

Zusammenfassung.

Aus Knollen von *Orchis militaris* L., die mit dem Mykorrhizenpilz *Rhizoctonia repens* Bern. infiziert worden waren, wurden biologisch aktive Fraktionen isoliert, die zum Teil näher untersucht wurden. Neben Cumarin wurden zwei weitere kristalline Substanzen erhalten, von denen eine, der Formel $C_{16}H_{16}O_3$, Orchinol genannt wurde. Orchinol liess sich in frischen Knollen nicht nachweisen; es wird erst während der Inkubation der Knollen und in noch höherem Masse unter der Einwirkung des Pilzes gebildet.

Institut für spezielle Botanik
und Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

124. Der thermodynamische Nutzeffekt der Destillation

von Werner Kuhn, A. Narten und E. Peterli.

(10. IV. 57.)

1. Problemstellung.

Es sei ein Gemisch von 2 Stoffen vorgegeben, deren Sättigungsdrucke p_1 und p_s sich bei der Temperatur T et was voneinander unterscheiden. Es ist dann, wenn das Gemisch athermisch ist, die Grösse

$$\delta = \ln [p_1/p_s] \simeq (p_1 - p_s)/p_1 \quad (1)$$

der für die Trennung durch Destillation in einem zu T benachbarten Temperaturgebiet massgebende Trennparameter. Es sei weiter

$$\gamma_0 = c_1/(c_1 + c_s) \quad (2)$$

die relative Konzentration der leichter flüchtigen Komponente im Ausgangsgemisch.

Ausgehend von einer unendlich grossen Menge dieses Ausgangsgemisches werde nun durch Destillation unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes ohne und mit Wärmepumpe eine Grammmolekel, d. h. ein $6,06 \cdot 10^{23}$ Einzelmolekeln enthaltendes Gemisch eines Produktes hergestellt, in welchem die relative Konzentration der leicht flüchtigen Komponente gleich γ_e ist. Wir fragen nach dem thermodynamischen Nutzeffekt η dieser destillativen Trennung. Wir verstehen darunter den Quotienten aus der reversiblen Arbeit A_{rev} (d. h. der freien Energie), welche für die Herstellung einer Grammmolekel des Endproduktes bei reversibler und isothermer Führung des Trenn-

vorganges notwendig ist, und der beim Betrieb der Fraktioniersäule für die Darstellung eines Mols des Endproduktes tatsächlich aufgewendeten Arbeitsleistung A oder A' , in Formeln

$$\eta = A_{\text{rev}}/A \text{ bzw. } \eta = A_{\text{rev}}/A' \tag{3}$$

2. Reversible Arbeit des Trennvorganges.

Wir stellen zunächst die Grösse des im Zähler von Gleichung (3) rechts genannten A_{rev} fest, d. h. die Arbeit, welche wir bei Anwendung einer idealen, isotherm und reversibel arbeitenden Vorrichtung anwenden müssten, um aus einer grossen Menge von in flüssiger Form vorgegebenem Ausgangsmaterial der Konzentration γ_0 ein Mol flüssiges Endprodukt der Konzentration γ_e darzustellen.

In einem bei einer Temperatur T befindlichen Gefäss (Fig. 1 a) sei das flüssige Ausgangsprodukt in der Konzentration γ_0 als Bodenkörper enthalten. Der Dampfdruck p_{0l} , welchen die leichter flüchtige Komponente in dem über der Flüssigkeit befindlichen Dampfraum besitzt, ist dann, wenn das Gemisch athermisch ist, gleich

$$p_{0l} = \gamma_0 p_l \tag{4}$$

Die schwerer flüchtige Komponente besitzt entsprechend in demselben Dampfraum den Partialdruck

$$p_{0s} = (1 - \gamma_0) p_s \tag{4a}$$

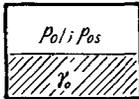


Fig. 1 a.

Gefäss mit flüssiger Ausgangssubstanz als Bodenkörper, in welchem die leicht flüchtige Komponente die relative Konzentration γ_0 besitzt.

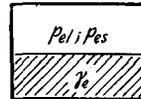


Fig. 1 b.

Gefäss mit flüssigem Endprodukt als Bodenkörper, in welchem die leicht flüchtige Komponente die relative Konzentration γ_e besitzt.

Betrachten wir ein bei derselben Temperatur T befindliches zweites Gefäss (Fig. 1 b), in welchem sich eine Flüssigkeit als Bodenkörper befindet, welche hinsichtlich der Konzentration der leicht flüchtigen Komponente die Konzentration γ_e besitzt. In dem mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampf besitzt die leichter flüchtige, bzw. die schwerer flüchtige Komponente den Partialdruck

$$p_{e1} = \gamma_e p_l \tag{5} \text{ bzw. } p_{e2} = (1 - \gamma_e) p_s \tag{5a}$$

In bekannter Weise entnehmen wir jetzt aus dem Dampfraum von Gefäss Fig. 1 a mit Hilfe einer für die leichter flüchtige Komponente selektiv durchlässigen Membran γ_e Grammolekeln der leichten Komponenten unter dem durch Gl. (4) gegebenen Druck p_{0l} . Wir komprimieren sie isotherm und reversibel von p_{0l} auf p_{e1} und führen sie mit Hilfe einer zweiten, für diese Komponente durchlässigen Membran in das Gefäss Fig. 1 b ein. In entsprechender Weise entnehmen wir $(1 - \gamma_e)$ Mol der zweiten Komponente aus Gefäss Fig. 1 a, komprimieren sie von p_{0s} auf p_{e2} und führen sie ebenfalls in das Gefäss Fig. 1 b ein. Die bei diesem in allen Teilen isothermen und reversiblen Vorgange insgesamt zu leistende Arbeit ist gleich

$$A_{\text{rev}} = RT \left[\gamma_e \ln \frac{p_{e1}}{p_{0l}} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{p_{e2}}{p_{0s}} \right]$$

oder, unter Beobachtung der Beziehungen 4, 4a, 5 und 5a:

$$A_{\text{rev}} = RT \left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0} \right]. \quad (6)$$

Es ist ersichtlich, dass als Folge der beschriebenen Massnahmen aus der in grosser Menge im Gefäss Fig. 1 a vorgegebenen Flüssigkeit der Konzentration γ_0 insgesamt γ_e Mol der ersten und $(1 - \gamma_e)$ Mol der zweiten Komponente entnommen wurden und dass die Menge der im Gefäss 1 b vorhandenen Flüssigkeit der Konzentration γ_e insgesamt um ein Mol vermehrt wurde. A_{rev} in (6) ist bekanntlich eine Zustandsgrösse, welche, solange alle Schritte reversibel sind, nicht vom Wege, auf welchem die Zustandsänderung bewirkt wird, abhängig ist. Wir entnehmen aus (6) u. a. die interessante Feststellung, dass A_{rev} , solange die Beziehungen (4) und (5) erfüllt sind, d. h. solange es sich um athermische Gemische handelt, nur von γ_0 und γ_e , jedoch nicht von der Dampfdruckdifferenz der beiden Komponenten abhängt, also auch nicht von der beim Druck p_1 zu beobachtenden Siedepunktsdifferenz ΔT_s der beiden Komponenten, welche mit δ verknüpft ist durch die Beziehung

$$\delta \simeq (p_1 - p_s)/p_1 = \Delta T_s \cdot A/RT_s^2. \quad (7)$$

Es ist hierbei A die molare Verdampfungswärme bei der Temperatur T_s , bzw. beim Druck p_1 .

Für den besonders interessanten Fall $\gamma_e = 1$, d. h. für die Darstellung einer Grammolekel der reinen leicht flüchtigen Komponente, ausgehend von einer grossen Menge eines Gemisches, in welchem diese Komponente mit der Konzentration γ_0 vertreten ist, vereinfacht sich (6) zu

$$A_{\text{rev}} = RT \ln(1/\gamma_0). \quad (6a)$$

[für die Herstellung einer Grammolekel der Konzentration $\gamma_e = 1$]

Es ist nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie nicht möglich, die Herstellung einer Grammolekel der Konzentration γ_e aus einer grossen Menge des Ausgangsproduktes der Konzentration γ_0 unter Aufwendung einer mechanischen Energie A oder A' , welche kleiner als A_{rev} ist, zu bewerkstelligen. Wohl aber ist es möglich, bei Anwendung eines unvollkommenen, d. h. nicht reversiblen Verfahrens, eine Arbeit, welche grösser als A_{rev} ist, aufzuwenden. Der in Gleichung (3) angegebene Quotient wird also kleiner oder höchstens gleich 1 sein. Wäre z. B. $\eta = 1/2$, so wäre die tatsächlich aufgewendete mechanische Energie doppelt so gross als die bei reversibler Leitung des Trennvorganges aufzuwendende Arbeit. η ist ein Mass für die Vollkommenheit eines Trennvorganges. Es ist von Interesse, diese Grösse und damit den Grad der Vollkommenheit für den Fall einer Stofftrennung durch Destillation aufzufinden. Von Interesse ist namentlich der Nutzeffekt einer Destillationsvorrichtung, bei welcher neben einem Fraktionieraufsatz eine Wärmepumpe zum Zwecke der Energierückgewinnung verwendet wird. Der Vollständigkeit halber betrachten wir zuerst den „gewöhnlichen“ Fall, bei welchem keine Wärmepumpe eingesetzt wird.

