

165. Berücksichtigung einer Mehrzahl von Diffusions- oder Übergangswiderständen bei der Destillation und ähnlichen Trennvorgängen

von Werner Kuhn.

(18. V. 54.)

1. Einleitung.

Bei der fraktionierten Destillation und bei ähnlichen Trennverfahren wird ein kleiner Einzeleffekt durch Erzeugung eines Haarnadelgegenstroms vervielfältigt.

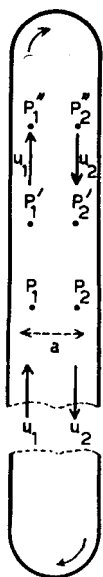


Fig. 1.

Schematische Wiedergabe einer Vorrichtung zur Vervielfachung von Trenneffekten durch einen Haarnadelgegenstrom.

Es ist für diese in Fig. 1 schematisch wiedergegebenen Anordnungen wesentlich, dass sich ein Einzeleffekt in der Querrichtung der Apparatur, etwa zwischen den Punkten P_1 und P_2 bzw. P_1' und P_2' ausbildet und dass diese Ausbildung des Einzeleffekts gleichzeitig mit einer in der Längsrichtung der Apparatur in Richtung der Pfeile u_1 und u_2 erfolgenden Haarnadelgegenströmung stattfindet. Im Falle der Destillation befindet sich P_1 im Dampf, P_2 in der Flüssigkeit, so dass eine Molekel, um von P_1 nach P_2 zu gelangen, gewisse Strecken im Dampf zurücklegen, durch die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit hindurchtreten und dann eine weitere Strecke in der Flüssigkeit zurücklegen muss. Im allgemeinen Falle können sich zwischen P_1 und P_2 beliebig viele Diskontinuitäten, beispielsweise auch Membranen, befinden.

Es zeigt sich, dass für die im Schema Fig. 1 stattfindende Vervielfachung des Einzeleffekts im wesentlichen zwei Grössen massgebend sind, einmal die Translationsgeschwindigkeit u_1 (und u_2) und dann eine Zeit τ_{quer} , innerhalb deren sich der Einzeleffekt in Richtung des Vektors a in Fig. 1 im ruhend gedachten System ausbilden würde.

Die Grösse τ_{quer} sowie die Translationsgeschwindigkeit u_{10} , welche man der Umgebung des Punktes P_1 der Fig. 1 geben muss, um eine optimale Vervielfachung des Einzeleffekts zu erhalten und die in diesem Falle erzielbare Trennstufenzahl n_0 ist l. c. III (dortige Gleichungen 10 bis 11 c)

im allgemeinen Fall mehrerer Diffusionswiderstände angegeben worden¹⁾.

¹⁾ W. Kuhn, Helv. **35**, 1687 (1952), im folgenden als l. c. III bezeichnet; daselbst weitere Literatur. Siehe auch W. Kuhn, Helv. **25**, 252 (1942), im folgenden als l. c. I bezeichnet, und W. Kuhn & K. Ryffel, Helv. **26**, 1693 (1943), im folgenden als l. c. II bezeichnet. Für das Spezialgebiet der Destillation siehe auch eine Zusammenstellung von W. Kuhn, P. Baertschi & M. Thürkavf, Chim. **8**, 109, 145 (1954), im folgenden als l. c. IV bezeichnet.

Bei Anwendung von Geschwindigkeiten u_1 , welche in der Nähe von u_{10} liegen, ist die genaue Analyse der Vorgänge und die Angabe der genauen Trennstufenzahl umständlich. Vereinfachungen treten indessen ein, wenn u_1 wesentlich grösser als u_{10} ist: Wenn wir

$$u_1 = q \cdot u_{10} \quad (1)$$

setzen und q grösser als 2 oder 3 machen, können die in der Längsrichtung der Trennvorrichtung erfolgenden Diffusionsvorgänge (der Konzentrationsausgleich durch Rückdiffusion) vernachlässigt werden.

Wir zeigen im folgenden, dass wir für fehlende Rückdiffusion sowie unter der Voraussetzung, dass am Ende der Vorrichtung ein vollständiger Rücklauf erzeugt wird, die im Apparat bei einer Strömungsgeschwindigkeit u_1 erzielte Trennstufenzahl, die wir mit n_ω bezeichnen, finden können, und zwar in Funktion verschiedener gleichzeitig und nebeneinander bestehender, der Einstellung des Einzeleffekts entgegenstehender Diffusions- und Übergangswiderstände.

2. Formale Berücksichtigung verschiedener Diffusions- und Übergangswiderstände durch Membranen geeigneter Durchlässigkeit.

Das Verfahren besteht darin, dass wir in Verallgemeinerung einer l. c. III durchgeführten Überlegung die zusätzlich zu berücksichtigenden Widerstände durch Membranen geeigneter Dicke und Durchlässigkeit, welche sich in der Nähe der Grenzfläche flüssig-gasförmig befinden, hervorgebracht denken.

Genau wie l. c. III soll die Trennvorrichtung aus zwei parallelen Wänden W_1 und W_2 bestehen (Fig. 2). Der Nullpunkt eines x, z -Koordinatensystems soll sich in der Mitte zwischen den beiden Wänden am untern Ende der Vorrichtung befinden, während das obere Ende bei $z = L$ gelegen ist. Die Dicke der Dampfschicht, allgemeiner die Dicke der vom Medium 1 gebildeten Schicht, sei gleich $2a_1$, die Dicke der an der Wand W_1 bzw. W_2 befindlichen Flüssigkeitsschicht, allgemeiner die Dicke des Mediums 2, gleich a_2 (Fig. 2). Die Dicke der im folgenden formal eingeführten weiteren Schichten und Membranen ist in Wirklichkeit gleich Null oder praktisch gleich Null.

Die Strömungen (u_1 und u_2 in Fig. 1) erfolgen im Medium 1 im Mittel in der positiven, im Medium 2 im Mittel in der negativen z -Richtung. Die tatsächlichen Geschwindigkeiten u_1 und u_2 sind im Bereiche der Schichten a_1 und a_2 von Figur 2 von x abhängig, bei gegebenem x aber von z unabhängig. Wir vernachlässigen, genau so wie es l. c. III geschehen ist, die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten von der x -Koordinate, indem wir den Medien 1 und 2 die von x unabhängigen (in Wirklichkeit mittleren) Strömungsgeschwindigkeiten u_1 und u_2 zuschreiben.

