen den Raum ν in der Flüssigkeit vorhandene relative Konzentration $\gamma_{2, x=a_1+\mu+\nu}$ verstehen.

d) Lösung der vereinfachten Differentialgleichungen.

Da γ_1 von x praktisch genommen nicht mehr abhängt, trifft dasselbe auch für $\partial\gamma_1/\partial z$ und $\partial\gamma_2/\partial z$ in Gleichung (12c) und (13c) zu. Indem wir (12c) zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = a_1$ integrieren, erhalten wir daher

$$-\bar{u}_1 a_1 \frac{\partial\gamma_1}{\partial z} + D_1' \left[\frac{\partial\gamma_1}{\partial x} \right]_{x=0}^{x=a_1} = 0,$$

und da aus Gründen, die l. c. I erläutert wurden,

$$\left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad \text{sowie auch} \quad \left(\frac{\partial\gamma_2}{\partial x} \right)_{x=a_1+\mu+\nu+a_2}$$

je gleich 0 werden, ergibt sich

$$-\bar{u}_1 a_1 \frac{\partial\gamma_1}{\partial z} + D_1' \left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial x} \right)_{x=a_1} = 0 \tag{19}$$

und in ähnlicher Weise auf Grund von (13b)

$$-\bar{u}_2 a_2 \frac{\partial\gamma_2}{\partial z} - D_2' \left(\frac{\partial\gamma_2}{\partial x} \right)_{x=a_1+\mu+\nu} = 0. \tag{19a}$$

Indem wir die erste dieser beiden Gleichungen mit C_1 , die zweite mit C_2 multiplizieren und die so entstehenden Gleichungen addieren, erhalten wir unter Berücksichtigung von (14c)

$$\frac{\partial\gamma_2}{\partial z} \bar{u}_2 a_2 C_2 + \frac{\partial\gamma_1}{\partial z} \bar{u}_1 a_1 C_1 = 0. \tag{20}$$

Da die Grössen C_1 und C_2 , d. h. die Gesamtkonzentrationen an Substanz (hervorgehobener Bestandteil plus übrige Gemischbestandteile) in Mol pro Liter, in jeder der Phasen von z nicht oder kaum abhängen, können wir diese Beziehung nach z integrieren und erhalten:

$$\gamma_1 \bar{u}_1 a_1 C_1 + \gamma_2 \bar{u}_2 a_2 C_2 = \text{const.} \quad (21)$$

Um die praktische Bedeutung der in dieser Gleichung rechts stehenden Konstanten festzustellen, beachten wir, dass die linke Seite von (21) nichts anderes ist als die pro Sek. durch den Gesamtquerschnitt ($a_1 + a_2$) an einer Stelle z von unten nach oben beförderte Menge der hervorgehobenen Substanz. Es ist klar, dass diese Grösse im stationären Zustande von z unabhängig sein muss. Aus dieser Feststellung ergibt sich auch der Wert der Konstanten in (20). Sie muss gleich sein der pro Sek. am oberen Ende (bei $z = L$) aus der Apparatur pro Sek. entnommenen Menge der hervorgehobenen Substanz. Bezeichnen wir die relative Konzentration der hervorgehobenen Substanz an der Stelle $z = L$ in der ersten Phase mit γ_{e1} , in der zweiten mit γ_{e2} , die Entnahmegeschwindigkeit in der ersten und zweiten Phase bei $z = L$ entsprechend mit y_1 und y_2 , so ist die entnommene Menge gleich

$$\gamma_{e1} C_1 a_1 y_1 + \gamma_{e2} C_2 a_2 y_2$$

und wir erhalten an Stelle von (21)

$$\gamma_1 C_1 a_1 \bar{u}_1 + \gamma_2 C_2 a_2 \bar{u}_2 = \gamma_{e1} C_1 a_1 y_1 + \gamma_{e2} C_2 a_2 y_2. \quad (21a)$$

In den meisten Fällen wird $y_2 = 0$ sein [Entnahme von Trenngut aus der Dampfphase mit einer Translationsgeschwindigkeit y_1 am oberen Ende der Apparatur]. Ohne die Allgemeinheit der Betrachtung zu beschränken, wollen wir dies für das Folgende annehmen. An Stelle von (21a) tritt dann, indem wir für γ_{e1} und y_1 einfach γ_e und y schreiben:

$$\gamma_1 \bar{u}_1 a_1 C_1 + \gamma_2 \bar{u}_2 a_2 C_2 = \gamma_e C_1 a_1 y. \quad (22)$$

Will man die volle Allgemeinheit wieder herstellen, so hat man offenbar in den nachstehenden Formeln anstatt

$$\gamma_e \text{ zu schreiben } \frac{\gamma_{e1} C_1 a_1 y_1 + \gamma_{e2} C_2 a_2 y_2}{C_1 a_1 y_1}. \quad (22a)$$

Die Beziehung (22) gibt uns die Möglichkeit, $\gamma_2(z)$ als Funktion von $\gamma_1(z)$ und einer Anzahl von Parametern, welche von z unabhängig sind, darzustellen, indem offenbar gilt:

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_e C_1 a_1 y - \gamma_1 C_1 a_1 \bar{u}_1}{C_2 a_2 \bar{u}_2}. \quad (23)$$

Zur Fortsetzung der Integration der vereinfachten Differentialgleichungen betrachten wir die mit C_1 multiplizierte Gleichung (19). Sie lautet:

$$-C_1 \bar{u}_1 a_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + C_1 D_1' \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right)_{x=a_1} = 0. \quad (24)$$

Um die durch diese Gleichung gegebene Aussage festzuhalten, betrachten wir ein im Medium 1 zwischen z und $z + dz$ gelegenes Volumenelement mit den Abmessungen $a_1 \cdot 1 \cdot dz$. Wir stellen fest, dass die Anzahl von Molekeln, welche an der Stelle z durch Konvektion (Geschwindigkeit \bar{u}_1) in das Volumenelement hineingebracht werden, gleich ist $\bar{u}_1 a_1 C_1 \gamma_{1,z}$. Die Zahl der Molekeln, welche das Volumenelement an der Stelle $z + dz$ infolge Konvektion verlassen, ist entsprechend gleich $\bar{u} \cdot a_1 C_1 \gamma_{1,z+dz}$. Der Zuwachs an Molekeln der hervorgehobenen Sorte, welche das Volumenelement pro Zeiteinheit infolge Konvektion erfährt, ist also

$$-\bar{u} \cdot a_1 C_1 (\gamma_{1,z+dz} - \gamma_{1,z}) dz = -\bar{u}_1 \cdot a_1 C_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} dz;$$

der Zuwachs, welchen dasselbe Volumenelement infolge Diffusion in der x -Richtung pro Zeiteinheit erfährt, ist gleich

$$D_1' \left(\frac{d\gamma_1}{dx} \right)_{x=a_1} \cdot C_1 dz.$$

Die Beziehung (22) ist also nichts anderes als die Bedingung dafür, dass im stationären Zustand die Anzahl der im Volumenelement enthaltenen Molekeln der hervorgehobenen Sorte durch die Konvektion in der z -Richtung einerseits, die Diffusion in der Richtung der Membran (in der x -Richtung) andererseits, nicht geändert wird. Entsprechendes gilt für Gleichung (19a).

Wir stellen weiter fest, dass die Anzahl

$$D_1' \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} \right)_{x=a_1} C_1 dz$$

von Molekeln, welche dem Volumenelement $a_1 \cdot 1 \cdot dz$ pro Sek. zugeführt wird, bis auf das Vorzeichen mit (14c) übereinstimmt und dass diese Anzahl wiederum gleich sein muss mit der Anzahl von Molekülen, welche pro Sek. durch eine Fläche von der Grösse $1 \cdot dz$ an der Stelle z durch die Membran M (Fig. 2) von rechts nach links hindurchtreten.

Nun herrscht rechts der Membran M im Raume ν die mit $\gamma_{1\nu}$ bezeichnete und durch Gleichung (18a) genauer festgehaltene, relative Konzentration, links der Membran dagegen die relative Konzentration γ_1 , so dass zwischen den zu beiden Seiten an die Membran angrenzenden Dampfäumen ein Konzentrationsunterschied $\Delta c_1 = C_1 (\gamma_{1\nu} - \gamma_1)$ besteht. Ist wiederum κ der Verteilungskoeffizient der hervorgehobenen Substanz zwischen Dampfraum und Membran, so ist die Anzahl der pro Quadratcentimeter pro Sek. durch die Membran von rechts nach links hindurchtretenden Molekeln durch die linke Seite von (17a) gegeben, also gleich

$$\frac{\kappa C_1 (\gamma_{1\nu} - \gamma_1)}{\mu} D_M,$$

und dies ist nach der gemäss (17a) betreffend $\kappa D_M/\mu$ getroffenen Festsetzung gleich

$$\frac{2}{a_1} C_1 (\gamma_{1v} - \gamma_1) D_1.$$

Indem wir diesen Wert an Stelle von $D_1'(\partial\gamma_1/\partial x)_{x=a_1} \cdot C_1$ in Gleichung (24) einsetzen, erhalten wir

$$-C_1 \bar{u}_1 a_1 \frac{\partial\gamma_1}{\partial z} + \frac{2}{a_1} C_1 (\gamma_{1v} - \gamma_1) D_1. \quad (25)$$

Indem wir diese Gleichung nach $\partial\gamma_1/\partial z$ auflösen und γ_{1v} aus (18a) einsetzen, erhalten wir

$$\frac{\partial\gamma_1}{\partial z} = \frac{2 D_1}{\bar{u}_1 a_1^2} (\gamma_{1v} - \gamma_1) = \frac{2 D_1}{\bar{u}_1 a_1^2} \left[-\frac{\gamma_2 e^\delta}{1 - \gamma_2 + \gamma_2 e^\delta} - \gamma_1 \right] \quad (25a)$$

und indem wir γ_2 aus (23) hierin einsetzen:

$$\frac{\partial\gamma_1}{\partial z} = \frac{2 D_1}{\bar{u}_1 a_1^2} \left[-\gamma_1 + \frac{\gamma_e C_1 a_1 y - \gamma_1 C_1 a_1 \bar{u}_1}{\gamma_1 C_1 a_1 \bar{u}_1 (1 - e^\delta) + C_2 a_2 \bar{u}_2 - C_1 a_1 \gamma_e y (1 - e^\delta)} e^\delta \right] \quad (26)$$

An die Stelle des Systems von 2 Differentialgleichungen zweiter Ordnung (12) und (13), in welchen γ_1 und γ_2 Funktionen von x und z sind, ist jetzt eine Differentialgleichung erster Ordnung getreten; sie beschreibt die Abhängigkeit der Variablen γ_1 von z . Die Grössen D_1 , C_1 , C_2 , \bar{u}_1 , \bar{u}_2 , a_1 , a_2 , γ_e , δ gehen in die Differentialgleichung als von z unabhängige Parameter ein.

Um (26) zu integrieren, schreiben wir, indem wir im folgenden über \bar{u}_1 und \bar{u}_2 die Querstriche wieder weglassen:

$$dz \frac{2 D_1}{u_1 a_1^2} = -d\gamma_1 \frac{\gamma_1 + \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1 - e^\delta)} - \frac{y}{u_1} \gamma_e}{\gamma_1^2 - \gamma_1 \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1 - e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1 - e^\delta} \right\} - \frac{y}{u_1} \gamma_e \frac{e^\delta}{1 - e^\delta}}. \quad (27)$$

Durch Umformung erhalten wir daraus

$$-\frac{2 D_1}{u_1 a_1^2} dz = \delta\gamma_1 \frac{\gamma_1 + r}{(\gamma_1 - p)(\gamma_1 - g)}, \quad (28)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$r = \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1 - e^\delta)} - \frac{y}{u_1} \gamma_e, \quad (29)$$

$$p = \frac{1}{2} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1 - e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1 - e^\delta} \right\} + \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1 - e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1 - e^\delta} \right\}^2 + \frac{y}{u_1} \gamma_e \frac{e^\delta}{1 - e^\delta}} \quad (30)$$

$$g = \frac{1}{2} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1-e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1-e^\delta} \right\} - \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1-e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1-e^\delta} \right\}^2 + \frac{y}{u_1} \gamma_e \frac{e^\delta}{1-e^\delta}}. \quad (31)$$

(28) lässt sich noch umformen in:

$$-\frac{2 D_1}{u_1 a_1^2} dz = d\gamma_1 \left[\frac{-1}{p-\gamma_1} \frac{p+r}{p-g} - \frac{1}{\gamma_1-g} \frac{g+r}{p-g} \right], \quad (32)$$

wobei auf Grund von (29) bis (31) gilt:

$$p+r = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{y}{u_1} \gamma_e + \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1-e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1-e^\delta} \right\} + \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1-e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1-e^\delta} \right\}^2 + \frac{y}{u_1} \gamma_e \frac{e^\delta}{1-e^\delta}} \quad (33)$$

$$g+r = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{y_1}{u_1} \gamma_e + \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1-e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1-e^\delta} \right\} - \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1-e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1-e^\delta} \right\}^2 + \frac{y}{u_1} \gamma_e \frac{e^\delta}{1-e^\delta}} \quad (34)$$

$$p-g = 2 \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{y}{u_1} \gamma_e - \frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1 (1-e^\delta)} - \frac{e^\delta}{1-e^\delta} \right\}^2 + \frac{y}{u_1} \gamma_e \frac{e^\delta}{1-e^\delta}}. \quad (35)$$

Die Integration von (32) ist jetzt einfach und liefert sofort:

$$-\frac{2 D_1 z}{u_1 a_1^2} = \frac{p+r}{p-g} \ln (p-\gamma_1) - \frac{g+r}{p-g} \ln (\gamma_1-g) + \text{const.} \quad (36)$$

Die Integrationskonstante von (36) erhalten wir sofort daraus, dass ja für $z = 0$ $\gamma_1 = \gamma_{10} = \gamma_0$ sein soll. Dies liefert:

$$\text{Const} = -\frac{p+r}{p-g} \cdot \ln (p-\gamma_0) + \frac{g+r}{p-g} \ln (\gamma_0-g).$$

Die vollständige Lösung lautet daher, indem wir dies in (36) einsetzen:

$$-\frac{2 D_1 z}{u_1 a_1^2} = \frac{p+r}{p-g} \ln \frac{p-\gamma_1}{p-\gamma_0} - \frac{g+r}{p-g} \ln \frac{\gamma_1-g}{\gamma_0-g} \quad (\text{gültig für } q > 2). \quad (37)$$

Die Parameter r , p und g in (37) enthalten, wie (29), (30) und (31) zeigen, noch γ_e , d. h. die relative Konzentration des hervor-gehobenen Bestandteils bei $z = L$. Diese Grösse kann natürlich, wenn γ_0 vorgeschrieben ist, nicht willkürlich gewählt werden. Ihre Be-

stimmung ergibt sich aber daraus, dass (37) auch für $z = L$ gelten muss¹⁾. Für $z = L$ muss also sein:

$$\frac{2 D_1 L}{u_1 a_1^2} = - \frac{p+r}{p-g} \ln \frac{p-\gamma_e}{p-\gamma_0} + \frac{g+r}{p-g} \ln \frac{\gamma_e-g}{\gamma_0-g} \quad (\text{gültig für } q > 2). \quad (38)$$

Diese Beziehung setzt uns in die Lage, die Konzentration γ_e für $z = L$ zu berechnen, wenn gegeben sind: die Konzentration γ_0 bei $z = 0$, ferner die Gesamtkonzentration an Substanz C_1 und C_2 in den beiden Phasen, deren Querabmessung a_1 und a_2 , deren Translationsgeschwindigkeit u_1 und u_2 , der Trennfaktor δ und die Entnahmegeschwindigkeit y_1 bei $z = L$.

Wenn man (29a) berücksichtigt, können in dem dann verwirklichten noch allgemeineren Fall ausser γ_{10} , γ_{e1} und y_1 auch noch y_2 und γ_{e2} willkürlich gewählt werden.

Der aus (38) berechnete Wert von γ_e kann in (37) eingesetzt werden; wir erhalten dann den Wert von γ_1 für beliebige, zwischen 0 und L gelegene Werte von z . Ferner kann, wenn γ_1 in dieser Weise bestimmt worden ist, auch γ_2 auf Grund von (23) berechnet werden. Das Problem ist also durch (37) und (38) allgemein und vollständig gelöst. Voraussetzung bleibt, dass $\bar{u}_1 > 2 \bar{u}_{10}$ sei, was für die Praxis kaum eine Beschränkung bedeutet. \bar{u}_{10} ist im Falle der Destillation aus (10), im allgemeinen Falle annähernd aus Gleichung (11) zu bestimmen.

