

Zur Zerlegung von Gasgemischen in durchströmter Adsorberschicht

Von E. WICKE, Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Die chromatographische Analyse, bei der Stofftrennung in flüssiger Phase bestens bewährt, wurde in verschiedenen Ausführungsformen auf die Gasphase übertragen^{1,2}). Auch hier erwies sich, z. B. bei der Trennung des Cyclohexans vom Benzol, die Sorptionstrennung in bezug auf Trennschärfe und erforderliche Substanzmenge anderen Verfahren, etwa der Rektifikation, überlegen. Im Anschluß an frühere Arbeiten^{3,4}) wurde von Damköhler und Thelle⁵) eine Theorie dieser als „Überströmverfahren“ bezeichneten Methode entwickelt, die im wesentlichen auf der Annahme geradliniger Adsorptionsisothermen beruht. Leider ist diese Voraussetzung in praktischen Fällen in der Regel nicht erfüllt; die Autoren selbst arbeiten unter Belegungsbedingungen, „die von der idealen Forderung, im geradlinigen Isothermengebiet zu bleiben, weit entfernt sind“. Außerdem ist gerade die Krümmung der Adsorptionsisothermen für die Gestalt der durch die Adsorberschicht wandernden Konzentrationsprofile und die am Schichtende erreichte Trennschärfe von ausschlaggebender Bedeutung. Es erscheint daher notwendig, die Theorie von Damköhler und Thelle in dieser Hinsicht zu ergänzen. Da man es bei der Chromatographie ebenfalls im allgemeinen mit gekrümmten Adsorptionsisothermen zu tun hat, sind die folgenden Betrachtungen auf die Trennung in flüssiger Phase übertragbar⁶).

I. Konzentrationsprofil eines einzelnen Stoffes beim Durchwandern der Adsorberschicht

1. Aufgabenstellung

Eine körnige, in einem Rohr von gleichbleibendem Querschnitt q (cm^2) gleichmäßig gepackte und isotherm gehaltene Adsorberschicht vom Schüttgewicht γ (g/cm^3) wird von einem praktisch nicht adsorbierbaren Trägergas durchströmt. Der adsorbierbare Stoff, Gas oder Dampf (Sorbend), wird auf den Anfang der Adsorberschicht aufgegeben und dort mit einem durch ein Rechteck anzunähernden Konzentrationsprofil adsorbiert: Konzentration in der Gasphase c_0 ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{cm}^3$), Belegungsdichte (im Adsorptionsgleichgewicht) N_0 ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{g Adsorbens}$), vgl. Bild 1, Fall I. Die gesamte Adsorbermenge in Gramm betrage $m_A = \gamma q L$ (L = Schichtlänge in cm); die aufgegebene Sorbendmenge: $m = \gamma q l \cdot N_0$ (l = Länge der Anfangsbeladung, vgl. Bild 1). Dieses Konzentrationsprofil wird vom Trägergasstrom durch die Adsorberschicht gespült; an seiner Vorderfront (rechts) findet Adsorption, an seiner Rückfront (links) Desorption statt. Hierbei ändert sich die Gestalt des Konzentrationsprofils (bei gleichbleibendem Flächeninhalt) in charakteristischer Weise: die Rückfront wird verhältnismäßig stark verflacht, bei der Vorderfront werden im wesentlichen nur die Ecken abgerundet. Es sind verschiedene Stadien zu unterscheiden: zunächst bleibt zwischen Vorder- und Rückfront ein Stück der Anfangskonzentration c_0 erhalten (Fall II, Bild 1), schließlich aber gehen Ad- und Desorption unmittelbar ineinander über und der Scheitelpunkt des Konzentrationsprofils sinkt unter c_0 (Fall IV, Bild 1). Dazwischen liegt der Grenzfall III, in dem der Scheitelpunkt gerade noch bei c_0 liegt. Es empfiehlt sich, die Stadien II und IV getrennt zu behandeln.

2. Konzentrationsprofil im Falle II, Bild 1

a) Die Profil-Rückfront (Desorption)

Allgemeine Lösung. Zur Berechnung des Konzentrationsverlaufs dient die Stoffbilanzgleichung, die aussagt, daß die in jeder Volumeneinheit der Adsorberschicht je Zeiteinheit desorbierende Menge des Sorbenden gleich sein muß der vom Trägergasstrom weggespülten:

$$\frac{w_0}{q} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -\gamma \cdot \frac{\partial N}{\partial t}, \quad (1)$$

worin c die Konzentration ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{cm}^3$) im Gasraum zwischen den Adsorbenskörnern zur Zeit t an der Stelle x bedeutet. N ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{g Adsorbens}$) ist die zugehörige Gleichgewichtsbeladung des

- 7 G. Hesse u. B. Tschachotin: Naturwiss. 30, 387 (1942); Chem. Technik 16, 43 (1943).
- 7 G. Damköhler u. H. Thelle: Chemie 66, 383/84 (1943); Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker Nr. 49 (1944).
- 7 G. Damköhler: Chemieingenieur 111, 1, 8, 425 ff. (1937); Z. Elektrochem. 44, 178 (1940).
- 7 E. Wicke: Kolloid-Z. 86, 167, 295 (1939); 93, 129 (1940); E. Weyde u. E. Wicke: Kolloid-Z. 96, 156 (1940).
- 7 Vgl. hierzu J. Weiß: J. Chem. Soc., London 297 (1943); H. Weil-Malherbe s. o. 303.
- 7 $\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{cm}^3$ = Kubikzentimeter Gas bei Normal-Temperatur (0°C) und -Druck (760 mm) je Kubikzentimeter Gasraum, z. B. entspricht ein Partialdruck von 100 mm bei 0°C einem c-Wert von $1/7,6 = 0,132 \text{ cm}^3 \text{ NTP}/\text{cm}^3$.

Adsorbens und w_0 ($\text{cm}^3 \text{ NTP}/\text{s}$) die Raumgeschwindigkeit des Trägergases. γ und q haben die schon oben erläuterte Bedeutung. In Gl. (1) sind folgende Vereinfachungen enthalten:

1. Die Menge des Sorbenden in den Kornzwischenräumen ist als klein gegenüber der adsorbierten Menge vernachlässigt.
2. Die Längsdurchmischung innerhalb der Adsorberschicht und an ihren Enden ist nicht berücksichtigt.
3. Es wird Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zwischen der Gasphase in den Kornzwischenräumen und dem Korninnern vorausgesetzt.
4. Die Konzentration c des Sorbenden im Gasraum ist als klein gegenüber der Konzentration des Trägergases angenommen (andernfalls würde die Raumgeschwindigkeit w von Trägergas + Sorbend größer als w_0).

Die Vernachlässigungen 1 bis 3 sind in praktischen Fällen im allgemeinen zulässig. Wegen Voraussetzung 4 vgl. den späteren Abschnitt „Höhere Konzentrationen des Sorbenden“.

Führt man in Gl. (1):

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = N' \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

ein, wobei $N'(c)$ die Neigung der Adsorptionsisotherme bei der Konzentration c des Sorbenden im Gasraum bedeutet, so wird:

$$\frac{w_0}{q} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -\gamma \cdot N' \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3)$$

Als Lösung von Gl. (3) ergibt sich für eine bestimmte Konzentration c bzw. Beladung N der Profil-Rückfront:

$$\frac{x}{t} = \frac{w_0}{q \cdot \gamma \cdot N'(c)} = \frac{w_0 \cdot L}{m_A} \cdot \frac{1}{N'(c)} \quad (4)$$

Dies bedeutet: jede Konzentration c der Profil-Rückfront wandert mit einer für sie charakteristischen Geschwindigkeit $u(c) = \frac{x}{t}$ durch die Schicht. Diese Geschwindigkeit ist um so größer, je geringer die Neigung N' der Adsorptionsisothermen bei der betr. Konzentration c ist. Da nun die Neigung der Isothermen bei höheren Konzentrationen im allgemeinen kleiner ist als bei niedrigen (die Adsorptionsisothermen sind zur Konzentrationsachse konkav gekrümmt), wandern die höheren Konzentrationen entsprechend schneller durch die Schicht als die kleineren. Hier-

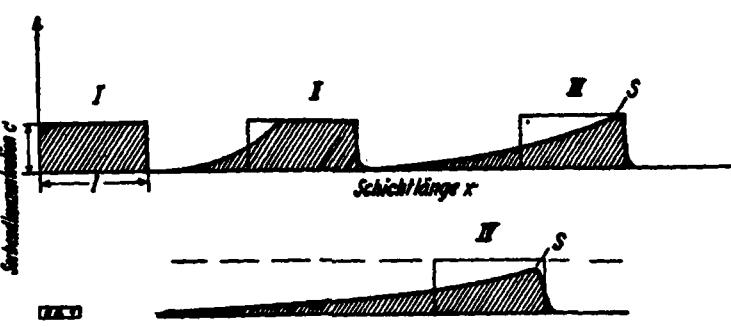


Bild 1
Die vier Stadien des Konzentrationsprofils des Sorbenden beim Durchwandern der Adsorberschicht (schematisch)

auf beruht die bekannte Verflachung der Profil-Rückfront, die mit steigender Schichtlänge immer weiter fortschreitet, wie in Bild 1 schematisch angedeutet.