Den Diffusionswiderstand des Mediums 1 in der x-Richtung denken wir uns (wiederum in derselben Weise wie l. c. III) in einer ruhenden Membran M_1 mit der Dicke μ_1 und der Diffusionskonstante D_{M_1} ersetzt. Dabei sei noch α_1 der Verteilungskoeffizient für die hervorgehobene Substanz zwischen dem Medium 1 und der

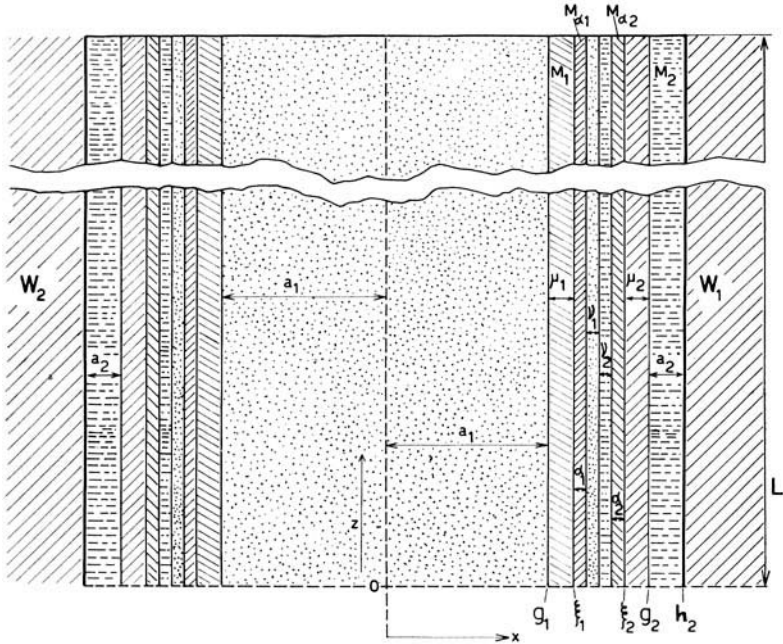


Fig. 2.

Skizze zur Berücksichtigung einer Mehrzahl von Diffusions- und Übergangswiderständen. Der im Dampf (im Bereich a_1 der Figur) auftretende Diffusionswiderstand wird formal durch eine Membran M_1 der Dicke μ_1 , ein Grenzflächenübergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit sowie ein zusätzlicher chemischer Widerstand im Medium 1 durch eine Membran M_{α_1} der Dicke α_1 berücksichtigt. Der Diffusionswiderstand in der im Bereich a_2 der Figur befindlichen Flüssigkeit wird durch eine Membran M_2 der Dicke μ_2 ¹⁾, ein zusätzlicher chemischer Widerstand in der Flüssigkeit durch die Membran M_{α_2} der Dicke α_2 berücksichtigt. Die eigentliche Grenzfläche Dampf/Flüssigkeit liegt an der Berührungsstelle der Räume v_1 und v_2 . Zur Abkürzung wird die x-Koordinate der Berührungsstelle der Räume a_1 und μ_1 mit g_1 , die der Räume μ_2 und a_2 mit g_2 , die der Räume μ_1 und α_1 mit ξ_1 , die der Räume α_2 und μ_2 mit ξ_2 und die der Räume α_2 und W_1 mit h_2 bezeichnet.

Membran M_1 . Wir wollen erreichen, dass der Transport an hervorgehobener Substanz durch die Membran M_1 , wenn an der Membran (im Medium 1 gemessenen) eine Konzentrationsdifferenz Δc_1 liegt, gleich gross wird wie der Stofftransport, welcher im Medium 1 selbst erfolgen würde, wenn an einer Schicht der Dicke $a_1/2$ cm die Konzen-

¹⁾ Korrigendum: Die Bezeichnung M_2 in Fig. 2 sollte oberhalb μ_2 , nicht oberhalb a_2 angebracht werden.

trationsdifferenz Δc_1 vorhanden ist. Zu diesem Zwecke setzen wir, wenn D_1 die tatsächliche Diffusionskonstante des Mediums 1 bezeichnet [ähnlich wie in Gl. (17a) l. c. III]:

$$\frac{\kappa_1 \Delta c_1}{\mu_1} \cdot D_{M1} = \frac{\Delta c_1}{a_1} 2 D_1 \text{ oder } \frac{\kappa_1 D_{M1}}{\mu_1} = \frac{2 D_1}{a_1}. \quad (2)$$

Nachdem wir den Diffusionswiderstand, den das Medium 1 einer in der x-Richtung der Vorrichtung erfolgenden Diffusion der hervorgehobenen Substanz entgegensetzt, praktisch völlig in der Membran M_1 lokalisiert haben, dürfen wir für den Rest der Betrachtung so rechnen, als ob das Medium (1) für die Diffusion in der x-Richtung eine sehr grosse Diffusionskonstante D_1' besitzen würde, und damit dürfen wir die relative Konzentration γ_1 innerhalb des Mediums 1 an jeder Stelle z als von x praktisch unabhängig ansehen.

In ähnlicher Weise, wie es mit dem Diffusionswiderstand des Mediums 1 geschehen ist, ersetzen wir jetzt (was l. c. III nicht geschehen ist) den Diffusionswiderstand des Mediums 2, welches in Wirklichkeit die Diffusionskonstante D_2 und die Dicke a_2 besitzt, durch den Diffusionswiderstand einer Membran M_2 der Dicke μ_2 mit der Diffusionskonstante D_{M2} . Ebenso sei κ_2 der Verteilungskoeffizient für die hervorgehobene Substanz zwischen dem Medium 2 und der Membran. In Analogie zu (2) haben wir, damit die Membran M_2 den Diffusionswiderstand des Mediums 2 in angemessener Weise wiedergibt:

$$\frac{\kappa_2 \Delta c_2}{\mu_2} D_{M2} = \frac{\Delta c_2}{a_2} 2 D_2 \quad (2a)$$

zu setzen. Nachdem damit der im Medium 2 für die Diffusion in der x-Richtung auftretende Widerstand berücksichtigt ist, dürfen wir auch dem Medium 2 an Stelle von D_2 eine grosse Diffusionskonstante D_2' für die Diffusion in der x-Richtung zuordnen und die Konzentration γ_2 der hervorgehobenen Substanz innerhalb des Mediums 2 als von x fast unabhängig ansehen.

Wenn wir neben den Diffusionswiderständen noch Grenzflächenübergangswiderstände und Austauschwiderstände, welche teilweise im Medium 1, teilweise im Medium 2 lokalisiert sein können, berücksichtigen wollen, können wir dies dadurch tun, dass wir der Membran M_1 noch eine Membran $M_{\alpha 1}$, welche dem zusätzlichen Widerstand im Medium 1, und der Membran M_2 eine Membran $M_{\alpha 2}$, welche dem zusätzlichen Widerstand im Medium 2 Rechnung trägt, beifügen.

Ist α_1 die Dicke, $D_{\alpha 1}$ der Diffusionskoeffizient in der Membran $M_{\alpha 1}$ und $\kappa_{\alpha 1}$ der Verteilungskoeffizient der hervorgehobenen Substanz zwischen dem Medium 1 und der Membran $M_{\alpha 1}$, so hat, wenn der Diffusionswiderstand der Membran $M_{\alpha 1}$ (in der x-Richtung) das Äquivalent einer Schicht des Mediums 1 von der Dicke w_1 sein soll, zu gelten

$$\frac{\kappa_{\alpha 1} \cdot \Delta c_1}{\alpha_1} D_{\alpha 1} = \frac{\Delta c_1}{w_1} D_1. \quad (2b)$$

In analoger Weise setzen wir:

$$\frac{\kappa_{\alpha 2} \cdot \Delta c_2}{\alpha_2} D_{\alpha 2} = \frac{\Delta c_2}{w_2} D_2, \quad (2c)$$

wenn der Widerstand der Membran $M_{\alpha 2}$ gleich dem Widerstand einer Schicht der Dicke w_2 des Mediums D_2 sein soll.