Es zeigt sich weiter, dass durch die Beziehungen (37) und (38) in Wirklichkeit nicht nur die Lösung für die in § 2 erwähnten Trennvorgänge, welche nach dem Prinzip des Haarnadelgegenstroms arbeiten, beschrieben wird. Da nämlich in den Beziehungen (29) bis (38) hinsichtlich der Grösse der Entnahmegeschwindigkeit y keine Einschränkung vorhanden ist, kann y_1 z. B. gleich der Translationsgeschwindigkeit u_1 , mit welcher die im Medium 1 vorhandene Substanz bewegt wird, gemacht werden, während u_2 gleichzeitig noch in beliebiger Weise vorgeschrieben werden kann. Das heisst, es steckt in den Gleichungen (38) z. B. auch die Beschreibung der im gewöhn-

¹⁾ Für den Fall, dass für den Stoffaustausch quer zur Translationsrichtung nicht nur der Diffusionswiderstand im Medium 1, sondern auch der im Medium 2 [Schichtdicke a_2 , Diffusionskonstante D_2] eine Rolle spielt, so ist, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, an Stelle der linken Seite von (38) bzw. für die Grösse n_ω [Gleichung 38a] näherungsweise zu setzen:

$$n_\omega = \frac{2 L}{u_1 a_1} \frac{1}{\frac{a_2}{D_2} \frac{C_1}{C_2} + \frac{a_1}{D_1}} \quad \begin{array}{l} \text{[Betriebszahl für den Fall, dass ausser} \\ \text{dem Diffusionswiderstand im Medium 1} \\ \text{auch der im Medium 2 merklich ist.]} \end{array} \quad (38b)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Entnahme [mit der Entnahme-Translationsgeschwindigkeit y_1] am obern Ende der Vorrichtung bei $z = L$ aus dem Medium 1 getätigt wird. Es ist infolgedessen zu berücksichtigen, dass die im Medium 2 auftretende Schichtdicke a_2 in (38b) gegebenenfalls von der bei $z = L$ getätigten Entnahme, d. h. im Falle der Destillation vom Rücklaufverhältnis R mitabhängt [siehe Gleichungen (39), (51), (52) und (53)].

lichen Gegenstrom vorgenommenen Eluierungsvorgänge. Die Beziehungen sind also allgemeiner gültig, als bei der Herleitung ursprünglich beabsichtigt war.

Folgerungen aus Gleichung (38); Anwendung auf wichtige Spezialfälle.

Im übrigen ist es aber wichtig, die Beziehung (38), welche durch die Definitionen (29) bis (35) sowie durch (23) zu ergänzen ist, in solcher Weise zu diskutieren, dass einzelnen Parametern der Reihe nach verschiedene Werte erteilt werden.

Bevor wir auf irgendwelche Spezialisierungen eingehen, stellen wir fest, dass zwar die rechte Seite von Gleichung (38) einen relativ komplizierten, die linke Seite dagegen einen recht einfachen Ausdruck darstellt. Tatsächlich ist die linke Seite weder vom Trennfaktor, noch von der Entnahmegeschwindigkeit abhängig. Sie hängt nur von der Dimensionierung der Kolonne (Länge L und Querabmessung a_1) sowie von der Diffusionskonstante und sodann von der Translationsgeschwindigkeit u_1 des in der Kolonne hochsteigenden Dampfes ab. Wir wollen die in (38) links stehende Grösse, da sie bei einer gegebenen Kolonne und einem gegebenen zu destillierenden Gemisch von u_1 als der einzigen willkürlich variierbaren Grösse abhängt, als die Betriebszahl der Kolonne benennen und diese mit dem Buchstaben n_w bezeichnen, also:

$$n_w = \frac{2 D_1 L}{u_1 a_1^2}. \quad (38a)$$

Eine besonders einfache und anschauliche Deutung der Betriebszahl n_w erhalten wir bei der

6. Spezialisierung auf den Fall der Destillation ohne Entnahme.

Als erstes zeigen wir, dass die Spezialisierung auf den Fall der Destillation ohne Entnahme für den Fall kleiner Trennfaktoren δ auf die l.c. I und l.c. II angegebenen Ergebnisse zurückführt, während für den Fall grösserer Werte von δ eine Verallgemeinerung jener Aussagen erzielt wird.

Bei der Destillation, auch bei der Destillation mit Entnahme, tritt zu den für die Ableitung von (37), (38) zugrunde gelegten Festlegungen ganz allgemein hinzu die Bedingung:

$$C_1 a_1 u_1 + C_2 a_2 u_2 = C_1 a_1 y_1. \quad (39)$$

Diese Festlegung ist zu (22) analog. Sie sagt aus, dass die durch jeden Querschnitt pro Zeiteinheit nach oben strömende Gesamtsubstanz gleich der am obern Ende der Vorrichtung pro Zeiteinheit entnommenen Substanzmenge (gleich $C_1 a_1 y_1$) sein muss.

Bei der Destillation ohne Entnahme gilt zudem $y_1 = 0$, so dass hier auf Grund von (39) gilt:

$$C_1 a_1 u_1 + C_2 a_2 u_2 = 0. \quad (40)$$

Wenn wir (40) in (29), (30) und (31) einsetzen und gleichzeitig $y_1 = 0$ setzen, wird

$$p_1 = 1; g = 0; r = \frac{1}{e^\delta - 1} \quad (q \geq 2, \text{Destillation ohne Entnahme}). \quad (41)$$

Einsetzen dieser Zahlenwerte in (38) liefert sofort:

$$-\frac{2 D_1 L}{u_1 a_1^2} = \frac{e^\delta}{e^\delta - 1} \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0} - \frac{1}{e^\delta - 1} \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \quad (q \geq 2, \text{Destillation ohne Entnahme; } \delta \text{ beliebig}). \quad (42)$$

a) *Destillation ohne Entnahme bei kleinem Werte des Trennfaktors δ .*

Wir spezialisieren weiter auf den Fall sehr kleiner Werte von δ : Es ist dann $e^\delta - 1 \simeq \delta$ und $e^\delta \simeq 1$ zu setzen. (42) geht dann über in

$$-\frac{2 D_1 L \delta}{u_1 a_1^2} = \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} - \ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} \quad (q \leq 2, \text{Destillation ohne Entnahme; kleine Werte von } \delta) \quad (43)$$

oder

$$\frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} = \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} e^{\frac{2 D_1 L}{u_1 a_1^2} \delta} \quad (q \geq 2, \text{Destillation ohne Entnahme; kleine Werte von } \delta). \quad (43a)$$

Dies ist aber dasselbe Ergebnis, welches l. c. I erhalten und l. c. II, Formel (16) auf die mit vorstehender Formel (43a) identische Form gebracht worden ist. Wir sehen also, dass der Fall der Destillation bei verschwindend kleiner Entnahme, kleinem Wert des Trennfaktors δ und $q \geq 2$ in (38) vollständig erhalten ist. l. c. II haben wir das soeben zitierte Ergebnis auch dargestellt in der Form

$$\frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} = \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} e^{n \delta}. \quad (44)$$

n ist die Anzahl der nicht vervollkommeneten Einzeldestillationen (Zahl der Trennstufen), welche man vornehmen müsste, um die durch (44) beschriebene Trenngüte zu erhalten. Es ist also nach (43) und (44) und unter Berücksichtigung der Definition (38a) bei der Destillation ohne Entnahme, für kleine Werte von δ und $q \geq 2$:

$$n = n_\omega = \frac{2 D_1 L}{u_1 a_1^2} \quad (\text{Destillation, fehlende Entnahme; kleine Werte von } \delta, q \geq 2). \quad (45)$$

Das heisst, die in (38a) definierte Betriebszahl n_ω ist nichts anderes als die Zahl der Trennstufen, welche in der vorgegebenen Kolonne bei der vorgegebenen Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes bei kleinen Werten des Trennfaktors δ und bei fehlender Entnahme erzielt würde. Diese Grösse (n_ω) bleibt als linke Seite der Gleichung (38) auch im

allgemeinen Falle beliebiger Entnahme und beliebiger Werte von δ ein wichtiges, für den Trennvorgang wesentliches Bestimmungsstück.

Wie schon l.c. II im Anschluss an die dortige Gleichung (38) hervorgehoben wurde, ist es, da bei kleinem δ und fehlender Entnahme n_ω ¹⁾ mit L proportional ist, möglich, einen Abschnitt der Fraktioniersäule von bestimmter Länge $\lambda = L/n$ zu bezeichnen, um die man in der Säule nach oben vorrücken muss, um (im stationären Zustande) eine Konzentrationsverschiebung, wie sie in einer einzigen nicht vervollkommenen Einzeldestillation erreicht würde, zu treffen. Nach (45) gilt:

$$\lambda_\omega = \frac{L}{n_\omega} = \frac{u_1 a_1^2}{2 D_1} \tag{45a}$$

Dabei ist λ_ω nach (45a), solange nur δ klein ist, unabhängig von δ und auch unabhängig von L .

b) *Destillation ohne Entnahme bei grösseren Werten des Trennfaktors δ .*

Es bietet ein gewisses Interesse, die Destillation ohne Entnahme auch in dem Falle zu betrachten, dass δ nicht mehr eine gegenüber 1 sehr kleine Grösse ist. Wir haben zu diesem Zwecke auf (42) zurückzugreifen. Wir erhalten zunächst, indem wir

$$e^\delta - 1 = k \tag{46}$$

setzen:

$$-\frac{2 D_1 L k}{u_1 a_1^2} = (k+1) \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0} - \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \quad \text{(Destillation ohne Entnahme; } q \geq 2, \delta = \ln(k+1) \text{ beliebig),} \tag{47}$$

oder

$$\frac{\gamma_e}{(1-\gamma_e)^{(k+1)}} = \frac{\gamma_0}{(1-\gamma_0)^{(k+1)}} \cdot e^{\frac{2 D_1 L k}{u_1 a_1^2}} \quad \text{(Destillation ohne Entnahme; } q \geq 2, \delta = \ln(k+1) \text{ beliebig),} \tag{48}$$

oder

$$1-\gamma_e = (1-\gamma_0) \sqrt[k+1]{\frac{\gamma_e}{\gamma_0}} e^{-\frac{2 D_1 L}{u_1 a_1^2} \frac{k}{k+1}} \quad \text{(Destillation ohne Entnahme; } q \geq 2, \delta = \ln(k+1) \text{ beliebig).} \tag{49}$$

Für sehr grosse Werte von k wird

$$\sqrt[k+1]{\frac{\gamma_e}{\gamma_0}} \simeq 1; \quad \frac{k}{k+1} \simeq 1$$

und wir erhalten:

$$\gamma_e = 1 - (1-\gamma_0) e^{-\frac{2 D_1 L}{u_1 a_1^2}} = 1 - (1-\gamma_0) e^{-n_\omega} \quad \text{(Destillation ohne Entnahme; } q \geq 2, \delta \text{ sehr gross).} \tag{50}$$

Da der Exponent in (50) rechts mit (45) identisch ist, stellen wir fest, dass γ_e auf einer Strecke L , welche im Falle kleiner δ -Werte einer bescheidenen Trennstufenzahl entsprechen würde, d. h. bei

¹⁾ Damals als $n_{y=0}$ bezeichnet.

einem n_ω von etwa 5 oder 10, praktisch genommen gleich 1 wird, so dass auf einer solchen Strecke die Abtrennung der leicht flüchtigen Komponenten praktisch vollständig wird. Die Art und Weise, wie dieser Zustand erreicht wird, hängt von L/λ , aber nicht von δ ab. D. h.: Der genaue Wert von δ kommt, sobald $\delta \gg 1$ wird, in dem Ausdruck, welcher γ_e mit γ_0 , L und den übrigen Parametern verbindet, nicht mehr vor. Die Art und Weise, wie die völlige Trennung erreicht wird, ist offenbar bei sehr grossem Wert des Trennfaktors nurmehr eine Frage, wie rasch der zu entfernende, schwerer flüchtige Bestandteil die Wand erreicht. Hierfür ist L/λ massgebend.

7. Allgemeines zum Falle endlicher Entnahmen.

Wir haben bereits festgestellt, dass Gleichung (38) die Destillation als Spezialfall enthält, grundsätzlich aber neben der Destillation allgemeinere Stoffaustauschvorgänge, insbesondere den Vorgang der Eluierung [Überführung eines gelösten Stoffes aus einer Phase in eine andere im Gegenstromverfahren] in sich schliesst. Da wir uns aber im vorliegenden im wesentlichen mit der Destillation befassen, verweisen wir hinsichtlich des Vorganges der Eluierung auf eine spätere Arbeit. Beschränken wir uns auf die Destillation, so tritt zu der bei der Herleitung von (38) bereits verwerteten Beziehung (22) die weitere Beziehung (39). Es ist im Falle der Destillation weiter üblich, die Entnahme durch das Rücklaufverhältnis R zu kennzeichnen. Wir definieren es als

$$R = \frac{u_1 - y_1}{y_1} \quad (51)$$

so dass

$$\frac{u_1}{y_1} = R + 1. \quad (52)$$

R ist hiernach gleich dem Verhältnis der bei $z = L$ zum Rückfluss gebrachten Substanzmenge $[u_1 C_1 a_1 - y_1 C_1 a_1]$ zu der bei $z = L$ entnommenen Substanzmenge $(y_1 C_1 a_1)$. Auf Grund von (39) haben wir weiter

$$\frac{C_2 a_2 u_2}{C_1 a_1 u_1} = \frac{y_1}{u_1} - 1 = \frac{1}{R+1} - 1 = -\frac{R}{R+1}. \quad (53)$$

Die Gleichungen (29), (30) und (31) vereinfachen sich damit zu

$$r = \frac{R}{(R+1)(e^\delta - 1)} - \frac{\gamma_e}{R+1}. \quad (54)$$

$$p = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\gamma_e}{R+1} + \frac{1}{e^\delta - 1} \left(\frac{-R}{R+1} + e^\delta \right) \right\} + \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{\gamma_e}{R+1} + \frac{1}{e^\delta - 1} \left(\frac{-R}{R+1} + e^\delta \right) \right\}^2 - \frac{\gamma_e}{R+1} \frac{e^\delta}{e^\delta - 1}}, \quad (55)$$

$$g = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\gamma_e}{R+1} + \frac{1}{e^\delta - 1} \left(\frac{-R}{R+1} + e^\delta \right) \right\} - \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{\gamma_e}{R+1} + \frac{1}{e^\delta - 1} \left(\frac{-R}{R+1} + e^\delta \right) \right\}^2 - \frac{\gamma_e}{R+1} \frac{e^\delta}{e^\delta - 1}}. \quad (56)$$

Diese Ausdrücke sind in (37) bzw. (38) einzusetzen. Dabei sehen wir, dass die linke Seite von (38), d. h. die Betriebszahl n_ω , un geändert bleibt, während die rechte Seite der Gleichung, welche vorher eine Funktion von $C_1, a_1, u_1, C_2, a_2, u_2, \gamma_0, \gamma_e, y$ und δ gewesen war, nur noch eine Funktion von Rücklaufverhältnis R sowie von γ_0, γ_e und δ ist. Wir haben also, wenn n_ω weiterhin durch die Beziehung (38a) definiert ist, die Beziehung

$$n_\omega = - \frac{p+r}{p-g} \ln \frac{p-\gamma_e}{p-\gamma_0} + \frac{g+r}{p-g} \ln \frac{\gamma_e-g}{\gamma_0-g}. \quad (57)$$

Es gibt uns, zusammen mit den Beziehungen (54) bis (56), einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der relativen Ausgangskonzentration γ_0 , der Endkonzentration γ_e , dem Trennfaktor δ , dem Rücklaufverhältnis R und der in der Apparatur bei der Translationsgeschwindigkeit u_1 (im Dampf) ohne Entnahme erzielbaren Trennstufenzahl n_ω . Wir können auch sagen, dass γ_e durch γ_0, R, δ und n_ω bestimmt sei. Selbstverständlich geht (57) auf Grund von (54), (55) und (56) bei fehlender Entnahme, d. h. für unendliches Rücklaufverhältnis R , in (43a) bzw. in (48) über.