Zur Zeit $t = 0$ behält die linke Seite von Gl. (4) nur für $x = 0$ endliche Werte, was besagt, daß sich bei $t = 0$ alle Konzentrationen (von 0 bis c_0) am Schichtanfang befinden, d. h. die Profil-Rückfront mit der Ordinatenachse zusammenfällt, wie in Fall 1 des Bildes 1 gezeichnet.

Zur Ermittlung des Verlaufs der Profil-Rückfront kann man nun in Gl. (4) eine der experimentell ermittelten Adsorptions-isotherme angepaßte Formel einsetzen und nach c auflösen.

Wie allerdings Gl. (4) zeigt, hängt die Form der Profil-Rückfront und damit, wie im nächsten Abschnitt erläutert, die Form des Desorptionsastes der Ausspülkurve am Schichtende, in starkem Maße von der Form der Adsorptions-isotherme, nämlich ihrer Neigung $N'(c)$ ab, so daß die numerische Formel der Adsorptions-isotherme sehr gut angepaßt sein muß, um aus Gl. (4) verlässliche Ergebnisse zu liefern. Ein graphisches Verfahren führt zuweilen, so genau eben eine graphische Differentiation der Adsorptions-isotherme möglich ist, besser zum Ziel. Dagegen läßt sich mittels Gl. (4) gut die Adsorptions-isotherme „in einem Zuge“ erhalten, indem man eine aufgenommene Durchbruchskurve zur Ermittlung von $N(c)$ integriert. Die folgende Behandlung der beiden gebräuchlichsten Isothermenformeln soll daher lediglich einen Überblick über die Beeinflussung der Profil-Rückfront und des Desorptionsastes der Ausspülkurve durch die Isothermenform geben.

Langmuir-Isotherme. Wählt man beispielsweise die Langmuirsche Isothermenformel:

$$N = \frac{a \cdot c}{b + c}; N' = \frac{ab}{(b + c)^2} \quad (5),$$

so erhält man nach Einführung von N' in Gl. (4) und leichter Umformung:

$$c(x; t) = \sqrt{\frac{m_A \cdot ab}{w_0 \cdot L}} \cdot \sqrt{\frac{x}{t}} - b \quad (6).$$

Dies sind in Richtung der x -Achse sich öffnende Parabeln, deren Scheitelpunkt bei $x = 0$ und $c = -b$ liegt und deren Öffnung sich im Laufe der Zeit ($t_1 \dots t_4$) verringert, vgl. Bild 2.

Die Parabelstücke zwischen den Konzentrationen 0 und c_0 stellen die gesuchten Profil-Rückfronten dar, die somit in diesem Falle, im Gegensatz zu Bild 1, schwach konkav zur x -Achse gekrümmmt sind. Die Adsorberschicht wird durch das Trägergas links der Punkte $A_1 \dots A_4$ vollständig freigespült, die Profil-Rückfront setzt in diesen Punkten, die mit der Geschwindigkeit

$$u_0 = \frac{w_0 \cdot L \cdot b}{m_A \cdot a} \text{ nach rechts durch die Schicht wandern, bei } c = 0$$

mit der Neigung $(\partial c / \partial x)_0 = \frac{b}{2x}$ an. Die höheren Konzentrationen

wandern mit $u(c) = \frac{w_0 \cdot L}{m_A \cdot ab} \cdot \frac{1}{(b + c)^2}$ entsprechend schneller, die höchste Konzentration c_0 mit

$$u(c_0) = \frac{w_0 \cdot L}{m_A \cdot ab} \cdot \frac{1}{(b + c_0)^2}.$$

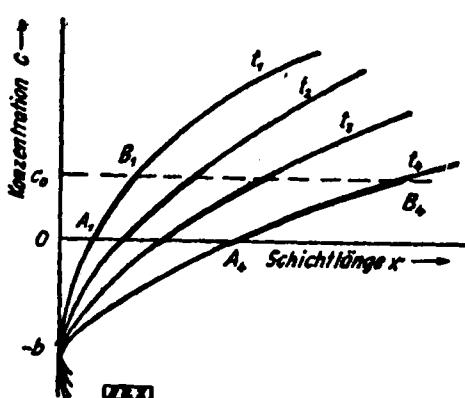


Bild 2
Rückfronten des Konzentrationsprofils (Isochronen) zu verschiedenen Zeiten ($t_1 \dots t_4$) im Falle der Langmuir-Isotherme

Die Breite der Profil-Rückfront ($A_1 \rightarrow B_1$ bzw. $A_4 \rightarrow B_4$ in Bild 2) beträgt:

$$x(c_0) - x(0) = \frac{w_0 \cdot L}{m_A} \cdot \frac{1}{ab} \cdot (b + c_0)^2 - \frac{w_0 \cdot L}{m_A} \cdot \frac{b}{a} \cdot t \\ = \frac{w_0 \cdot L \cdot b}{m_A \cdot a} \cdot t \left[\left(\frac{b + c_0}{b} \right)^2 - 1 \right].$$

Setzt man in Gl. (6) für x die gesamte Schichtlänge L ein, so erhält man den Ausdruck für die am Schichtende messbare „Ausspülkurve“, und zwar den abfallenden Teil derselben, den Desorptionsast oder den sog. „Desorptionsschwanz“. Im vorliegenden Fall ergeben sich hierfür hyperbelartige Kurven (Bild 3),

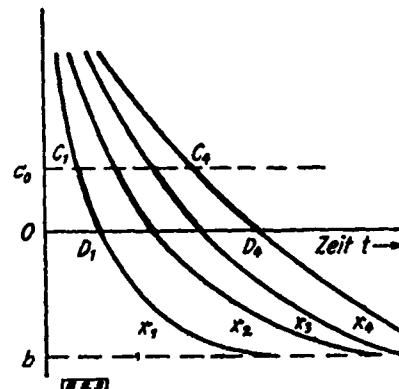


Bild 3
Desorptionsäste der Ausspülkurven (Isoplanen) bei verschiedenen Schichtlängen ($x_1 \dots x_4$) im Falle der Langmuir-Isotherme

deren Stücke zwischen c_0 und 0 ($C_1 \rightarrow D_1$ bzw. $C_4 \rightarrow D_4$) die gesuchten Teile der Ausspülkurven darstellen. Die Punkte $C_1 \dots C_4$ der Ausspülkurven treten nach den Zeiten

$$t(c_0) = \frac{m_A}{w_0} \cdot \frac{ab}{(b + c_0)^2}$$

aus dem Endquerschnitt der Schicht aus, zu den Zeiten

$$t(0) = \frac{m_A}{w_0} \cdot \frac{a}{b} \quad (6a)$$

ist die Desorption des Sorbenden beendet (Punkte $D_1 \dots D_4$, Bild 3). Die Dauer des „Desorptionsschwanzes“ beträgt also:

$$t(0) - t(c_0) = \frac{m_A}{w_0} \cdot \frac{a}{b} \cdot \left[1 - \left(\frac{b}{b + c_0} \right)^2 \right]$$

Die Breite der Profil-Rückfront und die Länge des Desorptionsastes wird somit wesentlich durch die Anfangsneigung der Langmuir-Isotherme $N'(c) = a/b$ bestimmt.