3. Energiebedarf und Nutzeffekt bei Destillationen mit Fraktionieraufsatz ohne Wärmepumpe.

Wenn wir bei Benützung eines Fraktionieraufsatzes von geeigneter Länge und bei Wahl einer passenden Destillationsgeschwindigkeit, ausgehend von einer vorgegebenen Blasenkonzentration γ_0 , ein Erzeugnis der Konzentration γ_e herstellen wollen, so müssen wir am oberen Ende der Fraktionierkolonne ein Rücklaufverhältnis R anwen-

den, welches grösser oder gleich dem minimalen Rücklaufverhältnis H ist. Es muss also sein

$$R \geq H, \quad (8)$$

wobei, wenn δ klein ist, gilt

$$H = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}. \quad (9)$$

Für mittlere und grössere Werte von δ gelten Formeln, auf welche verwiesen sei¹⁾. Gleichung (9) besagt, dass wir, um am oberen Ende der Kolonne ein Mol Erzeugnis der Konzentration γ_e im stationären Zustande entnehmen zu können, mindestens H Mole, ebenfalls am oberen Ende der Kolonne, zum Rücklauf bringen müssen. Dies heisst weiter, dass für die Herstellung von einem Mol Erzeugnis insgesamt mindestens $(H + 1)$ Mole Substanz in der Blase verdampft werden müssen. Wenn δ klein und $\gamma_e - \gamma_0$ erheblich ist, können wir H anstelle von $H + 1$ in die folgenden Formeln einsetzen. Wir stellen damit fest, dass für die Herstellung von einem Mol Erzeugnis der Konzentration γ_e eine Energiemenge

$$A' = A \cdot H = \frac{A}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}, \quad (10)$$

[Verbrauch an mechanischer Energie pro Mol Erzeugnismenge; ohne Wärmepumpe]

etwa durch elektrische Beheizung der Blase, aufgewendet werden muss.

Der Nutzeffekt einer solchen Destillation ergibt sich gemäss (3) als Quotient von (6) und (10) zu höchstens:

$$\eta' = \frac{RT \left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0} \right]}{A(\gamma_e - \gamma_0)} \gamma_0(1 - \gamma_0)\delta, \quad (11)$$

[Destillation ohne Wärmepumpe]

oder, wenn $\gamma_0 \ll 1$ und $\gamma_e = 1$ gemacht wird:

$$\eta' = \gamma_0 \delta RT \ln \frac{1}{\gamma_0} / A. \quad (11a)$$

[Destillation ohne Wärmepumpe im Falle $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e = 1$]

Nach der Regel von *Trouton* ist für Destillationen, welche bei Atmosphärendruck oder bei Drucken, die vom Atmosphärendruck nicht allzusehr abweichen, durchgeführt werden,

$$A/T \simeq 21,5; \quad A/RT = 10,7.$$

In diesem Falle erhalten wir aus (11) und (11a)

$$\eta' = \frac{\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0}}{10,7} \cdot \frac{\gamma_0(1 - \gamma_0)}{\gamma_e - \gamma_0} \cdot \delta \quad (11b)$$

[Destillation ohne Wärmepumpe bei Drucken von ungefähr einer Atmosphäre]

¹⁾ W. Kuhn, Helv. **35**, 1684 (1952).

bzw.

$$\eta' = \frac{\delta}{10,7} \gamma_0 \ln \frac{1}{\gamma_0}. \quad (11c)$$

[Destillation ohne Wärmepumpe bei Drucken von ungefähr einer Atmosphäre im Falle von $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e = 1$]

Für das Beispiel $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$, $\gamma_e = 1$, welches ungefähr der Herstellung von reinem D₂O, ausgehend von gewöhnlichem Wasser, entsprechen würde, ergibt sich aus (11c):

$$\eta' = 4,3 \cdot 10^{-6} \quad (\text{Zahlenbeispiel}). \quad (11d)$$

Für das Beispiel $\gamma_0 = 10^{-1}$, $\delta = 10^{-1}$, $\gamma_e = 1$, käme entsprechend:

$$\eta' = 2,3 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Zahlenbeispiel}). \quad (11e)$$

Dieses Beispiel würde der Reindarstellung der leicht flüchtigen Komponente eines bei Atmosphärendruck bei 80° siedenden Gemisches entsprechen, welches die darzustellende leicht flüchtige Komponente in einer Konzentration von 10% enthält und bei welchem die Siedepunktsdifferenz der im Gemisch enthaltenen Komponente 3,5° beträgt.

Die Zahlenbeispiele (11d) und (11e) zeigen, dass der thermodynamische Nutzeffekt bei „gewöhnlichen“ Destillationen gering ist.

Würden wir im Beispiel (11d) $\gamma_e = 0,9$ anstatt gleich 1 setzen und γ_0 bzw. δ bei den Beträgen 10^{-4} bzw. $5 \cdot 10^{-2}$ belassen, so würde $\eta' = 4,1 \cdot 10^{-6}$ werden. Eine Erniedrigung im Reinheitsgrad des darzustellenden Erzeugnisses von 100% auf 90% würde also den Nutzeffekt der „gewöhnlichen“ Destillation nur unwesentlich verändern, und zwar herabsetzen, obwohl die genannte Erniedrigung von γ_e die Zahl der bei der Destillation aufzuwendenden effektiven Trennstufen (die Bödenzahl) stark heruntersetzt.

4. Nutzeffekt bei Destillationen mit Fraktionieraufsatz und mit ideal arbeitender Wärmepumpe.

Die Kleinheit des bei der Destillation mit Fraktionieraufsatz ohne Wärmepumpe zu erzielenden Nutzeffektes rührt daher, dass für jedes Mol des am oberen Ende des Fraktionieraufsatzes zu entnehmenden Erzeugnisses mindestens die in Gl. (9) angegebene Zahl H von Grammolekeln in der Blase verdampft werden muss. Für jedes Mol an zu verdampfender Flüssigkeit ist die molare Verdampfungswärme λ aufzubringen. Nun ist aber aus Fig. 2 ersichtlich, dass für jedes Mol der in der Blase verdampften Flüssigkeit ein Mol Dampf am oberen Ende der Fraktioniersäule bei K zwecks Rücklauferzeugung kondensiert werden muss, und man weiss, dass dabei jedes Mol Dampf die Verdampfungswärme λ abgibt und zwar

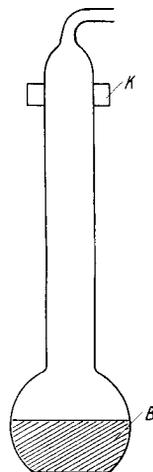


Fig. 2.

Destillationsvorrichtung (schematisch) mit Blase B, Fraktionieraufsatz und Kühlstelle K (zur Rücklauferzeugung).

bei einer Temperatur $T-dT$, welche von der Temperatur T , bei welcher die Verdampfung in der Blase erfolgt war, nur um einen kleinen Betrag dT verschieden ist. Die bei der Kondensation eines Mols des Dampfes anfallende Kondensationswärme braucht nur von der Temperatur $T-dT$ auf die Temperatur T gebracht zu werden, damit sie für die Verdampfung eines Mols der in der Blase befindlichen Flüssigkeit verwendet werden kann. Um die Wärmemenge Q von der Temperatur $T-dT$ auf die Temperatur T zu befördern, ist bei Einsatz einer ideal arbeitenden Wärmepumpe die mechanische Energie

$$dA = QdT/T$$

aufzuwenden. An die Stelle der in (10) angegebenen Energie A' tritt daher bei Anwendung einer Wärmepumpe die mechanische Energie

$$A = \frac{A}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)} \frac{dT}{T}. \quad (12)$$

dT ist wie erwähnt die Temperaturdifferenz zwischen Kühlstelle K und Blase B von Fig. 2.

