CHIMIA

Volumen 12 Fasc. 5 1958 Pag. 131–158

Thermodynamischer Nutzeffekt von Präzisions-Destillationskolonnen

Von W. KUHN, A. NARTEN und E. PETERLI

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Untersuchungen über die Vorgänge, welche sich bei Stofftrennungen in Destillationskolonnen abspielen, haben gezeigt, daß für diese Trennungen bestimmte Gesetze und Beschränkungen gültig sind. Es ist auf Grund solcher Erkenntnisse beispielsweise die Aussage möglich, ob eine vorgegebene Destillationskolonne hinsichtlich Trenngüte, Erzeugnismenge und Energieverbrauch *ideal* arbeitet oder ob Verbesserungen noch zu erzielen wären. Im Rahmen solcher Untersuchungen wurden kürzlich Überlegungen über den thermodynamischen Nutzeffekt, welcher mit ideal arbeitenden Destillationskolonnen erreicht werden kann oder könnte, angestellt[1]. Die wesentlichen dabei erhaltenen Ergebnisse sollen im Nachstehenden beschrieben und etwas erweitert werden.

1. Herstellung eines Gramm-Moleküls Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer vorgegebenen sehr großen Menge von Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0

Es sei ein ideales athermisches binäres Gemisch vorgegeben, in welchem die erste (leichtflüchtige) Komponente in der relativen Konzentration (Molenbruch) γ_0 vorhanden ist. Die Siedepunktsdifferenz der Komponenten bei der betrachteten Temperatur T und dem entsprechenden Dampfdruck, welcher vom Atmosphärendruck verschieden sein kann, sei gleich ΔT, der Dampfdruck der reinen ersten und der reinen zweiten Komponente bei dieser Temperatur gleich p_l bzw. p_s. Der für eine teilweise oder vollständige Trennung des Gemisches durch Destillation maßgebende Trennparameter ist dann definiert als

$$\delta = \ln \frac{p_l}{p_s} \simeq \frac{\Lambda}{RT^2} \Delta T, \qquad (1)$$

wobei R die universelle Gaskonstante und Λ die für die beiden Gemischkomponenten nahezu übereinstimmende molekulare Verdampfungswärme bei der Temperatur T bedeutet.

Die reversible Arbeit A_{rev} bzw. die freie Energie F, welche wir unter Anwendung einer idealen, isotherm und reversibel arbeitenden Vorrichtung aufwenden müssen, um aus einer großen Menge des flüssigen Ausgangsproduktes ein Mol flüssiges Endprodukt, welches die leichtflüchtige Komponente in der Konzentration γ_e enthalten soll, darzustellen, ist, wie eine elementare Rechnung zeigt, unabhängig von der Größe des Trennparameters δ gleich

$$A_{rev} = RT \left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1-\gamma_e) \ln \frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0}\right]. \qquad (2)$$

Herstellung von einem Mol Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer großen Menge Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0

Nach dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie wird die mechanische Energie A, welche für die genannte Zustandsänderung, also für die Herstellung eines Mols Endproduktes der Konzentration γ_e *tatsächlich* aufgewendet wird, niemals kleiner, im Idealfalle gleich A_{rev}. Im praktischen Falle ist A stets größer als A_{rev}. Der Quotient

$$\eta = \frac{A_{rev}}{A} \qquad (3)$$

kann als der *thermodynamische Nutzeffekt* einer mit einer Fraktionier-Vorrichtung praktisch durchgeführten Trennung bezeichnet werden. η ist stets kleiner als, höchstens aber gleich 1.

Nun gehört zu den allgemeinen Bedingungen, denen der Betrieb jeder, auch der vollkommensten Fraktioniervorrichtung unterworfen ist, die Existenz eines *minimalen Rücklaufverhältnisses* H. Quantitativ für den Fall kleiner Werte von δ formuliert, lautet diese Bedingung, daß die Anzahl der am obern Ende der Kolonne *zum Rücklauf zu bringenden* Gramm-Moleküle geteilt durch die Anzahl der dort [als Erzeugnis in der Konzentration γ_e] *entnommenen* Gramm-Moleküle mindestens gleich sein muß.