Exponentialformel. Gewöhnlich pflegen Adsorptions-isothermen durch die Exponentialformel besser wiedergegeben zu werden als durch die Langmuirsche Formel, vor allem bei Adsorption von Gasen und Dämpfen an technischen Adsorbentien sowie bei der Adsorption aus flüssiger Phase. Setzt man die Exponentialformel:

$$N = a \cdot c^b; N' = a b c^{b-1} \text{ mit } 0 < b < 1 \quad (7)$$

in Gl. (4) ein und löst nach c auf, so ergibt sich:

$$c(x, t) = \left(\frac{m_A \cdot ab}{w_0 \cdot L} \cdot \frac{x}{t} \right)^{\frac{1}{1-b}} \quad (8)$$

Dies sind in Richtung der c -Achse sich öffnende gebrochene Parabeln, deren Scheitelpunkt im Koordinatenanfangspunkt ($c = 0$; $x = 0$) liegt und deren Öffnung sich im Laufe der Zeit vergrößert, vgl. Bild 4, $t_1 \dots t_4$. Die Parabelstücke zwischen $c = 0$ und c_0 ($A \rightarrow B_1$ bzw. $A \rightarrow B_4$ in Bild 4) stellen hier die gesuchten Profil-Rückfronten dar, die in diesem Falle, wie in Bild 1, konkav zur x -Achse durchgebogen sind. Nach der Exponentialformel wächst die Neigung der Adsorptions-isotherme bei kleinen Konzentrationen im Gegensatz zur Langmuirschen über alle Grenzen: $N'(0) \rightarrow \infty$. Daher bleibt hier zum Unterschied gegenüber dem vorher behandelten Fall der Ansatzpunkt der Profil-Rückfronten am Schichtanfang (bei A) liegen, die Vorschubgeschwindigkeit dieses Ansatzpunktes ist $u(0) = \frac{w_0 \cdot L}{m_A \cdot N'(0)} - 0$, die Profil-Rückfront setzt mit verschwindender Neigung in diesem Punkte ein.

Eine vollständige Ausspülung der Schicht ist somit in diesem Falle grundsätzlich nicht möglich. Erst die Konzentrationen $c > 0$ wandern mit endlicher Geschwindigkeit durch die Schicht, und zwar um so schneller, je höher die Konzentration:

$$u(c) = \frac{w_0 L}{m A \cdot ab} \cdot c^{1-b}$$

Die gesamte Breite der Profil-Rückfront (A \rightarrow B₁ bzw. A \rightarrow B₄ in Bild 4) ist in diesem Falle gleich der von der höchsten Konzentration c₀ durchwanderten Schichtlänge:

$$x(c_0) = \frac{w_0 L \cdot t}{m A \cdot ab} \cdot c_0^{1-b}$$

sie erstreckt sich also schließlich über die ganze Adsorberschicht.

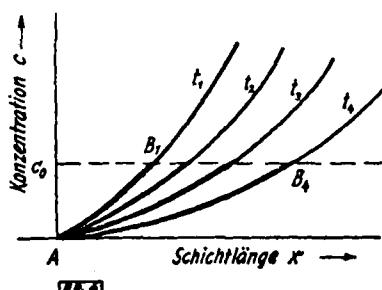


Bild 4
Rückfronten des Konzentrationsprofils (Isochronen) zu verschiedenen Zeiten ($t_1 \dots t_4$) im Falle der Exponentialformel für die Adsorptions-Isotherme

Setzt man in Gl. (8) für x die gesamte Schichtlänge L ein, so erhält man wieder den Ausdruck für den Desorptionsast der Ausspülkurve am Schichtende. Es ergeben sich auch hier gebrochene Hyperbeln, die aber jetzt im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme die Abszissenachse c = 0 nicht schneiden, sondern sich ihr asymptotisch nähern (vgl. Bild 5). Während somit die Maximalkonzentration c₀ des Desorptionsastes zur Zeit

$$t(c_0) = \frac{m A}{w_0} \cdot ab \cdot c_0^{b-1}$$

den Endquerschnitt der Adsorberschicht verlässt, (Punkte C₁..C₄, Bild 5), ist das Ende der Ausspülkurve grundsätzlich nicht zu erreichen, der „Desorptionsschwanz“ ist unendlich lang.

Ein Adsorbens, an dem die Adsorptionsisothermen der zu trennenden Sorbenden streng nach der Exponentialformel verlaufen, ist daher zur Trennung in durchströmter Schicht unbrauchbar. Es muß wenigstens ein, wenn auch kurzes, geradliniges Anfangsstück der Isotherme, d. h. ein endlicher Wert für N'(0) verlangt werden, damit der betreffende Sorbend in endlichen Zeiten vollständig aus der Schicht ausgespült werden kann. Häufig wird die gemessene Adsorptionsisotherme bereits dieser Forderung genügen, indem die Exponentialformel (mit konstantem b-Wert) zwar in mittleren Konzentrationsgebieten die Meßwerte befriedigend wieder gibt, aber bei niedrigen Konzentrationen zu steil verläuft. Mündet jedoch die gemessene Isotherme mit vertikaler Tangente in den Nullpunkt ein, so muß die Anfangsneigung durch Vergiftung der aktivsten Adsorptionszentren herabgesetzt werden²). Dies geschieht am einfachsten durch Beladung der Schicht mit der

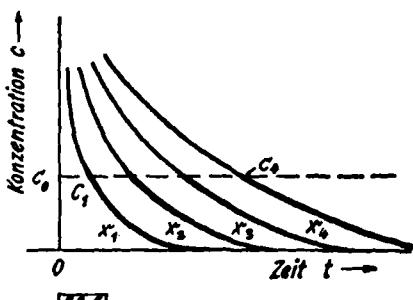


Bild 5
Desorptionsäste der Ausspülkurven (Isoplanen) bei verschiedenen Schichtlängen ($x_1 \dots x_4$) im Falle der Exponentialformel für die Adsorptions-Isotherme

schwerstflüchtigen Komponente des zu trennenden Gemisches und Ausspülung mit Trägergas, soweit diese eben bei der Arbeits temperatur möglich ist. Man erreicht dadurch einen Vorbele-

² Über den Einfluß der gegenseitigen Adsorptionsverdrängung mehrerer Sorbenden vgl. Abschnitt II.

gungszustand, wie er sich beim wiederholten Gebrauch einer frischen Schicht ohne zwischenliegende Reaktivierung automatisch einstellt und der durch Arbeiten ohne Substanzverlust gekennzeichnet ist. Die Vergiftung kann natürlich auch in anderer Weise, etwa nach der Methode von Damköhler und Theile³) (Sintern des Adsorbens, Vorbelegung mit Glycerin od. dgl.) durchgeführt werden. Eine im ganzen Konzentrationsgebiet von c = 0 bis c₀ geradlinige Isotherme ist bei vernünftigen Mengenverhältnissen Adsorbens: Sorbend im allgemeinen nicht zu erreichen. Dies ist auch nicht unbedingt erforderlich, da bereits ein geradliniger Isothermenbeginn zu Ausspülkurven nach Art des Bildes 3 führt, wie sie für Trennungen brauchbar sind und wie sie z. B. auch von Damköhler und Theile gefunden wurden.