Die Temperatur, bei welcher der Dampf an der Stelle K kondensiert wird, ist deswegen etwas niedriger als die Siedetemperatur des in der Blase vorhandenen Gemisches, weil das Destillationsgut bei K die höhere Konzentration γ_e , der Blaseninhalt dagegen die niedrigere Konzentration γ_0 an leicht flüchtiger Komponente besitzt. Von einem Druckabfall zwischen Blase und Kondensationsstelle infolge von *Poiseuille*'schen Strömungswiderständen des aufwärts strömenden Dampfes sowie von einem barometrischen Druckabfall wollen und können wir absehen, weil der *Poiseuille*'sche Strömungswiderstand durch passende Dimensionierung, insbesondere durch Wahl eines genügend weiten Rohrdurchmessers, beliebig heruntergesetzt werden kann und weil auch der barometrische Druckabfall durch Aufstellung der Fraktioniervorrichtung in einem praktisch schwerefreien Raum grundsätzlich beliebig klein gemacht werden kann. In diesem Fall ist zwischen B und K in Fig. 2 keine Druckdifferenz vorhanden.

Der Druck $p_{\text{ges. B}}$, welcher sich bei der Temperatur T in der Blase einstellt, und damit der Druck, unter welchem die Destillation stattfindet, ist gleich der Summe der in Gl. (4a) angegebenen Partialdrucke, also gleich

$$p_{\text{ges. B}} = p_1\gamma_0 + p_s(1 - \gamma_0). \quad (13)$$

Der Druck, welcher sich an der Stelle K einstellen würde, wenn auch dort in Gegenwart von Flüssigkeit mit der Konzentration γ_e dieselbe Temperatur, welche in der Blase herrscht, aufrechterhalten würde, ist

$$p'_{\text{ges. K}} = p_1\gamma_e + p_s(1 - \gamma_e). \quad (13a)$$

$p'_{\text{ges. K}}$ wäre wegen $\gamma_e > \gamma_0$, $p_1 > p_s$ grösser als $p_{\text{ges. B}}$. Soll an der Stelle K in Gegenwart von Flüssigkeit der Konzentration γ_e der in (13) angegebene Druck, also $p_{\text{ges. B}}$ herrschen, so muss die Temperatur bei K um einen solchen Betrag dT tiefer liegen als die Temperatur bei B , dass bei K eine Dampfdruckerniedrigung um die Differenz

$$p'_{\text{ges. K}} - p_{\text{ges. B}} = \Delta p = (\gamma_e - \gamma_0)(p_1 - p_s) \quad (13b)$$

eintritt.

Nach der Dampfdruckgleichung von *Clausius* und *Clapeyron* ist die durch eine Temperaturänderung dT bewirkte relative Dampfdruckänderung $\Delta p/p$ gleich

$$\Delta p/p = \Delta dT/RT^2,$$

und somit die Temperaturänderung dT , welche wir gegenüber der in der Blase vorhandenen Temperatur T benötigen, damit sich der an der Stelle K befindliche Dampf der Konzen-

tration γ_e beim Drucke $p_{\text{ges},B}$ gerade zur Flüssigkeit kondensiert, gleich

$$dT = \frac{RT^2}{A} \frac{\Delta p}{p} = \frac{RT^2}{A} \frac{p_1 - p_s}{p_1} (\gamma_e - \gamma_0)$$

oder, unter Berücksichtigung von Gl. (7),

$$dT = RT^2(\gamma_e - \gamma_0)\delta/A. \quad (14)$$

Wir setzen diesen Wert von dT in (12) ein und erhalten damit als mechanische Energie A , welche wir bei Verwendung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe für die Erzeugung einer Grammolekel Endprodukt von der Konzentration γ_e aus einer grossen (in der Blase vorgegebenen) Menge des Ausgangsproduktes der Konzentration γ_0 und bei Benützung eines Fraktionieraufsatzes, sowie bei Anwendung des minimalen, die Konzentration γ_e gerade ermöglichenden Rücklaufverhältnisses aufwenden müssen:

$$A = RT \frac{\gamma_0(1-\gamma_0)}{(\gamma_e - \gamma_0)^2} \quad (15)$$

[bei Verwendung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe]

Bei Anwendung eines grösseren Rücklaufverhältnisses wäre die pro Mol Erzeugnis zu verdampfende Menge an Ausgangssubstanz grösser, als in (9) angegeben wurde, und damit auch A grösser als gemäss Gl. (15). Der Ausdruck (15) bedeutet den Aufwand an mechanischer Energie pro Mol Erzeugnis, welcher nicht nur bei ideal arbeitender Wärmepumpe, sondern auch bei ideal arbeitender Fraktioniersäule erforderlich ist.

Es ist von Interesse zu sehen, dass der Aufwand an mechanischer Energie (15) unabhängig von der Grösse des Trennparameters δ und damit, ähnlich wie A_{rev} (Gl. 6), unabhängig von der Siedepunktsdifferenz der im Gemisch enthaltenen Komponenten ist. Es hängt dies damit zusammen, dass das minimale Rücklaufverhältnis H gemäss Gl. (9) bei gegebenen γ_e und γ_0 umso grösser wird, je kleiner der Trennparameter δ ist, dass also bei kleinem δ die pro Mol Erzeugnis zu verdampfende Menge an Ausgangssubstanz gross wird, dass aber dafür bei kleinem δ die Temperaturdifferenz dT zwischen B und K in Fig. 2 gemäss Gl. (14) auch klein und die mit der Wärmepumpe zu erzielende Herabsetzung der aufzuwendenden mechanischen Energie günstig wird. Die beiden Effekte kompensieren sich genau, was in Gl. (15) in Erscheinung tritt.

Da sowohl A_{rev} (nach Gl. 6) als auch A (nach Gl. 15) von δ unabhängig sind, gilt das Gleiche für den Quotienten, also für den nach Gl. (3) definierten Nutzeffekt η . Indem wir (15) in Gleichung (3) einsetzen, erhalten wir als Nutzeffekt für eine Destillation mit Fraktionieraufsatz und ideal arbeitender Wärmepumpe²⁾

$$\eta = \frac{\gamma_0(1-\gamma_0)}{(\gamma_e - \gamma_0)^2} \left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1-\gamma_e) \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0} \right]. \quad (16)$$

[Fraktionieraufsatz mit ideal arbeitender Wärmepumpe]

Dieser Nutzeffekt hängt, wie wir sehen, nur von der Ausgangskonzentration γ_0 und der Endkonzentration γ_e , aber nicht von der Siedepunktsdifferenz der Komponenten, nicht von der Temperatur und auch nicht vom Drucke ab, unter welchem die Destillation durchgeführt wird.

Die Art und Weise, wie η von γ_0 und γ_e im einzelnen abhängt, ist aus Fig. 3 ersichtlich. Es ist γ_e als Abszisse und η als Ordinate aufgetragen. Jede einzelne Kurve bezieht sich auf eine bestimmte Ausgangskonzentration (Blasenkonzentration) γ_0 und gibt wie gesagt für diesen γ_0 -Wert den Nutzeffekt η als Funktion von γ_e . Da wir eine

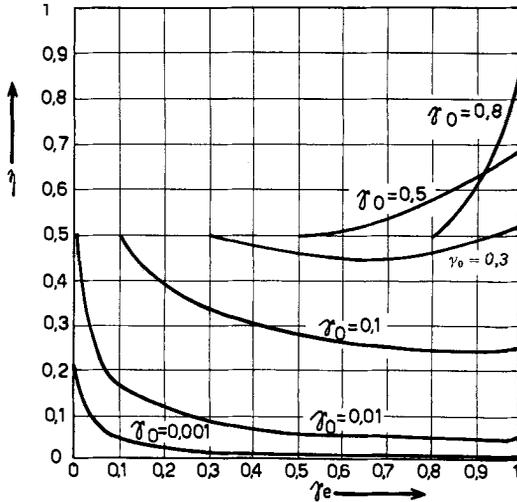


Fig. 3.

Abhängigkeit des Nutzeffektes η bei der Erzeugung von Endprodukt der Konzentration γ_e aus Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 mit Hilfe einer Fraktionierkolonne und mit Hilfe einer ideal arbeitenden Wärmepumpe. Jede einzelne Kurve gilt für einen bestimmten γ_0 -Wert und gibt den Nutzeffekt η (Ordinate) als Funktion der von dem betreffenden γ_0 -Wert aus erzeugten Endkonzentration γ_e .