$$H = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}. \qquad (4)$$

Da für jedes Gramm-Molekül, welches am obern Ende der Kolonne zum Rücklauf gebracht wird, die Verdampfungswärme Λ in der Blase aufgewendet werden muß, ergibt sich damit für die mechanische Energie A', welche bei Verwendung einer Fraktionierkolonne ohne Wärmepumpe, etwa in Form von elektrischer Energie, für die Herstellung von einem Mol Erzeugnis, eingesetzt werden muß:

$$A' = \Lambda \cdot H = \frac{\Lambda}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}. \qquad (5)$$

Der Nutzeffekt einer solchen Destillation ergibt sich als Quotient von (2) und (5)

[1] W. KUHN, A. NARTEN und E. PETERLI, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1066.

$$\eta' = \frac{RT\left[\gamma_e \ln \frac{\gamma_e}{\gamma_0} + (1-\gamma_e)\ln\frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0}\right]}{\Lambda(\gamma_e-\gamma_0)}\gamma_0(1-\gamma_0)\,\delta. \qquad (6)$$

Destillation mit Hilfe von Fraktioniersäule, ohne Wärmepumpe

Bei Anwendung einer Wärmepumpe muß für die Herstellung eines Gramm-Moleküls Endprodukt der Konzentration γ_e an Stelle der Energie (5) nur die mechanische Energie

$$A = \Lambda \cdot H\,\frac{dT}{T} = \frac{\Lambda}{\delta}\,\frac{\gamma_e-\gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}\,\frac{dT}{T} \qquad (7)$$

aufgewendet werden, wenn dT die Temperaturdifferenz bedeutet zwischen der Blase B, in welcher die Verdampfung stattfindet, und der am obern Ende der Kolonne vorhandenen Kühlstelle K, an welcher die Rücklauferzeugung stattfindet (Abb. 1).

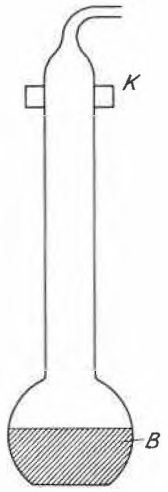


Abb. 1. Destillationsvorrichtung (schematisch) mit Blase B, Fraktionieraufsatz und Kühlstelle K (die letztere zur Rücklauferzeugung)

Der Ausdruck (7) ist die mechanische Energie, welche aufgewendet (und in Wärme verwandelt) werden muß, um die Energiemenge $\Lambda \cdot H$, welche an der Kühlstelle K in Abb. 1 als Kondensationswärme auftritt, von der an der Stelle K vorhandenen Temperatur auf die um dT höhere Blasentemperatur zu bringen und damit für die Dampferzeugung in der Blase wieder verwendbar zu machen. Selbstverständlich ist dT durch γ_0, γ_e und die Siedepunktdifferenz ΔT der Gemischkomponenten bestimmt, wobei (nach Gleichung 1) ΔT durch den Trennparameter δ ersetzt werden kann. Indem man dT in dieser Weise berechnet und in (7) einsetzt, ergibt sich:

$$A = RT\,\frac{(\gamma_e-\gamma_0)^2}{\gamma_0(1-\gamma_0)}. \qquad (8)$$

Herstellung eines Mols Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer großen Menge von Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 mit Hilfe einer Fraktioniersäule und bei Verwendung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe

Es ist interessant, daß der Ausdruck (8) ähnlich wie (2) und im Gegensatz zu (5) von Λ und δ *nicht* abhängt.

Es hat dies zur Folge, daß auch der Nutzeffekt η für die Herstellung eines Mols des Endproduktes als Quotient von (2) und (8):

$$\eta = \frac{A_{rev}}{A} = \frac{\gamma_0(1-\gamma_0)}{(\gamma_e-\gamma_0)^2}\left[\gamma_e \ln\frac{\gamma_e}{\gamma_0} - (1-\gamma_e)\ln\frac{1-\gamma_e}{1-\gamma_0}\right] \qquad (9)$$

Herstellung eines Mols Endprodukt der Konzentration γ_e aus einer großen Menge von Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 durch Destillation in einer Kolonne bei Verwendung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe

nur von γ_e und γ_0, jedoch *nicht* von der Größe des Trennparameters und damit *nicht* von der Differenz ΔT der Siedetemperaturen der Gemischkomponenten abhängt.

Der Ausdruck (9) gilt nicht nur für eine Rektifiziersondern auch für eine Abtriebsäule (im Falle der Abtriebsäule wäre γ_0 die relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponenten in der am *obern* Ende der Säule in einem Behälter befindlichen Ausgangssubstanz und γ_e in dem am *untern* Ende der Säule anfallenden Endprodukt).

