

## Beiträge zur Natur der Adsorption von großerflächigen Stoffen.

Von E. BERL und E. WACHENDORFF.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

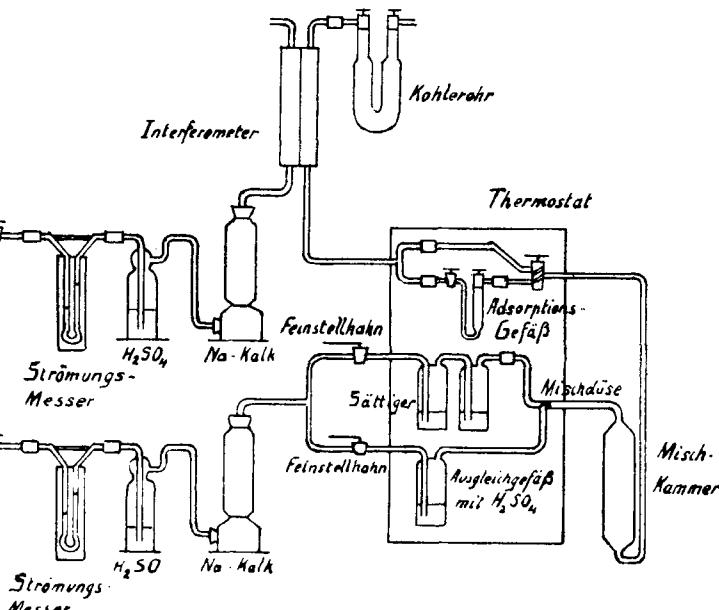
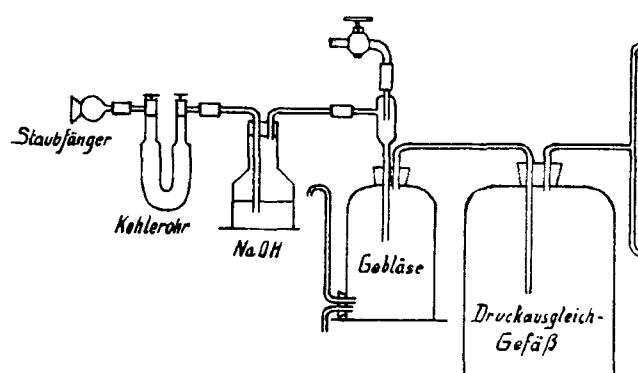
(Eingeg. 6.6. 1924.)

Von dem einen von uns wurden in dieser Zeitschrift zusammen mit K. Andreeß<sup>1)</sup>, sowie mit W. Schubel<sup>2)</sup> und O. Schmidt<sup>3)</sup> Beiträge zur Kenntnis der aktiven Kohle veröffentlicht. Zur Erweiterung dieser Kenntnis arbeiteten wir auf den von Berl und Andreeß<sup>1)</sup> gegebenen Grundlagen weiter.

Zu unseren Versuchen wurde die 20°-Isotherme gewählt, aus dem Grunde, weil die Betriebstemperaturen von Adsorptionsanlagen in der Praxis in der Gegend von 20° liegen. Zur Bestimmung dieser Ad-

Der aus dem Ausgleichsgefäß austretende Luftstrom wird geteilt, beiderseits mittels Strömungsmessern die Geschwindigkeit in 1/h festgestellt, und dann die Luft von Wasser und Kohlendioxyd befreit. Einerseits geht diese Luft in die eine Kammer des Haber-Löweschen<sup>4)</sup> Gasinterferometers, anderseits wird sie mit Benzoldampf beladen. Zu diesem Zweck wird der Luftstrom wieder geteilt und geht zum Teil durch zwei kleine Sättigungsfläschchen mit Benzol, zum Teil durch ein Waschfläschchen mit konzentrierter Schwefelsäure gleichen Druckwiderstandes wie die beiden Benzolgefäß. Diese beiden Gasströme werden in einer Mischdüse, wie sie von Berl und Fischer<sup>5)</sup> angewandt wurde, wieder vereinigt. Durch Feinstellhähne, die vor den Waschfläschchen angebracht sind, kann jede gewünschte Benzolkonzentration erzielt werden. Das Benzoldampf-Luftgemisch tritt dann zur besseren Homogenisierung durch eine Mischkammer, die mit Glasperlen oder ähnlichem