Es zeigt sich, was plausibel ist, dass γ_e bei gegebenem γ_0, δ und n_ω , aber endlichem Rücklaufverhältnis R weniger gross ist als bei denselben Werten von $\gamma_0, \delta, n_\omega$ und unendlich grossem Rücklaufverhältnis, dass also die Trenngüte durch die Entnahme herabgesetzt wird. Ein objektives Mass für die bei endlichem R verbleibende Trenngüte erhalten wir, wenn wir auf Grund von γ_0 und dem bei endlichem R erzielten γ_e gemäss (44) die „effektive“ verbleibende Trennstufenzahl n_{eff} feststellen, d. h. die Anzahl von nicht vervollkommenen Einzeldestillationen, welche man vornehmen müsste, um von γ_0 auf γ_e zu gelangen. Wir definieren also die bei endlicher Entnahmegeschwindigkeit y bzw. die bei endlichem Rücklaufverhältnis R erzielte effektive Trennstufenzahl auf Grund von γ_0 und dem erzielten γ_e mit Hilfe der Beziehung¹⁾

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} \frac{1-\gamma_0}{\gamma_0}. \quad (58)$$

Nach dem Gesagten wird n_{eff} bei gegebenem D_1, L, u_1 und a_1 mit abnehmendem Rücklaufverhältnis R abfallen und nur für $R = \infty$ in den Wert n_ω (Gleichung 45) übergehen. $n_\omega - n_{\text{eff}}$ ist der durch Anwendung eines endlichen Rücklaufverhältnisses bewirkte Verlust an Trenngüte. Während n_ω durch D_1, L, u_1 und a_1 völlig, d. h. in einer von der relativen Ausgangskonzentration γ_0 und vom Trennfaktor δ unabhängigen Weise bestimmt war, werden wir sehen, dass n_{eff} und damit auch $n_\omega - n_{\text{eff}}$ ausser von n_ω und vom Rücklaufverhältnis R auch noch von γ_0 und δ abhängig ist.

¹⁾ In der Literatur wird die Beziehung (58) meist als *Fenske-Gleichung* bezeichnet (nach *Fenske*, Ind. Eng. Chem. **24**, 482 [1932]). Vgl. auch *Underwood*, Trans. Inst. Chem. Engrs. London **10**, 112 (1932).

Anstatt nach der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} zu fragen, welche bei Anwendung eines endlichen Rücklaufverhältnisses übrig bleibt, können wir auch die gewissermassen inverse Frage stellen, nämlich die Frage nach der Betriebszahl n_o , welche gewählt werden muss, wenn γ_o , R_1 und δ vorgegeben sind und eine bestimmte Endkonzentration γ_e verlangt wird. Für den Fall fehlender Entnahme (für $R = \infty$) kann die notwendige Betriebszahl n_o auf Grund von (43a) sofort angegeben werden. Will ich nun γ_o und γ_e und damit n_{eff} festhalten, dabei aber eine endliche Entnahme bewerkstelligen, so habe ich einen besseren Destillationsapparat bzw. eine höhere Betriebszahl, nämlich anstatt der Zahl (43a) die Zahl (57) zu wählen. Die zweite Art der Fragestellung, also die Frage, wie die zu wählende Betriebszahl von γ_o , γ_e und R abhängt, kann offenbar durch Einsetzen in die bestehenden Formeln sofort gelöst werden. Um dies genauer zu verfolgen, ist es notwendig, die Vorzeichen und die gegebenenfalls vorkommenden Singularitäten der in (54) bis (56) definierten Grössen r , p und g sowie der in (57) vorkommenden Summen und Differenzen dieser Parameter festzustellen.

8. Grösse und Vorzeichen einzelner Parameter von Gleichung (57).

Um diese Diskussion durchzuführen, wollen wir für das Folgende annehmen, dass

$$\delta > 0 \quad (59)$$

sei, was sich durch Wahl der Bezeichnung immer erreichen lässt (die leichter flüchtige Komponente, welche sich im oberen Teil der Fraktionierkolonne anreichert, wird als die bevorzugte Komponente betrachtet). Es wird dann für alle vorkommenden (positiven) Werte von R , L , D_1 , u_1 , a_1 und δ :

$$\gamma_e > \gamma_o. \quad (59a)$$

Ferner sehen wir, dass die in (46) zur Abkürzung eingeführte Grösse $k = e^\delta - 1$ wegen (59) ebenfalls eine positive Konstante ist, welche übrigens für kleine Werte von δ annähernd gleich δ wird.

a) Die in (55) und (56) vorkommende Quadratwurzel ist immer reell.

Um eine genauere Diskussion von (57) durchzuführen, beschäftigen wir uns zuerst mit der in (55) und (56) vorkommenden Quadratwurzel:

$$W = \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{\gamma_e}{R+1} + \left(e^\delta - \frac{R}{R+1} \right) \frac{1}{e^\delta - 1} \right\}^2 - \frac{\gamma_e}{R+1} \cdot \frac{e^\delta}{e^\delta - 1}} \quad (60)$$

oder unter Berücksichtigung von (46):

$$W = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\{1 + \gamma_e k + k(R+1)\}^2 - 4\gamma_e k(k+1)(R+1)}{k^2(R+1)^2}} \quad (60a)$$

Der Zähler der Quadratwurzel (60a) kann auch geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \{1 + \gamma_e k + k(R+1)\}^2 - 4\gamma_e k(k+1)(R+1) &= \{(R+1)k - \gamma_e k - \gamma_e\}^2 \\ &+ 2(R+1)k(1 - \gamma_e) + (1 - \gamma_e)^2 + 2\gamma_e k(1 - \gamma_e). \end{aligned} \tag{60b}$$

Wir sehen, dass die rechte Seite von (60b) nie negativ werden kann: Der erste Summand ist ja ein Quadrat, und die übrigen Summanden sind, da γ_e nie grösser als 1 werden kann, alle positiv. Daraus wieder folgt, dass der Ausdruck unter der Quadratwurzel nie negativ werden kann. W ist also immer reell, und wir können das Vorzeichen als positiv festsetzen. [Eine Wahl des negativen Vorzeichens würde auf eine Vertauschung von p und g hinauslaufen].

b) *Die vor den logarithmischen Gliedern in (57) stehenden Koeffizienten sind immer endlich.*

Da allgemein $p - g = 2W$ ist (Gleichung 35), W aber reell und positiv ist, erkennt man, dass der Nenner der in (57) vor den logarithmischen Gliedern stehenden Faktoren nie Null wird. Man sieht weiter, dass die im Zähler dieser Faktoren vorkommenden Parameter p, g und r nie unendlich gross werden, woraus zusammen folgt, dass die in (57) vor den logarithmischen Gliedern stehenden Zahlenfaktoren bei allen Werten von γ_0, γ_e, R und k (bzw. δ) endlich bleiben. Eine Singularität für n_ω gemäss (57) könnte also nur eintreten, wenn einzelne der in (57) hinter dem Logarithmuszeichen stehenden Grössen gleich 0 oder ∞ werden.

c) *Der Parameter p ist stets grösser als 1.*

Um zu zeigen, dass der in (55) definierte Parameter p stets grösser als 1 ist, schreiben wir zunächst für (54), (55) und (56), indem wir (46) berücksichtigen:

$$r = \frac{R}{(R+1)k} - \frac{\gamma_e}{R+1} = \frac{R - \gamma_e k}{(R+1)k}, \tag{54a}$$

$$p = \frac{1}{2} \left[\frac{1 + \gamma_e k + (R+1)k}{(R+1)k} + \sqrt{\frac{\{1 + \gamma_e k + (R+1)k\}^2 - 4\gamma_e k(k+1)(R+1)}{(R+1)^2 k^2}} \right], \tag{55a}$$

$$g = \frac{1}{2} \left[\frac{1 + \gamma_e k + (R+1)k}{(R+1)k} - \sqrt{\frac{\{1 + \gamma_e k + (R+1)k\}^2 - 4\gamma_e k(k+1)(R+1)}{(R+1)^2 k^2}} \right]. \tag{56a}$$

Auf Grund von (55a) bilden wir den Differentialquotienten des Parameters p nach γ_e . Dieser ist gleich

$$\frac{\partial p}{\partial \gamma_e} = \frac{\sqrt{\{1 + \gamma_e k + (R+1)k\}^2 - 4\gamma_e k(k+1)(R+1)} + \{1 + \gamma_e k + (R+1)k\} - 2(k+1)(R+1)}{(R+1) \sqrt{\{1 + \gamma_e k + (R+1)k\}^2 - 4\gamma_e k(k+1)(R+1)}}. \tag{55b}$$

Wir zeigen, dass dieser Differentialquotient für alle Werte von k und R negativ ist. Zunächst ist sofort ersichtlich, dass der

Nenner von (55b) positiv ist, indem wir ja gezeigt haben, dass die in (60) angegebene Grösse W positiv ist. Für den Zähler von (55b) schreiben wir:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\{1 - \gamma_e k + (R+1)k\}^2 + 4\gamma_e k + 4\gamma_e k^2(R+1) - 4\gamma_e k^2(R+1) - 4\gamma_e k(R+1)} \\ & \quad - \{1 - \gamma_e k + (R+1)k + 2R\} \\ & = \sqrt{\{1 - \gamma_e k + (R+1)k\}^2 - 4\gamma_e k R} - \{1 - \gamma_e k + (R+1)k + 2R\}. \end{aligned} \quad (55c)$$

Da wir wissen, dass der Ausdruck unter der Quadratwurzel immer positiv ist, ist sofort klar, dass der absolute Betrag der Wurzel kleiner als $\{1 - \gamma_e k + (R+1)k\}$ ist, ein Ausdruck, welcher wegen $\gamma_e < 1$ für alle positiven Werte von k und R positiv ist. Der absolute Betrag des zweiten Summanden in (55c) rechts ist aber grösser als der eben genannte Ausdruck, und damit ergibt sich sofort, dass $\partial p / \partial \gamma_e$ für alle positiven Werte von k und R negativ ist. Infolgedessen hat p seinen kleinsten Wert, wenn γ_e seinen grösstmöglichen Wert, also den Wert 1 annimmt.

Man kann nun andererseits sehen, dass p selbst für alle positiven Werte von R und k im Limes $\gamma_e = 1$ dem Werte 1 zustrebt. Setzen wir nämlich $\gamma_1 = 1 - \varepsilon/k$, wobei ε eine sehr kleine Grösse sei, in (55a) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2(R+1)k} \left\{ 1 + k - \varepsilon + (R+1)k + \right. \\ & \left. \sqrt{\{1 + k - \varepsilon + (R+1)k\}^2 - 4(k - \varepsilon)(k+1)(R+1) - 2(1 + k - \varepsilon)(R+1)k + 2(1 + k - \varepsilon)(R+1)k} \right\} \\ &= \frac{1}{2(R+1)k} \left[1 + k - \varepsilon + (R+1)k + \sqrt{\{(R+1)k - (1 + k - \varepsilon)\}^2 + 4\varepsilon} \right] = 1 + \varepsilon', \end{aligned}$$

wobei ε' eine zu ε proportionale, positive kleine Grösse ist.

Da p seinen kleinsten Wert annimmt, wenn γ_e gleich 1 ist, und da wir jetzt gesehen haben, dass p für γ_e gleich 1 selber gleich 1 wird, so folgt, was zu beweisen war, dass $p \geq 1$ für alle Werte von γ_e , R und k wird. Da die Grössen γ_0 und γ_e auf Grund ihrer Definition kleiner oder höchstens gleich eins werden können, folgt weiter, dass das Glied $\ln\{(p - \gamma_e)/(p - \gamma_0)\}$ in (57) bei der Destillation mit Entnahme zu keinen Singularitäten der Betriebszahl n_ω Anlass gibt.

d) *Der Parameter g ist stets positiv ($g \geq 0$).*

Da die Quadratwurzel W (Gleichung 60) reell (und positiv) ist und da der Betrag des mit negativem Vorzeichen unter der Wurzel auftretenden Summanden

$$\frac{\gamma_e}{R+1} \frac{e^\delta}{e^\delta - 1} = \frac{\gamma_e}{R+1} \frac{k+1}{k} \geq 0$$

ist, so folgt, dass der Betrag von W kleiner oder gleich

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{\gamma_e}{R+1} + \left(e^\delta - \frac{R}{R+1} \right) \frac{1}{e^\delta - 1} \right\} \text{ ist.}$$

Daraus aber folgt auf Grund von (56) oder (56a), dass g nie negativ werden kann.

Da g bei der Destillation ohne Entnahme [für $R = \infty$] gleich Null wird (siehe Gleichung 41), so folgt aus Vorstehendem offenbar, dass g beim Übergang von fehlender zu einer endlichen Entnahme von Null an zu positiven Werten anwächst. Geschieht dies, so sehen wir, dass auf Grund von (57) eine Singularität eintreten kann und muss, sobald

$$g = \gamma_0 \quad (61)$$

werden sollte. In diesem Falle wird n_ω in (57) unendlich gross.

Wenn g bei weiter steigender Entnahme über den Wert γ_0 (Gleichung 61) hinaus ansteigt, so würde, da $\gamma_e > \gamma_0$ ist, nach Überschreiten des Wertes $g = \gamma_0$ ein Gebiet folgen, in welchem $\gamma_0 < g < \gamma_e$ wäre. In diesem Bereich wäre das Argument von $\ln\{(\gamma_e - g)/(\gamma_0 - g)\}$ im zweiten Summanden rechts in (57) eine negative Zahl. Ein Logarithmus zu einer negativen Zahl existiert aber nicht, d. h. dass eine endliche Betriebszahl gemäss Gleichung (57) nur für solche Wertkombinationen von γ_0 , γ_e , δ und R existiert, bei welchen

$$g \leq \gamma_0 \quad (61a)$$

(Bedingung für Existenz einer endlichen Betriebszahl)

ist.

9. Minimales Rücklaufverhältnis.

Bei gegebenen γ_0 , γ_e und δ haben wir es nach dem soeben Gesagten in der Hand, eine endliche Betriebszahl n_ω [gemäss (57)] dadurch herbeizuführen, dass wir das Rücklaufverhältnis R wenn nicht gleich unendlich, doch so gross machen, dass (61a) erfüllt ist. D. h. es existiert zu γ_0 , γ_e und δ (bzw. k) ein R -Wert, der nicht unterschritten werden darf, wenn eine angebbare Betriebszahl n_ω existieren soll; oder auch: die ins Auge gefasste Trennung [Übergang von γ_0 zu γ_e bei vorgegebenem Trennfaktor δ] ist nur durchführbar, wenn das Rücklaufverhältnis einen bestimmten, für γ_0 , γ_e und δ charakteristischen Minimalwert R_{\min} , den wir im folgenden mit H bezeichnen wollen, übertrifft. Um diesen Wert von R_{\min} (bzw. H) zu finden, setzen wir (61) in (56a) ein und lösen nach R auf. Der so erhaltene R -Wert ist das gesuchte H .

Die Bestimmungsgleichung für H lautet also:

$$\gamma_0 = \frac{1}{2} \frac{1}{(H+1)k} \left[\{1 + \gamma_e k + (H+1)k\} - \sqrt{\{1 + \gamma_e k + (H+1)k\}^2 - 4 \gamma_e k (k+1)(H+1)} \right].$$

Die Auflösung nach H ergibt:

$$R_{\min} = H = \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} + \frac{1}{k} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0 (1 - \gamma_0)} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2] \quad (62)$$

Machen wir das Rücklaufverhältnis R grösser als H , so wird $g < \gamma_0$, und es resultiert durch Einsetzen in (57) ein endlicher Wert für die Betriebszahl n_ω . Setzen wir $R = H$, so wird die Betriebszahl unendlich gross; d. h. es muss dann z. B. die Länge L der Säule unendlich gross gemacht werden, um bei jenem Wert von $R (= H)$, dem Trennfaktor $\delta = \ln(k + 1)$ und der Ausgangskonzentration γ_0 eine Endkonzentration γ_e zu erreichen.

Wir können die Beziehung (62) auch nach γ_e auflösen. Sie lautet dann:

$$\gamma_e = \gamma_0 + \frac{Hk\gamma_0(1-\gamma_0)}{1+k(1-\gamma_0)}. \quad (62a)$$

Sie besagt: Wenn neben γ_0 und k ein bestimmtes Rücklaufverhältnis H vorgegeben wird, so lassen sich nur für Werte von γ_e , welche zwischen

$$\gamma_0 \text{ und } \gamma_0 + \frac{Hk\gamma_0(1-\gamma_0)}{1+k(1-\gamma_0)}$$

liegen, endliche Betriebszahlen angeben. Wird für γ_e der in (62a) angegebene Wert gewählt, so wird die Betriebszahl n_ω bereits unendlich gross.