Für den Fall einer Rektifiziersäule ($\gamma_e > \gamma_0$) ist der Nutzeffekt η bei Benutzung einer Fraktioniersäule in Kombination mit einer ideal arbeitenden Wärmepumpe in Abb. 2 für verschiedene Werte von γ_0 je als

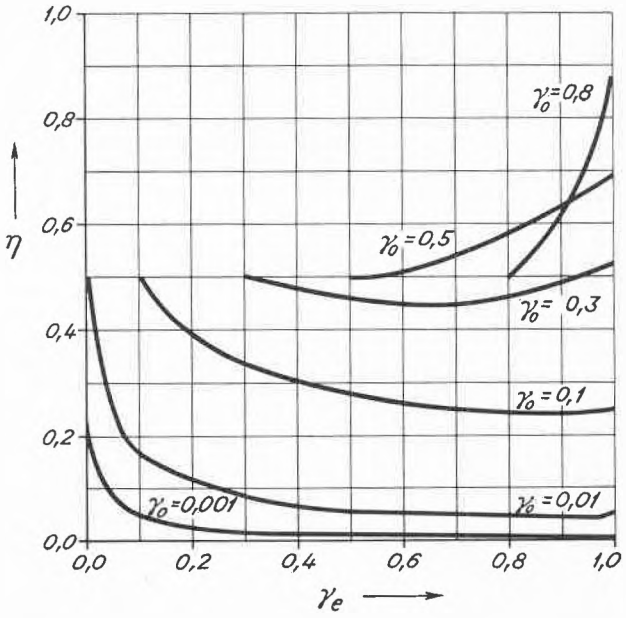


Abb. 2. Abhängigkeit des Nutzeffektes η bei der Erzeugung von Endprodukt der Konzentration γ_e aus Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 mit Hilfe einer Fraktionierkolonne und einer ideal arbeitenden Wärmepumpe. Jede einzelne Kurve gilt für einen bestimmten γ_0-Wert und gibt den Nutzeffekt η (Ordinate) als Funktion der von dem betreffenden γ_0-Wert aus erzeugten Endkonzentration γ_e

Funktion von γ_e, wiedergegeben. Dem Bilde oder auch der Beziehung (9) entnimmt man, daß der Nutzeffekt dann stets gleich 50 % ist, wenn wir, von einem beliebigen Werte von γ_0 ausgehend, ein Mol Endprodukt einer von γ_0 nur wenig verschiedenen Konzentration γ_e (etwa $\gamma_e = \gamma_0 + \varepsilon$) herstellen. Im weiteren entnehmen wir derselben Figur, daß der Nutzeffekt trotz Verwen-

dung einer ideal arbeitenden Wärmepumpe *sehr* klein wird, wenn wir, ausgehend von einer großen Menge Ausgangsprodukt mit ganz kleinem γ_0 ein Mol von reinem Endprodukt ($\gamma_e = 1$) herstellen.

Für $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e = 1$ erhält man allgemein aus (9):

$$\eta = \gamma_0 \ln (1/\gamma_0) \qquad (9a)$$

und hieraus z. B. für $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\gamma_e = 1$:

$$\eta = 0{,}92 \cdot 10^{-3}. \qquad (9b)$$

Beispiel

Sachlich ist das Auftreten eines sehr kleinen Nutzeffektes für $\gamma_0 \ll 1$; $\gamma_e = 1$ daraus verständlich, daß wir, wie man aus Gleichung (4) erkennt, in diesem Fall *ein sehr großes Rücklaufverhältnis* anwenden müssen. Letzteres bedeutet, daß wir in der Fraktioniersäule dauernd in einer großen Substanzmenge ein von γ_0 bis zu $\gamma_e = 1$ reichendes Konzentrationsgefälle längs der Säule aufrechterhalten bzw. durch Austausch zwischen aufsteigendem Dampf und abströmender Flüssigkeit immer wieder erzeugen müssen, um das Endprodukt ($\gamma_e = 1$) entnehmen zu können. Der zwischen Dampf und Flüssigkeit immerfort stattfindende, das Konzentrationsgefälle aufbauende Stoffaustausch stellt einen für die Wirkung der Fraktionierkolonne *notwendigen*, von selbst erfolgenden und daher thermodynamisch irreversiblen Vorgang dar. Es ist interessant, daß das Ausmaß dieser in einer Präzisions-Destillationskolonne erforderlichen irreversiblen Vorgänge *scharf definiert* und damit die Angabe eines grundsätzlich erreichbaren Nutzeffektes *streng* möglich ist.