Fraktioniersäule betrachten, durch welche die leicht flüchtige Komponente im Endprodukt angereichert wird, ist der Gehalt an leicht flüchtiger Komponente im Endprodukt grösser als im Ausgangsprodukt; einen Sinn haben also nur Kurvenpunkte, bei welchen $\gamma_0 < \gamma_e < 1$ ist; die für die einzelnen γ_0 -Werte charakteristischen Kurven erstrecken sich entsprechend von dem betreffenden γ_0 -Wert an bis zu $\gamma_e = 1$.

Der Ordinatenwert des Anfangspunktes jeder auf einen bestimmten γ_0 -Wert bezüglichen Kurve liegt bei $\eta = 0,5$; d. h. der Nutzeffekt einer Destillation, bei welcher wir von γ_0 auf $\gamma_e = \gamma_0 (1 + \varepsilon)$ übergehen, ist, wenn ε klein, d. h. wenn γ_e nur sehr wenig grösser als γ_0 gemacht wird, unabhängig von γ_0 gleich 0,5. Durch Bestimmung des Grenzwertes, den die Funktion (16) im Falle $\gamma_e = \gamma_0 (1 + \varepsilon)$, im *limes* $\varepsilon = 0$ annimmt, kann dieses Ergebnis auch formelmässig aus (16) entnommen werden.

²⁾ Vorläufige Mitteilung dieser Formel siehe Chem. Ing. Techn. **29**, 348 (1957).

Für $\gamma_0 < 0,5$ nimmt η nach Gl. (16) bzw. nach Fig. 3 mit wachsendem γ_e zunächst ab und durchläuft, wie man durch Bildung des Differentialquotienten aus (16) entnehmen kann, ein Minimum an der Stelle $\gamma_e = 1 - \gamma_0$. Das Minimum ist flach und liegt, wenn $\gamma_0 \ll 1$ ist, so nahe am Abszissenwert $\gamma_e = 1$, dass das Auftreten des Minimums in der graphischen Darstellung Fig. 3 nur bei den für $\gamma_0 = 0,1$ und $\gamma_0 = 0,3$ eingetragenen Kurven deutlich zu sehen ist.

Wenn $\gamma_0 > 0,5$ ist, wird η für $\gamma_e = \gamma_0(1 + \varepsilon)$ im *limes* $\varepsilon = 0$ weiterhin gleich 0,5; bei steigendem Werte von γ_e wird aber hier (für $\gamma_0 > 0,5$) der Nutzeffekt monoton grösser als 50%. Für $\gamma_e = 1 - \alpha^2$; $\gamma_0 = 1 - \alpha$ erhält man im *limes* $\alpha = 0$ sogar $\eta = 1$; d. h. wir erhalten einen hundertprozentigen thermodynamischen Nutzeffekt für den durch Destillation unter Benützung einer Wärmepumpe zu vollziehenden Übergang von fast reiner zu völlig reiner leicht flüchtiger Komponente.

Die aus Gl. (16) und aus der graphischen Darstellung Fig. 3 zu entnehmende Feststellung, dass der thermodynamische Nutzeffekt in einer ideal arbeitenden Fraktionierkolonnen unter Benützung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe grundsätzlich unter $\eta = 1,0$ bleibt und unter Umständen sehr erheblich kleiner als 1 wird, erscheint verständlich, wenn man sich die Verhältnisse, welche in einer auch ideal arbeitenden Fraktioniersäule im stationären Zustande bestehen, vergegenwärtigt. Der aufsteigende Dampf und die herunterströmende Flüssigkeit bilden einen Haarnadelgegenstrom, in welchem die abströmende Flüssigkeit immerfort leicht flüchtige Anteile an den Dampf abgibt und dafür aus dem Dampf schwerflüchtige Anteile aufnimmt. Dieser Vorgang des Austausches zwischen Flüssigkeit und Dampf erfolgt im stationären Zustande fortlaufend und auf der ganzen Länge der Fraktioniersäule von selbst; er stellt einen auf die Wiederherstellung eines vollkommeneren Gleichgewichtszustandes gerichteten Vorgang und damit einen thermodynamisch irreversiblen Prozess dar. Diese irreversiblen Prozesse, welche die Herstellung eines grossen γ_e aus einem kleinen γ_0 in einem Arbeitsgange ermöglichen, müssen auch bei in jeder Beziehung idealem Betriebe der Fraktioniersäule und bei idealer Wärmepumpe durch Zufuhr von mechanischer Energie aufrecht erhalten werden. Die im Haarnadelgegenstrom in der Fraktioniersäule erzielte Vervielfachung des Einzeleffektes durch die Aufrechterhaltung von irreversiblen Vorgängen bezahlen wir durch die Verwandlung von mechanischer Energie in Wärme. Das Auftreten dieser irreversiblen Anteile kommt quantitativ darin, dass $A > A_{rev}$, bzw. darin, dass $\eta < 1$ wird, zum Ausdruck. Es ist von Interesse, dass die Einschränkung der irreversiblen Vorgänge auf die in einer Fraktioniersäule grundsätzlich unvermeidbaren Anteile zu den in Gl. (16) und Fig. 3 wiedergegebenen wohl definierten und recht beträchtlichen thermodynamischen Nutzeffekten führt.

Besonders klein werden die Nutzeffekte nach Gl. (16) und Fig. 3, wenn wir von sehr kleinen Werten von γ_0 zu γ_e -Werten, die in der Nähe von 1 liegen, übergehen. Nach dem soeben Gesagten ist dies qualitativ verständlich, weil in diesem Falle ein allmähliches Anwachsen von γ_0 in der Blase bis zu $\gamma_e \simeq 1$ am oberen Ende der Kolonne stattfindet und weil demgemäss in weitem Masse irreversible Austauschvorgänge im Innern der Fraktionierkolonne auftreten. Mit $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e = 1$ erhalten wir formelmässig aus (16):

$$\eta = \gamma_0 \ln (1/\gamma_0). \quad (16a)$$

[Fraktionieraufsatz mit ideal arbeitender Wärmepumpe, $\gamma_0 \ll 1$; $\gamma_e = 1$]

Der Vergleich mit der ebenfalls für $\gamma_0 \ll 1, \gamma_e = 1$, jedoch für die Destillation mit Fraktionieraufsatz ohne Wärmepumpe gültigen Gleichung (11a) zeigt, dass der Nutzeffekt im betrachteten Grenzfall durch die Verwendung der Wärmepumpe um einen Faktor $A/RT\delta$ oder, wenn die Destillation bei Drucken von ungefähr einer Atmosphäre vorgenommen wird, um einen Faktor $10,7/\delta$ verbessert wird. Für $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$, was ungefähr der Destillation von schwerem Wasser bei 70° entspricht, wäre $10,7/\delta \simeq 200$.

Für das Beispiel $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\gamma_e = 1$, welches ungefähr der Herstellung von reinem D_2O aus gewöhnlichem Wasser entspricht und welches bereits in Gl. (11d) betrachtet wurde, erhalten wir aus (16a) unmittelbar

$$\eta = 0,921 \cdot 10^{-3} \quad (\text{mit Wärmepumpe, Zahlenbeispiel}) \quad (16b)$$

und für das Beispiel einer „gewöhnlichen“ Destillation (vgl. Beispiel Gl. 11e) mit $\gamma_0 = 0,1$, $\delta = 0,1$, $\gamma_e = 1$ entsprechend

$$\eta = 0,230 \quad (\text{mit Wärmepumpe, Zahlenbeispiel}). \quad (16c)$$

Im ersten Beispiel hat die Einsetzung der Wärmepumpe eine Verbesserung des Nutzeffektes um einen Faktor 200, im zweiten Beispiel um einen Faktor 100 zur Folge.