Höhere Konzentrationen des Sorbenden. Es soll nun die bei Gl. (1) gemachte Voraussetzung 4 fallengelassen und die Anfangskonzentration c₀ des Sorbenden bis in die Größenordnung der Konzentration des Trägergases gesteigert werden. Dann wird die Strömungsgeschwindigkeit w von der in dem jeweiligen Querschnitt vorhandenen Konzentration des Sorbenden abhängen, und man hat statt Gl. (3) zu schreiben:

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{\delta(wc)}{\delta x} = - \gamma \cdot N'(c) \cdot \frac{\delta c}{\delta t} \quad (9)$$

Bezeichnet man die durch Gesamtdruck und Temperatur gegebene Konzentration von Trägergas + Sorbend mit C (cm³ NTP/cm³), so gilt:

$$w \cdot (C - c) = w_0 \cdot C, \text{ woraus } w = \frac{w_0}{1 - c/C} \quad (10)$$

wenn w die Raumgeschwindigkeit bei der Sorbendkonzentration c und w₀ diejenige bei c = 0 bedeutet. Mit dem Ausdruck (10) für w ergibt sich als Lösung von Gl. (9) die Beziehung:

$$u(c) = \frac{x}{t} = \frac{w_0 L}{m A} \cdot \frac{1}{N'(c)} \cdot \frac{1}{(1 - c/C)^2} \quad (11)$$

die nunmehr an Stelle von Gl. (4) zu verwenden ist. Die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der Konzentration erhöht somit die Vorschubgeschwindigkeit u(c) der höheren Konzentrationen verhältnismäßig stärker als die der niedrigeren, d. h.: sie wirkt in gleichem Sinne wie die Krümmung der Adsorptions-Isotherme verflachend auf die Profil-Rückfront und auf den Desorptionsast der Ausspülkurve.

Setzt man in Gl. (11) die Langmuir-Isotherme ein und löst nach c auf, so ergibt sich:

$$c(x, t) = \left(\sqrt{\frac{m A \cdot ab}{w_0 \cdot L}} \cdot \sqrt{\frac{x}{t}} - b \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{C} \cdot \sqrt{\frac{m A \cdot ab}{w_0 \cdot L}} \sqrt{\frac{x}{t}} \right)^{-1} \quad (12)$$

was bei c \ll C in Gl. (6) übergeht.

Bei Annahme einer Exponentialformel für die Adsorptions-Isotherme ergibt sich nach dem Einsetzen von N'(c) in Gl. (11) eine Gleichung:

$$\frac{x}{t} = \frac{w_0 L}{m A \cdot ab} \cdot \frac{c}{(1 - c/C)^2} \quad (13)$$

die nicht weiter nach c auflösbar ist.

Experimentelle Ergebnisse. Die Adsorberschicht aus aktiver Kohle (Kohle „A“, Korngroße 2 bis 3 mm; Schüttgewicht $\gamma = 0,36 \text{ g/cm}^3$) befand sich in einer Glasspirale (Schichtquerschnitt q = 0,405 cm²; Schichtlänge L = 144 cm) bei 0°C. Mit Stickstoff als Trägergas wurde sie bei 1 at Gesamtdruck mit 90 mm Kohlendioxyd beladen (also c₀ = 0,118 cm³ NTP/cm³) und anschließend nach Abstellen der CO₂-Zufuhr mit den Stickstoff-Raumgeschwindigkeiten w₀, wie sie in Bild 6 angegeben sind, desorbiert. Die Versuchsführung entsprach also dem Fall II, Bild 1 (mit Beladungslänge l = Schichtlänge); der Austritt der Profil-Rückfront aus dem Endquerschnitt der Schicht wurde mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle verfolgt. Die Meßpunkte bei drei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten sind in Bild 6 eingetragen. Die dort eingezeichneten gestrichelten Kurven sind nach obiger Gl. (8) berechnet, die ausgezogenen Kurven nach Gl. (13)⁴). Für diese Berechnungen wurde die Adsorptions-Isotherme des CO₂ an der Kohle „A“ durch eine Exponentialformel

³ Die Auswertung dieser drei Ausspülkurven mit Gl. (8) wurde bereits früher einmal durchgeführt: Kolloid-Z. 93, 155 (1940).

nach Gl. (7) dargestellt mit den Werten $a = 77,0$ und $b = 0,655^9$. Man erkennt, daß die Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtströmung nach Gl. (13) vor allem bei höheren Konzentrationen die Meßwerte besser wiedergibt als die einfache Berechnung mit konstantem w_0 nach Gl. (8). Die gute Übereinstimmung von Rechnung und Messung rechtfertigt nachträglich

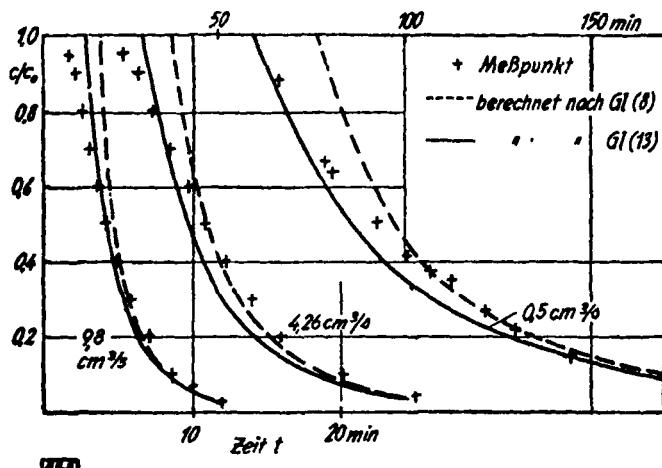


Bild 6
Desorptionsraten der Ausspülkurven von CO_2 aus einer Schicht aktiver Kohle bei 0°C und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten

die obigen Vereinfachungen 1 bis 3. Da das Verhältnis Strömungsgeschwindigkeit : Schichtlänge wie 1 : 20 variiert wurde, dürfte hiermit das für praktische Trennversuche im allgemeinen interessierende Gebiet überstrichen sein.

b) Die Profil-Vorderfront (Adsorption)

Berechnung. Auch bei der Profil-Vorderfront ist die zur Konzentrations- bzw. Druckachse konkave Krümmung der Adsorptionsisotherme bestrebt, die höheren Konzentrationen schneller durch die Schicht zu treiben als die kleineren. Da aber auf jeden Fall eine stabile Konzentrationsverteilung ($\frac{\partial c}{\partial x} < 0$) aufrechterhalten bleiben muß, kann sich diese Tendenz lediglich in einer Aufteilung der Profil-Vorderfront auswirken. In gleichem Sinne wirkt die Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtströmung. Diesen beiden aufsteilenden Faktoren stehen die Längsdurchmischung (infolge Diffusion und Wirbelung in den Kornzwischenräumen) und die Hemmungen des Konzentrationsausgleichs zwischen Korninnern und Kornzwischenraum (endliche Adsorptionsgeschwindigkeit) entgegen, die die Profil-Vorderfront verflachen. Als Ergebnis dieser vier Einflüsse bildet sich eine Profil-Vorderfront aus, die sich mit gleichbleibender Gestalt durch die Schicht weiterschiebt und im Vergleich zur Profil-Rückfront verhältnismäßig steil verläuft.

Bei der Berechnung ist nun die oben gemachte Voraussetzung 3 (Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts) nicht mehr zulässig, während die Voraussetzungen 1 (Vernachlässigung der Sorbendmenge im Kornzwischenraum) und im vorliegenden Falle auch 2 (Vernachlässigung der Längsdurchmischung) beibehalten werden können (vgl. die diesbezügl. Diskussion am Ende dieses Abschnittes).

Hiermit liefert die Stoffbilanz in Analogie zu Gl. (1):

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial (w c)}{\partial x} = - \gamma \cdot \frac{\partial N^*}{\partial t} \quad (14)$$

mit der nach Gl. (10) konzentrationsabhängigen Strömungsgeschwindigkeit w . Die an der Stelle x zur Zeit t adsorbierte Menge N^* ($\text{cm}^3 \text{NTP/g Adsorbens}$) darf jetzt nicht mehr mit der Gleichgewichtsbeladung N identifiziert werden; statt der Gl. (2) ist hier vielmehr die zwischen N^* und N bestehende Beziehung:

$$\frac{\partial N^*}{\partial t} = x \cdot (N - N^*) \quad (15)$$

einzu führen, die besagt, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit dem Abstand vom Gleichgewicht proportional gesetzt wird, und zwar mit der zunächst empirischen Geschwindigkeitskonstante x (s^{-1}).

⁹ Vgl. Kolloid-Z. 90, 162 (1940).