Von besonderem Interesse ist offenbar der Fall, dass $\gamma_e = 1$ werden soll, d. h. dass der bevorzugte Stoff am obern Ende der Fraktioniersäule in praktisch reinem Zustande entnommen werden kann. Indem wir in (62) $\gamma_e = 1$ setzen, erhalten wir

$$H = \frac{1-\gamma_0}{\gamma_0} + \frac{1}{k\gamma_0} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; \gamma_e \simeq 1]. \quad (63)$$

Für einigermassen schwierige Trennungen, also in dem Falle, in welchem die Vervielfachung des Trenneffektes eigentlich interessiert, ist der Trennfaktor δ klein und

$$k = e^\delta - 1 \simeq \delta. \quad (63a)$$

In diesem Falle geht (63) praktisch genommen über in

$$H = \frac{1}{\gamma_0 \delta} \quad (63b)$$

(Destillation; $q \geq 2$; kleine Werte von δ ; $\gamma_e \simeq 1$).

Nach l. c. II, dortige Formel (37), kann δ aus der Siedepunktdifferenz ΔT_s der zu trennenden Substanzen abgeschätzt werden, indem, wenn T_s die absolute Siedetemperatur des zu trennenden Gemisches bedeutet, ungefähr gilt

$$\delta = 10,5 \frac{\Delta T_s}{T_s}, \quad (63c)$$

so dass wir durch Einsetzen in (65)

$$H = \frac{1}{10,5} \frac{T_s}{\gamma_0} \frac{1}{\Delta T_s} \quad (63d)$$

(Destillation; $q \geq 2$; kleine Werte von δ , $\gamma_e \simeq 1$; Siedepunktdifferenz der Komponenten gleich ΔT_s , abs. Siedetemperatur T_s)

erhalten.

Die in Gleichung (63) bzw. (63b) enthaltene Angabe ist ein für die praktische Destillation wichtiges Ergebnis: Falls das Endprodukt praktisch rein erhalten werden soll, muss das Rücklaufverhältnis R mindestens gleich, womöglich einige Male grösser als $1/\gamma_0\delta$ bzw. einige Male grösser als $T_s/(10,5 \cdot \gamma_0 \cdot \Delta T_s)$ gemacht werden. Wird $R = 1/\gamma_0\delta$ gemacht, so muss die Betriebszahl, um praktisch reines Endprodukt zu erhalten, unendlich gross gemacht werden.

Es ist nicht schwer, die Bedeutung von (63b) qualitativ zu verstehen: Die Menge des bei $z = 0$ pro Sek. auf der Breite b der Vorrichtung einströmenden Dampfes ist gleich $C_1 a_1 u_1 \cdot b$ Mol pro Sek.; dies entspricht $\gamma_0 \cdot C_1 a_1 u_1 b$ Mol der hervorgehobenen Substanz. Ist das Rücklaufverhältnis gleich R , so fliessen an der Wand pro Sek. zurück: $C_2 a_2 | u_2 | b = R \{ C_1 a_1 | u_1 | b - C_2 a_2 | u_2 | b \}$ Mol Substanz. Es ist also $C_2 a_2 | u_2 | b = R \cdot C_1 a_1 u_1 b / (1 + R)$. In dieser zurückfliessenden Substanz ist die Konzentration des hervorgehobenen Bestandteils nach (15a) gleich $\gamma_{20} = \gamma_0 - \gamma_0(1 - \gamma_0)\delta$. Sie kann auch durch noch so starke Vergrösserung der Länge L der Kolonne (Vergrösserung der Betriebszahl n_w) nicht unter dieses Mass, welches ja einem Gleichgewicht entspricht, herabgedrückt werden. Die Menge an hervorgehobener Substanz, welche pro Sek. in die Apparatur eingeführt wird, ist infolgedessen gleich

$$\begin{aligned} \gamma_0 C_1 a_1 u_1 b - \gamma_{20} C_2 a_2 | u_2 | b &= \gamma_0 C_1 a_1 u_1 b - [\gamma_0 - \gamma_0(1 - \gamma_0)\delta] \frac{R}{1 + R} C_1 a_1 u_1 b \\ &= C_1 a_1 u_1 b \gamma_0 \frac{1 + (1 - \gamma_0)\delta R}{1 + R}. \end{aligned}$$

Die bei $z = L$ pro Sek. entnommene Substanzmenge ist gleich

$$C_1 a_1 u_1 b - C_2 a_2 | u_2 | b = \frac{C_2 a_2 | u_2 | b}{R} = \frac{C_1 a_1 u_1 b}{1 + R}.$$

Die Menge an hervorgehobener Substanz, welche bei $z = L$ pro Sek. entnommen wird, ist daher, wenn dort die relative Konzentration gleich γ_e ist, gleich $\gamma_e C_1 a_1 u_1 b / (1 + R)$. Da aber von der hervorgehobenen Substanz bei $z = L$ in stationärem Zustande nicht mehr entnommen werden kann, als bei $z = 0$ eingeführt wird, kann γ_e auch bei unendlich grosser Betriebszahl n_w nur dann gleich 1 werden, wenn

$$C_1 a_1 u_1 b \gamma_0 \frac{1 + (1 - \gamma_0)\delta R}{1 + R} \geq \frac{C_1 a_1 u_1 b}{1 + R}$$

ist. Es muss also sein:

$$\gamma_0 [1 + (1 - \gamma_0)\delta \cdot R] \geq 1$$

oder

$$1 + (1 - \gamma_0)\delta \cdot R \geq \frac{1}{\gamma_0}$$

$$(1 - \gamma_0)\delta \cdot R \geq \frac{1 - \gamma_0}{\gamma_0}$$

$$R \geq \frac{1}{\gamma_0 \delta},$$

was mit (63b) identisch ist. Die Bedeutung von (63ff) ist also einfach die, dass auch aus der besten Fraktioniersäule nicht mehr an der bevorzugten Substanz entnommen werden kann, als die Differenz von dem, was von unten hereinströmt und dem, was unten zurückfliesst.

Es zeigt sich, dass diese Betrachtung zur qualitativen und quantitativen Begründung der Existenz eines minimalen Rücklaufverhältnisses nicht neu ist, dass vielmehr auf Grund ähnlicher Überlegungen ähnliche Ausdrücke in der Literatur schon angegeben worden sind¹⁾. Interessant ist es natürlich, dass diese Ausdrücke hier aus der allgemeinen, für beliebige Betriebsbedingungen gültigen Beziehung (57) folgen.

Verallgemeinerung betreffend die Feststellung über das minimale Rücklaufverhältnis.

Wir haben die Beziehungen (62ff.), welche das minimale Rücklaufverhältnis festlegen, durch Diskussion der Beziehungen (54) bis (57) erhalten. Diese Beziehungen wurden ihrerseits unter der Voraussetzung eines vom Mischungsverhältnis der zu trennenden Komponenten unabhängigen Trennfaktors δ abgeleitet, so dass die letztere Annahme zunächst auch den Beziehungen (62ff.) zugrunde liegt.

Die soeben durchgeführte anschauliche Begründung der Beziehungen (63ff.) lässt jedoch erkennen, dass deren Geltungsbereich in Wirklichkeit nicht daran gebunden ist, dass δ im gesamten Konzentrationsbereich von $\gamma = \gamma_0$ bis $\gamma = \gamma_e$ überall dieselbe Grösse besitzt. (63ff.) gelten, wenn wir für den in diesen Beziehungen vorkommenden δ -Wert den am untern Ende der Kolonne, also den bei $\gamma = \gamma_0$ gültigen δ -Wert einsetzen, unabhängig davon, ob im Rest der Kolonne den jeweils vorhandenen γ -Werten entsprechende geänderte Trennfaktoren vorkommen.

10. Abhängigkeit der Betriebszahl n_ω von γ_0 , γ_e , δ und R.

Wir haben gesehen, dass die Betriebszahl n_ω , welche bei gegebenem Trennfaktor δ für die Erreichung von γ_e aus γ_0 notwendig ist, im Falle $R = \infty$ durch

$$n_\omega = \frac{1}{\delta} \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} \frac{1-\gamma_0}{\gamma_0} \quad [\text{Destillation; } q \leq 2; \delta \ll 1; R = \infty] \quad (64)$$

¹⁾ *Smoker*, Ind. Eng. Chem. **34**, 509 (1942); *G. G. Brown & Holcomb*, Petroleum Engr. **11**, Nr. 13, 27 (1940); **12**, Nr. 1, 149 et seq. (1940); *Colburn*, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **37**, 805 (1941); *Gilliland*, Ind. Eng. Chem. **32**, 1101 (1940); *Scheibel & Montross*, ibid. **38**, 268 (1946); *Underwood*, J. Inst. Petroleum, **31**, 111 (1945); **32**, 598, 614 (1946). Siehe auch: *Edminster*, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **42**, 15 (1946); *Hummel*, ibid. **40**, 445 (1944); *Jenny*, ibid. **35**, 635 (1939); *Gilliland & Reed*, Ind. Eng. Chem. **34**, 551 (1942); *Hogan*, ibid. **33**, 1132 (1941); *Jenny & Cicalese*, ibid. **37**, 956 (1945); *Karnofsky*, ibid. **34** 839 (1942).

gegeben ist, und dass n_ω auf ∞ ansteigt, wenn R vom Wert unendlich auf den Wert H absinkt. Für den praktischen Verlauf im konkreten Falle siehe die Kurven von Fig. 3.

Es ist von Interesse, zu sehen, wie dieser Anstieg von n_ω im einzelnen vor sich geht. Die allgemeine Formel (57), zusammen mit (54) bis (56), gibt keine gute Übersicht. Sie lässt sich aber in bestimmten Wertbereichen von R stark vereinfachen. Um allen Fällen zu begegnen, lassen wir R vom Wert unendlich allmählich absinken. Des nähern untersuchen wir der Reihe nach die Fälle I: $R = \infty$; II: $R \delta \gg 1$; III: $R \delta = 1$; IV: $R \delta \ll 1$.

Fall I: $R = \infty$. Für $R = \infty$ ist die notwendige, durch (38a) definierte Betriebszahl gemäss Gleichung (47) gegeben durch

$$n_\omega = \frac{1}{k} \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} - \frac{k+1}{k} \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0}, \quad \text{(Destillation; } q \geq 2, \quad k \text{ bzw. } \delta \text{ beliebig, } R = \infty) \quad (65)$$

was im Falle $k \ll 1$, d. h. $k \cong \delta$ in (64) übergeht.

$$\text{II: Es sei } (R+1) \delta \gg 1; \delta \ll 1, \quad (66)$$

d. h. wir setzen einen kleinen Trennfaktor δ voraus, wobei dann $k = \delta$ gesetzt werden kann; ausserdem setzen wir ein so grosses Rücklaufverhältnis voraus, dass das Produkt aus Rücklaufverhältnis und Trennfaktor eine grosse Zahl ist, genauer

$$(R+1) \gg \frac{1}{\delta}. \quad (66a)$$

Bemerkung: Wir machen darauf aufmerksam, dass sich (66a) mit einer etwaigen Bedingung $R > H$, wobei H der Bedingung (63b) entsprechen würde, nicht deckt. Für sehr kleine Werte von γ_0 könnte nämlich eine etwaige Bedingung $R > (1/\gamma_0\delta)$ weiter gehen als (66a), d. h. es könnte $R \gg 1/\delta$ erfüllt sein, die Bedingung $R > (1/\gamma_0\delta)$ dagegen nicht. Nur in dem Falle, dass γ_0 in der Nähe von 1 liegt, ist mit (66a) von selbst auch die Bedingung $R > (1/\gamma_0\delta)$, ja sogar die Bedingung $R \gg (1/\gamma_0\delta)$ erfüllt. Ist (66) erfüllt, so erkennt man an Hand von (54a) und (56a), dass die dort definierten Grössen r und p übergehen in

$$r = \frac{1}{\delta} \quad (66b); \quad p = 1 + \frac{1-\gamma_e}{(R+1)k} \simeq 1. \quad (66c)$$

Gleichzeitig wird g auf Grund von (56a) und (66) sehr klein werden. Es müssen indessen diese kleinen Werte genau erfasst werden, da in (57) die Differenz zwischen g und der gegebenenfalls auch kleinen Grösse γ_0 auftritt.

Wir stellen zuerst auf Grund von (54a) bis (56a) und (66) ein für den Fall II auftretendes allgemeines Ergebnis fest. Wir werden es darauf für die verschiedenen Fälle von grossem und kleinem γ_0 diskutieren.

Wegen $k = \delta \ll 1$ geht (56a) über in

$$\begin{aligned} g &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1+(R+1)k}{(R+1)k} - \sqrt{\frac{\{1+(R+1)k\}^2 - 4\gamma_e k(R+1)(k+1)}{(R+1)^2 k^2}} \right\} \\ &= \frac{1}{2(R+1)k} [1+(R+1)k] \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\gamma_e k(R+1)(k+1)}{\{1+(R+1)k\}^2}} \right] \\ &= \frac{\gamma_e(k+1)}{1+(R+1)k} = \frac{\gamma_e(1+\delta)}{1+(R+1)\delta}. \end{aligned} \quad (66d)$$

Wir sehen hieraus, dass wegen (66) unter allen Umständen

$$g \ll 1$$

sein wird.

Wir setzen jetzt (66b, c und d) in (57) ein und erhalten:

$$n_\omega = \frac{1}{\delta} \left[\ln \frac{\gamma_e - \frac{\gamma_e(k+1)}{1+(R+1)k}}{\gamma_0 - \frac{\gamma_e(k+1)}{1+(R+1)k}} - \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0} \right] = \frac{1}{\delta} \left[\ln \frac{\gamma_e(1-\gamma_0)}{\gamma_0(1-\gamma_e)} + \ln \frac{(R+1)\delta - \delta}{(R+1)\delta - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0}} \right]. \quad (66e)$$

Dies ist bei Berücksichtigung von (46) gleich

$$n_\omega = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1 + \frac{-1}{R+1}}{1 - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(R+1)\delta}} \quad \begin{array}{l} \text{[Destillation; } q \gg 2, \delta \ll 1; \\ R\delta \gg 1; \gamma_e \text{ und } \gamma_0 \text{ beliebig]} \end{array} \quad (66f)$$

Da $(R+1)\delta$ nach (66) viel grösser als 1 ist, kann man mit praktisch ebenso guter Genauigkeit anstatt (66d) setzen:

$$g = \frac{\gamma_e(\delta+1)}{\frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0} + (R+1)\delta}. \quad (66d')$$

Tatsächlich ist wegen $\gamma_e > \gamma_0$ unter allen Umständen $1-\gamma_e < 1-\gamma_0$ und somit $(1-\gamma_e)/(1-\gamma_0)$ eine zwischen 0 und 1 liegende Grösse, welche gegen $(R+1)\delta$ keine grosse Rolle spielt. Setzt man (66d') anstatt (66d) in (57) ein, so erhält man:

$$n_\omega = \frac{1}{\delta} \left[\ln \frac{\gamma_e - \frac{\gamma_e(k+1)}{\frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0} + (R+1)k}}{\gamma_0 - \frac{\gamma_e(k+1)}{\frac{1-\gamma_0}{1-\gamma_0} + (R+1)k}} - \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0} \right]$$

oder nach Umformung:

$$n_\omega = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1 - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{1-\gamma_0} \frac{1}{R\delta}}{1 - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{(1-\gamma_0)\gamma_0} \frac{1}{R\delta}} \quad \begin{array}{l} \text{[Destillation; } q \gg 2; d \ll 1; \\ R\delta \gg 1, \gamma_0 \text{ und } \gamma_e \text{ beliebig]} \end{array} \quad (66f')$$

(66f') ist vor (66f) insofern vorzuziehen, als man sieht, dass n_ω für $R = H$ unendlich wird. Für den Fall $k \ll 1$ ist nämlich nach (62)

$$H = \frac{1}{k} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{(1-\gamma_0)\gamma_0} = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{(1-\gamma_0)\gamma_0}, \quad \text{[Destillation; } q \gg 2, \delta \ll 1] \quad (62b)$$

so dass (66f') auch geschrieben werden kann:

$$n_{\omega} = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1 - \gamma_0 \frac{H}{R}}{1 - \frac{H}{R}} \quad \left[\begin{array}{l} \text{Destillation; } q \geq 2; \delta \ll 1; \\ R \delta \gg 1; \gamma_0 \text{ und } n_{\text{eff}} \text{ beliebig} \end{array} \right] \quad (66g')$$

Die rechte Seite dieses Ausdrucks wird tatsächlich für $R = H$ unendlich.