5. Nutzeffekt bei Übergang von γ_0 zu γ_e in zwei Etappen.

Fig. 3 und auch das Zahlenbeispiel Gl. (16b) zeigen, dass der Nutzeffekt, auch bei Anwendung der Wärmepumpe, für den Übergang von sehr kleinen γ_0 -Werten zu $\gamma_e = 1$ klein wird. Wir entnehmen andererseits aus Fig. 3, dass der Nutzeffekt für den Übergang z. B. von 10^{-1} auf 1 seinerseits wieder besser als der Nutzeffekt für den Übergang von 10^{-3} auf 1 ist. Es legt dies die Frage nahe, ob es nicht für die Herstellung eines Mols Endprodukt der Konzentration γ_e aus Ausgangsprodukt von der kleinen Konzentration γ_0 günstig sein könnte, aus dem Ausgangsprodukt in einem ersten Arbeitsgang eine geeignete Menge eines Produktes mit einer zwischen γ_0 und γ_e liegenden Konzentration γ_m herzustellen und dieses Zwischenprodukt anschliessend in ein Mol Endprodukt der Konzentration γ_e und einen Rest mit der Konzentration γ_0 aufzuspalten. Wenn sich dies als günstig erweist, wird man anstelle der Herstellung eines Zwischenproduktes der Konzentration γ_m auch die Herstellung einer Reihe von Zwischenprodukten mit den Konzentrationen $\gamma_1, \gamma_2 \dots$ ins Auge fassen.

a) Menge der als Zwischenprodukt der Konzentration γ_m herzustellenden Substanz. Wenn wir aus dem Ausgangs-

produkt der Konzentration γ_0 ein Zwischenprodukt der Konzentration γ_m und aus diesem ein Mol Endprodukt der Konzentration γ_e herstellen wollen, so haben wir zunächst die Zahl n der Mole des Zwischenproduktes, welche wir herstellen müssen, festzustellen. Wir finden n aus der Bedingung, dass nachher aus n Molen Zwischenprodukt der Konzentration γ_m ein Mol Endprodukt der Konzentration γ_e und $(n - 1)$ Mole Produkt der Konzentration γ_0 hergestellt werden sollen. Damit die Stoffbilanz für die leicht flüchtige Komponente hierbie erfüllt ist, muss gelten

$$n\gamma_m = 1 \cdot \gamma_e + (n-1)\gamma_0 \quad (17) \quad \text{oder} \quad n = (\gamma_e - \gamma_0)/(\gamma_m - \gamma_0). \quad (17a)$$

Die Bedingung dafür, dass die Stoffbilanz für die schwer flüchtige Komponente erfüllt sei, gibt das gleiche Ergebnis.

b) Aufwand an Energie für die Herstellung des Zwischenproduktes ohne bzw. mit Anwendung einer Wärmepumpe.

Die Energie, welche wir aufwenden müssen, um aus einer sehr grossen Menge des Ausgangsproduktes der Konzentration γ_0 ohne Verwendung einer Wärmepumpe ein Mol Zwischenprodukt der Konzentration γ_m zu erhalten, finden wir, indem wir in Gl. (10) γ_e durch γ_m ersetzen. Die Energie A_1' , welche ohne Verwendung der Wärmepumpe benötigt wird, um n Mole des Zwischenproduktes herzustellen, ergibt sich hieraus durch Multiplikation mit der aus (17a) zu entnehmenden Zahl n . Wir erhalten dann

$$A_1' = \frac{A}{\delta} \frac{\gamma_m - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_m - \gamma_0} = \frac{A}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}. \quad (18)$$

[Aufwand an Energie für die Herstellung von n Mol des Zwischenproduktes, ohne Wärmepumpe]

Für die Energie A_1 , welche wir, wiederum für die Herstellung von n Grammolekeln des Zwischenproduktes, jedoch unter Benützung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe, benötigen, erhalten wir entsprechend

$$A_1 = RT (\gamma_m - \gamma_0) (\gamma_e - \gamma_0)/\gamma_0(1 - \gamma_0). \quad (18a)$$

[Mechanische Energie für die Herstellung von n Mol des Zwischenproduktes bei Verwendung einer Wärmepumpe]

Die so erzeugten n Mole des Zwischenproduktes können einem eine grosse Menge dieses Produktes enthaltenden Behälter zugeführt werden.

c) Mechanische Energie für die Herstellung eines Mols des Endproduktes der Konzentration γ_e aus dem Zwischenprodukt der Konzentration γ_m . Es wird in entsprechender Weise die Energie A_2' , welche wir aufwenden müssen, um aus dem Zwischenprodukt der Konzentration γ_m ein Mol des Endproduktes der Konzentration γ_e herzustellen, ohne Anwendung einer Wärmepumpe, gleich

$$A_2' = \frac{A}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_m}{\gamma_m(1 - \gamma_m)}, \quad (19)$$

[Energie für Herstellung eines Mols der Konzentration γ_e aus Zwischenprodukt der Konzentration γ_m , ohne Wärmepumpe]

und dasselbe, bei Einsatz einer ideal arbeitenden Wärmepumpe:

$$A_2 = RT (\gamma_e - \gamma_m)^2 / \gamma_m (1 - \gamma_m). \quad (19a)$$

[Energie für Herstellung eines Mols der Konzentration γ_e aus Zwischenprodukt der Konzentration γ_m unter Verwendung einer Wärmepumpe]

d) Energie für die Herstellung von $(n - 1)$ Molen Substanz der Konzentration γ_0 aus dem Zwischenprodukt der Konzentration γ_m . Die Energie A_3' , welche wir bei Verzicht auf eine Wärmepumpe aufwenden müssen, um in einer Abtriebsäule aus dem Zwischenprodukt der Konzentration γ_m , welche grösser als γ_0 ist, $(n - 1)$ Grammmolekeln Substanz der Konzentration γ_0 herzustellen, ergibt sich durch eine zur Betrachtung von § 3 völlig analoge Überlegung zu

$$A_3' = \frac{A}{\delta} \frac{\gamma_m - \gamma_0}{\gamma_m (1 - \gamma_m)} (n - 1) = \frac{A}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_m}{\gamma_m (1 - \gamma_m)}.$$

[für Herstellung von $(n - 1)$ Grammmolekeln der Konzentration γ_0 aus Zwischenprodukt der Konzentration γ_m , ohne Wärmepumpe]

Die mechanische Energie A_3 , welche wir für denselben Vorgang bei Benützung einer ideal wirkenden Wärmepumpe benötigen, wird

$$A_3 = RT \frac{(\gamma_m - \gamma_0) (\gamma_e - \gamma_m)}{\gamma_m (1 - \gamma_m)}. \quad (20a)$$

[Bedarf an mechanischer Energie für die Herstellung von $(n - 1)$ Grammmolekeln der Konzentration γ_0 aus Zwischenprodukt der Konzentration γ_m bei Benützung einer Wärmepumpe]

Man überzeugt sich, dass der Behälter, welcher das Zwischenprodukt der Konzentration γ_m enthält, durch die unter b, c und d beschriebenen Operationen insgesamt keine Änderung seines Inhaltes erfahren hat, indem sich die bei diesen Operationen am Inhalt dieses Behälters ergebenden Änderungen sowohl was die Molzahl im Ganzen, als auch was die leichte und die schwere Gemischkomponente betrifft, je zu Null ergänzen. Es stellen daher $A_1' + A_2' + A_3'$ bzw. $A_1 + A_2 + A_3$ die ohne bzw. mit Wärmepumpe aufzuwendenden mechanischen Energien dar, welche zur Herstellung eines Mols des Endproduktes der Konzentration γ_e aus einem Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 über ein Zwischenprodukt der Konzentration γ_m , aber ohne dass von diesem Zwischenprodukt zum Schluss etwas übrig bleibt, aufgewendet werden müssen.

e) Nutzeffekt der Herstellung des Endproduktes über die Zwischenstufe der Konzentration γ_m ohne bzw. mit Verwendung einer Wärmepumpe. Die reversible Arbeit für die Herstellung einer Grammmolekel des Endproduktes der Konzentration γ_e aus einer grossen Menge des Ausgangsproduktes der Konzentration γ_0 war durch Gl. (6) gegeben; die für denselben Vorgang, aber unter Einschaltung einer Zwischenstufe der Konzentration γ_m , aufzuwendende Arbeit war, wie wir soeben sahen, durch die Summe $A_1' + A_2' + A_3'$ bzw. $A_1 + A_2 + A_3$ gegeben.

Der Nutzeffekt bei Verzicht auf eine Wärmepumpe ist daher gleich

$$\eta_z' = \frac{A_{\text{rev}}}{A_1' + A_2' + A_3'} = \frac{RT \left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0} \right]}{\frac{A}{\delta} \left[\frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0 (1 - \gamma_0)} + 2 \frac{\gamma_e - \gamma_m}{\gamma_m (1 - \gamma_m)} \right]}. \quad (21)$$

[Ohne Wärmepumpe, mit Herstellung eines Zwischenproduktes der Konzentration γ_m]

Schon der Vergleich der rechten Seite von Gl. (18) mit der rechten Seite von Gl. (10) zeigt, dass im Falle eines Verzichtes auf die Wärmepumpe für die Herstellung von n Molen des Zwischenproduktes allein eine Energie aufzuwenden war, welche für die direkte Herstellung eines Mols des Endproduktes aus dem Ausgangsprodukt benötigt wurde. Demgemäss ist auch der Nutzeffekt η' gemäss (21) mit intermediärer Herstellung eines Zwischenproduktes der Konzentration γ_m kleiner als der Nutzeffekt η' bei direkter Herstellung des Endproduktes gemäss Gl. (11). Die Einschaltung einer Zwischenstufe hat demnach im Falle der Destillation ohne Wärmepumpe stets eine Herabsetzung des thermodynamischen Nutzeffektes zur Folge. Wenn man mit einer Fraktionierkolonne ohne Wärmepumpe arbeitet, ist es, was den Energieverbrauch betrifft, am günstigsten, von der Ausgangskonzentration unmittelbar in einer Apparatur zum Endprodukt der gewünschten Konzentration γ_e überzugehen.