2. *Nutzeffekt bei stufenweiser Darstellung des Endproduktes aus dem Ausgangsprodukt*

Es zeigt sich, daß die im Falle $\gamma_0 \ll 1$; $\gamma_e \gg \gamma_0$ gemäß Gleichung (9) und Abb. 2 auftretenden *sehr kleinen* η-Werte *in hohem Maße hinaufgesetzt werden können*, wenn die Darstellung eines Mols des Endproduktes der Konzentration γ_e aus dem Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 nicht wie in Gleichung (9) vorausgesetzt ist, in *einer* Apparatur und in *einem* Arbeitsgange, sondern *stufenweise* erfolgt.

Wenn wir, ausgehend von einer großen Menge Ausgangssubstanz z. B. der Konzentration $\gamma_0 = 10^{-4}$ ein Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 1$ in *einer* Apparatur direkt herstellen, so ist, wie wir in Gleichung (9b) sahen $\eta = 0{,}92 \cdot 10^{-3}$. Schon bei Zwischenschaltung *einer* Zwischenstufe mit $\gamma_m = \sqrt{\gamma_0} = 10^{-2}$ läßt sich hier η um einen Faktor 50 steigern, nämlich auf den Betrag $\eta = 4{,}6 \cdot 10^{-2}$. Bei Zwischenschaltung mehrerer Zwischenstufen kann η im betrachteten Beispiel, aber wie sich zeigen ließ überhaupt, auf über 50% gebracht werden.

Die Aussage, daß durch Einschaltung von Zwischenstufen der Nutzeffekt für die Darstellung eines Mols des Endproduktes etwa mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ aus einer großen Menge des Ausgangsmaterials mit der kleinen Konzentration γ_0 (z. B. $\gamma_0 = 10^{-4}$) in so hohem Maß erhöht werden kann, ist zunächst paradox, da ja auch bei Einlegung der Zwischenstufen der Umstand weiter besteht, daß in den Fraktioniersäulen insgesamt ein Konzentrationsgefälle, welches bei γ_0 beginnt und bei $\gamma_e = 1$ endet, erzeugt und während des ganzen Trennvorganges aufrechterhalten werden muß. Die Auflösung des Paradoxons besteht in dem Hinweis darauf, daß die Substanz*menge*, in welcher das Konzentrationsgefälle aufrechtzuerhalten ist, bei der stufenweisen Herstellung des Endproduktes für große Teile des Konzentrationsgefälles kleiner ist als bei der Herstellung des Endproduktes in *einem* Schritt in *einer* Apparatur.

Es mag dies am Beispiel $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\gamma_e = 1$ ohne und mit Zwischenschaltung der Zwischenstufe $\gamma_m = 10^{-2}$ unter Zugrundelegung eines Trennparameters $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$ kurz erläutert werden.

a) Direktherstellung des Endproduktes aus dem Ausgangsprodukt: Nach Gleichung (4) ist (mit $\gamma_e = 1$; $\gamma_0 = 10^{-4}$, $\delta = 5 \cdot 10^{-2}$; ungefähr entsprechend der Herstellung von D_2O aus natürlichem H_2O—D_2O-Gemisch durch Destillation) das minimale Rücklaufverhältnis gleich $H = 2 \cdot 10^5$. Das heißt, es müssen, wenn in einer Stunde 1 Mol Endprodukt mit $\gamma_e = 1$ hergestellt werden soll, während dieser Zeit $2 \cdot 10^5$ Mol Ausgangsgemisch in der Blase verdampft und am obern Ende der Kolonne zum Rücklauf gebracht werden.

b) Herstellung über eine Zwischenstufe. Es müssen zuerst $n_m = \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\gamma_m - \gamma_0}$, im Falle unseres Zahlenbeispiels $n = 10^2$ Mol des Zwischenproduktes der Konzentration $\gamma_m = 10^{-2}$ hergestellt werden. Für die Herstellung dieses Zwischenproduktes aus dem Ausgangsprodukt (γ_0) ist das Rücklaufverhältnis nach Gleichung (4) $H = 2 \cdot 10^3$. Da 100 Mol dieses Zwischenproduktes hergestellt werden müssen, sind also wiederum $2 \cdot 10^5$ Mol Ausgangssubstanz zu verdampfen und am obern Ende der ersten Stufe, welche $\gamma_m = 10^{-2}$ liefert, zum Rücklauf zu bringen.