## Bild 1.



sorptionsisotherme wurde die bereits von Berl und Andreeß<sup>1)</sup> beschriebene dynamische Methode benutzt, nachdem einige apparative Änderungen vorgenommen waren. Eine schematische Darstellung der benutzten Apparatur zeigt Fig. 1. Durch eine Wasserstrahlpumpe wird die Zimmerluft durch einen Staubfänger, der mit Watte beschickt ist, angesaugt, dahinter ein mit aktiver Kohle gefülltes Rohr und eine Flasche mit konzentrierter Natronlauge geschaltet, und auf diese Weise die Luft von Verunreinigungen befreit. Diese vorgereinigte Luft wird in einer Gebläseflasche, die mit Überlaufrohr versehen ist, um einen möglichst gleichmäßigen Druck zu erzielen, komprimiert, und strömt dann in ein 10 Liter fassendes Druckausgleichgefäß. Das bis zur Mitte der Flasche hinunterreichende Glasrohr ist am Ende zu einer Spalte ausgezogen. Diese Anordnung hat den Zweck vom Gebläse kommende Druckstöße abzudämpfen, denn die enge Öffnung des Zuleitungsrohres lässt größere Luftmengen in der Zeiteinheit nicht durch. Ein plötzlicher Überdruck wird sich daher in der Hauptsache durch das Überlaufrohr des Gebläses ausgleichen. Die kleine Menge, die zuviel in die große Flasche eintritt, wird auf ein so großes Volumen verteilt, daß eine Drucksteigerung vermieden wird.

Füllmaterial gefüllt ist, und gelangt darauf in den Adsorptionskomplex. Dieser besteht aus einem Greiner-Friedrichs-Hahn, dem Adsorptionsrohr und einer Umgehungsleitung, so daß das Gasgemisch sowohl durch das Adsorptionsgefäß als auch durch die Umgehungsleitung geschickt werden kann. Beide Leitungen vereinigen sich in einem T-Stück, das mit der zweiten Kammer des Interferometers verbunden ist. Alle Leitungen zwischen dem Greiner-Friedrichs-Hahn und dem Interferometer sind capillär. Hinter das Interferometer ist ein Rohr mit aktiver Kohle geschaltet, damit die Zimmerluft nicht durch den aus der Apparatur austretenden Benzoldampf verunreinigt wird.

Der Sättigungskomplex und der Adsorptionskomplex befinden sich in einem mit Wasser gefüllten und elektrisch geheizten Thermostaten. Die Temperaturregulierung geschieht durch einen Toluol-Quecksilberregler, der die Temperatur bis auf wenige Hundertstel Grad genau konstant hält.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt mit Benzoldampf als Adsorptiv und verschiedenen Adsorbentien, deren Herkunft kurz angedeutet werden soll. Adsorbens A ist eine gewöhnliche, mit Chlorzink gefertigte A-Kohle.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 34, 369, 377 [1921].

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 36, 541, 552 [1923].

<sup>3)</sup> Z. ang. Ch. 36, 247 [1923].

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 23, 1393 [1910]; Koll.-Z. 30, 321 [1910].

<sup>5)</sup> Z. Elektroch. 30, 29 [1924].

Adsorbens B ist eine andere A-Kohle.

Adsorbens C ist eine Sulfitzellstoffablaugenkohle.

Adsorbens D ist aus Braunkohle selbst hergestellt worden.

Adsorbens E ist aus Buchenholzkohle selbst hergestellt worden.

Adsorbens F ist aktive Kieselsäure nach Patrick<sup>6)</sup>.

Von diesen Adsorbentien wurden Glührückstand und Schüttgewicht bestimmt, sowie die von Berl und Andreß<sup>7)</sup> beschriebene calorimetrische Benzolprobe gemacht. Die Ergebnisse dieser Feststellungen zeigt Tabelle 1:

Tabelle 1.