Das Ergebnis ist grundsätzlich anders, wenn für die Herstellung und Weiterverarbeitung der Zwischenstufen Wärmepumpen verwendet werden. Man erhält in diesem Falle

$$\eta_z = \frac{A_{\text{rev}}}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0}}{\frac{(\gamma_e - \gamma_0)(\gamma_m - \gamma_0)}{\gamma_0(1 - \gamma_0)} + \frac{(\gamma_e - \gamma_m)(\gamma_e - \gamma_0)}{\gamma_m(1 - \gamma_m)}}. \quad (22)$$

[Herstellung des Endproduktes der Konzentration γ_e aus Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 unter Herstellung einer Zwischenstufe der Konzentration γ_m ; mit Wärmepumpe]

Es zeigt sich, dass der Ausdruck (22) für $\gamma_m = \gamma_0$ sowie für $\gamma_m = \gamma_e$ jeweils genau in die Beziehung (16) übergeht, welche für die Herstellung von Endprodukt mit der Konzentration γ_e aus Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 , jedoch ohne Einschaltung einer Zwischenstufe gilt. Dies ist sachlich verständlich, weil eine Zwischenstufe mit den Konzentrationen $\gamma_m = \gamma_0$ oder $\gamma_m = \gamma_e$ darauf hinausläuft, dass in Wirklichkeit γ_e aus γ_0 in einem Schritte hergestellt wird. Für $0,5 > \gamma_0 < \gamma_m < \gamma_e$ dagegen, also stets dann, wenn γ_0 kleiner als 0,5, $\gamma_e > \gamma_0$ und γ_m zwischen γ_0 und γ_e liegt, zeigt die Diskussion von (22) und der Vergleich mit (16), dass $\eta_z > \eta$ wird, dass also der Nutzeffekt bei Herstellung des Endproduktes über eine Zwischenstufe verbessert wird. Man erkennt dies besonders gut, wenn man den Quotienten aus (22) und (16) bildet. Man erhält

$$q_z = \frac{\eta_z}{\eta} = \frac{\frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1 - \gamma_0)}}{\frac{(\gamma_m - \gamma_0)}{\gamma_0(1 - \gamma_0)} + \frac{\gamma_e - \gamma_m}{\gamma_m(1 - \gamma_m)}} = \frac{(\gamma_e - \gamma_0) \gamma_m(1 - \gamma_m)}{(\gamma_m - \gamma_0) \gamma_m(1 - \gamma_m) + (\gamma_e - \gamma_m) \gamma_0(1 - \gamma_0)}. \quad (23)$$

[Quotient der Nutzeffekte bei Herstellung des Endproduktes γ_e aus dem Ausgangsprodukt γ_0 mit und ohne Zwischenstufe]

Durch Nullsetzen des Differentialquotienten von (23) nach γ_m erhalten wir zur Bestimmung des Wertes $\gamma_{m,\text{max}}$, welcher die Funktion (23) zu einem Maximum macht, die Beziehung

$$\gamma_{m,\text{max}}^2 (1 - \gamma_{m,\text{max}})^2 / (\gamma_0 (1 - \gamma_0)) = \gamma_{m,\text{max}} (\gamma_{m,\text{max}} - \gamma_e) + \gamma_e (1 - \gamma_{m,\text{max}}). \quad (24)$$

Es ist dies eine Gleichung vierten Grades für $\gamma_{m,max}$. In dem besonders interessierenden Fall $\gamma_e = 1$ vereinfacht sie sich zu einer Gleichung zweiten Grades. Sie geht dann über in

$$\gamma_{m,max}^2 = \gamma_0(1 - \gamma_0) \text{ oder } \gamma_{m,max} = \sqrt{\gamma_0(1 - \gamma_0)} \text{ [aus (24) für } \gamma_e = 1] \quad (24a)$$

Für den Fall $\gamma_e = 1$ vereinfachen sich übrigens auch die Ausdrücke (22) und (23). Sie gehen in diesem Falle über in

$$\eta_z = \frac{\gamma_m \gamma_0}{\gamma_m(\gamma_m - \gamma_0) + \gamma_0(1 - \gamma_0)} \ln \frac{1}{\gamma_0} \text{ [aus (22) für } \gamma_e = 1] \quad (25)$$

und

$$q_z = \frac{\eta_z}{\eta} = \frac{\gamma_m(1 - \gamma_0)}{(\gamma_m - \gamma_0)\gamma_m + \gamma_0(1 - \gamma_0)} \text{ [aus (23) für } \gamma_e = 1] \quad (25a)$$

und, wenn wir hierin für γ_m den Wert $\gamma_{m,max}$ aus (24a) einsetzen und das diesem Werte von γ_m entsprechende η_z mit $\eta_{z,max}$ bezeichnen:

$$\eta_{z,max} = \frac{\sqrt{\gamma_0}}{2\sqrt{1 - \gamma_0} - \sqrt{\gamma_0}} \ln \frac{1}{\gamma_0} \text{ [aus (22) für } \gamma_e = 1 \text{ und } \gamma_m = \sqrt{\gamma_0(1 - \gamma_0)}] \quad (25b)$$

bzw.

$$q_z = \frac{\eta_{z,max}}{\eta} = \frac{1 - \gamma_0}{\gamma_0} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\frac{1 - \gamma_0}{\gamma_0}} - 1} \text{ [aus (23) für } \gamma_e = 1 \text{ und } \gamma_m = \sqrt{\gamma_0(1 - \gamma_0)}]. \quad (25c)$$

Von besonderem Interesse ist die weitere Spezialisierung auf den Fall $\gamma_0 \ll 1$, also der Fall $\gamma_e = 1$; $\gamma_0 \ll 1$. In diesem Falle wird aus (24a)

$$\gamma_{m,max} = \sqrt{\gamma_0} \text{ [für } \gamma_e = 1, \gamma_0 \ll 1]. \quad (26)$$

In Worten: wenn wir von einer kleinen Ausgangskonzentration γ_0 ausgehend praktisch reines Endprodukt durch Destillation unter Anwendung ideal arbeitender Wärmepumpen mit gutem Nutzeffekt herstellen wollen, so ist es günstig, nicht mit Hilfe einer Fraktioniersäule von γ_0 zu $\gamma_e = 1$ überzugehen, sondern zunächst ein Zwischenprodukt (oder mehrere Zwischenprodukte) herzustellen. Bei Einschaltung einer Zwischenstufe wird, wenn $\gamma_0 \ll 1$ und $\gamma_e \simeq 1$ ist, der erzielbare Nutzeffekt am grössten, wenn die Konzentration des Zwischenproduktes gleich $\sqrt{\gamma_0}$ gemacht wird. In solchem Falle wird der Nutzeffekt anstatt durch die Beziehung (16a) durch die aus (25) durch Einsetzen der Werte $\gamma_e = 1$, $\gamma_m = \sqrt{\gamma_0}$ hervorgehende Beziehung (27) gegeben:

$$\eta_z = \frac{\sqrt{\gamma_0}}{2} \ln \frac{1}{\gamma_0} \text{ [für } \gamma_e = 1, \gamma_0 \ll 1, \gamma_m = \sqrt{\gamma_0}]. \quad (27)$$

Der Faktor q_z , um den der Nutzeffekt durch die Einschaltung der Zwischenstufe verbessert wird, ergibt sich durch Vergleich von (27) mit (16a) oder auch durch den Übergang zu $\gamma_0 \ll 1$ in Gl. (25c) zu

$$q_z = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\gamma_0}} \text{ [für } \gamma_e = 1, \gamma_0 \ll 1, \gamma_m = \sqrt{\gamma_0}]. \quad (27a)$$

Nach (27a) ist die Erhöhung des Nutzeffektes, welche wir durch Einschaltung einer Zwischenstufe erzielen, dann erheblich, wenn wir von sehr kleinen Werten der Ausgangskonzentration zu $\gamma_e = 1$ übergehen. Für $\gamma_0 = 10^{-4}$ ist der Faktor, um den der Nutzeffekt

durch Einschaltung einer Zwischenstufe mit $\gamma_m = 10^{-2}$ heraufgesetzt wird, gleich 50. Für den direkten Übergang von $\gamma_0 = 10^{-4}$ auf $\gamma_e = 1,0$ war der Nutzeffekt nach Gl. (16b) gleich $0,921 \cdot 10^{-3}$, also etwas weniger als ein Promille. Mit dem Übergang über die Zwischenstufe erhöht er sich auf $\eta_z = 4,60 \cdot 10^{-2}$.