Die obigen Überlegungen betreft die gleichbleibenden Gestalt der Profil-Vorderfront legen nahe, mit dem Ansatz $x = u \cdot t$ in Gl. (14) einzugehen, worin u die Vorschubgeschwindigkeit der „formfesten“ Profil-Vorderfront bedeutet:

$$u = \frac{w(c_0)}{q \cdot \gamma} \cdot \frac{c_0}{N_0} \quad (16)$$

Dies liefert zunächst:

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{d(wc)}{dt} = - \gamma u \cdot \frac{dN^*}{dt}$$

und integriert:

$$N^*(c) = \frac{w(c)}{q \cdot \gamma u} \cdot c \quad (17)$$

Die jeweils (nicht im Gleichgewicht!) adsorbierte Menge $N^*(c)$ ist also im wesentlichen der herrschenden Außenkonzentration c proportional, d. h. abgesehen von der Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtströmung. Führt man den Ausdruck (17) für $N^*(c)$ in Gl. (15) ein, so ergibt sich nach einfacher Umformung:

$$\frac{d(wc)}{q \cdot \gamma u N - wc} = x \cdot dt.$$

Nach Division von Zähler und Nenner der linken Seite durch $w(c_0) \cdot c_0$ erhält man schließlich unter Berücksichtigung von Gl. (10) und (16):

$$\frac{d(c/c_0)}{\frac{N}{N_0} \cdot \frac{C - c}{C - c_0} - \frac{c}{c_0}} = x \cdot dt. \quad (18)$$

Bei Einführung der Langmuir-Isotherme für $N(c)$ läßt sich dieser Ausdruck geschlossen integrieren, doch sei hier auf eine Wiedergabe des Ergebnisses verzichtet. Gilt für $N(c)$ die Exponentialformel, so ist Gl. (18) nicht mehr geschlossen integrierbar. Für diesen Fall und andere beliebige Formen der Adsorptionsisotherme wurde bereits früher ein graphisches Integrationsverfahren angegeben, bei dem allerdings die Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtströmung noch vernachlässigt, also $\frac{C - c}{C - c_0} = 1$ gesetzt worden war¹⁰). Doch läßt sich die graphische Integration ohne Schwierigkeiten auch mit Berücksichtigung dieses Faktors durchführen, indem man den reziproken Wert des Nenners von Gl. (18) gegen c/c_0 aufträgt und, etwa von $c/c_0 = 0,5$ aus, nach links und rechts graphisch integriert.

Experimentelle Ergebnisse. In der bereits im vorhergegangenen Abschnitt beschriebenen Weise wurde eine Adsorberschicht von 9,5 m Länge aktiver Kohle „S“ (sehr ähnlich der früher benutzten Kohle „A“) mittels Stickstoff als Trägergas (Raumgeschwindigkeit $w_0 = 4,5 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$) mit einem Partialdruck von 100 mm CO_2 beladen. An verschiedenen Zapfstellen längs der Schicht und am Schichtende wurde der Durchgang der Profil-Vorderfront mittels Wärmeleitmessung aufgenommen. Die Meßpunkte sind in Bild 7 mit zusammengelegten „Halbwertszeiten“ ($t_{0,5} = 0$) eingetragen. Die Profil-Vorderfront hat demnach bereits nach 150 cm Schichtlänge (Verweilzeit des Trägergases: $\frac{q \cdot L}{w_0} = 13 \text{ s}$) ihre endgültige Form angenommen, mit der sie sich unverändert durch die Schicht weiterschiebt. Die in Bild 7 ausgezogene Kurve wurde aus der graphischen Integration der Gl. (18) gewonnen (mit $c_0 = 0,132$ entsprechend 100 mm Partialdruck CO_2 ; $C = 1$; $N = 80 \cdot c_0^{1/2}$ für Kohle „S“). Aus der Anpassung des Zeitmaßstabes ergab sich der empirische Wert: $x = 0,053 \text{ s}^{-1}$ ¹¹). Nach der Theorie für kugelförmige Körner sollte gelten¹²:

$$x = \frac{\pi^2 \cdot D_{\text{eff}} \cdot c_0}{R^2 \cdot s} \cdot \frac{c_0}{N_0}, \quad (19)$$

worin D_{eff} den effektiven Diffusionskoeffizienten des Sorbenden im porösen Korninnern, s das scheinbare spezifische Gewicht des

¹⁰ Kolloid-Z. 93, 129 (1940).

¹¹ Bei einer früheren Auswertung dieser Messungen (Kolloid-Z. 93, 156 (1940)) war bei der graphischen Integration der Gl. (18) der Faktor $(C - c_0)$, also die Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtströmung, vernachlässigt worden. Die Berücksichtigung dieses Faktors ändert die Form der berechneten Kurve nicht merklich, sondern verschiebt nur den Zeitmaßstab. Daher wird jetzt der x -Wert 0,053 s^{-1} gefunden gegenüber dem früheren (unrichtigen) Wert von 0,072 s^{-1} .

¹² Kolloid-Z. 93, 129 (1940).

Adsorbens und R seinen mittleren Kornradius bezeichnet. Setzt man die für den obigen Versuch geltenden Werte ein ($D_{eff} = 0,0065 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ aus Messungen¹²⁾ ¹³⁾ an drei Körnern der Kohle „S“; $R \approx 0,015 \text{ cm}$; $s = 0,60 \text{ g/cm}^3$; $c_0 = 0,132 \text{ cm}^3 \text{ NTP/cm}^3$; $N_0 = 20,6 \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$), so ergibt sich: $x = 0,031 \text{ s}^{-1}$. Im Hinblick auf die Schwierigkeit der Abschätzung des mittleren Kornradius R sowie auf den Näherungscharakter des Ansatzes(15) ist die Übereinstimmung bis auf den Faktor 1,7 befriedigend. Für den praktischen Gebrauch kann man den x-Wert für ein bestimmtes Adsorbens und ein bestimmtes System Trägergas-Sorbend zu-

8. Das Konzentrations-Profil im Falle IV, Bild 1

a) Rechnerische Behandlung

Bei praktischen Trennversuchen ist die Beladungslänge l im allgemeinen klein gegenüber der Schichtlänge L, so daß die am Schichtende austretenden Konzentrationsprofile von der Art des Falles IV des Bildes 1 sind; die Konzentration des Scheitelpunktes ist bereits unter den Wert der Anfangskonzentration c_0 herabgesunken. Für die Behandlung dieses Falles bringt nun das obige Ergebnis, daß die Profil-Vorderfront meist sehr viel steiler verläuft als die Profil-Rückfront, eine außerordentliche Verein-

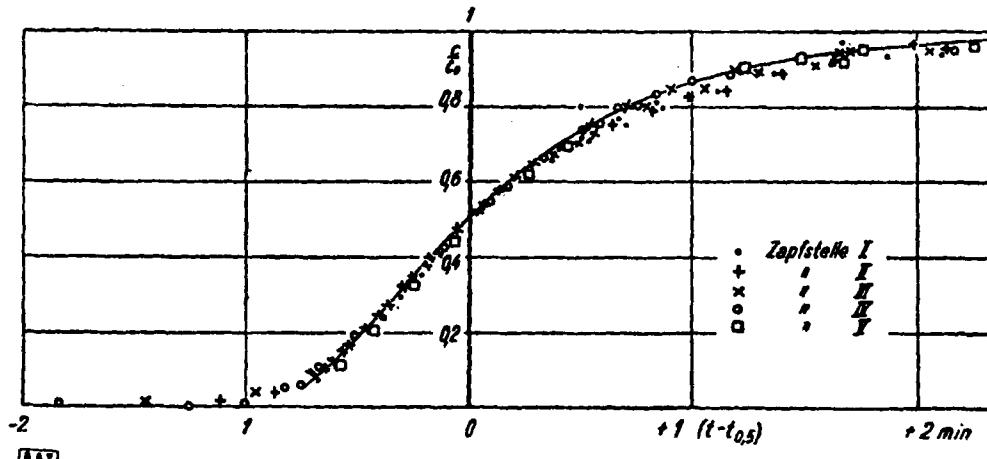


Bild 7
Adsorptionsisothermen von CO_2 in verschiedenen, bei den Schichtlängen 1,5 m; 3,5 m; 5,5 m; 7,5 m und 9,5 m liegenden Querschnitten (Zapfstellen I bis V) einer Adsorberschicht aktiver Kohle bei 0°C und einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (N_0) von $4,5 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$. Die ausgezogene Kurve ist durch graphische Integration der Gl. (18) erhalten.