Adsorbens	Glührückstand %	Schüttgewicht kg/l	Temp.-Erhöhung °C
A	4,0	0,249	5,8
B	2,8	0,296	7,5
C	4,6	0,163	6,0
D	5,1	0,404	5,2
E	1,2	0,269	4,0
F	96,8	0,364	3,0

Zur Ermittlung der Isotherme wägt man eine bestimmte Menge des Adsorbens in das Adsorptionsrohr ein und belädt bis zur Sättigung bei steigenden Benzolkonzentrationen. Die eingetretene Sättigung erkennt man daran, daß die Ablesung am Interferometer dieselbe ist, gleichgültig ob das Adsorbens in den Gasstrom eingeschaltet ist oder nicht. Nach erfolgter Sättigung wird gewogen; aus der Gewichtszunahme des Rohres ergibt

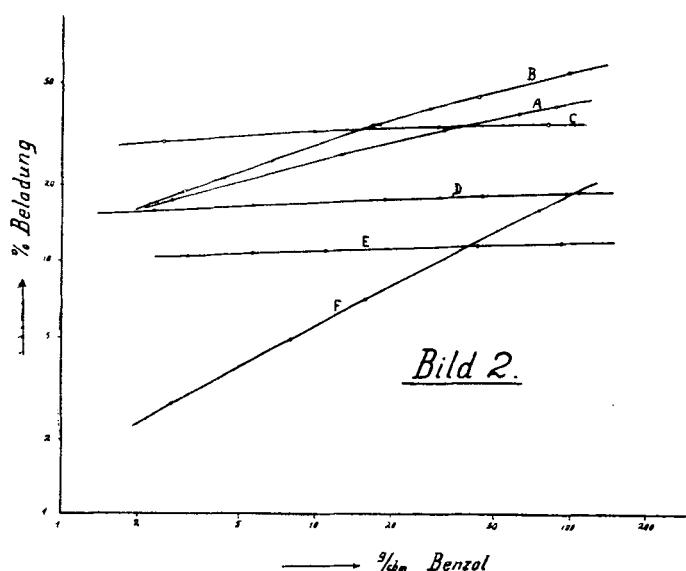


Bild 2.

sich die Beladung des Adsorbens in Gewichtsprozenten. Die Benzolkonzentration im Luftstrom bestimmt man nach der von Berl und Andreß<sup>1)</sup> angegebenen Formel aus dem Ausschlag des Interferometers für das Gasgemisch gegen Luft. Diese Formel lautet:

$$G = a c_a k_g$$

worin G die Gramme Adsorptiv je Kubikmeter, a die Trommelteile Ausschlag des Interferometers,  $k_g$  eine Stoffkonstante und  $c_a$  einen Korrektionsfaktor, der für das benutzte Interferometer gilt, bedeuten. Für die Berechnung der Benzolkonzentrationen bei den vorliegenden Versuchen wurde Gebrauch gemacht von den in der unter<sup>4)</sup> zitierten Veröffentlichung angegebenen Werten. Für Benzol ist  $k_g = 0,326$ , und da im Meßbereich der vorliegenden Versuche der Korrektionsfaktor  $c_a$  nicht in Be-

<sup>6)</sup> E. P. 136 543; C. 1921, IV.

<sup>7)</sup> Z. ang. Ch. 35, 724 [1922].

tracht kommt, so ist in diesem Falle die Formel auf

$$G = 0,328 \text{ a}$$

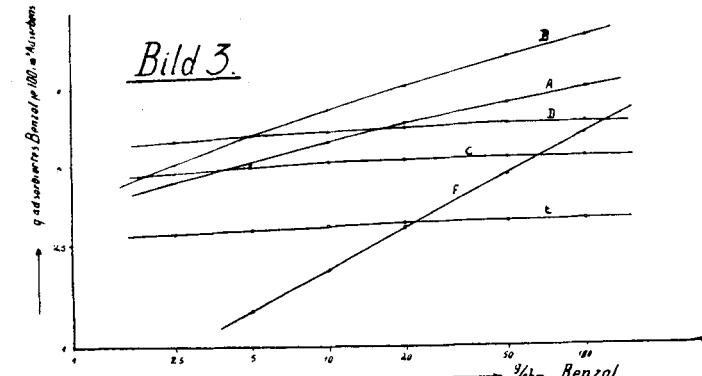
zu vereinfachen. Die Versuchsergebnisse bei Anwendung der verschiedenen Adsorbentien sind in Tabelle 2 zusammengestellt; die Strömungsgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 2,5 l/h.