Anschließend müssen, aus diesen 100 Mol des Zwischenproduktes (der Konzentration $\gamma_m = 10^{-2}$) hergestellt werden: 99 Mol Produkt der Konzentration $\gamma_0 = 10^{-4}$, wofür fast kein Arbeitsaufwand erforderlich ist, und 1 Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 1$. Für diese zweite Hauptstufe (von $\gamma_m = 10^{-2}$ auf $\gamma_e = 1{,}0$) ist das Rücklaufverhältnis nach Gleichung (4) gleich $2 \cdot 10^3$.

Im *zweiten* Teil der Kolonne müssen also während der Zeit, während welcher 1 Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 1$ hergestellt wird, nur mehr $2 \cdot 10^3$ (nicht $2 \cdot 10^5$) Mol Substanz durchgesetzt werden. In diesem zweiten Teil der Kolonne, in welchem die Konzentration von $\gamma_m = 10^{-2}$ auf $\gamma_e = 1$ ansteigt, ist an den das Konzentrationsgefälle aufbauenden Austauschvorgängen hundertmal weniger Substanz beteiligt als im entsprechenden Abschnitt der unter *a)* besprochenen Vorrichtung. Die durch die Unterteilung in Stufen er-

zielbare Reduktion des Ausmaßes der irreversiblen in der Kolonne ablaufenden Vorgänge und die entsprechende Steigerung des Nutzeffektes wird damit verständlich.

Der Nutzeffekt läßt sich nicht nur bei Unterteilung des Übergangs γ_0 zu γ_e in 2, sondern auch bei der Unterteilung in beliebig viele Etappen genau berechnen. Es zeigt sich, daß η für die Darstellung eines Mols Endprodukt der Konzentration $\gamma_e > \gamma_0$ aus einer großen Menge des Ausgangsprodukts der Konzentration γ_0 *bei geeigneter Wahl der Etappen* stets größer als oder mindestens gleich 0,5 wird. Genaueres ist den a.a.O. mitgeteilten Formeln sowie der Abb. 3 zu entnehmen.

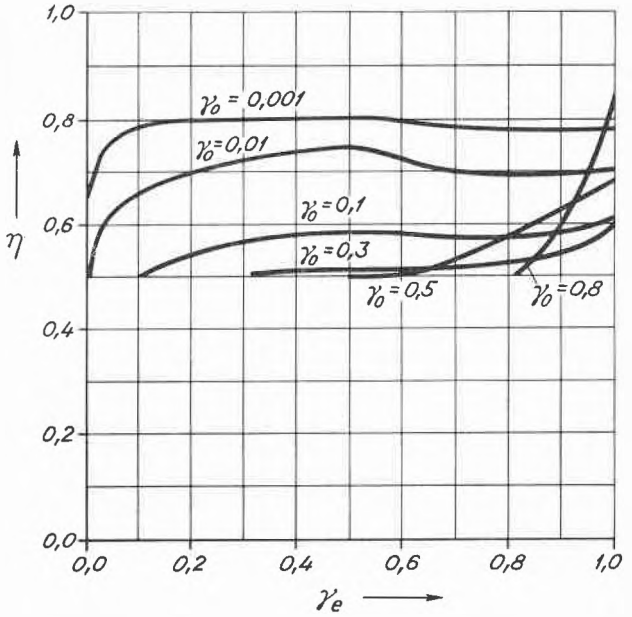


Abb. 3. Abhängigkeit des Nutzeffektes bei der Erzeugung von Endprodukt der Konzentration γ_e bei Zerlegung des Gesamtvorganges in eine Vielzahl von Etappen, Benützung von Fraktionierkolonnen und ideal arbeitenden Wärmepumpen in jeder Etappe. Wie in Abb. 2 gilt jede Kurve für einen bestimmten γ_0-Wert und gibt den Nutzeffekt als Funktion der von dem betreffenden γ_0-Wert aus in Etappen erzeugten Endkonzentration γ_e

3. *Trennung eines vorgelegten Gemischs in die beiden Komponenten*

Während im vorigen der Fall betrachtet wurde, daß aus einem in großer Menge vorgelegten Gemische der Konzentration γ_0 *ein Mol* der einen Komponente in der Konzentration γ_e, z. B. in reinem Zustande ($\gamma_e = 1$), gewonnen werden soll, wird oft auch die Frage nach dem Nutzeffekt gestellt, falls ein Mol eines binären Gemischs der Konzentration γ_0 in die reinen Komponenten, d. h. in γ_0 Mol der ersten und $(1-\gamma_0)$ Mol der zweiten Komponente, zerlegt werden soll.