Wir werden sogleich sehen, dass (66f' und g') sich von (66f) innerhalb der vorgesehenen Gültigkeitsgrenze [Beziehung (66)] kaum unterscheiden. Für die aus (66f') folgende Abhängigkeit der erforderlichen Betriebszahl n_{ω} von γ_0 , dem erwünschten γ_e sowie von R und δ siehe das Beispiel Fig. 3.

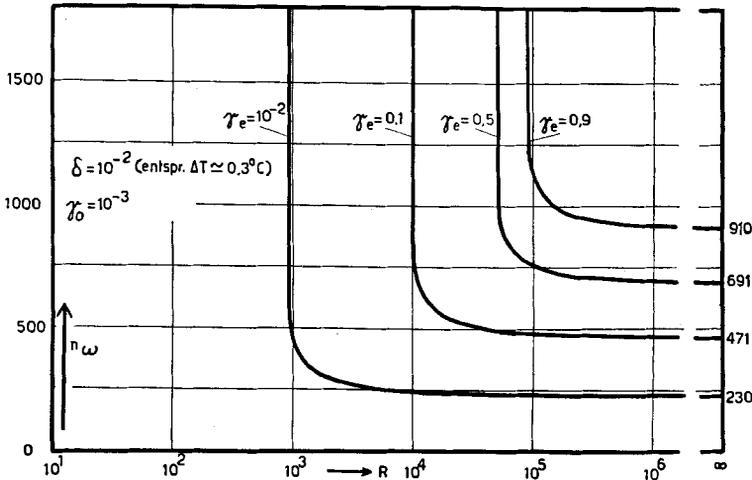


Fig. 3.

Destillation. Die Ausgangskonzentration γ_0 sei gleich 10^{-3} , der Trennfaktor $\delta = 10^{-2}$ [entsprechend einer Siedepunktsdifferenz der zu trennenden Komponenten von ungefähr $\Delta T = 0,3^\circ\text{C}$]. Als Ordinate ist angegeben die Betriebszahl n_{ω} (proportional zur Länge der Kolonne), welche bei verschiedenen Werten des Rücklaufverhältnisses R erforderlich ist, um eine Konzentration γ_e zu erreichen. Dabei ist der Reihe nach $\gamma_e = 10^{-2}, 0,1, 0,5$ und $0,9$ gesetzt. R ist als Abszisse in logarithmischem Masstabe aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass z. B. mit $R < 10^4$ eine Endkonzentration $\gamma_e = 0,1$ nicht zu erreichen ist. Die für $R = \infty$, d. h. für fehlende Entnahme erforderlichen Betriebszahlen sind für die einzelnen Kurven am rechten Rande der Figur beigefügt.

Erinnern wir daran, dass n_{eff} durch Gleichung (58) gegeben bzw. definiert ist, während H durch (62) bestimmt wird, so sehen wir, dass (66g') eine recht einfache Möglichkeit an die Hand gibt, um bei vorgegebenem R , das grösser als H sein muss, die Betriebszahl n_{ω} zu finden, welche notwendig ist, um bei ebenfalls gegebenem δ von γ_0 nach γ_e zu gelangen. Weitere einfache Aussagen erhalten wir, wenn

wir die im Rahmen der Annahme (66) erhaltenen Beziehungen zunächst auf den Fall spezialisieren, dass $\gamma_0 \ll 1$ sei. Wir erhalten so den

Fall IIa: $(R + 1) \delta \gg 1$, $\delta \ll 1$, $\gamma_0 \ll 1$. Da im Falle $\gamma_0 \ll 1$ (kleine Ausgangskonzentration des anzureichernden Stoffes) die Grösse $(1 - \gamma_0)$ nur wenig von 1 abweicht, geht unter den jetzt zugrunde gelegten Voraussetzungen (62b) über in

$$H = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} \quad (\gamma_0 \ll 1) \quad (62c)$$

Damit geht aber (66f) über in

$$n_\omega = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1}{1 - \frac{H}{R}} \quad \begin{array}{l} \text{[Destillation; } q \gg 2; \delta \ll 1; \\ \gamma_0 \ll 1, \gamma_e \text{ beliebig; } R \delta \gg 1]. \end{array} \quad (66h)$$

Dabei sieht man, dass auch (66g') für $\gamma_0 \ll 1$ in (66h) übergeht.

Es ist ersichtlich, dass sich die Berechnung von n_ω in diesem Falle (kleine Ausgangskonzentration γ_0) gegenüber (66g') nochmals vereinfacht hat. Grundlegend bleibt natürlich auch im Falle (66h), dass $R > H$ sein muss, wobei aber H aus (62c) in einfachster Weise zu erhalten ist.

Fall IIa, α : $(R + 1) \delta \gg 1$, $\delta \ll 1$, $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e \ll 1$ [$\gamma_e - \gamma_0 \simeq \gamma_0$]. Falls ausser γ_0 auch die Endkonzentration γ_e als klein gegenüber 1 vorausgesetzt wird, in solcher Weise, dass γ_e nur wenige Male grösser als γ_0 ist, so ist nach (62c) $H \cdot \delta$ nur wenige Male grösser als 1. Die Bedingung $R \delta \gg 1$ ist dann gleichbedeutend mit $R \gg H$ oder mit $H/R \ll 1$. Nach (66h) hat dies zur Folge, dass $n_\omega \simeq n_{\text{eff}}$ wird. Wir erhalten also die Aussage:

Bei sehr kleinen Ausgangs- und nur wenig grösseren Endkonzentrationen aber grossem Wert von $R \delta$ ist $n_\omega \simeq n_{\text{eff}}$.

Fall IIa, β : $(R + 1) \delta \gg 1$, $\delta \ll 1$, $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e \simeq 1$. Von grösserer Bedeutung als der Fall IIa, α ist der Fall, dass zwar $\gamma_0 \ll 1$ ist, die Endkonzentration γ_e aber praktisch genommen gleich 1 werden soll [Herstellung von praktisch reinem Endprodukt]. Ist $\gamma_e \simeq 1$, so ist nach (63b) $H \delta = 1/\gamma_0$. Da $R > H$ sein muss, ist es, damit $\gamma_e \simeq 1$ werden kann, nicht mehr hinreichend, dass $R \delta$ irgendwie gross gegenüber 1 sei; es muss jetzt verlangt werden, dass $R \delta \geq 1/\gamma_0$ sei. Ist aber diese Bedingung erfüllt, so sagt uns die Beziehung (66h): Wenn von einer kleinen Ausgangskonzentration ausgehend eine Endkonzentration $\gamma_e \simeq 1$ erreicht werden soll, was das Ziel einer wirklich guten fraktionierten Destillation sein wird, so ist

$$n_\omega = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1}{1 - \frac{1}{\gamma_0 \delta R}} \quad \begin{array}{l} \text{[Destillation; } q \geq 2; \delta \ll 1; \\ \gamma_0 \ll 1; \gamma_e \simeq 1]. \end{array} \quad (66i)$$

Setzen wir beispielsweise $R = 2H$, so sehen wir, dass $\delta^{-1} \ln \{1/(1 - H/R)\} = 1/\delta \ln 2$ wird. Demgegenüber ist $n_{\text{eff}} = \delta^{-1} \ln \{\gamma_e(1 - \gamma_0)/\gamma_0(1 - \gamma_e)\}$ und dies ist, da $\gamma_e \simeq 1$, $\gamma_0 \ll 1$ ist, gross gegenüber $1/\delta \ln 2$. Dies

heisst: Wenn wir von kleinem γ_0 zu $\gamma_e \simeq 1$ gelangen wollen, so brauchen wir R nur um einen kleinen Faktor grösser als H zu machen, damit praktisch genommen $n_\omega = n_{\text{eff}}$ wird. Die praktisch zu wählende Betriebszahl (n_ω etwas grösser als n_{eff} aus Gleichung 58) und das praktisch zu wählende Rücklaufverhältnis [R etwa gleich $2H = 2/(\gamma_0 \delta)$] kann also in diesem wichtigen Falle ohne Mühe angegeben werden.

Es ist von gewissem Interesse, dass in einem solchen Falle, in welchem beispielsweise $R \simeq 2H = 2/\gamma_0 \delta$ gemacht wird, die effektive Trennstufenzahl $n_{\text{eff}} \cong n_\omega = \delta^{-1} \ln \{ \gamma_e (1 - \gamma_0) / \gamma_0 (1 - \gamma_e) \}$ beliebig gross, also z. B. auch beliebig viel grösser als R werden kann [Gegensatz zu dem unten zu besprechenden Falle $R \delta < 1$, in welchem $n_{\text{eff}} \ll R$ wird].

Fall II, b: $(R + 1) \delta \gg 1$, $\delta \ll 1$, $\gamma_0 \simeq 1/2$. Wenn wir die Voraussetzung (66) beibehalten, die Ausgangskonzentration γ_0 aber, im Unterschied zu dem Falle IIa, α und β , nicht mehr als sehr klein gegenüber 1 voraussetzen, so gilt nach (62)

$$H \delta = \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0 (1 - \gamma_0)} \quad \text{[Destillation; } q \geq 2; \delta \ll 1; \gamma_0 \text{ und } \gamma_e \text{ beliebig].} \quad (62h)$$

$\gamma_e - \gamma_0$ ist kleiner oder gleich $1 - \gamma_0$ und wir sehen, dass $H \delta$ kleiner, gleich oder höchstens wenig grösser als 1 wird, auf keinen Fall aber gross gegenüber 1. Die im Falle II gemäss Gleichung (66) zugrunde gelegte Bedingung $R \delta \ll 1$ hat daher zur Folge, dass im jetzigen Falle IIb immer und „von selbst“ $R \gg H$ wird. Die Beziehung (66f) lautet daher

$$n_\omega = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1}{1 - \frac{(1 - \gamma_0) H}{R}} \simeq n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \frac{(1 - \gamma_0) H}{R} \quad \text{[Destillation; } q \geq 2; \delta \ll 1; \gamma_0 \simeq \frac{1}{2}].} \quad (66k)$$

Wir sehen gleichzeitig, dass (66f') unter denselben Voraussetzungen übergeht in

$$n_\omega = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \ln \frac{1 - \frac{\gamma_0 H}{R}}{1 - \frac{H}{R}} = n_{\text{eff}} + \frac{1}{\delta} \left(\frac{H}{R} - \gamma_0 \frac{H}{R} \right),$$

was mit (66k) identisch ist. Es ist damit gezeigt, dass (66f) und (66f') trotz verschiedener Form sowohl für kleine als auch für grössere Werte von γ_0 dasselbe aussagen.

Zur weiteren Analyse von (66k) setzen wir wieder n_{eff} aus (58) ein und schreiben dafür unter Berücksichtigung von (62b):

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \ln \left(\frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} \frac{1 - \gamma_0}{\gamma_0} - 1 + 1 \right) = \frac{1}{\delta} \ln \left[1 + \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0 (1 - \gamma_e)} \right] = \frac{1}{\delta} \ln \left[1 + H \delta \frac{1 - \gamma_0}{1 - \gamma_e} \right].$$

Für (66k) erhalten wir damit

$$n_\omega = \frac{1}{\delta} \ln \left[1 + H \delta \frac{1 - \gamma_0}{1 - \gamma_e} \right] + \frac{1}{\delta} \ln \left[1 + \frac{(1 - \gamma_0) H \delta}{R \delta} \right] \quad \text{[Destillation; } q \geq 2; \delta \ll 1; \gamma_0 \simeq \frac{1}{2}].} \quad (66l)$$

Wir wissen nach dem oben Gesagten, dass $H \delta (1 - \gamma_0)$ in der Nähe von 1 liegt; $1 - \gamma_e$ dagegen wird kleiner als eins, im Grenzfalle $\gamma_e \simeq 1$ sogar sehr klein werden, während $R \delta$ nach der Voraussetzung (66) sehr gross gegenüber 1 sein soll. Daraus folgt aber allgemein, dass der erste Summand (n_{eff}) in (661) im jetzigen Falle IIb (mittlere Werte von γ_0 , $R \delta \gg 1$) stets viel grösser als der zweite sein wird. Im Falle IIb gilt also allgemein:

$$n_{\omega} \simeq n_{\text{eff}} \quad \left[\text{Destillation; } q \geq 2; \delta \leq 1; \text{ mittlere Werte von } \gamma_0; \text{ (66m)} \right. \\ \left. \text{z. B. } \gamma_0 = \frac{1}{2}; R \delta \gg 1 \right]$$

Wir stellen für den Fall II (für $R \delta \ll 1$) insgesamt fest, dass für relativ grosse Ausgangskonzentrationen, etwa für $\gamma_0 \geq 0,1$, die Bedingung, dass R grösser als das minimale Rücklaufverhältnis H sei, von selbst gut erfüllt ist, und dass in diesem Falle die effektive Trennstufenzahl n_{eff} mit der Betriebszahl n_{ω} praktisch genommen übereinstimmt. Wir stellen aber fest, dass auch im Falle kleinerer Ausgangskonzentrationen ($\gamma_0 \leq 0,1$) n_{eff} mit n_{ω} recht gut übereinstimmt, sobald das Rücklaufverhältnis nicht nur die Bedingung $R \delta \gg 1$, sondern auch die Bedingung $R \geq 2H$ erfüllt, wobei die genaueren Angaben den in den einzelnen Fällen einfachen Formeln entnommen werden können.

In Wirklichkeit sind mit dem Fall II, d. h. mit $R \delta \gg 1$ die bei der Destillation praktisch interessierenden guten Trennungen vollständig erfasst, und wir haben gesehen, dass dieser Fall durch die Gleichung (66f'), welche somit eine besonders wichtige Gleichung ist, vollständig beschrieben wird. Tatsächlich fallen die sämtlichen in Fig. 3 wiedergegebenen Kurven ganz in den Gültigkeitsbereich der Gleichung (66f'). Bei Fig. 4 und 5 fallen allerdings nur die Kurventeile, für welche $R > 10^4$ bis 10^5 ist, in den Bereich dieser Formel.

Falls die im Falle II zugrunde gelegte Bedingung $R \delta \gg 1$ nicht erfüllt ist, d. h. im Falle $R \delta \simeq 1$ oder sogar $R \delta \ll 1$, werden nur bescheidene Trennungen möglich sein. Um auch den Fall von mittleren Werten von $R \delta$ zu diskutieren, setzen wir den

$$\text{Fall III: } R \delta = 1, \delta \leq 1. \quad (67)$$

Da endliche Betriebszahlen nur erhalten werden, wenn $R \geq H$ ist, folgt, indem wir Hk in (62a) durch $R \delta = 1$ ersetzen und die Festsetzung $k = \delta \leq 1$ berücksichtigen, dass sich für $R \delta = 1$ endliche Betriebszahlen n_{ω} nur dann ergeben, wenn

$$\gamma_e < \gamma_0 + \gamma_0(1 - \gamma_0) \quad (67a)$$

ist. Für kleine Werte von γ_0 bedeutet das eine Erhöhung von γ_0 auf maximal $\gamma_e = 2 \gamma_0$. Beispiel: von $\gamma_0 = 0,01$ auf $\gamma_e = 0,02$. Von $\gamma_0 = 1/2$ aus kommt eine Erhöhung auf höchstens $\gamma_e = 3/4$ in Frage. Der Fall $R \delta = 1$ lässt somit nur verhältnismässig geringfügige Trennungen zu.