Fig. 2 zeigt die in der Tabelle enthaltenen Werte im doppeltlogarithmischen System aufgetragen, mit den Benzolkonzentrationen als Abszissen und den Gewichtsprozenten Beladung als Ordinaten. Wie aus der graphischen Darstellung hervorgeht, sind alle diese Kurven schwach konkav gegen die Abszissenachse gekrümmmt.

Tabelle 2.

Adsorbens	Vers. Nr.	Angew. Menge g	Interf. Trommel-teile	Benzol-konz. g/ebm	Gewichtszunahme g	Adsorb. Benzol %
A	1	1,6340	8	2,7	0,2788	17,1
	2	—	38	12,6	0,4220	25,8
	3	1,8249	94	31,3	0,5916	32,5
	4	—	188	62,6	0,6881	37,7
	5	—	260	86,5	0,7366	40,3
B	1	2,2067	9	3,0	0,4128	18,7
	2	—	20	6,7	0,5380	24,4
	3	—	130	43,3	0,9995	44,5
	4	—	292	97,0	1,2150	55,1
	5	2,0806	50	16,6	0,6977	33,5
	6	—	84	28,0	0,8222	39,5
C	1	1,1771	7	2,3	0,3418	29,0
	2	—	30	10,0	0,3755	32,0
	3	—	98	32,9	0,3940	33,2
	4	—	240	79,8	0,4105	34,8
D	1	2,7169	7	2,3	0,4215	15,5
	2	—	16	5,3	0,4423	16,2
	3	—	48	18,8	0,4633	17,5
	4	—	134	44,6	0,4923	18,2
	5	—	290	96,5	0,5088	18,7
E	1	1,9766	16	5,3	0,2096	10,6
	2	—	34	11,3	0,2149	10,9
	3	—	130	43,3	0,2283	11,5
	4	—	276	91,8	0,2360	11,9
F	1	2,2110	8	2,7	0,0620	2,8
	2	—	24	8,0	0,1080	4,9
	3	—	47	15,6	0,1550	7,0
	4	—	215	71,5	0,3605	16,3

Ganz anders wird das Kurvenbild, wenn man die in Tabelle 2 und Fig. 2 auf die Gewichtseinheit bezogenen Sättigungswerte auf das gleiche, mit dem Ad-



sorbents gefüllte Volumen mit Hilfe der in Tabelle 1 angegebenen Schüttgewichte umgerechnet. Die so erhaltenen Kurven zeigen Fig. 3. Es ist von Wert, die Adsorptionsisotherme auf gleiche, vom Adsorbens aus-

gefüllte Volumina zu beziehen, da man in der Praxis bei Adsorptionsanlagen mit einer Apparatur von konstantem Volum zu rechnen hat, und die Wirtschaftlichkeit dieser Anlage von dem Adsorptionsvermögen des Adsorbens je Volumeinheit, also von der Beladungsfähigkeit des Adsorbens je Gewichtseinheit und dem Schüttgewicht des Adsorbens abhängt.

Außer den Sättigungswerten für ein Adsorbens ist es wichtig, den Verlauf der Kurve zu kennen, die die Abhängigkeit der Benzolkonzentration im Austrittsgas von der Zeit darstellt. Dies ist die sogenannte Beladungskurve. Man kann aus einer solchen Kurve ersehen, bis zu welchem Betrag man ein Adsorbens beladen kann, bis im Austrittsgas Benzol nachzuweisen ist, oder auch, wieviel Adsorptionseinheiten hintereinander geschaltet werden müssen, um die erste Einheit bis zur Sättigung beladen zu können, ohne daß Benzoldampf aus den nachgeschalteten Adsorptionsbehältern austritt.