nächst nach obiger Methode empirisch bestimmen und dann mit folgender Beziehung auf andere Versuchsbedingungen (mit demselben Adsorbermaterial) umrechnen:

$$\frac{x_1}{x_s} = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{R_2^3}{R_1^3} \cdot \frac{c_{0,2}}{c_{0,1}} \frac{N_{0,2}}{N_{0,1}} \quad (19a)$$

Hierin berücksichtigt der erste Faktor der rechten Seite (normale Diffusionskoeffizienten) einen Wechsel des Trägergases, der zweite Faktor einen Wechsel der Korngröße des Adsorbens und der dritte einen Wechsel des Sorbenden bzw. der Arbeitstemperatur.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnitts zeigt, daß die Durchbruchskurven der Profil-Vorderfront wesentlich steiler verlaufen als die Ausspülkurven der Profil-Rückfront, z. B. rund achtmal steiler als die bei etwa der gleichen Strömungsgeschwindigkeit von $4,26 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$ aufgenommene Ausspülkurve des Bildes 6.

Hierbei ist noch besonders zu berücksichtigen, daß die Durchbruchskurven der Profil-Vorderfront unabhängig von Strömungsgeschwindigkeit und Schichtlänge ihre Gestalt beibehalten (die Profil-Vorderfront selbst verflacht sich proportional der Strömungsgeschwindigkeit), während sich die Ausspülkurven der Profil-Rückfront mit steigenden Werten von $q \cdot L/w_0$ dauernd weiter verflachen.

Der Einfluß der Längsdurchmischung durch Diffusion, Wirbelung usw. in den Kornzwischenräumen ist im vorliegenden Falle, wie das Ergebnis in Bild 7 zeigt, mit Recht vernachlässigt worden. Erst bei wesentlich größerer Adsorptionsgeschwindigkeit (z. B. bei Adsorption lediglich an der äußeren Kornoberfläche) übernimmt diese Längsdurchmischung die Rolle des die Profil-Vorderfront verflachenden Faktors, der durch die aufsteilende Wirkung der Isothermenkrümmung bzw. durch die Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtströmung ausgewogen wird. Dieser Fall ist unter der Annahme, daß das Adsorptionsgleichgewicht praktisch eingestellt ist, ebenfalls berechenbar, die sich hieraus ergebenden Durchbruchskurven verlaufen aber noch wesentlich steiler als die in Bild 7 gezeigten.

fachung. Man kann nämlich infolgedessen die Profil-Vorderfront praktisch als senkrechte Konzentrationsstufe ansehen. Dadurch gewinnt man eine einfache Beziehung zur Ermittlung der jeweiligen Lage des Scheitelpunktes S des Konzentrationsprofils: das Integral über die in der Profil-Rückfront adsorbierte Menge von $c = 0$ bis $c = c_s$ ($c_s < c_0$ = Konzentration des Scheitelpunktes) ist in jedem Augenblick gleich der Anfangsbeladung $m = q \cdot l \cdot \gamma N_0$ der Adsorberschicht:

$$m = q \gamma \int_{x(0)}^{x(c_s)} N(x) dx = q \gamma \cdot \int_0^{c_s} N(c) \cdot \frac{dx}{dc} \cdot dc \quad (20)$$

Hierin kann für $N(c)$ die betreffende Isothermenformel (Langmuir- oder Exponentialformel u. a.) eingesetzt werden, wobei dann $c(x)$ die Konzentrationsverteilung längs der Profil-Rückfront nach den schon früher abgeleiteten Gl. (6) bzw. (8) bedeutet. Es können stattdessen auch Gl. (12) bzw. (13) herangezogen werden, die gleichzeitig die Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtströmung berücksichtigen, doch macht dann die Integration von Gl. (20) Schwierigkeiten. Es wird auch c_s (im Gegensatz zur Anfangskonzentration c_0) am Schichtende im allgemeinen klein sein gegenüber der Konzentration $C - c_s$ des Trägergases, so daß sich für das am Schichtende austretende Konzentrationsprofil, die Ausspülkurve, die Berücksichtigung dieses Einflusses erübrigt.

b) Spezielle Isothermenformeln

Setzt man also für $N(c)$ in Gl. (20) die Langmuir-Isotherme und für $c(x)$ die Konzentrationsverteilung nach Gl. (6) ein, so ergibt die Integration für die am Schichtende ($x = L$) austretende Scheitelkonzentration c_s und die zugehörige Durchbruchszeit t_s :

$$c_s = \frac{b \cdot \sqrt{m}}{\sqrt{a \cdot m_A} - \sqrt{m}}; t_s = \frac{1}{w_0 b} \left(\sqrt{a m_A} - \sqrt{m} \right)^{-1} \quad (21)$$

t_s ist somit die Zeit des plötzlich erfolgenden Durchbruchs der sehr steilen Profil-Vorderfront. Die gesamte Desorptionszeit beträgt mit $t(0)$ nach Gl. (6a):

$$t(0) - t_s = \frac{\sqrt{m}}{w_0 b} \left(2 \sqrt{a m_A} - \sqrt{m} \right)$$

¹²⁾ Kolloid-Z. 97, 135 (1941).

Für die Exponentialformel erhält man in entsprechender Weise:

$$c_s = \left(\frac{m}{a m_A} \cdot \frac{1}{1-b} \right)^{\frac{1}{b}}; t_s = \frac{m_A}{w_0} ab \cdot \left(\frac{m}{a m_A} \cdot \frac{1}{1-b} \right)^{1-\frac{1}{b}} \quad (22)$$

Die gesamte Desorptionszeit wird auch hier, wie im Falle II, Bild 1, grundsätzlich unendlich.

c) Graphische Methode

Statt Benutzung dieser speziellen Isothermenformeln läßt sich jedoch Gl. (20) auch allgemein integrieren. Führt man für die Integrationsvariable x mit Hilfe von Gl. (4) die Konzentration c ein, so erhält man zunächst:

$$m = -w_0 t \cdot \int_0^{c_s} \frac{N \cdot N'}{N''} dc$$

Die Integration ergibt:

$$m = w_0 t \cdot \left(\frac{N_s}{N_s'} - c_s \right)$$

Dieser Ausdruck liefert nach nochmaliger Heranziehung von Gl. (4) zur Eliminierung von t :

$$\frac{m}{m_A} = N_s - c_s \cdot N_s' \quad (23)$$

Hier nach ist nun c_s außerordentlich einfach zu ermitteln. Man nimmt $m/m_A = \text{Sorbendmenge}/\text{Adsorbermenge}$ ($\text{cm}^3 \text{NTP/g}$) als Ordinatenabschnitt im Isothermdiagramm (vgl. Bild 8) und

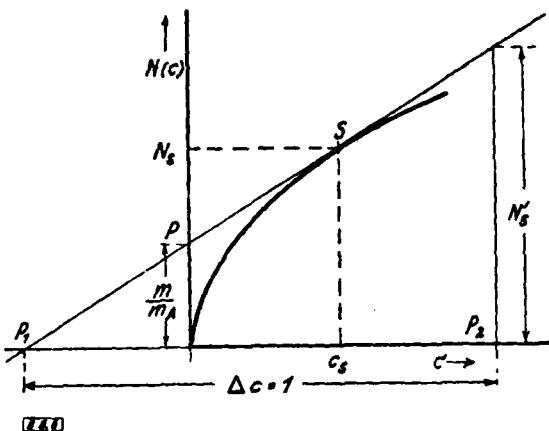


Bild 8
Zur graphischen Ermittlung der Ausspülkurve eines Sorbenden sowie der hinreichenden Trennbedingungen mehrerer Sorbenden aus den Adsorptionsisothermen

zieht vom Endpunkt P die Tangente an die Isotherme. Der Berührungs punkt S entspricht in Konzentration c_s und Beladungshöhe N_s dem Scheitelpunkt des Konzentrationsprofils beim Verlassen der Adsorberschicht.