Die im vorigen angegebenen Beziehungen für A_{rev}, A' und A lassen sich der Reihe nach auf die Darstellung von γ_0 anstatt von einem Gramm-Molekül der ersten Komponente sowie auf die Darstellung von $(1-\gamma_0)$ Gramm-Molekül der zweiten Komponente anwenden. Man erhält in dieser Weise für die Trennung eines Gramm-Moleküls des vorgelegten Gemischs in die beiden reinen Komponenten:

$$A_{rev} = RT\left[\gamma_0 \ln\frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0)\ln\frac{1}{1-\gamma_0}\right]. \quad (10)$$

Für dieselbe Trennung bei Anwendung einer Fraktionierkolonne *ohne* Wärmepumpe gilt entsprechend auf Grund von Gleichung (5)

$$A' = \frac{A}{\delta}\frac{1-\gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}\gamma_0 + \frac{A}{\delta}\frac{\gamma_0}{\gamma_0(1-\gamma_0)}(1-\gamma_0) = \frac{2A}{\delta}. \quad (11)$$

Zerlegung eines Mols des Ausgangsgemisches in γ_0 Mol mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ und $(1-\gamma_0)$ Mol mit der Konzentration $\gamma_e = 0$

Es wird entsprechend

$$\eta' = \frac{A_{rev}}{A'} = \frac{RT\left[\gamma_0 \ln\frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0)\ln\frac{1}{1-\gamma_0}\right]}{2}\frac{\delta}{A}. \quad (12)$$

Zerlegung des Gemisches in die reinen Komponenten ohne Wärmepumpe

Bei Anwendung *einer Fraktionierkolonne mit Wärmepumpe* gilt für die Herstellung von einem Mol des Endproduktes der Konzentration $\gamma_e = 1$ nach Gleichung (8):

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

und somit für die Herstellung von γ_0 Mol des Endproduktes der Konzentration $\gamma_e = 1$:

$$A_1 = RT(1-\gamma_0). \quad (13a)$$

Für die Herstellung von einem Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 0$ gilt nach Gleichung (8) entsprechend

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

und darum für die Herstellung von $(1-\gamma_0)$ Mol Endprodukt der Konzentration $\gamma_e = 0$:

$$A_2 = RT\cdot\gamma_0. \quad (13b)$$

Für die Zerlegung von einem Mol des Ausgangsgemisches der Konzentration γ_0 in γ_0 Mol der ersten und $(1-\gamma_0)$ Mol der zweiten Komponente erhalten wir daher als Summe von (13a) und (13b)

$$A = RT. \quad (13c)$$

Zerlegung eines Mols des Ausgangsgemisches in die Komponenten durch Fraktionierkolonne mit ideal wirkender Wärmepumpe

Als Nutzeffekt für die vollständige Zerlegung des Gemisches erhalten wir daher wegen (3), (10) und (13c) die besonders einfache Beziehung:

$$\eta = \gamma_0 \ln\frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0)\ln\frac{1}{1-\gamma_0}. \quad (14)$$

Nach Gleichung (14) und Abb. 4, Kurve *a*, ist für $\gamma_0 = 0$ der Nutzeffekt $\eta = 0$, ebenso für $\gamma_0 = 1$. Die Kurve für η ist symmetrisch zu $\gamma_0 = 0{,}5$ mit einem Maximum $\eta = \ln 2 = 0{,}69$ für $\gamma_0 = 0{,}5$.