Die so entstehende, der rechnerischen Behandlung des Trennvorganges zugrunde gelegte Vorrichtung ist, wie erwähnt, in Fig. 2 dargestellt. Von $x = 0$ aus nach rechts fortschreitend findet sich zunächst eine Schicht des Mediums der Dicke a_1 , in welcher (in der z -Richtung) die homogene Strömungsgeschwindigkeit u_1 herrscht. Anschliessend finden sich die beiden ruhenden Membranen M_1 und $M_{\alpha 1}$, hierauf nochmals eine ebenfalls ruhende Schicht des Mediums 1, welche die sehr kleine Dicke v_1 besitzt und welche an eine Schicht der kleinen Dicke v_2 des Mediums 2 angrenzt; es folgen darauf die beiden Membranen $M_{\alpha 2}$ und M_2 und schliesslich die Schicht des Mediums 2 (im Falle der Destillation eine Flüssigkeitsschicht) der Dicke a_2 , welche ihrerseits an die feste Wand W_1 angrenzt.

3. Ermittlung der dem stationären Zustande entsprechenden Konzentrationen.

a) Herleitung der Differentialgleichung zur Bestimmung von γ_1 als Funktion von z .

Im Bereich a_1 ist die Konzentration, was die Abhängigkeit von der x -Richtung betrifft, praktisch genommen konstant gleich γ_1 , im Bereich a_2 praktisch genommen konstant gleich γ_2 . Hingegen ist im Bereich v_1 die Konzentration, welche wir mit γ_{1v} bezeichnen wollen, von γ_1 (der Konzentration im Bereich a_1) verschieden, ebenso wie γ_{2v} im Bereich v_2 von der im Bereich a_2 vorhandenen Konzentration γ_2 wohl zu unterscheiden ist. Die Medien 1 und 2 (Dampf und Flüssigkeit im Falle der Destillation) berühren sich dort, wo v_1 an v_2 angrenzt. Es stellt sich dort der für den Einzeleffekt charakteristische Unterschied in der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf ein. Es wird also, wenn δ den Trennparameter bedeutet:

$$\frac{\gamma_{1v}}{1 - \gamma_{1v}} = \frac{\gamma_{2v}}{1 - \gamma_{2v}} e^{\delta} \tag{3}$$

oder, nach γ_{2v} aufgelöst:

$$\gamma_{2v} = \frac{\gamma_{1v} e^{-\delta}}{1 - \gamma_{1v} + \gamma_{1v} e^{-\delta}} = \frac{\gamma_{1v}}{\gamma_{1v} + e^{\delta}(1 - \gamma_{1v})}. \tag{3a}$$

Wenn wir q (Gl. 1) grösser als 2 oder 3 machen und demgemäss die Rückdiffusion (Diffusionsvorgänge in der z -Richtung der Vorrichtung) vernachlässigen dürfen, gilt im Bereich a_1 bzw. a_2 analog zu den l. c. III als Gleichungen (12c) und (13c) angegebenen Beziehungen:

$$-u_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + D_1' \frac{\partial^2 \gamma_1}{\partial x^2} = 0; \tag{4}$$

$$-u_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial z} + D_2' \frac{\partial^2 \gamma_2}{\partial x^2} = 0. \tag{4a}$$

Die Integration nach x gibt zwischen den Grenzen $x = 0$ und

$$x = a_1 = g_1, \tag{4b}$$

(Fig. 2) bzw. den Grenzen

$$x = a_1 + \mu_1 + \alpha_1 + v_1 + v_2 + \alpha_2 + \mu_2 = g_2 \tag{4c}$$

bis

$$x = a_1 + \mu_1 + \alpha_1 + v_1 + v_2 + \alpha_2 + \mu_2 + a_2 = h_2 \tag{4d}$$

unter Berücksichtigung davon, dass γ_1 und $\partial\gamma_1/\partial z$ von x praktisch genommen nicht abhängt (da $D_1' \gg D_1$ anzunehmen ist) und dass $\partial\gamma_1/\partial x$ an der Stelle $x = 0$ sowie $\partial\gamma_2/\partial x$ an der Stelle $x = h_2$ verschwindet:

$$-a_1 u_1 \frac{\partial\gamma_1}{\partial z} + D_1' \left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial x} \right)_{x=g_1} = 0; \quad (5)$$

$$-a_2 u_2 \frac{\partial\gamma_2}{\partial z} - D_2' \left(\frac{\partial\gamma_2}{\partial x} \right)_{x=g_2} = 0. \quad (5a)$$

Wenn

$$C_1 = c_1 + c_1' \quad (6)$$

die Konzentration in Mol cm^{-3} im ersten Medium (im Dampf bei der Destillation), c_1 die Konzentration in Mol cm^{-3} an leichtflüchtiger, c_1' die an schwerer flüchtiger Substanz im Medium 1 und in analoger Weise

$$C_2 = c_2 + c_2' \quad (6a)$$

die Gesamtkonzentration an leicht- und schwerflüchtiger Substanz zusammen in Mol cm^{-3} im Medium 2 (in der Flüssigkeit im Falle der Destillation) bedeutet, so ist

$$-C_1 \left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial x} \right)_{x=g_1} \cdot D_1' \quad (6b)$$

die Anzahl an Molen der hervorgehobenen Substanz, welche pro cm^2 pro Sekunde an der Begrenzungsfläche des Raumes a_1 gegen die Membran M_1 in Fig. 2 von links nach rechts hindurchtritt. In ähnlicher Weise ist

$$-C_2 \left(\frac{\partial\gamma_2}{\partial x} \right)_{x=g_2} \cdot D_2' \quad (6c)$$

die Anzahl von Molen, welche pro Sekunde und pro cm^2 der Grenzfläche g_2 (der Räume μ_2 und a_2 in der rechten Hälfte von Fig. 2), ebenfalls von links nach rechts, hindurchtritt. Aus Gründen der Kontinuität und der Stoffhaltung müssen (6b) und (6c) im stationären Zustande übereinstimmen. Es gilt also:

$$C_1 \left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial x} \right)_{x=g_1} \cdot D_1' = C_2 \left(\frac{\partial\gamma_2}{\partial x} \right)_{x=g_2} \cdot D_2'. \quad (6d)$$

Aus demselben Grunde gilt, wenn wir mit $\gamma_{1\xi}$ bzw. $\gamma_{1\varepsilon}$ die relative Konzentration des hervorgehobenen Bestandteils an der Begrenzungsstelle der Räume μ_1 und α_1 bzw. μ_2 und α_2 bezeichnen,

$$C_1 D_1' \left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial x} \right)_{x=g_1} = \frac{\alpha_1 C_1 [\gamma_{1\xi} - \gamma_{1\varepsilon}]}{\mu_1} D_{M1} = \frac{\alpha_{\alpha 1} C_1 (\gamma_{1\nu} - \gamma_{1\varepsilon})}{\alpha_1} D_{\alpha 1} \quad (7)$$

und

$$C_2 D_2' \left(\frac{\partial\gamma_2}{\partial x} \right)_{x=g_2} = \frac{\alpha_2 C_2 (\gamma_{2\xi} - \gamma_{2\varepsilon})}{\mu_2} D_{M2} = \frac{\alpha_{\alpha 2} C_2 (\gamma_{2\varepsilon} - \gamma_{2\nu})}{\alpha_2} D_{\alpha 2}. \quad (7a)$$

Wegen (6d) ist auch (7) gleich (7a). Wir können jetzt $\gamma_{1\xi}$ und $\gamma_{2\xi}$, nachher $\gamma_{1\nu}$ und $\gamma_{2\nu}$ aus diesen Gleichungen eliminieren und sodann mit Hilfe von (5) eine Beziehung für $\partial\gamma_1/\partial z$ als Funktion von γ_1 allein erhalten.