Die Durchgangszeit des Scheitelpunktes durch den Schichtendquerschnitt folgt aus Gl. (4) zu:

$$t_s = \frac{m_A}{w_0} \cdot N_s' \quad (24)$$

wozu man N_s' ebenfalls dem Diagramm Bild 8 entnehmen kann, indem man von dem Schnittpunkt der Tangente mit der Abszissenachse (P_1) nach rechts die Strecke $\Delta c = 1$ aufträgt und im Endpunkt P_1 die Ordinate bis zum Schnittpunkt mit der Tangente errichtet.

Die gesamte Desorptionszeit erhält man aus:

$$t(0) - t_s = \frac{m_A}{w_0} [N'(0) - N_s'] \quad (25)$$

wozu man $N'(0)$ in ähnlicher Weise wie N_s' durch Anlegen der Tangente an den Isothermennullpunkt ermitteln kann. Es lassen sich somit alle für die Ausspülung des Konzentrationsprofils IV Bild 1 interessierenden Größen aus dem Diagramm Bild 8 in einfacher Weise entnehmen.

d) Der Grenzfall III, Abb. 1

In diesem Fall ist der Punkt S , Bild 8, durch die Anfangsbeladung c_0 , N_0 vorgegeben. Man kann hieraus rückwärts das

Verhältnis m/m_A bestimmen, bei dem dieser Grenzfall III gerade am Schichtende erreicht wird oder auch die Schichtlänge x (mit $m_A = q \cdot \gamma x$), bei der das Konzentrationsprofil den Grenzfall III durchschreitet.

II. Die Trennung zweier Sorbenden beim Durchwandern der Adsorberschicht

1. Hinreichende Trennbedingungen

Nun mehr können die Bedingungen dafür, daß die beiden Konzentrationsprofile zweier verschiedener Sorbenden am Ende der durchströmten Adsorberschicht getrennt ausgespült werden, leicht angegeben werden. Wir beschränken uns dabei auf Konzentrationsprofile nach Art des Falles IV, Bild 1, wie sie bei praktischen Trennungen im allgemeinen auftreten, und vernachlässigen ebenso wie im vorhergegangenen Abschnitt den Einfluß der Sorbendkonzentration auf die Gesamtströmung. Eine Trennung der Ausspülkurven der beiden Konzentrationsprofile ist offenbar dann erreicht, wenn die Ausspülzeit $t(0)$ des Desorptionsschwanzes der leichter flüchtigen Komponente (1) kleiner oder höchstens gleich ist der Ausspülzeit t_s des Scheitelpunktes der schwerer flüchtigen Komponente (2):

$$t(0) \leq t_s$$

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Desorptionsschwanz der Komponente (1) die gesamte Schichtlänge L , der Scheitelpunkt der Komponente (2) aber nur die zu Anfang unbeladene Schichtlänge $L - l$ zu durchlaufen hat. Daher ergibt sich durch Anwendung von Gl. (4) und nach Wegkürzen der gemeinsamen Faktoren:

$$N'(0) \leq \left(1 - \frac{l}{L} \right) \cdot N_s'$$

Die mit einer bestimmten Schichtlänge L noch in die beiden Komponenten auftrennbare Länge l der gemeinsamen Anfangsbeladung wird somit durch die Anfangsneigung der Adsorptionsisotherme der leichter flüchtigen Komponente und durch die »Scheitelpunktsneigung« der Isotherme der schwerer flüchtigen Komponente bestimmt. Außerdem liefert Gl. (23) in der Form:

$$N_s' = \frac{1}{c_s} \left(N_s - \frac{m}{m_A} \right)$$

dann noch die Bedingung dafür, welche Menge m der schwerer flüchtigen Komponente man bei gleichbleibendem l/L mit einer bestimmten Adsorbermenge m_A noch mit günstigen, d. h. möglichst hohen Scheitelpunktwerten c_s und N_s als zweite Trennfraction erhalten kann.

Bemerkenswerterweise treten Schichtquerschnitt und Strömungsgeschwindigkeit in der Bedingung (26) nicht auf. Es sollte hier nach also gleichgültig sein, ob man die benötigte Adsorbermenge m_A in einem kurzen, weiten Rohr oder in einem langen, engen unterbringt. Ebenso sollte eine hohe Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases neben der günstigen Verkürzung der Ausspülzeiten keine nachteiligen Folgen für die Trennschärfe haben. Praktisch ist man jedoch infolge des Gültigkeitsbereichs der Voraussetzungen, auf denen die Beziehung (26) beruht, sowie zur Erreichung günstiger Scheitelpunktwerte c_s und N_s der Einzelfraktionen an gewisse Grenzen für Schichtquerschnitt und Strömungsgeschwindigkeit gebunden. So wird man z. B. zur Aufrechterhaltung isothermer Arbeitsweise und zur Vermeidung störender Längsdurchmischung, Kanalbildung u. dgl. mit dem Schichtdurchmesser im Laboratorium im allgemeinen kaum über das Zehnfache des Körndurchmessers hinausgehen¹⁹⁾. Aus denselben Gründen und zur sicheren Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wird man die lineare Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases w_0/q (bei Atmosphärendruck) kaum über 10 cm/s steigern.

Bei Einhaltung dieser Grenzen und Erfüllung der Bedingung (26) findet in jedem Fall vollständige Trennung der beiden Sorbenden in der durchströmten Adsorberschicht statt.

¹⁹⁾ Damköhler u. Theile, Fußnote 2, fanden deutliche Verschlechterung der Trennschärfe beim Übergang von 2,4 auf 2,8 cm Rohrweite bei Körndurchmessern von 0,5 bis 1 mm.

2. Einfluß der Adsorptionsverdrängung

a) Qualitative Zusammenhänge

Die Bedingung (26) ist für eine vollständige Trennung wohl hinreichend, aber nicht notwendig, d. h. auch wenn Gl. (26) nicht erfüllt ist, kann noch eine völlige Trennung erreicht werden. Denn Gl. (26) bezieht sich auf die Isothermen der reinen Gemischkomponenten, während in der Adsorberschicht, solange sich die beiden Konzentrationsprofile noch überlappen, Mischadsorption stattfindet. Hierbei ist die Adsorptionsisotherme jeder Einzelkomponente flacher als im reinen Zustande, allerdings wird die Adsorption der leichter flüchtigen Komponente im allgemeinen stärker zurückgedrängt als die der schwerer flüchtigen, die im Grenzfall sogar unverändert bleiben kann (s. u.). Hierdurch wird die Rückfront des ersten Konzentrationsprofils, solange sie noch einen Teil des zweiten überlappt, in ihrem Vorschub beschleunigt, aufgesteilt und so die Trennung erleichtert. Den stärksten (verflachenden) Einfluß übt die Adsorptionsverdrängung im allgemeinen auf die Anfangsneigung $^1N'(0)$ der Isotherme der leichter flüchtigen Komponente aus, wodurch die linke Seite von Gl. (26) verkleinert wird und somit noch eine vollständige Trennung erreicht werden kann, wenn die Bedingung (26) für die Adsorptionsisothermen der reinen Komponenten nicht mehr erfüllt ist. Selbst wenn die Adsorptionsisotherme der leichter flüchtigen Komponente im reinen Zustande nach der Exponentialformel (mit $^1N'(0) \rightarrow \infty$) verläuft, kann infolge der Adsorptionsverdrängung durch die schwerer flüchtige Komponente noch eine fast vollständige Trennung erreicht werden¹⁴⁾.