Aus (54a), (55a) und (56a) folgt unter den Bedingungen (67):

$$\left. \begin{aligned} r &= R = \frac{1}{\delta}, \\ p &= \frac{1}{2} [2 + \sqrt{4 - 4\gamma_e}] = 1 + \sqrt{1 - \gamma_e}, \\ g &= \frac{1}{2} [2 - \sqrt{4 - 4\gamma_e}] = 1 - \sqrt{1 - \gamma_e}, \\ p - g &= 2\sqrt{1 - \gamma_e}, \quad p + r \simeq R \simeq \frac{1}{\delta}, \quad g + r \simeq R \simeq \frac{1}{\delta}. \end{aligned} \right\} \quad (67b)$$

Durch Einsetzen in (57) erhalten wir daher:

$$n_\omega = \frac{1}{\delta} \frac{1}{2\sqrt{1 - \gamma_e}} \left[\ln \frac{\gamma_e - 1 + \sqrt{1 - \gamma_e}}{\gamma_0 - 1 + \sqrt{1 - \gamma_e}} - \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \gamma_e} - \gamma_e}{1 + \sqrt{1 - \gamma_e} - \gamma_0} \right]. \quad (67c)$$

Die Diskussion dieser Beziehung wird ganz einfach für den

Fall IIIa: $R\delta = 1$; $\delta \ll 1$; $\gamma_0 \ll 1$. Nach (62) wird in diesem Falle (kleine Ausgangskonzentration γ_0):

$$H = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} \quad (67d)$$

und da wegen (67) $R = 1/\delta$ ist:

$$\frac{H}{R} = \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} \quad (67e)$$

Auf Grund dieser Beziehung wird

$$\gamma_e = \gamma_0 \left(1 + \frac{H}{R} \right), \quad (67f)$$

womit infolge $\gamma_0 \ll 1$ und $H/R < 1$ die in (67b) und (67c) vorkommende Grösse $\sqrt{1 - \gamma_e}$ übergeht in

$$\sqrt{1 - \gamma_e} \simeq 1 - \frac{1}{2} \gamma_0 \left(1 + \frac{H}{R} \right). \quad (67g)$$

Indem wir dies in (67c) einsetzen, erhalten wir

$$n_\omega = \frac{1}{2\delta} \left[\ln \frac{R+H}{R-H} + \frac{\gamma_0}{2} \frac{H}{R} \right] = \frac{1}{2\delta} \left[\ln \frac{1 + \frac{H}{R}}{1 - \frac{H}{R}} + \frac{\gamma_0}{2} \frac{H}{R} \right].$$

Da nun $H/R < 1$ ist, wird

$$\ln \frac{1 + \frac{H}{R}}{1 - \frac{H}{R}} > H/R.$$

Wegen $\gamma_0 \ll 1$ ist daher der zweite Summand in der eckigen Klammer gegen den ersten zu vernachlässigen, so dass also praktisch genommen resultiert:

$$n_\omega = \frac{1}{2\delta} \ln \frac{1 + \frac{H}{R}}{1 - \frac{H}{R}} \quad \left[\begin{array}{l} \text{Destillation; } q \geq 2; \\ R\delta = 1; \gamma_0 \ll 1 \end{array} \right] \quad (67h)$$

Wenn wir weiter spezialisieren und $H/R \ll 1$ voraussetzen (starker Rücklauf), so wird aus (67h):

$$n_{\omega} = \frac{1}{2\delta} 2 \frac{H}{R} = \frac{1}{\delta} \frac{H}{R}$$

Nach (67e) ist dies gleich

$$n_{\omega} = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} = \frac{1}{\delta} \ln \left(1 + \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0} \right) = \frac{1}{\delta} \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} = n_{\text{eff}} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R\delta = 1; \gamma_0 \ll 1; R \gg H] \quad (67i)$$

Es wird also auch hier, sobald $R \gg H$ gemacht wird, die Betriebszahl n_{ω} gleich der wirklich erreichten Trennstufenzahl n_{eff} . Wird der Rücklauf erniedrigt, so ist auf (67h) zurückzugreifen. Die Berücksichtigung von weiteren Gliedern der Reihenentwicklung ergibt:

$$n_{\omega} = \frac{1}{\delta} \left[\frac{H}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{H}{R} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{H}{R} \right)^5 + \frac{1}{7} \left(\frac{H}{R} \right)^7 + \dots \right]. \quad (67k)$$

Die Grösse $(H/R) 1/\delta$ bleibt, wenn $\gamma_0 \ll 1$ ist, weiterhin gleich n_{eff} , so dass wir schreiben können:

$$n_{\omega} = n_{\text{eff}} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{H}{R} \right)^2 + \frac{1}{5} \left(\frac{H}{R} \right)^4 + \frac{1}{7} \left(\frac{H}{R} \right)^6 + \dots \right]. \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; \gamma_0 \ll 1; \delta \ll 1; R\delta = 1] \quad (67l)$$

Von Interesse ist noch die Bemerkung, dass wir für n_{eff} im vorliegenden Falle ($R = 1/\delta; \gamma_0 \ll 1$) auch setzen können:

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} = R \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0}$$

oder unter Berücksichtigung von (67f):

$$n_{\text{eff}} = R \ln \left(1 + \frac{H}{R} \right). \quad (67m)$$

Da $H/R \ll 1$ sein muss, wird offenbar

$$n_{\text{eff}} \leq R \ln 2 = R \cdot 0,69 \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; \gamma_0 \ll 1; \delta \ll 1; R\delta = 1] \quad (67n)$$

Die effektiv erreichte Trennstufenzahl wird also im Falle $R\delta = 1$ und $\gamma_0 \ll 1$ stets kleiner als R sein.

Für die Berechnung von n_{ω} im Falle $R\delta = 1; \delta \ll 1$ und grösserer Werte von γ_0 wird auf Gleichung (67c) zurückzugreifen sein.

Als nächsten bei Erniedrigung von R auftretenden Fall betrachten wir noch den

Fall IV: $R\delta \ll 1, \delta \ll 1, R > 1$. Es wird in diesem Falle auf Grund von 54a, 55a und 56a:

$$r = \frac{R}{(R+1)\delta} - \frac{\gamma_e}{R+1} = \frac{R+1-1}{\delta(R+1)} - \frac{\gamma_e}{R+1} = \frac{1}{\delta} - \frac{1+\gamma_e\delta}{(R+1)\delta} \approx \frac{1}{\delta} - \frac{1}{(R+1)\delta}, \quad (68a)$$

$$p = \frac{1}{2(R+1)\delta} \left[(1 + \{R+1+\gamma_e\}\delta) \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{4\gamma_e(R+1)\delta}{[1 + \{R+1+\gamma_e\}\delta]^2}} \right\} \right],$$

oder näherungsweise

$$p = \frac{1}{(R+1)\delta} + 1 - \gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1},$$

$$g = \frac{1}{2(R+1)\delta} \left[(1 + \{R+1+\gamma_e\}\delta) \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4\gamma_e(R+1)\delta(1+\delta)}{[1 + \{R+1+\gamma_e\}\delta]^2}} \right\} \right], \quad (68b)$$

oder näherungsweise

$$g = \gamma_e - \gamma_e (1 - \gamma_e) R \delta. \tag{68c}$$

Wir erhalten jetzt:

$$g+r = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{(R+1)\delta}; \quad p-g = \frac{1}{(R+1)\delta} + 1 - 2\gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1};$$

$$p+r = \frac{1}{\delta} + 1 - \gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1};$$

$$\frac{g+r}{p-g} = \frac{\frac{1}{\delta} - \frac{1}{(R+1)\delta}}{\frac{1}{(R+1)\delta} + 1 - 2\gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}} = \frac{R}{1 + \left(1 - 2\gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}\right) (R+1)\delta} \simeq R.$$

Ferner ist:

$$\frac{p+r}{p-g} = \frac{\frac{1}{\delta} + 1 - \gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}}{\frac{1}{(R+1)\delta} + 1 - 2\gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}} = \frac{R+1 + (R+1)\delta \left(1 - \gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}\right)}{1 + (R+1)\delta \left(1 - 2\gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}\right)} \simeq (R+1)(1 + \gamma_e \delta);$$

$$\frac{p-\gamma_e}{p-\gamma_0} = \frac{\frac{1}{(R+1)\delta} + 1 - 2\gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}}{\frac{1}{(R+1)\delta} + 1 - \gamma_e - \gamma_0 + \frac{\gamma_e}{R+1}} = \frac{1 + (R+1)\delta \left[1 - 2\gamma_e + \frac{\gamma_e}{R+1}\right]}{1 + (R+1)\delta \left[1 - \gamma_e - \gamma_0 + \frac{\gamma_e}{R+1}\right]}$$

$$\simeq 1 + (R+1)\delta(\gamma_0 - \gamma_e)$$

und

$$\frac{\gamma_e - g}{\gamma_0 - g} \simeq \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \frac{R \delta (1 - \gamma_e)}{R \delta (1 - \gamma_e) - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0}}.$$

Dabei ist $\gamma_e - \gamma_0$ für den Fall $R \delta \ll 0$ eine sehr kleine, zu δ proportionale Grösse. Infolgedessen wird, wenn Glieder, welche proportional δ^2 sind, vernachlässigt werden:

$$\frac{\gamma_e - g}{\gamma_0 - g} = \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \frac{R \delta}{R \delta - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}}$$

Indem wir die so erhaltenen Ausdrücke in (57) einsetzen, ergibt sich:

$$n_\omega = R \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \frac{R \delta}{R \delta - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}} + (R+1)(1 + \gamma_e \delta)(R+1)\delta(\gamma_e - \gamma_0),$$

oder, da $R \delta \ll 1$ vorausgesetzt ist:

$$n_\omega \simeq R \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \frac{R \delta}{R \delta - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}} \quad \left[\begin{array}{l} \text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \ll 1; \\ \delta \ll 1; \gamma_0 \text{ beliebig} \end{array} \right] \tag{68d}$$

Es ist also auch in diesem Falle möglich, bei vorgegebenem γ_0 , γ_e , R und δ den für die Erreichung der geforderten Trenngüte erforderlichen Wert der Betriebszahl n_ω in verhältnismässig einfacher Weise zu finden.

In übersichtlicher Weise ist die durch diese Formeln wiedergegebene Abhängigkeit der Betriebszahl n_ω von R aus Fig. 3 zu entnehmen. Die einem γ_0 -Werte 10^{-3} und verschiedenen γ_e -Werten im Falle $\delta = 10^{-2}$ entsprechenden n_{eff} -Werte sind für die einzelnen Kurven am rechten Rande der Figur eingetragen; z. B. $n_{\text{eff}} = 691$ für den Fall $\gamma_0 = 10^{-3}$; $\gamma_e = 0,5$; $\delta = 10^{-2}$. Man erkennt, wie n_ω zunächst bei sinkendem R fast unbeeinflusst bleibt, dann aber, wenn R sich dem minimalen Rücklaufverhältnis H nähert, innerhalb einer halben Zehnerpotenz der Grösse R auf ∞ ansteigt.

Selbstverständlich ist ein Teil der in den vorstehenden Formeln besprochenen Spezialfälle in Fig. 3 nicht oder ungenügend erfasst, so dass für solche Fälle auf die Formeln verwiesen werden muss. In sehr vielen Fällen wird man mit Gleichung (66f') praktisch genommen zum Ziele kommen.

11. Berechnung von n_{eff} aus n_ω , γ_0 und R und δ .

Bei der vorstehenden Diskussion der Gleichungen 54, 55, 56 und 57 haben wir uns im wesentlichen bemüht, die Betriebszahl n_ω zu finden, wenn γ_0 , R , δ und γ_e vorgegeben waren. Bei einer praktischen Destillation wird es verhältnismässig einfach sein, die Betriebszahl n_ω konstant zu halten, denn dazu gehört nach (38a) im wesentlichen nur die Translationsgeschwindigkeit u_1 , welche bei der Destillation vollständig durch die Wärmezufuhr zur Destillationsblase geregelt wird. Es ist infolgedessen von praktischem Interesse, wo irgend möglich einen einfachen Ausdruck zu haben, welcher die effektiv erreichte Trennstufenzahl n_{eff} bei gegebener Betriebszahl n_ω aus γ_0 , R und δ berechnen lässt.

Bis zu einem gewissen Grade, aber nicht vollständig, kann dieses Problem dadurch gelöst werden, dass beispielsweise Gleichung (66f') nach n_{eff} anstatt nach n_ω aufgelöst wird. In solcher Weise erhalten wir aber n_{eff} als Funktion der Betriebszahl n_ω sowie von γ_0 , γ_e , R und δ nicht als Funktion von γ_0 , R und δ allein. Um n_ω als Funktion von γ_0 , R und δ zu finden, stellen wir fest, dass nach (58) für $\delta \ll 1$ allgemein gilt:

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \frac{1 - \gamma_0}{1 - \gamma_e} \quad \text{Trennvorgang; } \delta \ll 1 \quad (58)$$

Durch Auflösen nach γ_0 erhalten wir:

$$\gamma_e = \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} \frac{e^{n_{\text{eff}} \delta}}{1 + \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} e^{n_{\text{eff}} \delta}} \quad \text{Trennvorgang; } \delta \ll 1 \quad (69)$$

und

$$\gamma_e - \gamma_0 = \gamma_0 (1 - \gamma_0) \frac{e^{n_{\text{eff}} \delta} - 1}{1 - \gamma_0 + \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta}} \quad (69a)$$

Es ist klar, dass wir durch Einsetzen von (69) in (54) bis (57), die Beziehung (57), welche eine Beziehung zwischen n_ω , γ_0 , R , δ und γ_e darstellt, in eine Beziehung zwischen n_ω , γ_0 , R , δ und n_{eff} umformen können. Besonders interessant sind dabei die Fälle, in welchen eine Auflösung nach n_{eff} möglich ist. Wir finden diese Möglichkeit in einigen der im vorigen besprochenen Spezialfälle, in denen die Beziehungen besonders einfache Gestalt annehmen. Wir besprechen diese Spezialfälle in derselben Reihenfolge und Numerierung wie vorhin. Über den praktischen Verlauf (n_{eff} in Abhängigkeit von R) im gesamten Bereich von R orientieren die Fig. 4 und 5.

Infolge der etwas veränderten Problemstellung decken sich die Abschnitte I, II, III und IV im ganzen, aber nicht hinsichtlich ihrer Unterteilung (IIa, IIb usw.) mit den entsprechenden Abschnitten von § 10. Über ein weites Intervall ist der Zusammenhang zwischen n_{eff} und R für verschiedene Werte von γ_0 und n_ω , z. T. auch für verschiedene Werte von δ , in Fig. 4 und 5, wiedergegeben.

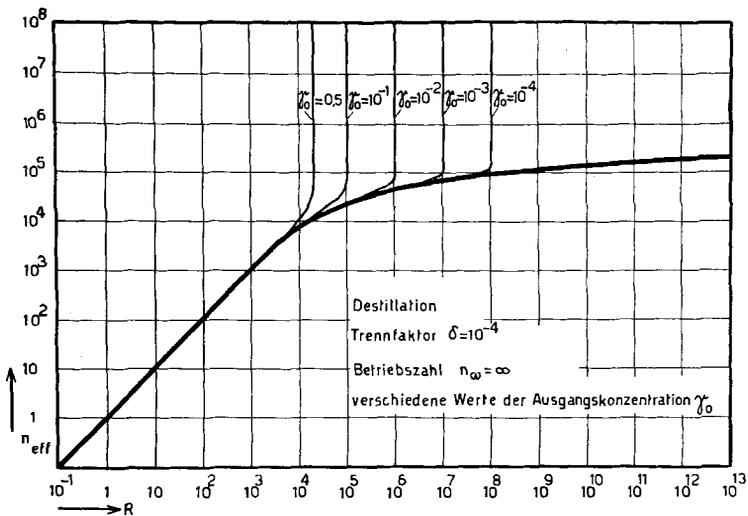


Fig. 4.

Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} [in logarithmischem Masstabe als Ordinate aufgetragen] vom Rücklaufverhältnis R [in logarithmischem Masstabe als Abszisse aufgetragen] für eine Destillation mit $q > 2$; $n_\omega = \infty$ und einen Trennfaktor $\delta = 10^{-4}$. Für $R < 1/\delta$ ist n_{eff} praktisch genommen gleich R , unabhängig von γ_0 und auch unabhängig von δ [siehe Gleichung (72a)]. Für $R > H$ wird hier $n_{\text{eff}} = n_\omega = \infty$.

Fall I: $R = \infty$. In diesem Falle ist, wie wir schon mehrmals feststellten,

$$n_{\text{eff}} = n_\omega$$

[Siehe hierzu Fig. 5, bei Werten von $R > 10^{10}$.]

Fall II: $R \delta \gg 1$; $\delta \ll 1$. [Siehe etwa Fig. 4 und 5 bei Werten von $R > 10^5$.]