Indem wir $(\alpha_1/\mu_1) \cdot D_{M1}$ aus (2) in (7) einsetzen, erhalten wir

$$(\gamma_{1\xi} - \gamma_1) \left(\frac{2 D_1}{a_1} \right) = \frac{\alpha_{\alpha 1}}{\alpha_1} (\gamma_{1\nu} - \gamma_{1\varepsilon}) D_{\alpha 1}$$

und hieraus

$$\gamma_{1\xi} = \frac{2 D_1}{a_1} \gamma_1 + \frac{\alpha_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1} \cdot \gamma_{1\nu} \quad (8)$$

$$= \frac{2 D_1}{a_1} + \frac{\alpha_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}$$

In analoger Weise erhalten wir auf Grund von (2a) und (7a)

$$\gamma_{2\xi} = \frac{\frac{2 D_2}{a_2} \gamma_2 + \frac{\kappa_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2} \cdot \gamma_{2\nu}}{\frac{2 D_2}{a_2} + \frac{\kappa_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}} \quad (8a)$$

Die Gleichsetzung der in (7) und (7a) in der Mitte stehenden Ausdrücke liefert anderseits, unter Berücksichtigung von (2) und (2a),

$$\frac{2 D_1 C_1}{a_1} (\gamma_{1\xi} - \gamma_1) = \frac{2 D_2 C_2}{a_2} (\gamma_2 - \gamma_{2\xi}) \quad (9)$$

Zunächst stellen wir, indem wir auf Gl. (5) zurückgehen, fest, dass unter Berücksichtigung der Definition (6) bei fehlender Entnahme gilt:

$$C_1 u_1 a_1 + C_2 u_2 a_2 = 0, \quad (10)$$

indem $C_1 u_1 a_1$ die Anzahl Mole Gesamtsubstanz ist, welche im Dampf pro Sekunde nach oben befördert werden, $C_2 u_2 a_2$ die Anzahl Mole Gesamtsubstanz, welche in der Flüssigkeit nach oben befördert werden (u_2 ist negativ). Bei fehlender Entnahme gilt ausserdem

$$\gamma_1 C_1 u_1 a_1 + \gamma_2 C_2 u_2 a_2 = 0, \quad (10a)$$

indem $\gamma_1 C_1 u_1 a_1$ die Anzahl Mole der leichtflüchtigen Substanz ist, welche im Dampf pro Sekunde nach oben befördert werden usw. Aus (10) und (10a) folgt (für den Fall fehlender Entnahme)

$$\gamma_1 = \gamma_2 \quad (10b)$$

Wenn wir (5) mit C_1 , (6) mit C_2 multiplizieren, so erhalten wir aus (5) die Beziehung

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} = \frac{D_1' \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right)_{x=g_1}}{u_1 a_1} \quad (11)$$

und aus (6) in analoger Weise

$$\frac{\partial \gamma_2}{\partial z} = - \frac{D_2' \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x} \right)_{x=g_2}}{u_2 a_2} \quad (11a)$$

Wir sehen dabei, dass die rechte Seite der Gleichung (11a) für $\partial \gamma_2 / \partial z$ mit der rechten Seite der Gl. (11) für $\partial \gamma_1 / \partial z$ wegen (6d) und (10) genau übereinstimmt, so dass (11) und (11a) eigentlich dasselbe aussagen [was wegen (10b) auch zu erwarten ist]. Um γ in Abhängigkeit von z zu finden, genügt es also, die Beziehung (11) weiter zu behandeln.

Wir berücksichtigen, dass wegen (7)

$$D_1' \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right)_{x=g_1} = \frac{\kappa_1}{\mu_1} \cdot D_{M1} (\gamma_{1\xi} - \gamma_1) \text{ und nach Gl. (2): } \frac{\kappa_1}{\mu_1} D_{M1} = \frac{2 D_1}{a_1} \text{ ist}$$

und erhalten so durch Einsetzen in (11)

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} = \frac{2 D_1}{u_1 a_1^2} (\gamma_{1\xi} - \gamma_1) = \frac{2}{u_1 a_1 C_1} \frac{D_1 C_1}{a_1} (\gamma_{1\xi} - \gamma_1) \quad (12)$$

Für $(\gamma_{1\xi} - \gamma_1)$ erhält man aus (8)

$$\gamma_{1\xi} - \gamma_1 = \frac{\frac{\kappa_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}}{\frac{2 D_1}{a_1} + \frac{\kappa_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}} (\gamma_{1\nu} - \gamma_1) \quad (13)$$

Im weiteren erhält man durch Einsetzen von (8) und (8a) in (9)

$$\frac{\frac{D_1 C_1}{a_1} \cdot \frac{\kappa_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}}{\frac{2 D_1}{a_1} + \frac{\kappa_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}} (\gamma_{1\nu} - \gamma_1) = \frac{\frac{D_2 C_2}{a_2} \frac{\kappa_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}}{\frac{2 D_2}{a_2} + \frac{\kappa_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}} (\gamma_2 - \gamma_{2\nu}) \quad (13a)$$

oder, wenn wir zur Abkürzung

$$C_1 \frac{2 \frac{D_1}{a_1} \cdot \frac{\alpha_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}}{2 \frac{D_1}{a_1} + \frac{\alpha_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}} = B_1; \quad (13b) \quad C_2 \frac{2 \frac{D_2}{a_2} \cdot \frac{\alpha_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}}{2 \frac{D_2}{a_2} + \frac{\alpha_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}} = B_2 \quad (13c)$$

setzen:

$$B_1(\gamma_{1v} - \gamma_1) = B_2(\gamma_2 - \gamma_{2v}). \quad (13d)$$

Wenn wir (10b) und (3a) berücksichtigen, wird aus (13d)

$$B_1(\gamma_{1v} - \gamma_1) = B_2 \left[\gamma_1 - \frac{\gamma_{1v}}{\gamma_{1v} + e^{\delta}(1 - \gamma_{1v})} \right]. \quad (13e)$$

(13e) ist eine quadratische Gleichung zur Bestimmung von γ_{1v} als Funktion von γ_1 und damit [nach (12) und (13)] auch zur Bestimmung von $\delta\gamma_1/\delta z$ als Funktion von γ_1 . Einfach wird diese Funktion, die wir auf Grund von (13e) allgemein angeben können, in dem für die Destillation in Fraktionierkolonnen wichtigsten Fall, dass der Trennparameter δ eine kleine Grösse ist. (Bei der Destillation ist δ in roher Näherung gleich $0,03 \cdot \Delta T_s$, wenn ΔT_s die Differenz der Siedepunkte bei Atmosphärendruck bedeutet.) In diesem Falle, also für $\delta \ll 1$, wird

$$\frac{\gamma_{1v}}{\gamma_{1v} + e^{\delta}(1 - \gamma_{1v})} \simeq \gamma_{1v} - \gamma_{1v}(1 - \gamma_{1v}) \cdot \delta. \quad (13f)$$

(für $\delta \ll 1$)