Zur Festlegung dieser Kurve für die einzelnen Adsorbentien wurde von der oben beschriebenen Apparatur Gebrauch gemacht in der Weise, daß in bestimmten Zeitabschnitten der Ausschlag des Interferometers, demnach der Benzolgehalt im Austrittsgas beobachtet wurde, woraus der Prozentsatz des aus dem Eintrittsgase adsorbierten Benzols ohne weiteres hervorgeht. Der Verlauf der Kurve ist derart, daß bis zu einem gewissen Punkt, den Ray<sup>8)</sup> und Chaneys<sup>9)</sup> „break-point“ nennen, alles Benzol, demnach 100 % des hineingeschickten aufgenommen wird, so daß im Austrittsgas kein Benzoldampf nachweisbar ist, und daß dann ein Abfall bis 0 % Aufnahme stattfindet, wobei der Sättigungswert erreicht wird und das Austrittsgas ebensoviel Benzoldampf enthält als das Eintrittsgas. Diese Versuche wurden ebenfalls bei 20° und einer Benzolkonzentration von rund 20 g/cbm ausgeführt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit peinlich genau auf 2,5 l/h gehalten wurde. Da bei diesen Versuchen die Schichtdicke eine große Rolle spielt, wurde das Adsorptionsrohr immer bis zu derselben Marke mit Adsorbens gefüllt, was einer Schichthöhe von etwa 5 cm entsprach, wodurch natürlich je nach dem Schüttgewicht verschiedene Gewichtsmengen Adsorbens zur Anwendung gelangten. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die aus den Werten der Tabelle 3 sich ergebenden Kurven sind jedoch zum Vergleich der einzelnen Adsorbentien nicht ohne weiteres geeignet, da die Mengen Adsorbens in Volumteilen verschieden sind. Aus

Tabelle 3.

Adsorbens	Zeit Min.	Interf. Trommel- teile	Benzol im Austritts- gas g/cbm	v. eintr. Gas ad- sorbiert %	Zeit der vollst. Adsorpt. in Min.	
					Zeit der Total- ladung in Min.	
A	0	0	0	100		
	300	0	0	100		
	310	0	0	100		
	325	3	1,0	95,5		
	330	9	3,0	86,5		
	335	15	5,0	77,5		
	340	23	7,6	65,5		
	345	33	11,0	50,7	75,5	
	351	44	14,6	34,3		
	355	51	17,0	23,7		
	360	57	19,0	14,8		
	365	61	20,3	10,3		
	370	64	21,3	5,8		
	380	67	22,3	0		
	410	67	22,3	0		

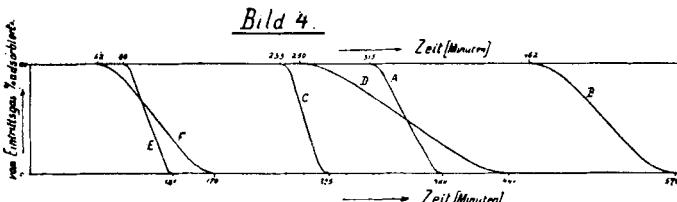
<sup>8)</sup> Chem. Met. Eng. 29, 354 [1923].<sup>9)</sup> Ind. Eng. Chem. 15, 1244 [1923].

Adsorbens	Zeit Min.	Interf. Trommel- teile	Benzol im Austritts- gas g/cbm	v. eintr. Gas ad- sorbiert %	Zeit der vollst. Adsorpt. in Min.	Zeit der Total- ladung in Min.
B	0	0	0	100		
	520	0	0	100		
	550	0	0	100		
	565	3	1,0	95,5		
	600	20	6,65	66,3		
	610	26	8,6	56,3		
	625	33	11,0	44,6	76,5	100
	640	40	13,3	33,2		
	660	48	16,0	19,6		
	675	52	17,3	13,0		
	695	58	19,3	3,0		
	710	60	19,9	0		
	730	60	19,9	0		
C	0	0	0	100		
	180	0	0	100		
	220	0	0	100		
	240	2	0,66	97,0		
	250	15	5,0	77,2		
	255	31	10,3	53,0	73,5	100
	260	54	18,0	18,0		
	265	60	20,0	8,9		
	270	65	21,6	1,4		
	280	66	21,9	0		
	300	66	21,9	0		
D	0	0	0	100		
	240	0	0	100		
	360	0	0	100		
	390	2	0,66	96,6		
	430	6	2,0	89,3		
	460	11	3,66	80,3	55	100
	490	20	6,65	64,3		
	520	28	9,3	50,0		
	560	42	14,0	25,0		
	615	54	18,0	3,5		
	635	56	18,6	0		
	655	56	18,6	0		
E	0	0	0	100		
	150	0	0	100		
	195	0	0	100		
	215	3	1,0	95,3		
	230	12	4,0	81,2		
	240	23	7,6	62,4		
	250	39	13,0	39,0	60	100
	267	53	17,6	17,4		
	275	56	18,6	12,7		
	285	59	19,6	8,0		
	295	62	20,6	3,3		
	305	64	21,3	0		
	325	64	21,3	0		
F	0	0	0	100		
	70	0	0	100		
	90	2	0,66	97		
	120	15	5,0	77,4		
	145	30	10,0	47,3		
	160	40	13,3	30,0	31,8	100
	175	50	16,6	12,6		
	185	53	17,6	7,4		
	195	56	18,6	2,1		
	205	57	19,0	0		
	220	57	19,0	0		