Es sei zum Ergebnis (27) noch folgende Bemerkung angefügt: (27) ist der thermodynamische Nutzeffekt bei der Herstellung eines Endproduktes von der Konzentration $\gamma_e = 1$, ausgehend von einer grossen Menge Ausgangssubstanz der Konzentration γ_0 unter intermediärer Herstellung von Substanz mit der Konzentration $\sqrt{\gamma_0}$. Wir bemerken, dass der Nutzeffekt für die Herstellung eines Endproduktes derselben Konzentration γ_e , aber ausgehend von einer grossen Menge von Ausgangssubstanz der Konzentration $\sqrt{\gamma_0}$ (statt γ_0) und ohne Zwischenstufe, offenbar durch den Ausdruck gegeben ist, den wir erhalten, wenn wir in (16a) γ_0 durch $\sqrt{\gamma_0}$ ersetzen. Der Ausdruck, den wir dabei erhalten, ist aber identisch mit (27). Die Herstellung des Endproduktes $\gamma_e = 1$ aus Ausgangssubstanz γ_0 über die Zwischenstufe $\sqrt{\gamma_0}$ gibt also denselben Nutzeffekt wie die Herstellung des Endproduktes $\gamma_e = 1$ ohne Zwischenstufe aus Ausgangssubstanz der Konzentration $\sqrt{\gamma_0}$.

6. Nutzeffekt beim Übergang von γ_0 zu γ_e in mehreren Etappen.

Das Ergebnis, wonach der Nutzeffekt beim Übergang von $\gamma_0 = 10^{-4}$ auf $\gamma_e = 1$ durch Einschaltung einer Zwischenstufe um einen Faktor 50 verbessert wird, legt die Vermutung nahe, dass eine weitere Steigerung des Nutzeffektes dadurch erzielt werden kann, dass anstatt einer mehrere Zwischenstufen zwischen γ_0 und γ_e eingeschaltet werden. Eine Berechnung, welche zu der vorstehend im Falle einer Zwischenstufe durchgeführten Betrachtung analog ist, bestätigt diese Vermutung.

So können wir etwa beim Übergang von $\gamma_0 = 10^{-4}$ zu $\gamma_e = 1$ anstatt der Zwischenstufe mit $\gamma_m = 10^{-2}$ zwei weitere Zwischenstufen einschalten, indem wir zwischen 10^{-4} und 10^{-2} , sowie zwischen 10^{-2} und 1 je eine weitere Etappe mit $\gamma_1 = 10^{-3}$ bzw. mit $\gamma_3 = 10^{-1}$ einlegen.

Wenn schlussendlich ein Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 1$ hergestellt werden soll, so haben wir die Anzahl n_3 von Grammolekeln der Substanz mit $\gamma_3 = 10^{-1}$ in Analogie zu Gl. (17) so festzulegen, dass

$$n_3 \gamma_3 = 1 \cdot \gamma_e + (n_3 - 1) \gamma_0$$

wird. Es entspricht dies der Massnahme, dass aus der Zwischensubstanz mit der Konzentration γ_3 ein Mol Endprodukt mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ und $(n_3 - 1)$ Mole mit der Konzentration γ_0 hergestellt werden sollen. In entsprechender Weise kann, nachdem n_3 bestimmt ist, die Anzahl von Grammolekeln, welche von jeder der vorangehenden Etappen hergestellt werden muss, der Reihe nach bestimmt werden. Bei Einschaltung der genannten 3 Etappen ergibt sich für den Übergang von $\gamma_0 = 10^{-4}$ zu $\gamma_e = 1,0$ ein Nutzeffekt von 24,9%. Bei nochmaliger Verdoppelung der von γ_0 zu γ_e führenden Schritte ergeben sich 7 Zwischenstufen und eine Steigerung des Nutz-

effektes auf $\eta = 50\%$. Wenn wir zwischen γ_0 und γ_e viele Zwischenstufen einlegen wollen, so ist, was in den vorigen Beispielen schon berücksichtigt wurde, zu beachten, dass eine Einschaltung von Zwischenstufen für den Fall, dass γ_0 gleich oder grösser als 0,5 und γ_e ungefähr gleich 1 ist, den Nutzeffekt (nach Gl. 16) heruntersetzen würde. Aus diesem Grunde erscheint es vernünftig, die Erzeugung des Endproduktes der Konzentration γ_e im Falle $\gamma_0 \geq 0,5$ in einem Schritte, also nicht in Etappen, vorzunehmen. Ebenso erscheint es vernünftig, im Falle $\gamma_0 < 0,5$ die Erzeugung des Endproduktes zwar in Etappen vorzunehmen, jedoch in solcher Weise, dass die Unterteilung in Zwischenstufen auf das zwischen $\gamma = \gamma_0$ und $\gamma = 0,5$ liegende Konzentrationsintervall beschränkt wird. Im Falle $\gamma_0 < \gamma_e < 0,5$ würde also das gesamte zwischen γ_0 und γ_e liegende Konzentrationsintervall in kleinen Etappen zurückgelegt werden, wogegen im Falle $\gamma_0 < 0,5 < \gamma_e$ nur das zwischen γ_0 und 0,5 liegende Intervall in vielen Schritten, das Intervall $\gamma = 0,5$ bis γ_e dagegen in einem Schritte zurückgelegt wird. Wenn γ_i die relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponente in der i -ten Etappe, n_i die Anzahl von Grammmolekeln, welche von dieser Etappe herzustellen sind³⁾, bedeuten, so ist es ausserdem günstig, die sukzessive Konzentrierung in der Weise vorzunehmen, dass aus den n_i Grammmolekeln der i -ten Etappe n_{i+1} Grammmolekeln der $i + 1$ -ten Etappe und $n_i - n_{i+1}$ Grammmolekeln der Konzentration γ_0 (die letzteren mit Hilfe einer Abtriebsäule), je unter Benutzung ideal arbeitender Wärmepumpen, hergestellt werden.

Der unter diesen Voraussetzungen zu erzielende Nutzeffekt ist in Gleichung (28) angegeben:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \frac{\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0}}{(\gamma_e - \gamma_0) \left[\ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} - \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0} \right]} \quad \text{für } \gamma_0 < \gamma_e < 0,5; \\ \eta &= \frac{\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0}}{(\gamma_e - \gamma_0) \left[\ln \frac{1 - \gamma_0}{\gamma_0} + 4(\gamma_e - 0,5) \right]} \quad \text{für } \gamma_0 < 0,5 < \gamma_e; \\ \eta &= \frac{\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1 - \gamma_e) \ln \frac{1 - \gamma_e}{1 - \gamma_0}}{(\gamma_e - \gamma_0)^2 \gamma_0 (1 - \gamma_0)} \quad \text{für } 0,5 < \gamma_0 < \gamma_e. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

[Nutzeffekt für den Übergang von γ_0 zu γ_e bei Benützung ideal wirkender Fraktionierkolonnen sowie ideal wirkender Wärmepumpen und, für den Fall, dass $\gamma_0 < 0,5$ ist, mit Aufteilung des zwischen $\gamma = \gamma_0$ und $\gamma = 0,5$ liegenden Konzentrationsintervalls in eine grosse Zahl von Zwischenstufen.]

In Fig. 4 ist der Nutzeffekt gemäss (28) in Abhängigkeit von γ_0 und γ_e für den Fall sehr vieler Etappen in ähnlicher Weise dargestellt, wie es in Fig. 3 für den unmittelbaren Übergang von γ_0 zu γ_e geschehen

³⁾ Es ist stets $n_i = (\gamma_e - \gamma_0) / (\gamma_i - \gamma_0)$.

ist. Auch hier ist η als Ordinate als Funktion von γ_e wiedergegeben, und auch hier gibt jede einzelne Kurve den Nutzeffekt als Funktion von γ_e für einen fest gegebenen, neben der betreffenden Kurve vermerkten γ_0 -Wert an. Man sieht, dass hier alle Nutzeffekte zwischen 0,5 und 1 liegen.