In diesem Falle erhält man, unter Vernachlässigung von mit δ^2 proportionalen Gliedern, anstatt (13e):

$$B_1(\gamma_{1v} - \gamma_1) = B_2[\gamma_1 - \gamma_{1v} + \gamma_{1v}(1 - \gamma_{1v})\delta]$$

und hieraus:

$$\gamma_{1v} - \gamma_1 = \frac{B_2 \gamma_1 (1 - \gamma_1) \delta}{B_1 + B_2} \quad (13g)$$

(für $\delta \ll 1$, Destillation ohne Rückdiffusion)

Wir erhalten, indem wir dies in (12) einsetzen und (13) sowie (13b) berücksichtigen:

$$\frac{\delta\gamma_1}{\delta z} = \frac{1}{u_1 a_1 C_1} \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} \gamma_1 (1 - \gamma_1) \delta. \quad (14)$$

(Destillation $q \geq 2$; $\delta \ll 1$)

b) Die Trennstufenzahl n_w bei fehlender Entnahme und fehlender Rückdiffusion als Funktion der Kolonnenabmessungen, der Dampfgeschwindigkeit u_1 und der die Einstellung des Einzeleffekts verzögernden Diffusions- und Übergangswiderstände. — Durch Integration von (14) über z von $z = 0$ bis $z = L$, d. h. über die ganze Höhe der Fraktioniersäule, erhalten wir, wenn wir den γ -Wert an der Stelle $z = 0$ mit γ_0 und den an der Stelle $z = L$ mit γ_e bezeichnen:

$$\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} = \frac{1}{u_1 a_1 C_1} \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} \delta \cdot L. \quad (14a)$$

Bezeichnen wir wie früher die bei fehlender Entnahme und kleinem δ -Wert in der Fraktioniersäule erzielte Trennstufenzahl mit n_w , so ist

$$n_w = \frac{1}{\delta} \left[\ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} \right] \quad (15)$$

zu setzen. Der Vergleich mit (14 a) liefert dann sofort für die Betriebszahl n_ω , welche bei fehlender Entnahme und fehlender Rückdiffusion bei Anwendung der Translationsgeschwindigkeit u_1 im Medium 1 erzielt wird:

$$n_\omega = \frac{L}{u_1 a_1 C_1} \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} \tag{15a}$$

oder, wenn wir B_1 und B_2 aus (13 b) und (13 c) einsetzen:

$$n_\omega = \frac{L}{u_1 a_1 C_1} \frac{C_1 \frac{2D_1}{a_1} \cdot \frac{\kappa_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1} + C_2 \frac{2D_2}{a_2} \cdot \frac{\kappa_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}}{C_1 \frac{2D_1}{a_1} \cdot \frac{\kappa_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1} + C_2 \frac{2D_2}{a_2} \cdot \frac{\kappa_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}} + \frac{\frac{2D_1}{a_1} + \frac{\kappa_{\alpha 1}}{\alpha_1} D_{\alpha 1}}{\frac{2D_2}{a_2} + \frac{\kappa_{\alpha 2}}{\alpha_2} D_{\alpha 2}} \tag{15b}$$

Es bedeuten, um es an dieser Stelle zu wiederholen: n_ω die Trennstufenzahl, welche bei fehlender Entnahme erzielt wird, u_1 die Translationsgeschwindigkeit im Medium 1; a_1 die Schichtdicke des ersten, a_2 die des zweiten Mediums, D_1 und D_2 die Diffusionskoeffizienten im ersten und zweiten Medium, $\kappa_{\alpha 1}$ den Verteilungskoeffizienten der interessierenden Substanz zwischen dem ersten Medium und der Membran $M_{\alpha 1}$ in Fig. 2, $\kappa_{\alpha 2}$ den Verteilungskoeffizienten der interessierenden Substanz zwischen dem zweiten Medium und der Membran $M_{\alpha 2}$, α_1 bzw. α_2 die Dicke der Membranen $M_{\alpha 1}$ bzw. $M_{\alpha 2}$ und $D_{\alpha 1}$ bzw. $D_{\alpha 2}$ den Diffusionskoeffizienten der interessierenden Substanz in den Membranen $M_{\alpha 1}$ und $M_{\alpha 2}$.

Man beachte die bei Berücksichtigung von (10) völlige Symmetrie der Beziehungen (15 a) bzw. (15 b).

Die mit Fig. 2 eingeführten Membranen $M_{\alpha 1}$ und $M_{\alpha 2}$ können tatsächlich vorhandene Membranen sein. Sie können aber auch formal einem Übergangswiderstand, den die interessierende Substanz beim Übertritt vom Medium 1 ins Medium 2 erfährt, oder einem chemischen Widerstand, d. h. einer beschränkten Austauschreaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Phase 1 oder 2, Rechnung tragen.

4. Einige wichtige Spezialfälle.

a) Es sei ein Grenzflächenübergangswiderstand sowie ein chemischer Widerstand in jeder der beiden Phasen vorhanden. — Der Fall, dass die Membranen $M_{\alpha 1}$ und $M_{\alpha 2}$ im eben erwähnten Sinn formale Bedeutung haben, ist insbesondere bei der Destillation sowie bei chemischen Austauschverfahren verwirklicht. In allen diesen Fällen wird es möglich und zweckmässig sein, den etwa in der Phase (1) zum Diffusionswiderstand hinzukommenden chemischen oder Grenzflächenübergangswiderstand gleichzusetzen dem Widerstand einer Schicht der Dicke w_1 des Mediums 1 (mit der Diffusionskonstante D_1). Tun wir dies, so haben wir

$$\kappa_{\alpha 1} = 1; \alpha_1 = w_1, \text{ und } D_{\alpha 1} = D_1 \tag{16}$$

zu setzen. Verfahren wir analog mit der Phase 2, setzen wir also

$$\kappa_{\alpha 2} = 1; \alpha_2 = w_2 \text{ und } D_{\alpha 2} = D_2, \tag{16a}$$

so erhalten wir an Stelle von (15b)

$$n_w = \frac{2L}{u_1 a_1 C_1} \frac{\frac{C_1 D_1}{a_1 + 2w_1} \cdot \frac{C_2 D_2}{a_2 + 2w_2}}{\frac{C_1 D_1}{a_1 + 2w_1} + \frac{C_2 D_2}{a_2 + 2w_2}} \quad (17)$$

(Trennstufenzahl bei fehlender Rückdiffusion und fehlender Entnahme, falls der im ersten bzw. im zweiten Medium vorhandene Übergangswiderstand oder chemische Widerstand einer Schicht des ersten bzw. zweiten Mediums der Dicke w_1 bzw. w_2 äquivalent ist.)