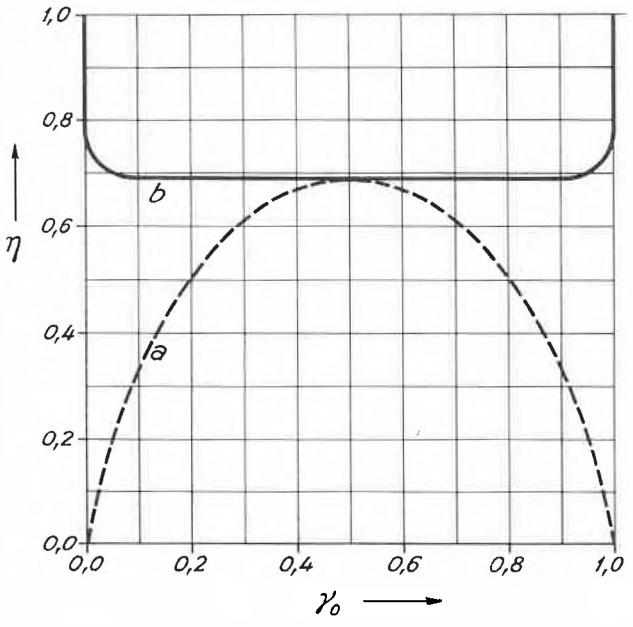


Abb. 4. Nutzeffekt bei der Zerlegung eines binären Gemisches, in welchem die relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponente gleich γ_0 ist, in die reinen Komponenten unter Benutzung von Fraktionierkolonnen und ideal arbeitenden Wärmepumpen. Der Nutzeffekt η ist als Ordinate gegen γ_0 als Abszisse aufgetragen: *a)* Bei Herstellung der Komponenten aus dem Ausgangsgemisch je in *einem* Arbeitsgange. Im limes $\gamma_0 = 0$ und $\gamma_0 = 1$ wird $\eta = 0$. *b)* Falls die Reindarstellung der im Ausgangsgemisch in *großer* Konzentration vorkommenden Gemischkomponente in *einem* Arbeitsgange, die Darstellung der in kleiner Konzentration vorkommenden Komponente dagegen schrittweise, d. h. mit Unterteilung in eine Mehrzahl von Etappen, vorgenommen wird. Im limes $\gamma_0 = 0$ und $\gamma_0 = 1$ wird jetzt $\eta = 1$

Wir erwähnen, daß vor einiger Zeit durch ORLICEK[2] für den Fall der vollständigen Trennung eines binären Gemisches in die Komponenten die der *reversiblen* Trennung entsprechende Entropie sowie die bei der Trennung mit Hilfe einer Destillationskolonne tatsächlich eintretende Entropieänderung durch eine mit diesen Betrachtungen in mehreren Punkten ähnliche Überlegung berechnet worden ist. Das von ORLICEK erhaltene Ergebnis würde sich mit dem Resultat, das sich aus unseren Beziehungen durch Spezialisierung auf jenen Spezialfall ergibt, decken, wenn η gleich dem Verhältnis der Mischungsentropie und der tatsächlichen Entropieänderung gesetzt würde.

Der Grund dafür, daß der Nutzeffekt bei Anwendung einer Wärmepumpe in den Grenzfällen $\gamma_0 = 0$ und $\gamma_0 = 1$ nach Gleichung (14) bzw. nach Abb. 4, Kurve *a*, gleich Null wird, ist derselbe wie für das Absinken von η auf Null für die Darstellung eines Mols $\gamma_e = 1$ aus Ausgangsprodukt der Konzentration $\gamma_0 \ll 1$ gemäß Gleichung (9a) oder gemäß Abb. 2 (Notwendigkeit der Aufrechterhaltung eines weite Bereiche umspannenden Konzentrationsgefälles in einer Kolonne mit *sehr* großem Rücklaufverhältnis). Es ist evident, daß auch im jetzt betrachteten Falle (Zerlegung des Gemisches in die *beiden* reinen Komponenten) der Nutzeffekt nach dem in Abschnitt 2 dargelegten Verfahren verbessert werden kann, also dadurch, daß die Reindarstellung der im Ausgangsgemisch in einer Konzentration $\gamma < 0{,}5$ vorliegenden Komponente in Etappen durchgeführt wird.

Man erhält in dieser Weise durch Anwendung der a. a. O. angegebenen Beziehungen für den Nutzeffekt der Zerlegung eines binären Gemisches der Konzentration γ_0 in γ_0 Mol der ersten und $(1 - \gamma_0)$ Mol der zweiten Komponente für $\gamma_0 \leqslant 0{,}5$ (ein Fall, der durch Wahl der Bezeichnung immer verwirklicht werden kann):

$$\eta = \frac{\gamma_0 \ln \frac{1}{\gamma_0} + (1-\gamma_0) \ln \frac{1}{1-\gamma_0}}{\gamma_0 + \gamma_0 (1-\gamma_0) \left[\ln \frac{1-\gamma_0}{\gamma_0} + 2\right]} \quad (15)$$