Wir erhalten in diesem Falle durch Einsetzen von (69) in (66f'):

$$n_{\text{eff}} = n_{\omega} - \frac{1}{\delta} \ln \frac{1 - \gamma_0 \frac{e^{n_{\text{eff}} \delta} - 1}{1 - \gamma_0 + \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta}} \cdot \frac{1}{R \delta}}{1 - \frac{e^{n_{\text{eff}} \delta} - 1}{1 - \gamma_0 + \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta}} \cdot \frac{1}{R \delta}} \quad \left[\begin{array}{l} \text{Destillation; } q \geq 2; \\ R \delta \gg 1; \delta \ll 1; \\ \gamma_0 \text{ und } n_{\text{eff}} \text{ beliebig.} \end{array} \right] \quad (70)$$

und hieraus durch Auflösen nach n_{eff}

$$e^{n_{\text{eff}} \delta} = \frac{R \delta \gamma_0 e^{n_{\omega} \delta} - e^{n_{\omega} \delta} - \gamma_0 - R \delta (1 - \gamma_0)}{2 R \delta \gamma_0} + \sqrt{\frac{\{R \delta \gamma_0 e^{n_{\omega} \delta} - e^{n_{\omega} \delta} - \gamma_0 - R \delta (1 - \gamma_0)\}^2 + 4 R \delta (1 - \gamma_0) R \delta \gamma_0 e^{n_{\omega} \delta} + 4 R \delta \gamma_0 e^{n_{\omega} \delta}}{(2 R \delta \gamma_0)^2}} \quad (70a)$$

Fall II, 1: Für $R \delta \gamma_0 \gg 1$, $\delta \ll 1$ wird aus (70a) einfach:

$$e^{n_{\text{eff}} \delta} = e^{n_{\omega} \delta} \text{ oder } n_{\text{eff}} = n_{\omega} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \gg 1; R \delta \gamma_0 \gg 1; \delta \ll 1] \quad (70b)$$

Die Beziehung deckt sich mit dem in Fall I sowie im Fall IIb von § 10 erhaltenen Ergebnis.

Fall II, 2: Für $R \delta \gg 1$; $R \delta \gamma_0 > 1$ und $e^{n_{\omega} \delta} (R \delta \gamma_0 - 1) \gg R \delta$ wird:

$$\left. \begin{array}{l} e^{n_{\text{eff}} \delta} = e^{n_{\omega} \delta} \left(1 - \frac{1}{R \delta \gamma_0}\right) \\ \text{oder} \\ n_{\text{eff}} = n_{\omega} + \frac{1}{\delta} \ln \left(1 - \frac{1}{R \delta \gamma_0}\right) = n_{\omega} - \frac{1}{\delta} \ln \frac{R \delta \gamma_0}{R \delta \gamma_0 - 1} \end{array} \right\} \left[\begin{array}{l} e^{n_{\omega} \delta} [R \delta \gamma_0 - 1] \gg R \delta; \\ \text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \gg 1; \\ \delta \ll 1; R \delta \gamma_0 > 1. \end{array} \right] \quad (70c)$$

Fall II, 3. Im Falle $R \delta \gg 1$; $R \delta \gamma_0 = 1$ und $e^{n_{\omega} \delta} \gg 1/4 \gamma_0$ wird in ähnlicher Weise

$$n_{\text{eff}} = \frac{n_{\omega}}{2} - \frac{1}{2\delta} \ln \gamma_0 \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \gg 1; R \delta \gamma_0 = 1; e^{n_{\omega} \delta} \cdot 4 \gamma_0 \gg 1.] \quad (70d)$$

Fall II, 4: Im Falle $R \delta \gg 1$; $R \delta \gamma_0 = 1$ und $e^{n_{\omega} \delta} \ll 1/4 \gamma_0$ wird entsprechend

$$n_{\text{eff}} = n_{\omega} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \gg 1; R \delta \gamma_0 = 1; e^{n_{\omega} \delta} \cdot 4 \gamma_0 \ll 1.] \quad (70e)$$

Fall II, 5: Im Falle $R \delta \gg 1$; $R \delta \gamma_0 < 1$; $e^{n_{\omega} \delta} [1 - R \gamma_0 \delta] \gg R \delta$ berücksichtigen wir, dass wegen $R \delta \gg 1$, $R \delta \gamma_0 < 1$ sicher $\gamma_0 \ll 1$ sein muss; aus (70a) wird dann

$$\left. \begin{array}{l} e^{n_{\text{eff}} \delta} = \frac{1}{2\gamma_0} \frac{1 + R \delta \gamma_0}{1 - R \delta \gamma_0} - \frac{1}{2\gamma_0} = \frac{R \delta}{1 - R \delta \gamma_0} \\ \text{oder} \\ n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{R \delta}{1 - R \delta \gamma_0} \end{array} \right\} \left[\begin{array}{l} e^{n_{\omega} \delta} [1 - R \gamma_0 \delta] \gg R \delta. \\ \text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \gg 1; R \delta \gamma_0 < 1; \end{array} \right] \quad (70f)$$

Fall II, 6: Im Falle $R \delta \gg 1$, $R \delta \gamma_0 < 1$; $e^{n_\omega \delta} [1 - R \gamma_0 \delta] \ll R \delta$ erhalten wir in ähnlicher Weise

$$n_{\text{eff}} = n_\omega - \frac{1}{\delta} \frac{e^{n_\omega \delta} [1 - R \gamma_0 \delta]}{R \delta} \quad \left[\begin{array}{l} \text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \gg 1; R \delta \gamma_0 < 1; \\ e^{n_\omega \delta} [1 - R \gamma_0 \delta] \ll R \delta \end{array} \right] \quad (70g)$$

und schliesslich

Fall II, 7: Im Falle $R \delta \gg 1$; $R \delta \gamma_0 \ll 1$ wird

$$n_{\text{eff}} = n_\omega - \frac{1}{\delta} \ln \left[1 + \frac{e^{n_\omega \delta}}{R \delta} \right] \quad \left[\begin{array}{l} \text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \gg 1; \\ R \delta \gamma_0 \ll 1 \end{array} \right] \quad (70h)$$

Fall III: Für den Fall $R \delta = 1$ gilt nach (67c):

[Siehe etwa Kurvenpunkt $R = 10^4$ in Fig. 4 und 5 bzw. auch $R = 10^3$ in Fig. 5]

$$n_\omega = \frac{1}{\delta} \frac{1}{2\sqrt{1-\gamma_e}} \left[\ln \frac{\gamma_e - 1 + \sqrt{1-\gamma_e}}{\gamma_0 - 1 + \sqrt{1-\gamma_e}} - \ln \frac{1-\gamma_e + \sqrt{1-\gamma_e}}{1-\gamma_0 + \sqrt{1-\gamma_e}} \right]. \quad (67c)$$

Für γ_e ist der Ausdruck (69) einzusetzen bzw.

$$1 - \gamma_e = \frac{1 - \gamma_0}{1 - \gamma_0 (1 - e^{-n_{\text{eff}} \delta})} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} e^{-n_{\text{eff}} \delta}}.$$

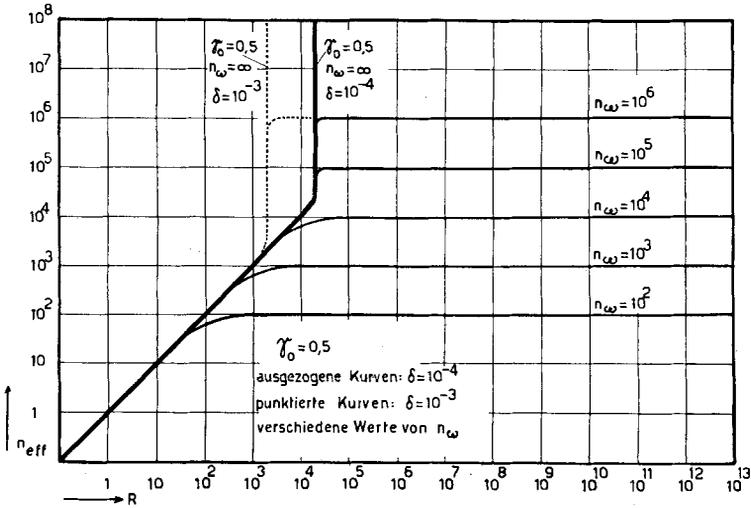


Fig. 5.

Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} [in logarithmischem Masstabe als Ordinate aufgetragen] vom Rücklaufverhältnis R [in logarithmischem Maßstabe als Abszisse aufgetragen] für eine Destillation mit $q > 2$; für die stark ausgezogene Kurve ist $\gamma_0 = 0,5$, $\delta = 10^{-4}$ und $n_\omega = \infty$ gewählt [identisch mit der ersten Kurve von Abb. 4]. Für die schwach ausgezogenen Kurven gelten ebenfalls $\gamma_0 = 0,5$ und $\delta = 10^{-4}$, für n_ω dagegen der Reihe nach die Werte $n_\omega = 10^6, 10^5, 10^4, 10^3$ und 10^2 . Für die punktierten Kurven ist wiederum $\gamma_0 = 0,5$; dagegen $\delta = 10^{-3}$ und $n_\omega = \infty$ bzw. $n_\omega = 10^6$ gesetzt. Für kleine Werte von R ist wiederum $n_{\text{eff}} = R$, unabhängig von γ_0, δ und n_ω ; n_{eff} wird nie grösser als n_ω .

Ein einfacher Ausdruck für n_{eff} ergibt sich beim Einsetzen in (67c), insbesondere dann, wenn

$$\frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} e^{n_{\text{eff}} \delta} \ll 1. \quad (71)$$

Da $e^{n_{\text{eff}} \delta} \geq 1$ ist, hat die Beziehung (71) unter allen Umständen auch zur Folge, dass $\gamma_0/(1-\gamma_0) \ll 1$ sei, und dies hat seinerseits zur Voraussetzung, dass $\gamma_0 \ll 1$ sei; $\gamma_0 \ll 1$ ist also, wenn (71) erfüllt ist, unter allen Umständen verwirklicht.

Wir erhalten in diesem Falle

$$\sqrt{1-\gamma_e} = 1 - \frac{\gamma_0}{2(1-\gamma_0)} e^{n_{\text{eff}} \delta} \simeq 1 - \frac{\gamma_0}{2} e^{n_{\text{eff}} \delta},$$

während (69) übergeht in

$$\gamma_e \simeq \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} e^{n_{\text{eff}} \delta} \simeq \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta},$$

so dass $1-\gamma_e = 1-\gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta}$ wird.

Einsetzen in (67c) liefert jetzt:

$$n_{\omega} \delta = \frac{1}{2} \ln \frac{\frac{1}{2} \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} e^{n_{\text{eff}} \delta}}{\gamma_0 - \frac{1}{2} \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} e^{n_{\text{eff}} \delta}}$$

oder

$$e^{2n_{\omega} \delta} = \frac{1}{2} \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta} \frac{1}{\gamma_0 - \frac{\gamma_0}{2} e^{n_{\text{eff}} \delta}} = \frac{e^{n_{\text{eff}} \delta}}{2 - e^{n_{\text{eff}} \delta}},$$

und dies gibt durch Auflösen nach $e^{n_{\text{eff}} \delta}$:

$$e^{n_{\text{eff}} \delta} = \frac{2 e^{2n_{\omega} \delta}}{1 + e^{2n_{\omega} \delta}} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta = 1; \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta} \ll 1.] \quad (71a)$$

Die Voraussetzung $\gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta} \ll 1$ setzt selbstverständlich nicht voraus, dass $e^{n_{\text{eff}} \delta}$ selbst ebenfalls eine kleine Zahl sei, schliesst aber diese Möglichkeit nicht aus. Es bedeutet daher eine weitere Spezialisierung von (71a), wenn wir voraussetzen, dass $2n_{\omega} \delta \ll 1$ sei. Machen wir diese Voraussetzung, so wird aus (71a)

$$e^{n_{\text{eff}} \delta} = \frac{2(1+2n_{\omega} \delta)}{2+2n_{\omega} \delta} \simeq 1+n_{\omega} \delta = 1+n_{\text{eff}} \delta$$

oder

$$n_{\omega} = n_{\text{eff}}. \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta = 1; \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta} \ll 1; n_{\omega} \delta \ll 1.] \quad (71b)$$

Eine genaue Berechnung zeigt, dass (71b) sogar unter etwas allgemeineren Bedingungen, nämlich für beliebige Werte von γ_0 , gültig ist, also

$$n_{\omega} = n_{\text{eff}} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta = 1; n_{\omega} \delta \ll 1; \gamma_0 \text{ beliebig}] \quad (71b)$$

Setzen wir bei (71a) voraus, dass $2n_{\omega} \delta \gg 1$ sei, so erhalten wir offenbar

$$e^{n_{\text{eff}} \delta} = 2 \quad (71c)$$

oder

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{\delta} \ln 2 \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta = 1; \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta} \ll 1; e^{2n_{\omega} \delta} \gg 1.]$$

Wegen $2 n_{\omega} \delta \gg 1$ ist $n_{\omega} \gg 1/\delta$, so dass die Beziehung (71c) mit der allgemeinen Feststellung, dass n_{eff} stets $\leq n_{\omega}$ ist, durchaus im Einklang steht.

Fall IV: $R \delta \ll 1$; $\delta \ll 1$. [Siehe Kurventeile mit $R < 10^3$ in Fig. 4 und 5]. Wir haben gesehen, dass in diesem Falle (69d) gilt:

$$n_{\omega} = R \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} \frac{R \delta}{R \delta - \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}} \tag{69d}$$

Wir setzen hierin (69) und (69a) ein und erhalten:

$$n_{\omega} = R \ln R \delta \frac{e^{n_{\text{eff}} \delta}}{R \delta (1 - \gamma_0 + \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta}) - e^{n_{\text{eff}} \delta} + 1} \tag{69e}$$

oder

$$\frac{n_{\omega}}{e^{\frac{n_{\omega}}{R}}} = R \delta \cdot \frac{e^{n_{\text{eff}} \delta}}{R \delta (1 - \gamma_0 + \gamma_0 e^{n_{\text{eff}} \delta}) - e^{n_{\text{eff}} \delta} + 1}$$

Auflösen nach $e^{n_{\text{eff}} \delta}$ ergibt:

$$e^{n_{\text{eff}} \delta} = \frac{e^{\frac{n_{\omega}}{R}} [1 + R \delta (1 - \gamma_0)]}{R \delta + e^{\frac{n_{\omega}}{R}} [1 - R \delta \gamma_0]} = \frac{1 + R \delta (1 - \gamma_0)}{R \delta e^{-\frac{n_{\omega}}{R}} + 1 - R \delta \gamma_0}$$

Da nun nach Voraussetzung $R \delta \ll 1$ ist und da $e^{n_{\omega}/R}$ unter allen Umständen ≥ 1 ist, kann hierfür geschrieben werden:

$$e^{n_{\text{eff}} \delta} = 1 + R \delta (1 - \gamma_0) - R \delta e^{-\frac{n_{\omega}}{R}} + R \delta \gamma_0 = 1 + R \delta \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{n_{\omega}}{R}}} \right).$$

Da im rechts stehenden Ausdruck die Grösse $1 - \frac{1}{e^{n_{\omega}/R}}$ zwischen 0 und 1 liegt, $R \delta$ aber $\ll 1$ ist, so sieht man, dass der rechter Hand stehende Ausdruck unter allen Umständen von 1 nur sehr wenig abweicht. Infolgedessen kann $e^{n_{\text{eff}} \delta}$ von 1 nur wenig abweichen, und es kann $e^{n_{\text{eff}} \delta}$ durch $1 + n_{\text{eff}} \delta$ ersetzt werden. Wir erhalten offenbar

$$n_{\text{eff}} \delta = R \delta \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{n_{\omega}}{R}}} \right)$$

oder

$$n_{\text{eff}} = R \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{n_{\omega}}{R}}} \right) = R \frac{e^{\frac{n_{\omega}}{R}} - 1}{e^{\frac{n_{\omega}}{R}}} \quad [\text{Destillation; } q > 2; R \delta \ll 1; \delta \ll 1.] \tag{72}$$

Wir überblicken auf Grund dieser Beziehung sofort zwei wichtige Spezialfälle:

Fall IVa: $n_\omega \gg R$. In Worten: Die Betriebszahl ist viel grösser als das Rücklaufverhältnis. In diesem Falle ist nach (72)

$$n_{\text{eff}} = R \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \ll 1; \delta \ll 1; n_\omega \gg R.] \quad (72a)$$

[Siehe Kurventeil mit $R < 10^3$ in Fig. 4 und $R < 10^3$; $n_\omega > 10^4$ in Fig. 5.]

Fall IVb: $n_\omega \ll R$. In Worten: Die Betriebszahl ist viel kleiner als das Rücklaufverhältnis. In diesem Falle ist nach (72):

$$n_{\text{eff}} = n_\omega \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \ll 1; \delta \ll 1; n_\omega \ll R.] \quad (72b)$$

[Siehe etwa Kurventeil bei $R = 10^3$, $n_\omega = 10^2$ in Fig. 5.]