Bemerkung: Falls

$$\frac{C_2 D_2}{a_2 + 2w_2} \gg \frac{C_1 D_1}{a_1 + 2w_1}$$

d. h. falls der Diffusionswiderstand und der chemische Widerstand bzw. die entsprechenden Schichtdicken a_2 und w_2 im Medium 2 (in der Flüssigkeit im Falle der Destillation) klein sind, geht die Beziehung (17) in die weiter unten angegebene Beziehung (18) über. Unter anderem ergibt sich hieraus die Feststellung: Falls $a_2 + 2w_2$ von vornherein klein ist, hat eine geringe Erhöhung des chemischen Widerstandes w_2 keine Veränderung von n_w zur Folge, indem n_w vor und nach der kleinen Erhöhung von w_2 praktisch genommen durch (18) gegeben ist; unter derselben Voraussetzung (dass $a_2 + 2w_2$ sehr klein ist) hat dagegen jede auch geringe Erhöhung von a_1 oder w_1 gemäss Gleichung (18) eine Herabsetzung von n_w zur Folge. Das heisst, dass sich ein chemischer Widerstand oder die Erhöhung eines chemischen Widerstandes verschieden stark auswirken kann, je nachdem die „selbe“ Erhöhung im Medium 1 oder im Medium 2 stattfindet und je nachdem die Parameter $C_2 D_2 / (a_2 + 2w_2)$ und $C_1 D_1 / (a_1 + w_1)$ vor der ins Auge gefassten Erhöhung des chemischen Widerstandes beschaffen sind.

b) Es seien in beiden Phasen vergleichbare Diffusionswiderstände, jedoch *kein* chemischer Widerstand und *kein* Grenzflächenübergangswiderstand vorhanden. — Falls weder im ersten noch im zweiten Medium ein merklicher Übergangswiderstand oder chemischer Widerstand auftritt, falls also bei der Trennvorrichtung nur die tatsächlichen Diffusionswiderstände im ersten und zweiten Medium (Schichtdicke a_1 bzw. a_2) zu berücksichtigen sind, vereinfacht sich (17) zu

$$n_w = \frac{2L}{u_1 a_1 C_1} \frac{\frac{C_1 D_1}{a_1} \cdot \frac{C_2 D_2}{a_2}}{\frac{C_1 D_1}{a_1} + \frac{C_2 D_2}{a_2}} = \frac{2L}{u_1 a_1 C_1} \frac{1}{\frac{a_1}{C_1 D_1} + \frac{a_2}{C_2 D_2}} \quad (17a)$$

(Trennstufenzahl bei fehlender Entnahme und fehlender Rückdiffusion, wenn nur Diffusionswiderstände, diese jedoch in beiden Medien, berücksichtigt werden.)

Für die praktische Auswertung der Beziehung (17a) ist es im Falle der Destillation von Interesse, dass C_1 , d. h. die Konzentration der Gasphase in Mol Gesamtsubstanz pro cm^3 den Wert

$$C_1 = p/RT$$

hat, während die Diffusionskonstante D_1 des Dampfes (siehe l. c. IV) gleich ist

$$D_1 = \frac{D_0}{p} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2}$$

p ist hierin der Druck in Atmosphären und D_0 die auf 0°C und Atmosphärendruck reduzierte Diffusionskonstante, für welche nach l. c. IV die halbempirische Näherungsformel gilt

$$D_0 = \frac{34,5}{\sqrt{(M_1 + M_2) M_1 M_2}} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1},$$

wobei M_1 und M_2 die Molgewichte der im binären Gemisch enthaltenen Substanzen sind.

Es wird auf Grund dieser Beziehungen die in (17a) vorkommende Grösse

$$\frac{a_1}{C_1 D_1} = 1,07 \cdot 10^4 a_1 \sqrt{(M_1 + M_2) M_1 M_2} / \sqrt{T}.$$

Für praktische Abschätzungen lässt sich dieser Ausdruck nochmals vereinfachen, indem wir das mittlere Molgewicht $(M_1 + M_2)/2 = M$ setzen. Es wird dann

$$\frac{a_1}{C_1 D_1} = 1,51 \cdot 10^4 a_1 M^{3/2} T^{-1/2},$$

(Näherung für Dampf)

wofür wir auch schreiben können:

$$\frac{a_1}{C_1 D_1} = 2,5 \cdot 10^5 \cdot a_1 \left(\frac{M}{100}\right)^{3/2} \left(\frac{365}{T}\right)^{1/2}. \quad (17b)$$

(Näherung für Dampf)

In vielen Fällen wird das mittlere Molgewicht der zu trennenden Substanzen von 100 und die absolute Siedetemperatur von 365°K (von 92°C) nicht sehr weit entfernt sein, so dass die in solchem Falle aus (17b) resultierende Beziehung

$$\frac{a_1}{C_1 D_1} \approx 2,5 \cdot 10^5 \cdot a_1 \quad (17c)$$

(rohe Näherung für Dampf; für $M = 100$; $t = 92^\circ\text{C}$)

eine brauchbare Orientierung gibt.

Für Destillationskolonnen, welche aus senkrecht gestellten Rohren oder Platten bestehen, gilt nach l. c. IV in „normalen“ Fällen näherungsweise $a_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, während $C_2 = \rho_2/M$ ist, wenn ρ_2 die Dichte der Flüssigkeit und M das mittlere Molgewicht der sie aufbauenden Substanz ist. D_2 ist in „normalen“ Fällen von der ungefähren Grösse $D_2 = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, so dass die in (17a) vorkommende Grösse $a_2/C_2 D_2$ in „normalen“ Fällen, und wenn $M = 100$ und $\rho_2 = 1$ gesetzt wird, gleich wird:

$$\frac{a_2}{C_2 D_2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{10^{-2} \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^4. \quad (17d)$$

(Rohe Näherung für Flüssigkeit; mit $a_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\rho_2 = 1$; $M = 100$, $D_2 = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$)

Für bessere Abschätzungen von a_2 kann auf die mehrfach erwähnte Zusammenstellung l. c. IV, für die Werte der Diffusionskonstanten D_2 in Flüssigkeiten auf bekannte Tabellenwerke verwiesen werden.

Der Vergleich von (17c) und (17d) zeigt, dass in Fraktionierkolonnen, welche aus Rohren oder aus planparallelen Platten bestehen, $a_2/C_2 D_2$ gegenüber $a_1/C_1 D_1$ (der Diffusionswiderstand der Flüssigkeit gegenüber dem des Dampfes) in der Regel vernachlässigt werden kann.

In Füllkörperkolonnen, in welchen $2a_1$ ungefähr gleich der linearen Abmessung der von den Füllkörpern für den Dampfdurchtritt freigelassenen Lücken oder Löcher zu setzen ist, kann a_1 durchaus beispielsweise gleich $4 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$ werden und somit nach (17c)

$$\frac{a_1}{C_1 D_1} = 10^5 \quad (\text{aus (17c) für } a_1 = 0,4 \text{ cm}) \quad (17e)$$

sein, während a_2 , d. h. die mittlere Dicke der die Füllkörper benetzenden Flüssigkeitsschicht je nach der Viskosität der Flüssigkeit und je nach sonstigen Bedingungen, wesentlich grösser als $2 \cdot 10^{-3}$ cm, beispielsweise gleich 10^{-2} cm werden kann. Mit diesem Werte von a_2 sowie mit $\varrho_2 = 1$, $M = 100$, $D_2 = 10^{-5}$ cm² sec⁻¹ würde

$$\frac{a_2}{C_2 D_2} = 10^5, \quad (17f)$$

(aus (17d) für $a_2 = 0,01$ cm, $\varrho_2 = 1$, $M = 100$, $D_2 = 10^{-5}$ cm² sec⁻¹)

also etwa gleich dem Werte von $a_1/C_1 D_1$ in (17e).

Die Diskussion der in (17a) vorkommenden Grössen zeigt also, dass in Übereinstimmung mit einer l. c. I und II gemachten Feststellung in Röhrenkolonnen im allgemeinen der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit gegenüber dem im Dampf zu vernachlässigen ist, dass aber, insbesondere in Füllkörperkolonnen, beide Widerstände von ungefähr gleicher Grösse werden können. Es ist dies ein Hinweis, der namentlich in einer kürzlichen Arbeit von *B. Stuke*¹⁾ gemacht worden ist. Wenn die Diffusionswiderstände in Flüssigkeit und Dampf von ähnlicher Grösse werden, erhält (17a) praktisches Interesse. Wenn beide Medien flüssig oder beide gasförmig sind, ist die Verwendung von (17a) oder (17) ohnehin gegeben.

