

Güte der Sorptionsverfahren zur Gastrennung (Auszug)*)

Von Dr. phil. habil. G. DAMKÖHLER und Dr. H. THEILE

Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring

Die Trennung von Stoffgemischen unter Benutzung fester Adsorbentien wird im Laboratorium wie in der Technik oft durchgeführt. Welches Sorptionsverfahren im Einzelfall das zweckmäßigste ist, richtet sich nach dem zu trennenden Gemisch. Wenn die Stoffe nur schwer voneinander zu trennen sind, muß man die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren genau kennen. Unsere Arbeit stellt die Trennschärfen der üblichen Methoden unter einigen idealisierenden Annahmen einander gegenüber. Zur Vereinfachung der Durchrechnung wurde angenommen, daß das Adsorbens homogen ist, also nur aktive Zentren einer Art besitzt, ferner, daß an der betrachteten Stelle des Adsorbens in jedem Augenblick Gleichgewicht zwischen adsorbierter Phase und Gasphase besteht und daß man sich im linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme befindet. Mit dieser Forderung ist die Annahme verbunden, daß sich die adsorbierten Stoffe am Adsorbens gegenseitig nicht stören oder verdrängen. Unsere Betrachtung erstreckt sich also auf eine schwache Belegung des Adsorbens, wie sie bei der Feintrennung immer gewählt wird. Alle Sorptionsverfahren stimmen darin überein, daß jedes Molekül des zu trennenden Gemisches für eine bestimmte Zeit vom Adsorbens festgehalten wird. Die verschiedenen Stoffe sollten nacheinander vom Adsorbens wieder freigegeben werden und also auch nacheinander im Desorptionsgas oder in der Desorptionsflüssigkeit wieder erscheinen. Gewöhnlich wird aber bei der Trennung von zwei Stoffen, auf die wir uns beschränkt haben, mit dem ersten schon ein Teil des zweiten abgegeben. Abb. 1 gibt die

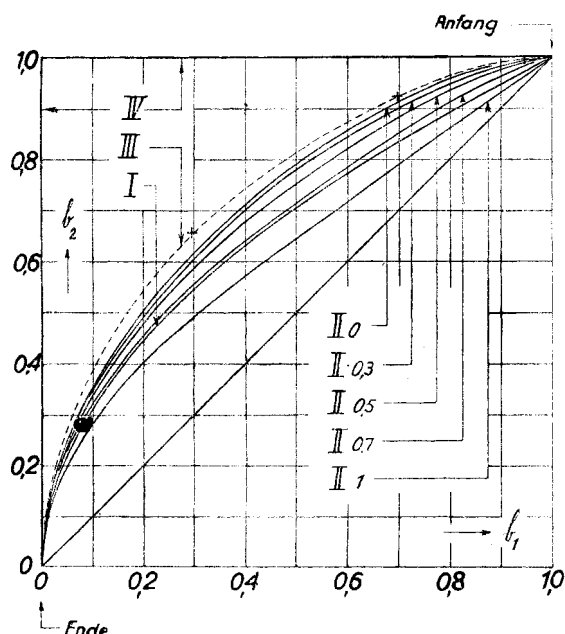


Abb. 1. Beziehung zwischen den noch adsorbierten Bruchteilen b_1 und b_2 bei den verschiedenen Desorptionsverfahren ($[A_2 + 1] : [A_1 + 1] = 2$).

Trennwirkung der betrachteten Verfahren wieder. Auf der Abszisse ist der nach teilweiser Desorption noch am Adsorbens sitzende Bruchteil der ursprünglichen Menge des flüchtigeren (schwer adsorbierbaren) Stoffes aufgetragen, als Ordinate der Bruchteil der fester gehaltenen Komponente des zu trennenden Gemisches. Bei idealer Trennung wird der erste Stoff bereits vollständig abgegeben, während der zweite noch vollständig am Adsorbens bleibt; erst wenn $b_1 = 0$ ist, sinkt b_2 von 1 auf 0. Vollständige Trennung wird also durch einen Kurvenverlauf längs der oberen und linken Bildberandung dargestellt. Die Diagonale stellt den Fall dar, daß überhaupt keine Trennung eintritt. Die vier von uns betrachteten Trennverfahren sind gegenübergestellt für den Fall, daß Stoff 2 gerade doppelt

*) Die ausführliche Arbeit erscheint im Beiheft zur Ztschr. des VDCh Nr. 49. Ungefährer Umfang 22 Seiten mit 19 Abbildungen und 6 Tabellen. Preis etwa 4.20 RM., bei Vorausbestellung bis zum 31. März 1944 3.15 RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Kurfürstenstraße 51.

so stark adsorbiert wird wie Stoff 1, d. h. die Neigungen der Adsorptionsisothermen sich wie 2 zu 1 verhalten.