dem Benzolgehalt des Eintrittsgases und der Zeit, verlaufend bis zu dem Punkt, an welchem das Austrittsgas noch 50 % des Benzolgehalts des Eintrittsgases aufweist, sowie der Strömungsgeschwindigkeit, sind die Sättigungsmengen für das betreffende Volum zu berechnen. Aus Fig. 3 erhält man dann aus den, der betreffenden Benzolkonzentration entsprechenden Beladungsprozenten das wirkliche Volum des Adsorbens. Rechnet man jetzt die Zeiten, jeweils bis zur Sättigung verlaufend, auf ein bestimmtes Volum, in diesem Falle das des Adsorbens C, um und konstruiert daraus die zugehörigen Beladungs-

kurven, so erhält man vergleichbare Werte, die in Fig. 4 graphisch dargestellt sind.

Aus einem Vergleich von Fig. 3 und Fig. 4 unter Berücksichtigung von Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei den Kohlen mit gutem Adsorptionsvermögen die Beladungskurve um so flacher verläuft, je höher das Schüttgewicht ist. Diese Tatsache bestätigt die geltende Auffassung, daß das wirksame Prinzip bei diesen Erscheinungen die innere Oberfläche ist, die sich durch das Hineindiffundieren des Gases in die feinen Capillaren kundgibt. Je größer nun die scheinbare Dichte, d. h.



das Schüttgewicht, desto feiner werden die Capillaren sein, und die Diffusion des Gases in und aus dem Innern des festen Schaumes wird langsamer vorstatten gehen, was einen flacheren Verlauf der Beladungskurve zur Folge hat.

Die Wirkungsweise eines Adsorbens ist demnach bestimmt durch die Adsorptionsisotherme, die die Sättigungswerte angibt, und durch die Beladungskurve. Der Sättigungswert  $a$  ist eine Funktion der Adsorptionskapazität des Adsorbens, des Teildruckes des Adsorptivs und der Temperatur, ist aber unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

Die Beladungskurve, und somit auch der Wert für den Punkt, an dem das Adsorbens gerade noch die ganze hineingeschickte Menge Adsorptiv aufnimmt, ist eine Funktion der absoluten Strömungsgeschwindigkeit ( $c$ ) in Zentimetersekunden in der adsorbierenden Schicht, sowie der Porosität des Adsorbens. Die absolute Gasgeschwindigkeit  $c$  ist abhängig von der in der Zeiteinheit durchgeleiteten Gasmenge  $V$  in Zentimetersekunden und dem freien Querschnitt  $f$  in der adsorbierenden Schicht. Den freien Querschnitt berechnet man aus dem Schüttgewicht  $d$ , der scheinbaren Dichte des einzelnen Korns  $\delta$  und dem Querschnitt  $F$  des Adsorptionsgefäßes nach

$$f = F \left( 1 - \frac{d}{\delta} \right)$$

so daß die absolute Geschwindigkeit des Gases sich ergibt aus

$$c = \frac{V}{F \left( 1 - \frac{d}{\delta} \right)}$$

Die Porosität ergibt sich aus der wirklichen Dichte  $D$  des Adsorbens und der scheinbaren Dichte des einzelnen Korns als