In dem eben mitdiskutierten Falle, dass nur der Diffusionswiderstand im Medium (1) zu berücksichtigen ist, alle übrigen Widerstände vernachlässigt werden können, können wir in (17a) die Dicke a_2 formal gleich Null setzen und erhalten:

$$n_\omega = \frac{2D_1 L}{u_1 a_1^2} \quad (17g)$$

(wenn nur der Diffusionswiderstand im ersten Medium berücksichtigt wird).

(17g) ist die Formel, welche den Diskussionen in vorangegangenen Arbeiten fast ausschliesslich zugrunde gelegt worden ist. Immerhin wurde (17a) vor einiger Zeit (l. c. III) und kürzlich auch (17) im Ergebnis mitgeteilt (l. c. IV).

5. Erfassung des Übergangswiderstandes der Grenzfläche Dampf/Flüssigkeit. (Der Grenzflächenübergangswiderstand ist mit dem Diffusionswiderstand einer Dampfschicht angegebbarer Dicke äquivalent.)

Von den weiteren Sonderfällen, die wir erhalten, wenn wir den Konstanten in (15b) spezielle Werte erteilen, betrachten wir insbesondere einen Fall, der bei der Destillation unter vermindertem Druck und hierbei insbesondere im Falle wasserhaltiger Systeme auftreten kann. Es ist dies der Spezialfall, dass der dem Stoffaustausch entgegenstehende Widerstand praktisch genommen aus zwei Anteilen besteht, nämlich aus dem Diffusionswiderstand im Dampf und dem Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit.

¹⁾ *B. Stuke*, *Chemie-Ing.-Techn.* **25**, 677 (1953).

Wir werden im folgenden zeigen, dass der Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit einer Dampfschicht der Dicke w_1 äquivalent ist. Da im jetzt betrachteten Spezialfall der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit als klein vorausgesetzt wird, erhalten wir, indem wir in (17) formell a_2 und w_2 gleich Null setzen:

$$n_w = \frac{2 D_1 L}{u_1 a_1 (a_1 + 2 w_1)}. \quad (18)$$

(Trennstufenzahl bei fehlender Entnahme und fehlender Rückdiffusion, wenn neben dem Diffusionswiderstand im Dampf ein Übergangswiderstand Dampf/Flüssigkeit, welcher einer Dampfschicht der Dicke w_1 äquivalent ist, berücksichtigt wird.)

(18) unterscheidet sich von (17 g), wie man sieht, dadurch, dass a_1^2 im Nenner von (17 g) durch $a_1 (a_1 + 2 w_1)$ ersetzt wird.

Es soll jetzt die Frage behandelt werden, wie gross die Dicke w_1 der dem Übergangswiderstand Dampf/Flüssigkeit äquivalenten Dampfschicht gesetzt werden darf. Wir betrachten dabei sogleich den für den Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit wichtigen und unter Umständen kritischen Fall, dass nicht jede aus dem Dampfraum auf die Grenzfläche Flüssig-Gasförmig auftreffende Molekel mit einer in der Grenzfläche befindlichen Molekel ausgetauscht wird, sondern dass nur ein Bruchteil ϑ der aus dem Gas auf die Flüssigkeitsoberfläche erfolgenden Stösse im Sinne dieses Austausches wirksam ist.

Ist n die Anzahl Molekeln pro cm^3 des Dampfes, so treffen bekanntlich

$$v = \frac{n}{6} \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \quad (19)$$

Molekeln pro Sekunde auf 1 cm^2 der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche auf.

Ist γ_1 der Molenbruch (relative Konzentration) der hervorgehobenen Molekelsorte im Dampf, so ist die Anzahl der Molekeln der interessierenden Substanz, welche pro Sekunde die Flüssigkeitsoberfläche erreichen, gleich

$$\frac{n}{6} \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \gamma_1. \quad (19a)$$

Falls sich von diesen Molekeln der Bruchteil ϑ mit Molekeln der Flüssigkeitsoberfläche austauscht, während der Rest [der Bruchteil $(1 - \vartheta)$] elastisch reflektiert wird, so ist die Anzahl der Molekeln, welche pro cm^2 der Flüssigkeitsoberfläche aus dem Dampfraum in einer für einen Austausch zwischen Dampf und Flüssigkeit ins Gewicht fallenden Weise auftreffen, gleich:

$$v_1 = \frac{n}{6} \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \gamma_1 \vartheta. \quad (19b)$$

Wenn die Flüssigkeit mit dem Dampf hinsichtlich der betrachteten Molekelsorte im Gleichgewicht steht, so wird (19b) auch die Anzahl von Molekeln der interessierenden Sorte angeben, welche pro cm^2 pro Sekunde von der Flüssigkeitsoberfläche an den Dampfraum abgegeben wird.

Für die nachfolgende Überlegung können wir den Fall zugrundelegen, dass der Trennparameter für den Einzeleffekt beim Übergang Flüssigkeit/Dampf sehr klein sei. In diesem Fall stellt (19b) die Anzahl von Molekeln der hervorgehobenen Sorten dar, welche die Flüssigkeit pro cm^2 pro Sekunde verlassen, falls auch in der Flüssigkeit die Konzentration γ_1 vorhanden ist.

Ist jetzt in der Flüssigkeit anstatt der Konzentration γ_1 eine davon etwas verschiedene Konzentration γ_1' vorhanden, so wird die Anzahl von Molekeln, welche die Flüssigkeitsoberfläche pro cm^2 pro Sekunde verlässt, anstatt durch (19b) gegeben sein durch

$$v_1' = \frac{n}{6} \sqrt{\frac{3RT}{M}} \gamma_1' \vartheta. \quad (19c)$$

Effektiv werden also durch die Grenzfläche Dampf/Flüssigkeit

$$\frac{dn_1}{dt} = v_1 - v_1' = \frac{n}{6} \sqrt{\frac{3RT}{M}} \vartheta (\gamma_1 - \gamma_1') \quad (20)$$

Molekeln pro cm^2 und Sekunde vom Dampf in die Flüssigkeit übertreten. Die Anzahl der in der angegebenen Richtung effektiv durchtretenden Molekeln ist also proportional der Differenz $\gamma_1 - \gamma_1'$ der relativen Konzentration der betrachteten Molekelsorte im Dampf einerseits, in der Flüssigkeit andererseits.

Wir vergleichen jetzt die in (20) angegebene Zahl mit der Anzahl von Molekeln, welche in einem im Dampf angelegten passenden Konzentrationsgefälle pro cm^2 pro Sekunde durch Diffusion hindurchtreten. Die Diffusionskonstante im Dampf sei gleich D_1 , die Zahl von Molekeln pro cm^3 des Dampfes gleich n , und das Konzentrationsgefälle sei dadurch zustande gebracht, dass zwischen zwei im Dampf befindlichen Ebenen, die voneinander einen Abstand w_1 besitzen, die relative Konzentration $\gamma_1 - \gamma_1'$ aufrecht erhalten wird. Die Anzahl von Molekeln der hervorgehobenen Sorte, welche pro cm^2 pro Sekunde in Richtung von der ersten zur zweiten Ebene hindurchtreten, wird in diesem Falle gleich

$$\frac{dn_1}{dt} = D_1 \frac{n(\gamma_1 - \gamma_1')}{w_1}, \quad (20a)$$

indem das Konzentrationsgefälle hinsichtlich der Molekeln der hervorgehobenen Sorten gleich $n(\gamma_1 - \gamma_1')/w_1$ ist.