Fall I entspricht der offenen Verdampfung: die Gesamtmenge des Adsorbens befindet sich in jedem Augenblick im Gleichgewicht mit dem abziehenden Desorptionsgas. Erwähnenswert erscheint, daß dieser reversible Fall sich gar nicht als Grenzfall besonders hervorhebt.

Verfahren II ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu trennende Gas-Gemisch von einer Seite auf eine Adsorbenschicht gegeben wird und von der anderen Seite desorbiert wird (Anordnung des Rohres wie in Abb. 3, jedoch beide Schenkel mit Adsorbens gefüllt). Es wird bei so niedrigen Drucken gearbeitet, daß zwischen den Adsorbenskörnern Knudsen'sche Strömung herrscht. Im Fall II₁ wird die ganze Adsorbenschicht bis zur Desorptionsseite mit Gemisch beladen und dann auf dieser Seite abgepumpt. Bei II_{0.7} ist 0,7 der Gesamtlänge beladen, entsprechend bei II_{0.5} die Hälfte und bei II_{0.3} die ersten $\frac{3}{10}$ von der Adsorptionsseite her. Im Fall II₀ ist nur eine ganz dünne Schicht beladen und praktisch die ganze Adsorbensmasse vorgelagert. Bemerkenswert ist, daß zwar der letzte Fall die beste Trennung des Verfahrens II ergibt, aber wesentliche Beladung der Gesamtschicht (bis zu 0,5) keine erhebliche Verschlechterung

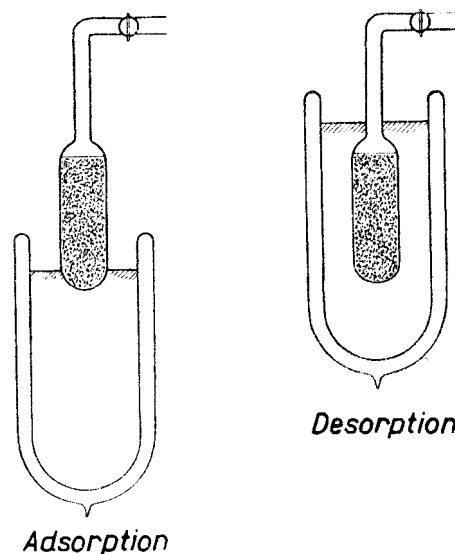


Abb. 2. Gastrennung durch Ad- und Desorption, wenn das Adsorptionsgefäß nur ein einziges Anschlußrohr besitzt.

bedingt. Um die recht günstige Trennwirkung dieses Verfahrens auszunutzen, füllt man das Adsorbens am besten in ein U-Rohr und stellt dieses in das Kältebad. Man adsorbiert von der einen Seite und desorbiert von der anderen. Wenn man das Adsorbensgefäß nur mit einer Zuleitung versieht, verfährt man nach Abb. 2 und kühlt bei der Adsorption nur einen kleinen Teil des Adsorbens und stellt erst bei der Desorption das Kältebad ganz unter das Adsorbens.

Verfahren III ist in Abb. 3 erläutert. Man adsorbiert in einschenklig mit Adsorbens gefülltem U-Rohr bei ganz unter-

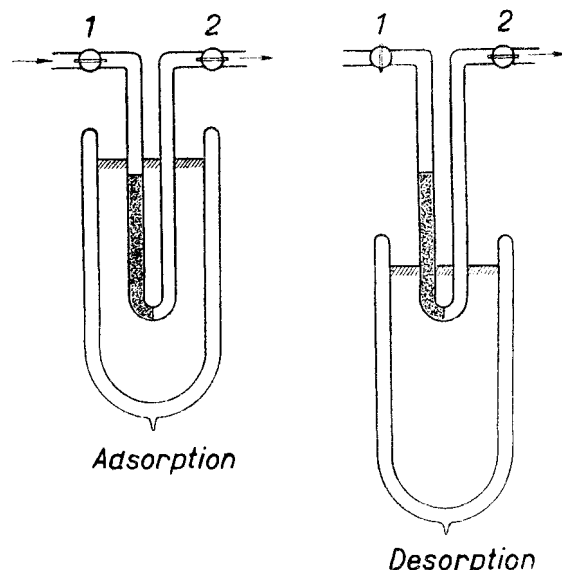


Abb. 3. Das Absenkverfahren nach H. Kahle.

gestelltem Bad. Das Stoffgemisch bleibt zunächst in der ersten Schicht des Adsorbens. Dann schließt man den Hahn an der Adsorptionsseite und desorbiert, indem man das Kältebad absenkt. Das Stoffgemisch wird von oben her stets neu desorbiert und bei Verkürzung der Kaltzone durch die Adsorbenschicht getrieben. Dieses von *H. Kahle* vorgeschlagene Absenkverfahren ist durch die gestrichelte Kurve in Abb. 1 dargestellt. Es sind nur näherungsweise die beiden durch Kreuze markierten Punkte berechnet. Die Betrachtung genügt aber, um zu zeigen, daß das Absenkverfahren die größte Trennschärfe der eben betrachteten 3 Verfahren liefert.