$$\pi = 1 - \frac{\delta}{d}$$

Nun ist aber der Wert für die adsorbierte Menge  $b$  in dem Punkt, in welchem gerade noch alles adsorbiert wird, auch abhängig von dem Sättigungswert  $a$ , und es wäre von großem praktischen Wert, eine Formel aufzustellen, die es erlauben würde, aus dem Wert  $a$  und den verschiedenen Dichtebestimmungen, den Wert  $b$  zu ermitteln, ohne die zeitraubende Bestimmung der Beladungskurve vornehmen zu müssen.

Da für eine industrielle Adsorptionsanlage die Volumina der Adsorptionsgefäßes dieselben bleiben, also  $F = \text{konstant}$  ist, gewöhnlich auch die pro Tag zu bewäl-

tigende Gasmenge, sowie im allgemeinen auch der Teildruck des Adsorptivs sich nicht wesentlich ändern, also  $V = \text{konstant}$ ,  $p = \text{konstant}$  und ebenfalls  $T = \text{konstant}$  ist, so kann man sagen, daß  $b$  gleich ist dem um einen gewissen veränderlichen Wert  $x$  vermindernden Sättigungswert. Für den Wert  $x$  gäbe dann

$$\begin{aligned} T &= \text{konstant} \\ V &= \text{konstant} \\ F &= \text{konstant} \\ x &= [g(d \cdot \delta \cdot D)] \quad p = \text{konstant}. \end{aligned}$$

Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur beschrieben zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen nach der dynamischen Methode.

Es wurden die 20 °-Isothermen von Benzoldampf an verschiedenen großoberflächigen Stoffen bestimmt und deren Beladungskurven festgelegt.

Es wurden Richtlinien angegeben zum Aufstellen einer Formel, mittels welcher sich der Verlauf der Beladungskurve aus der wirklichen Dichte, der scheinbaren Dichte des einzelnen Kornes und dem Sättigungswert berechnet.

[A. 129.]

## Über Austrocknung von Seifen.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für Fettkemie vorgelesen.

von Dr. E. L. LEDERER, Hamburg.

(Eingeg. 21.6. 1924.)

### I. Theorie.

Die Austrocknung Flüssigkeit enthaltender Körper in ihrem zeitlichen Verlauf und ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren, sowie die Verteilung der Flüssigkeit im Innern des Körpers ist bislang meines Wissens theoretisch nicht untersucht worden. Es lassen sich jedoch die hierbei auftretenden Verhältnisse leicht durch analoge Formeln darstellen, wie solche bei der Theorie des Diffusionsvorganges oder der Wärmeleitung vorkommen.

Zunächst liegt die Vermutung nahe, daß die Austrocknung nach den Gesetzen erfolgen könnte, wie sie sich bei der Reaktionsgeschwindigkeit monomolekularer Reaktionen oder bei der Strahlung (Radioaktivität) ergeben. Bezeichnet man mit  $c_0$  die ursprüngliche Konzentration der Flüssigkeit — bei der Seife den Prozentgehalt an Wasser im frischen Zustand —, mit  $c$  die augenblickliche Konzentration zur Zeit  $t$ , mit  $f$  eine wesentlich positive Materialkonstante, so kann man annehmen, daß die Konzentrationsänderung, die sich durch die Gewichtsveränderung des Seifenstückes sehr genau messen läßt, proportional der augenblicklichen Konzentration und, da es sich um eine Abnahme handelt, wesentlich negativ ist; das führt zur Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -fc$$

aus welcher sich ergibt:  $c = c_0 e^{-ft}$

worin  $e$  wie üblich die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Diese Gleichung wäre, wie oben erwähnt, mit der für die Entaktivierung radioaktiver Substanzen konform; die Versuche zeigen jedoch, daß mit dieser einfachen Gleichung nicht das Auslangen gefunden werden kann. Hingegen kann der Austrocknungsvorgang folgendermaßen dargestellt werden:

Infolge der Verdunstung der Flüssigkeit von der Oberfläche wird der Gleichgewichtszustand in dem ursprünglich homogenen Körper gestört, und die Flüssig-