Aus (72a) und (b) entnehmen wir zusammen das folgende Ergebnis: Betrachten wir bei einer Destillation, bei welcher $R \delta \ll 1$ gemacht wird, einerseits das Rücklaufverhältnis R , andererseits die Betriebszahl n_ω , so ist die bei der Destillation effektiv erzielte Trennstufenzahl gleich der kleineren der Zahlen R und n_ω . Die effektive Trennstufenzahl n_{eff} ist also niemals grösser als R . Da aber $R \delta \ll 1$ ist, so ist auch $n_{\text{eff}} \delta \ll 1$ und dies bedeutet wegen der allgemeinen Beziehung (69a), dass dann auch

$$\gamma_e - \gamma_0 = \gamma_0 (1 - \gamma_0) \frac{n_{\text{eff}} \delta}{1 - \gamma_0 + \gamma_0 n_{\text{eff}} \delta} \simeq \gamma_0 (1 - \gamma_0) n_{\text{eff}} \delta \quad (72c)$$

ist. Da wir jetzt gesehen haben, dass $R \delta \ll 1$ auch $n_{\text{eff}} \delta \ll 1$ zwangsläufig nach sich zieht, so entnehmen wir aus (72c), dass die Einschränkung $R \delta \gg 1$ unter allen Umständen eine schwache Trennung (kleinen Wert von $\gamma_e - \gamma_0$) bedeutet.

Mit dieser Feststellung kehren wir zu der auf Seite 1722 gemachten allgemeinen Feststellung zurück: Eine verhältnismässig starke Verschiebung der relativen Konzentration lässt sich nur dann erreichen, wenn $R \delta \gg 1$ gemacht wird, und ein praktisch reines Endprodukt $\gamma_e \simeq 1$ nur dann, wenn sogar $R \delta \gamma_0 \geq 1$ gemacht wird, und daraus ergibt sich, dass die vorstehenden Beziehungen, in dem Falle $R \delta \gamma_0 \geq 1$ oder zumindest $R \delta \gg 1$, also die Gleichung (66f'), besonders interessant sind.

Interessehalber sei erwähnt, dass sich die Beziehung (72) auch nach $e^{n_\omega/R}$ bzw. nach n_ω auflösen lässt. Man erhält:

$$\frac{n_\omega}{e^R} = \frac{1}{1 - \frac{n_{\text{eff}}}{R}} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \ll 1; \delta \ll 1.] \quad (72d)$$

oder

$$\left. \begin{aligned} n_\omega &= R \ln \frac{1}{1 - \frac{n_{\text{eff}}}{R}} \\ n_\omega &= R \ln \frac{R}{R - n_{\text{eff}}} \end{aligned} \right\} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; R \delta \ll 1; \delta \ll 1.] \quad (72e)$$

Aus der letzteren Beziehung ist besonders schön ersichtlich, dass in dem vorliegenden Spezialfall ($R \delta \ll 1$) n_{eff} nie grösser als R werden kann. Die Beziehung (72e) lässt sich übrigens auch aus (69e) unmittelbar erhalten, wenn man dort voraussetzt, was wir im vorstehenden erst bewiesen haben, dass $n_{\text{eff}} \delta \ll 1$ ist.

12. Effektive Trennstufenzahl in Abhängigkeit von γ_0 , δ und R bei unendlich grosser Betriebszahl n_ω .

Eine interessante Frage, deren Beantwortung teilweise in den vorstehenden Formeln enthalten ist, ist das Problem der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} , die wir erhalten, wenn wir n_ω (z. B. die Länge der Fraktioniersäule) praktisch genommen unendlich gross machen. Eine allgemeine Antwort erhalten wir, indem wir auf Grund von (62a) feststellen, dass für $n_\omega = \infty$

$$\gamma_{c, n_\omega = \infty} = \gamma_0 + \frac{Rk\gamma_0(1-\gamma_0)}{1+k(1-\gamma_0)} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; n_\omega = \infty; \gamma_0, R \text{ und } k \text{ beliebig.}] \quad (73)$$

wird.

Setzen wir dies in (42) ein, so wird

$$n_{\text{eff}, n_\omega = \infty} = \frac{1}{k} \ln \frac{1+k(1-\gamma_0)+Rk(1-\gamma_0)}{1+k(1-\gamma_0)-Rk\gamma_0} - \ln \frac{1+k(1-\gamma_0)-Rk\gamma_0}{1+k(1-\gamma_0)} \quad (73a)$$

[Destillation; $q \geq 2$; $n_\omega = \infty$; γ_0, R und k beliebig.]

Für kleine Werte des Trennfaktors δ wird $k = \simeq \delta$ und wir haben:

$$n_{\text{eff}, n_\omega = \infty} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{1+R\delta(1-\gamma_0)}{1-R\delta\gamma_0} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; n_\omega = \infty; \delta \ll 1; R \text{ und } \gamma_0 \text{ beliebig.}] \quad (73b)$$

Wir bestätigen die früher schon gemachte Feststellung, dass für $R \geq (1/\gamma_0 \delta)$ und damit für endliche Werte des Rücklaufverhältnisses R durch Anwendung einer genügend grossen Betriebszahl n_ω ein beliebig grosser Wert von n_ω erzielt werden kann. Wird dagegen $R < (1/\gamma_0 \delta)$ gemacht, so lässt sich auch durch beliebige Steigerung von n_ω nur ein endliches n_{eff} erreichen.

In dem vorhin besprochenen Fall III [$R \delta = 1$] wird z. B.

$$n_{\text{eff}, n_\omega = \infty} = \frac{1}{\delta} \ln \frac{1+(1-\gamma_0)}{1-\gamma_0} \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; n_\omega = \infty; \delta \ll 1; R = 1/\delta; \gamma_0 \text{ beliebig.}] \quad (73c)$$

Für kleine Werte von γ_0 gibt das

$$n_{\text{eff}, n_\omega = \infty} = \frac{1}{\delta} \ln 2 = R \ln 2 = 0,69 \cdot R \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; n_\omega = \infty; \delta \ll 1; R = 1/\delta; \gamma_0 \ll 1,] \quad (73d)$$

d. h. das in (67n) und (71c) angegebene Ergebnis.

Für $\gamma_0 = 1/2$ wird in ähnlicher Weise

$$n_{\text{eff}, n_\omega = \infty} = R \ln \frac{1,5}{0,5} = R \cdot 1,10 \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; n_\omega = \infty; \delta \ll 1; R = 1/\delta; \gamma_0 = \frac{1}{2}] \quad (73e)$$

und für $\gamma_0 = 0,9$:

$$n_{\text{eff}, n_\omega = \infty} = R \ln \frac{1,1}{0,1} = R \cdot 2,40 \quad [\text{Destillation; } q \geq 2; n_\omega = \infty; \delta \ll 1; R = 1/\delta; \gamma_0 = 0,9.] \quad (73f)$$

Für $R \delta \ll 1$ wird schliesslich aus (73b):

$$n_{\text{eff}, n_{\omega} = \infty} = \frac{1}{\delta} [R \delta (1 - \gamma_0) + R \delta \gamma_0] \simeq \frac{1}{\delta} R \delta = R \quad \begin{array}{l} \text{[Destillation; } q \geq 2; n_{\omega} = \infty; \\ \delta \ll 1; R \delta \ll 1; \gamma_0 \text{ beliebig.]} \end{array}$$

Für schwachen Rücklauf wird also $n_{\text{eff}} \simeq R$.

[Siehe Fig. 4, Bereich $R < 10^3$.]

(73g)

Die Tatsache, dass die Charakterisierung einer mit endlicher Entnahme durchgeführten Destillation die Angabe einer Mehrzahl von Parametern, z. B. der (relativen) Ausgangskonzentration γ_0 , der Endkonzentration γ_e , der Betriebszahl n_{ω} , des Trennfaktors δ und des Rücklaufverhältnisses R , erfordert, und dass alle diese Parameter einzeln oder gleichzeitig variiert werden können, hat zur Folge (wie die voranstehenden Abschnitte zeigen), dass die Frage nach dem Einfluss der einzelnen Parameter auf das Ergebnis einer Destillation in verschiedenster Weise gestellt werden kann. Die Diskussion der einzelnen Fälle zeigte, dass es dabei nicht möglich ist, für den Einfluss der Änderung auch nur eines einzigen Parameters, z. B. des Rücklaufverhältnisses R , bei Festhaltung aller übrigen Parameter, eine brauchbare allgemeine Aussage zu machen. Es kann z. B. bei gegebenem γ_0 , δ und n_{ω} eine Verzehnfachung des Rücklaufverhältnisses R die Zahl der effektiv erreichten Trennstufen praktisch unverändert lassen, nämlich dann, wenn n_{ω} endlich und R viel grösser als das minimale Rücklaufverhältnis H ist. Es kann aber die Verzehnfachung oder auch nur die Verdoppelung von R die effektive Trennstufenzahl um ein Vieltausendfaches hinaufsetzen, wenn n_{ω} sehr gross und R kleiner, $10 \cdot R$ bzw. $2 R$ dagegen grösser als das für $\gamma_e = 1$ massgebende minimale Rücklaufverhältnis H ist. Einfache Zusammenhänge zwischen den Zahlenwerten der massgebenden Parameter ergeben sich nur in bestimmten Wertbereichen. Es ist von Interesse, dass alle Zusammenhänge in einer einzigen theoretisch begründeten Formel (Gleichung 57) zusammengefasst sind, doch liegt wohl die Hauptbedeutung jener Formel in der Möglichkeit, von ihr zu den speziellen übersichtlichen Fällen überzugehen und in der Möglichkeit, den Gültigkeitsbereich der speziellen Aussagen in jedem einzelnen Falle zu präzisieren.

Zusammenfassung.

Die Destillation gehört zu der Gruppe von Trenn- und Konzentrierungsverfahren, bei welchen das Haarnadelgegenstromprinzip [Gegenstrom des zu trennenden Gemisches mit sich selbst] verwirklicht wird. Die Merkmale, welche diesen Verfahren gemeinsam sind und welche eine qualitative und auch quantitative Übereinstimmung derselben zur Folge haben, werden hervorgehoben.

Es besteht beispielsweise bei allen diesen Verfahren eine für die Vervielfältigung des Trenneffektes optimale Translationsgeschwindigkeit.

keit und entsprechend eine optimale Vervielfältigung des Trenneffektes, für welche auch im allgemeinsten Fall genaue Angaben gemacht werden können.

Sodann wird die Frage des Einflusses einer Entnahme auf die Trenngüte der nach diesem Prinzip arbeitenden Verfahren behandelt und insbesondere am Beispiel der Destillation durchgeführt. Es werden gewisse auf alle analogen Verfahren anwendbare Vereinfachungen angegeben, welche eine einfache quantitative Behandlung der massgebenden Diffusions- und Transportprobleme ermöglichen. Zu diesen Vereinfachungen gehört z. B. eine Lokalisierung des quer zur Strömungsrichtung vorhandenen Diffusionswiderstandes in einer an der Grenze der [gegeneinander bewegten] Medien liegenden Membran.

Es werden die Gleichungen entwickelt, welche für die Destillation und ähnliche Trennvorgänge, aber auch für die Auswaschung eines Gases durch Flüssigkeiten (Eluierung) im Gegenstrom den Trenneffekt in Abhängigkeit von den Abmessungen der Trennvorrichtung und den Betriebsbedingungen angeben. Die weitere Diskussion wird am Beispiel der Destillation durchgeführt.

Es zeigt sich, dass die Verhältnisse in der Trennapparatur weitgehend bedingt werden durch eine Betriebszahl, welche mit n_ω bezeichnet wird und welche im Falle der Destillation mit der Länge L der (aus planparallelen Platten bestehenden) Säule, dem Plattenabstand a_1 , der Diffusionskonstante D_1 im Dampf und der Translationsgeschwindigkeit \bar{u}_1 des Dampfes in der Säule zusammenhängt, gemäss

$$n_\omega = \frac{2 D_1 L}{\bar{u}_1 a_1^2}.$$

Bei fehlender Entnahme (bei unendlichem Rücklaufverhältnis R) ist die effektiv erzielte Trennstufenzahl gleich n_ω , bei endlichem R kleiner als n_ω . Es wird eine allgemeine Formel angegeben, mit deren Hilfe n_ω aus der (relativen) Ausgangskonzentration γ_0 , der gewünschten Endkonzentration γ_e , dem Rücklaufverhältnis R und dem Trennparameter δ [letzterer proportional der Siedepunktsdifferenz der zu trennenden Komponenten bei der Destillation] bestimmt werden kann. Die Gleichung lässt u. a. auch die Existenz eines minimalen Rücklaufverhältnisses erkennen, d. h. die Tatsache, dass bei gegebenem γ_0 und δ eine gewünschte Endkonzentration γ_e mit einem reellen Wert von n_ω nur erzielt werden kann, wenn das Rücklaufverhältnis einen bestimmten Wert überschreitet.

Eine einfache Bestimmung von n_ω ist insbesondere in dem wichtigsten und praktisch häufigsten Falle möglich, dass $R \delta \gg 1$ ist [Gleichung 66f]. Auch in weiteren speziellen Fällen, welche der Reihe nach diskutiert werden, ergeben sich übersichtliche Beziehungen. So wird z. B. bei kleinem Werte von $R \delta$ die effektiv erzielte Trennstufenzahl n_{eff} gleich R , falls R grösser als die Betriebszahl n_ω ist, und gleich n_ω , wenn R kleiner als n_ω ist.

Die Abhängigkeit der Betriebszahl n_w , welche notwendig ist, um von einer gegebenen (relativen) Ausgangskonzentration γ_0 bei gegebenem Trennparameter δ und bei beliebig gewähltem Rücklaufverhältnis R eine bestimmte Endkonzentration γ_e zu erreichen, ist für ein konkretes Beispiel in Fig. 3 wiedergegeben. Dagegen ist die effektive Trennstufenzahl n_{eff} , welche verbleibt, wenn bei gegebener Betriebszahl n_w und gegebenen γ_0 und δ das Rücklaufverhältnis geändert wird, wiederum für ein konkretes Beispiel, in Fig. 4 und 5 wiedergegeben.

Die Überlegungen und Beziehungen sind, wenn die Parameter entsprechend angepasst werden, auf die andern nach dem Haarnadelgegenstromprinzip arbeitenden Verfahren zu übertragen.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

215. Über die Beeinflussung tuberkulostatischer Wirkungen durch Cu^{++}

Metallionen und biologische Wirkung, 7. Mitteilung¹⁾

von E. Sorkin, W. Roth und H. Erlenmeyer.

(16. VI. 52.)

Wir berichten im folgenden über tuberkulostatisch wirksame Verbindungen, die sich als „ähnlich“ zu einer Gruppe zusammenstellen lassen, und zwar auf Grund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung einer Chelatbindung mit bestimmten Metallionen. Die Wirkung ist dementsprechend auch — soweit aus den bisherigen Versuchen entnommen werden kann — bei einigen Verbindungen dieser Gruppe weitgehendst an das Vorhandensein solcher Metallionen gebunden; bei anderen lässt sich durch Zusatz von Cu^{++} eine deutliche Wirkungssteigerung beobachten.

Ein erster Vertreter dieser Gruppe wurde im 8-Oxychinolin bekannt. *Rubbo, Albert & Gibson*²⁾ konnten zeigen, dass bei einem Vergleich der wachstumshemmenden Wirkung des Oxins auf Kulturen von *Staph. aureus* in einem normal bereiteten Milieu mit der Wirkung auf Kulturen in einem Cu^{++} -armen Milieu³⁾ die Aktivität des Oxins in letzteren stark herabgesetzt ist.

¹⁾ 1. Mitt.: *L. A. Binswanger, H. Erlenmeyer, E. Sorkin & E. Suter*, *Helv.* **31**, 1975 (1948). 2. Mitt.: *E. Sorkin, W. Roth & H. Erlenmeyer*, *Exp.* **7**, 64 (1951). 3. Mitt.: *E. Sorkin & W. Roth*, *Helv.* **34**, 427 (1951). 4. Mitt.: *W. Roth, F. Zuber, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **34**, 430 (1951). 5. Mitt.: *E. Sorkin, W. Roth, V. Kocher & H. Erlenmeyer*, *Exp.* **7**, 257 (1951). 6. Mitt.: *W. Roth, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*, *Schweiz. Zschr. f. Path. u. Bakt.*, im Druck (1952).

²⁾ *S. D. Rubbo, A. Albert & N. I. Gibson*, *Brit. J. exptl. Path.* **31**, 425 (1950).

³⁾ Durch Behandeln mit Oxin hergestellt, wobei natürlich auch andere Ionen der „Oxingruppe“ entfernt werden, vgl. *R. Berg*: Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin (Oxin) und seiner Derivate, F. Enke, Stuttgart 1938, S. 8.