Die Verhältnisse bei der Mischadsorption sind noch zu wenig untersucht, um hierüber Quantitatives aussagen zu können.

b) Experimentelle Ergebnisse¹⁵⁾

In ein U-förmiges Glasrohr von $0,56 \text{ cm}^2$ Querschnitt wurden 29 g geblühter deutscher Bauxit (Korngröße 0,5—1,2 mm) zu einer Schichtlänge von 57,5 cm eingebracht, bei 300°C im Vakuum entgast, bei der Arbeitstemperatur von 20°C mit Propylen (der schwerer flüchtigen Komponente) beladen und dieses so weit möglich mit trockener Luft ausgespült. Ohne diese Vorbelegung der aktivsten Adsorptionszentren war kein verlustloses Arbeiten möglich. Nun wurden wechselnde Mengen von Propan und Propylen (10 bis $60 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$) und Gemische beider mit trockener Luft als Trägergas durch die Schicht gespült (Raum-

¹⁴⁾ Bei der Chromatographie übernimmt die Lösungs- bzw. Waschflüssigkeit, die zu diesem Zweck besonders ausgewählt werden muß, die Funktion der Verdrängung der am stärksten adsorbierten Sorbendpartikeln.

¹⁵⁾ Die hier besprochenen Versuche wurden von Fr. I. Claassen im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt.

geschwindigkeit $w_0 = 0,5$ und $1 \text{ cm}^3/\text{s}$) und am Ende mittels Wärmeleitfähigkeit die Ausspülkurven der Konzentrationsprofile aufgenommen. Adsorptionsmessungen am gleichen Bauxit erwiesen, daß die Isotherme des Propans durch anwesendes Propylen stark erniedrigt (verflacht) wird, während die Adsorption des Propylens durch Gegenwart von Propan praktisch ungeändert bleibt. Den Einfluß dieser Adsorptionsverdrängung auf die Ausspülkurven und die Trennschärfe zeigt an einem Beispiel Bild 9. Die Desorptionsäste der Ausspülkurven II und III (Pro-

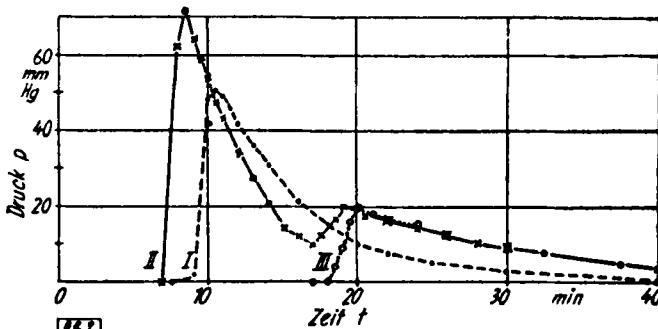


Bild 9

Ausspülkurven aus $30 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ Propan (Kurve I), $30 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ Propan + $30 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ Propylen (Kurve II) und $30 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ Propylen (Kurve III) bei 20°C an einer Adsorberschicht von Bauxit. Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (Luft): $1 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$.

pan-Propylen-Gemisch und reines Propylen) fallen praktisch zusammen, das Konzentrationsprofil des Propylens wird also durch das hindurchwandernde Propan nicht geändert. Dagegen zeigen die Kurven I und II (reines Propan und Gemisch) die Aufstellung des Desorptionsastes der Propan-Ausspülkurve und Verbesserung der Trennschärfe infolge der Adsorptionsverdrängung des Propan durch das Propylen. Aus diesem Grunde erfolgt die Abtrennung einer kleinen Menge Propan von viel Propylen leichter als umgekehrt.

Mit obiger Schicht konnten noch $60 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ eines gleichzeitigen Propan-Propylen-Gemisches in einem Arbeitsgang in die reinen Komponenten zerlegt werden. Die Aufteilung der doppelten Menge, also $120 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ lieferte beim ersten Arbeitsgang 50 cm^3 Propan und 30 cm^3 Propylen, während die noch gemischte Mittelfraktion von 40 cm^3 in einem zweiten Arbeitsgang ebenfalls in die reinen Komponenten aufgespalten werden konnte.

[B 8]

Eingeg. 21. Sept. 1946

U m s c h a u

Neue Gerbmittel in England. Als neue Gerbmittel haben sich in England eine Reihe von Chemikalien bewährt.¹⁾ Zur Desinfektion der Felle und Hämde werden vor allem Na-bisfluorid und Na-siliciumfluorid benutzt. Mit einem Gemisch beider in Verdünnungen von 1:5000 bis 1:10000 wurde in 24 Stunden der Virus stomatitis vesicularis (Mundföhle) abgetötet. Andere wirksame Desinfektionsmittel enthalten Na-pentachlorphenolat, Naphtalin, Na-arsenit und Penta-chlorphenol.

Neben Na-tetrasulfid, Ca-hydrogensulfid, Ca-thioglykolat hat sich als bedeutendstes Enthaarungs- und Weichmittel Na-hydrogensulfid erwiesen. Es ist sparsamer als Na-sulfid, gestattet eine bessere Kontrolle der Alkalität und greift die Haut weniger an. Ca-thioglykolat ist ein weißes, kristallines Pulver, in heißem H_2O bis 27 % löslich, aber unbeständiger als das übliche CaCO_3 . Es ruft keine unerwünschten Schwellungen der Fellproteine hervor. Die Schnelligkeit der Enthaarung variiert mit Konzentration und Temperatur, während die Stärke der Schwellung vom pH -Wert abhängt.

Es wurden Entwicklungsarbeiten für eine Lösung durchgeführt, in der Mikroorganismen wachsen, welche die Enthaarung bewirken. Die Anwendung von Enzymen kann zu einer Umwälzung der alten Methoden führen.

Noch unbekannte Sulfurierungsprodukte enthalten die neuen synthetischen Gerbstoffe, welche die Farbe des Leders gegenüber der Loh- und Chrom-Gerbung aufhellen. Zur Herstellung von weißem Leder dienen Substanzen, die auf Zirkonium und seinen Salzen basieren. Zum Füllen der schwachen und porösen Stellen der Haut haben sich Phthalsäureanhydrid und Adipinsäure bewährt. Neue Neutralisationsmittel für die Chromgerbung enthalten Dinatriumphosphat und Ammoniumbikarbonat. Sie haben einen einheitlichen

pH -Wert bei beliebigen Konzentrationen (ähnlich dem deutschen „Neutrigan“, das einen gleichbleibenden pH -Wert von 7,6 hat) und ermöglichen ein besseres Eindringen von Farbe in das Leder. Neue Emulgatoren zur Bereitung von Licker-Brühen beruhen auf chlorierten cyclischen Carbonsäuren. An Stelle von Cellulose-Esteren als Lederlacke sind Vinyl- und Acryl-Polymerisate getreten. Sie haben eine bessere Adhäsion, sind beständiger gegen Feuchtigkeit und gewährleisten biegames und glänzendes Leder.

R. W. [118]

Verwertung von Kessellauge zur Nachenthärtung²⁾. Bei Kesselanlagen und bei Verdampferanlagen kann an Stelle von Trinatriumphosphat mit dem gleichen Erfolge, d. h. einer praktisch vollkommenen Restenthärtung, die phosphathaltige Kessellauge in die Enthärtungsanlage eingeführt werden, und zwar an einer Stelle, in der bereits die größte Härte durch die üblicherweise zugesetzten Chemikalien, wie Kalk, Soda usw., ausgefällt worden ist. Man gewinnt durch diese Rücksführung die gesamte Wärme aus der Kessellauge, spart Chemikalien und Heizwärme für den Rohwasseranteil, der durch die eingedickte Kessellauge ersetzt wird, und enthärtet das vorgereinigte Wasser praktisch soweit, wie bei der sonst üblichen Phosphat-enthärtung.

Sp. [U 106]

Chemisch-physikalische Voraussetzungen einwandfreier Schmierung³⁾. Als Grundlage dient ein Vorschlag⁴⁾, auf den besonders hingewiesen sei, denn die Schwierigkeit, sich über Schmierungsfragen zu verständigen, beruht. T. darauf, daß die Begriffe der Schmierung nicht klar sind oder verschieden angewendet

¹⁾ Arch. Wärme- und Dampfkesselwes. 25, 137 [1944].

²⁾ A. v. Philippovich, Öl u. Kohle 40, 645 [1944].

³⁾ Z. Ver. Dtsch. Ing. 86, 408 [1944].

⁴⁾ P. D. Smith, Chem. Engng. 63, 98/99 [1946].