Gleichsetzen von (20) und (20a) gibt für die Dicke der Dampfschicht w_1 , welche wir wählen müssen, damit bei gegebener Differenz $(\gamma_1 - \gamma_1')$ gleichviel Molekeln durch die Dampfschicht w_1 befördert werden wie durch die Grenzfläche Flüssig-Gasförmig, die Beziehung:

$$w_1 = \frac{6 D_1}{\vartheta} \sqrt{\frac{M}{3RT}} = \frac{6 D_1}{\vartheta \bar{s}} \text{ cm}, \quad (21)$$

wenn \bar{s} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Molekeln in $\text{cm}/\text{sec}^{-1}$ bedeutet. Wir sehen, dass tatsächlich das Vorhandensein

einer Grenzfläche Flüssig-Gasförmig, was den bei gegebenem $\gamma_1 - \gamma_1'$ eintretenden Materie-Transport betrifft, äquivalent ist mit dem Vorhandensein einer Dampfschicht von genau angegebbarer Dicke w_1 .

Um die Dicke w_1 der mit der Grenzfläche äquivalenten Dampfschicht oder die nach (18) massgebende Grösse $2w_1$ in praktischen Fällen festzustellen, benützen wir bekannte Beziehungen für die Eigenschaften der Diffusionskonstante D_1 eines Dampfes.

Wie in einer kürzlichen Zusammenstellung (l. c. IV) gezeigt wurde, gilt für ein Gemisch zweier Gase mit den Molgewichten M_1 und M_2 bei einem (in Atmosphären gemessenen) Druck p und bei der absoluten Temperatur T

$$D_1 \simeq \frac{34,5}{p \sqrt{M_1 M_2 (M_1 + M_2)}} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (22)$$

oder, wenn die Molgewichte wenig verschieden sind und der Mittelwert mit M bezeichnet wird:

$$D_1 = \frac{34,5}{p M^{3/2}} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2}. \quad (22a)$$

Wenn wir dies in (21) einsetzen und gleichzeitig den Druck in mm Hg angeben, erhalten wir

$$2w_1 = \frac{1,2}{\vartheta \cdot M \cdot p_{\text{mm Hg}}} \left(\frac{T}{273} \right) \text{ cm}. \quad (23)$$

Falls der Akkommodationskoeffizient ϑ des Gases beim Auftreffen auf die Flüssigkeit klein, beispielsweise gleich 10^{-2} oder 10^{-4} wird, was namentlich bei wässrigen Systemen leicht eintreten kann, so erkennt man aus (23), dass die dem Übergangswiderstand Dampf/Flüssigkeit äquivalente Dampfschicht erheblich werden kann. Unter Umständen wird w_1 viel grösser als die in der Fraktionsvorrichtung verwirklichte Abmessung a_1 (Rohrradius oder halber Plattenabstand). Aus Gl. (18) erkennt man, dass in solchem Falle (für $2w_1 \gg a_1$) die zu erreichende Trennstufenzahl n_w viel geringer wird als die Trennstufenzahl, welche man auf Grund von (17g), d. h. bei Nichtberücksichtigung des Austauschwiderstandes erwarten würde. Aus (23) ist gleichfalls zu ersehen, dass sich der Grenzflächenübergangswiderstand unter sonst gleichen Verhältnissen bei Destillationen unter vermindertem Druck besonders stark bemerkbar machen wird. Das Ergebnis dieser Überlegungen und Folgerungen ist weitgehend bestätigt worden bei Versuchen über die Isotopendestillation von schwerem Wasser, welche vor einiger Zeit gemeinsam mit Herrn Dr. P. Baertschi und unter Förderung durch das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit durchgeführt wurden.

Zusammenfassung.

Die Trennstufenzahl, welche in Fraktionieraufsätzen erreicht werden kann, falls die Fraktionieraufsätze aus planparallelen Platten oder kreiszylindrischen Röhren bestehen, ist bisher in dem oft verwirklichten Spezialfall angegeben worden, dass die Zeit, welche für die Ausbildung des Einzeleffekts benötigt wird, praktisch genommen

gleich ist der Zeit, welche eine im Dampfraum in der Kolonne befindliche Molekel benötigt, um durch Diffusion die Grenzfläche Dampf/Flüssigkeit zu erreichen.

Die Betrachtungen werden in der vorliegenden Arbeit auf den Fall ausgedehnt, dass die für die Ausbildung des Einzeleffekts benötigte Zeit ausser von dem im Dampfraum vorhandenen Diffusionswiderstand auch durch den von der Flüssigkeit herrührenden Diffusionswiderstand, von einem Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit sowie gegebenenfalls von chemischen, im Dampf oder in der Flüssigkeit lokalisierten Widerständen abhängt. Im einzelnen durchgeführt wird die Betrachtung in dem Fall, dass die Translationsgeschwindigkeit von Dampf und Flüssigkeit in der Fraktioniervorrichtung so gross ist, dass keine Rückdiffusion stattfindet, sowie unter der Voraussetzung fehlender Entnahme.

Die Zahl der Trennstufen n_w (Bödenzahl), welche bei einer Translationsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes in einer Kolonne der Höhe L erreicht wird, ist dann gleich

$$n_w = \frac{L}{u_1 a_1 C_1} \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2},$$

wobei B_1 und B_2 für die Diffusions- und Übergangswiderstände im Medium 1 und 2 charakteristische Konstanten, C_1 die Konzentration in Mol cm^{-3} in der Dampfphase und $2a_1$ den Abstand der planparallelen Platten in einer Plattenkolonne bzw. $a_1/\sqrt{2}$ den Rohrradius in einer Röhrenkolonne bedeuten.

Durch eine kinetische Betrachtung wird der Widerstand, den die Grenzfläche Dampf/Flüssigkeit der Einstellung des Verteilungsgleichgewichts zwischen Dampf und Flüssigkeit entgegensetzt, genauer untersucht. Dabei zeigt sich, dass der Grenzflächenübergangswiderstand äquivalent ist dem Diffusionswiderstand einer Gasschicht der Dicke

$$w_1 = \frac{0,6}{\vartheta \cdot M \cdot p_{\text{mm Hg}}} \left(\frac{T}{273} \right) \text{ cm},$$

wenn T die absolute Temperatur, M das Molgewicht der interessierenden Substanz bedeuten, während $p_{\text{mm Hg}}$ der Druck in mm Hg ist, bei welchem die Destillation stattfindet, und ϑ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich eine aus dem Dampf auf die Flüssigkeitsoberfläche auftreffende Molekel mit einer in der Flüssigkeit befindlichen Molekel austauscht. Es zeigt sich, dass dieser Grenzflächenübergangswiderstand namentlich bei Destillationen wasserhaltiger Systeme unter kleinem Druck in Rechnung zu setzen ist, indem er die erreichbare Trennstufenzahl in diesem Falle herabsetzt.

Physikalisch-Chemisches Institut der
Universität Basel.