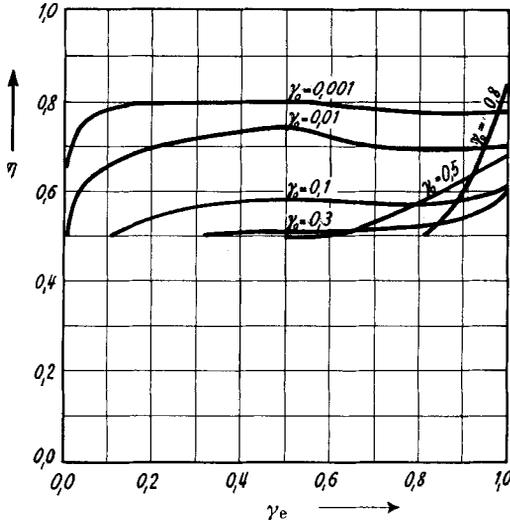


Fig. 4.

Abhängigkeit des Nutzeffektes bei der Erzeugung von Endprodukt der Konzentration γ_e bei Zerlegung des Gesamtvorganges in eine Vielzahl von Etappen. Benützung von Fraktionierkolonnen, sowie von ideal arbeitenden Wärmepumpen in jeder Etappe. Wie in Fig. 3 gilt jede Kurve für einen bestimmten γ_0 -Wert und gibt den Nutzeffekt als Funktion der von dem betreffenden γ_0 -Wert aus in Etappen erzeugten Endkonzentration γ_e .

Die Feststellung, dass die Unterteilung des Trennvorganges in viele Stufen einen hohen thermodynamischen Nutzeffekt liefert, ist theoretisch interessant, praktisch dagegen wegen der Notwendigkeit vieler Einzeloperationen weniger bedeutungsvoll. Praktisch und grundsätzlich interessant ist es gerade in Anbetracht der letzten Bemerkung, dass in Fällen wie beim Übergang von $\gamma_0 = 10^{-4}$ zu $\gamma_e = 1$, wie sie ungefähr bei der Herstellung von reinem D_2O aus gewöhnlichem Wasser vorliegen, der thermodynamische Nutzeffekt von $0,92 \cdot 10^{-3}$ im Falle der direkten Darstellung auf $4,6 \cdot 10^{-2}$ bei intermediärer Herstellung einer Zwischenkonzentration, sodann auf 0,249 bei intermediärer Herstellung von 3 Zwischenkonzentrationen und auf 0,50 bei Herstellung von 7 Zwischenkonzentrationen erhöht werden kann.

Dies zeigt, zusammen mit den weiter angegebenen Beispielen, dass bei praktisch in Frage kommenden Stofftrennungen in Destillationskolonnen bei Benützung ideal wirkender Wärmepumpen zwischen 20 und 50%

liegende Nutzeffekte ohne weiteres möglich sind. Obwohl in jeder Fraktionierkolonne die Vervielfachung des Einzeleffektes durch irreversible Vorgänge, nämlich durch den fortwährenden Austausch von Substanz zwischen aufsteigendem Dampf und abströmender Flüssigkeit, erkauft werden muss, wird die Vervielfachung, schon wenn wenige geeignete Zwischenkonzentrationen hergestellt werden, recht billig erkauft. Die Destillation ist damit ein Trennverfahren, welches grundsätzlich vom idealen nicht allzuweit entfernt liegt. Es ist von Interesse, dass auch andere, mit der Destillation verwandte, auf dem Haarnadel-Gegenstromprinzip beruhende Trenn- oder Konzentrierungsverfahren, insbesondere die Harnkonzentrierung in der Niere⁴⁾, ebenfalls mit Nutzeffekten von derselben Grössenordnung arbeiten und dass das letztgenannte Verfahren vom Organismus praktisch eingesetzt wird⁵⁾.

Zusammenfassung.

Der thermodynamische Nutzeffekt einer Trennung ist der Quotient aus der mechanischen Energie, welche benötigt wird, die Stofftrennung isotherm und reversibel vorzunehmen, und der mechanischen Energie, welche in einem praktischen Falle für die Trennung aufgewendet wird. Diese Energien werden angegeben für die Herstellung von einer Grammolekel eines Produktes, welches die leichter flüchtige Komponente in einer relativen Konzentration γ_e enthält, ausgehend von einer grossen Menge eines binären Gemisches, in welchem die leichter flüchtige Komponente in einer relativen Konzentration γ_0 vorliegt. Der Nutzeffekt wird angegeben für die Trennung durch Destillation mit Hilfe einer optimal arbeitenden Rektifizierkolonne ohne und mit Verwendung einer Wärmepumpe zur Wiederverwertung der bei der Rücklauferzeugung anfallenden Kondensationswärme.

Bei der Trennung durch Destillation ohne Wärmepumpe ist der Nutzeffekt klein, und zwar umso kleiner, je geringer die Siedepunktsdifferenz der im Gemisch vorliegenden Komponenten ist.

Auch bei der Trennung durch Destillation unter Verwendung einer optimal wirkenden Wärmepumpe ist der Nutzeffekt genau angebar; er hängt bei direkter Erzeugung des Endproduktes mit Hilfe einer Rektifizierkolonne nur von der Ausgangskonzentration γ_0 und der Endkonzentration γ_e , jedoch nicht von der Temperatur, nicht vom Druck, unter welchem destilliert wird, und auch nicht von der Siedepunktsdifferenz der Gemischkomponenten ab. Der Nutzeffekt (auch bei Verwendung der Wärmepumpe) wird klein, wenn die Ausgangskonzentration extrem klein, die Endkonzentration dagegen gross ist. In diesem Falle ($\gamma_0 \ll 1$; $\gamma_e = 1$) wird der Nutzeffekt wesentlich

⁴⁾ B. Hargitay & W. Kuhn, Z. Elektrochem. **55**, 539 (1951).

⁵⁾ H. Wirz, B. Hargitay & W. Kuhn, Helv. physiol. Acta **9**, 196 (1951).

(gegebenenfalls um einen Faktor 100 oder mehr) vergrössert, wenn aus dem Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 das Endprodukt mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ nicht direkt hergestellt wird, sondern wenn vielmehr aus dem Ausgangsprodukt in einer ersten Etappe ein Zwischenprodukt mit einer Konzentration γ_m , welche im Optimum gleich $\sqrt{\gamma_0}$ gewählt wird, erzeugt und aus diesem Zwischenprodukt erst das Endprodukt mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ hergestellt wird. Der Nutzeffekt wird in solchem Falle (wenn $\gamma_0 \ll 1$ ist) dadurch weiter verbessert, dass die Herstellung des Endproduktes aus dem Ausgangsprodukt in eine grössere Anzahl von Etappen zerlegt wird. Für alle praktisch interessierenden Destillationen kann auf solche Weise ein zwischen 0,2 und 0,5 oder auch höher liegender Nutzeffekt leicht erreicht werden.

Die Erreichung von in dieser Grössenordnung liegenden Nutzeffekten ist von Interesse, weil sie zeigt, dass die in einer Rektifizierkolonne grundsätzlich stattfindenden irreversiblen Vorgänge im Verhältnis zu der von der Kolonne effektiv besorgten Nutzarbeit keine überwiegende, sondern nur eine mässige Rolle spielen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

125. Dampfdruckunterschiede isotoper Verbindungen. (Infrarot-Anteil der Dispersionswechselwirkung als Ursache für grössere Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies)

von P. Baertschi und W. Kuhn.

(18. IV. 57.)

1. Einleitung.

Bei Versuchen über Isotopentrennung in Präzisions-Destillationskolonnen¹⁾ hat sich gezeigt, dass sich bei der fraktionierten Destillation von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Chloroform (CHCl_3) erwartungsgemäss die Molekelsorten mit schwerem Chlor (^{37}Cl) im Rückstand, die Molekelsorten mit leichtem Chlor (^{35}Cl) im Destillat anreichern, dass aber hinsichtlich der gleichzeitig erfolgenden Trennung der Kohlenstoffisotopen ein quantitativ etwa 10 mal grösserer Effekt in der umgekehrten Richtung eintritt²⁾. Die Molekelspezies, welche schweren Kohlenstoff (^{13}C) enthalten, erweisen sich überraschenderweise als wesentlich leichter flüchtig als die Spezies mit leichtem Kohlenstoff (^{12}C). Es findet demgemäss bei der

¹⁾ W. Kuhn, P. Baertschi & M. Thürkau, *Chimia* **8**, 109 (1954).

²⁾ P. Baertschi, W. Kuhn & H. Kuhn, *Nature* **171**, 1018 (1953).