Der Nutzeffekt (15) wird im limes $\gamma_0 = 0$ gleich 1 und fällt bei wachsenden Werten von γ_0 sehr rasch auf $\eta = \ln 2 = 0{,}69$ ab. So ist η für $\gamma_0 = 0{,}03$ bereits gleich 0,71 und bei $\gamma_0 = 0{,}05$ gleich 0,70. Der Verlauf ist in Abb. 4, Kurve *b*, im Bereich $\gamma_0 = 0$ bis 1 dargestellt. Man entnimmt dieser Figur das zusammenfassende Ergebnis, daß mit Hilfe von Präzisions-Destillationskolonnen und bei passender Unterteilung der Trennung in Etappen sowie bei Zuhilfenahme ideal arbeitender Wärmepumpen die Zerlegung *jedes benachbart siedenden Gemisches,* insbesondere also auch *jede Isotopentrennung,* mit einem Nutzeffekt von $\eta = 0{,}69$ oder höher, möglich ist.

Da die Benutzung vieler Etappen ein mühsam zu verwirklichender Grenzfall ist, ist es wichtig, daß nach der a. a. O. durchgeführten Betrachtung die Unterteilung in wenige, z. B. in 5 oder 7 Etappen beim Übergang von $\gamma_0 = 10^{-4}$ nach $\gamma_e = 1$ genügt, um $\eta > 0{,}5$ zu erzielen. Es ist damit gezeigt, daß die richtig geführte Trennung in Präzisions-Destillationskolonnen praktisch genommen nur etwa um einen Faktor 2 vom Idealfall $\eta = 1$ entfernt liegt.

Wenn man bedenkt, daß A_{rev} für die Darstellung von 20 g reinem D_2O ($\gamma_e = 1$), ausgehend vom Ausgangspunkt der Konzentration $\gamma_0 = 10^{-4}$, nach Gleichung (2) für $T = 300°$ abs. gleich 5500 cal ist, so sieht man, daß die Darstellung von 20 g D_2O im Falle $\eta = 0{,}5$ nur 11000 cal oder die Darstellung von 1 kg D_2O etwa $5{,}5 \cdot 10^5$ cal oder eine Energie von 1,6 Kilowattstunden erfordern würde. Es soll damit angedeutet sein, daß die Möglichkeit, bei Verwendung von Präzisions-Destillationskolonnen mit Wärmepumpe oberhalb 0,5 liegende thermodynamische Nutzeffekte *in allen Fällen* zu erzwingen, sowohl grundsätzliches, gewissermaßen philosophisches Interesse als auch, wenn wir dem Erreichbaren näherkommen können, praktische Bedeutung hat.

Zusammenfassung

Es werden Überlegungen referiert, durch welche der thermodynamische Nutzeffekt für Stofftrennungen in Präzisions-Destillationskolonnen gefunden werden kann.

[2] A. F. ORLICEK, *Maschinenbau u. Wärmewirtschaft 5* (1950) 1.

Etwas überraschend ist dabei das Ergebnis, wonach der bei Zuhilfenahme von Wärmepumpen erzielbare Nutzeffekt verschieden ist, je nachdem die Reindarstellung z. B. der leicht flüchtigen Komponente in *einem* Arbeitsgange oder aber *etappenweise* vorgenommen wird. Die starke Erhöhung, welche der Nutzeffekt bei Unterteilung des Übergangs von $\gamma_0 \ll 1$ zu $\gamma_e = 1$ in Stufen erfährt, wird quantitativ verständlich gemacht aus der bei stufenweiser Durchführung der Trennung eintretenden Erniedrigung der im Konzentrationsgefälle befindlichen Substanzmenge.

Neben der Frage nach dem Nutzeffekt bei der Reindarstellung der einen (z. B. der leicht flüchtigen) Gemischkomponente aus einer großen Menge des Ausgangsgemisches wird auch der Nutzeffekt besprochen für die *vollständige* Trennung eines vorgelegten Ausgangsgemisches in die *beiden* darin vorkommenden Komponenten. Auch hier ergibt sich eine Steigerung des Nutzeffektes, falls die Reindarstellung der im Ausgangsgemisch in geringerer Konzentration vorkommenden Gemischkomponente stufenweise vollzogen wird. Die Stofftrennung in Destillationskolonnen gestattet in diesem Falle für jede Zusammensetzung des Gemisches einen thermodynamischen Nutzeffekt von $\eta = 0{,}69$ oder darüber.