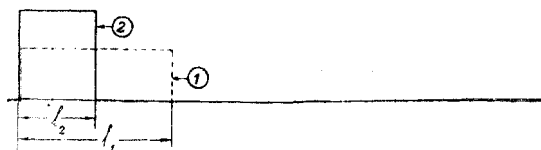


Abb. 4. Anfangsverteilung der zu trennenden Stoffe beim Überströmverfahren.

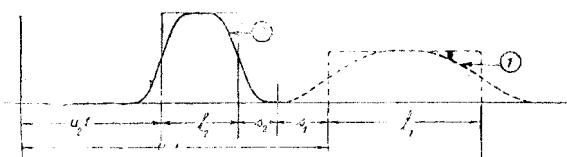


Abb. 5. Konzentrationsprofil beim Überströmverfahren.

Als viertes Verfahren ist das Übertreiben des zu trennenden Gemisches über die Adsorbenschicht in einem Trägergasstrom behandelt. Als Chromatographie ist das Prinzip der Methode

in der Chemie schon lange bekannt. Es war die Frage zu entscheiden, ob auch entgegen der Diffusion und sonstigen im Rohr eine Längsvermischung erzeugenden Vorgängen grundsätzlich eine Trennung möglich ist, was für Gase bezweifelt worden war. Abb. 4 gibt die Anfangsverteilung der zu trennenden Stoffe 1 und 2 wieder, Abb. 5 das Konzentrationsprofil im Längsschnitt der Adsorbenschicht nach der Trennung. Die Geschwindigkeit, mit der sich jedes Profil durch die Adsorbenschicht schiebt, ist proportional der Lineargeschwindigkeit des Gases und umgekehrt proportional der Haftfestigkeit des transportierten Stoffes am Adsorbens. Die Wandergeschwindigkeit ist also für zwei verschieden stark adsorbierte Stoffe verschieden, die Profile müssen auseinanderlaufen. Trennung ist erreicht, wenn die Wegdifferenz gleich der ursprünglichen Profilbreite des Stoffes 2 und der in der Abbildung angedeuteten Diffusionsverbreiterung $s_1 + s_2$ geworden ist. Das Überströmverfahren ist als einziges in der Lage, die beiden Komponenten einer Mischung vollständig rein zu liefern, während die anderen Methoden höchstens einen Bruchteil rein zu gewinnen gestatten (bei tangentialem Einlaufen der Trennkurven in die Punkte $b_1 = b_2 = 1$ und $b_1 = b_2 = 0$ der Abb. 1). Die genauere Betrachtung ergibt wichtige Hinweise für die Auswahl des Adsorbens. Am bemerkenswertesten erscheint, daß nicht die „guten“ Adsorbentien, welche die zu trennenden Stoffe sehr festhalten wie Aktivkohle oder Silicagel, am geeignetsten sind und kurze Trennzeiten ergeben, sondern weniger wirksame Adsorbentien. Für die Überströmgeschwindigkeit ergibt sich ein Bestwert, der bestimmt ist durch den zulässigen Druckabfall längs der Adsorbenschicht, die Forderung nach Abwesenheit wirbeler oder turbulenter Mischbewegungen und nach örtlicher Gleichgewichtseinstellung zwischen strömender und adsorbierter Phase.

Eingeg. 11. Oktober 1943. [A. 45.]

Einige Untersuchungen zur technischen Herstellung von Siliciumcarbid

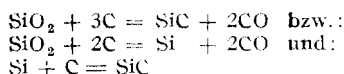
Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER und Dipl.-Ing. TOR SUNDE

Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie der T. H. Dresden

Die große Bedeutung des Siliciumcarbids als technisches Schleifmaterial ist im Zeichen der sprunghaften Entwicklung der Hartmetalle noch wesentlich gewachsen; außerdem findet es in steigendem Maße Verwendung als feuerfestes Baumaterial¹⁾.

Die Herstellung des Siliciumcarbids erfolgt auch heute noch in Öfen, die im Prinzip den ersten Konstruktionen ähneln. Da wissenschaftliche Untersuchungen mit dem Ziele fabrikatorischer Verbesserungen bisher nur in kleinem Umfang ausgeführt worden sind, sollten in der vorliegenden Arbeit als Vorversuche einige für die technische Herstellung interessierende Probleme untersucht werden, z. B. der Einfluß der Teilchengröße der Reaktionsteilnehmer auf die Zusammensetzung, Struktur und Ausbeute des Endproduktes, der Einfluß des Kochsalz-Zusatzes auf die Verflüchtigung von Verunreinigungen bzw. der Ersatz des Kochsalzes durch andere Chloride im Zusammenhang mit dem katalytischen Einfluß von Eisen- oder Aluminiumoxyd auf die Zersetzung des Siliciumcarbids.

Auf die technische Entwicklung der Siliciumcarbid-Darstellung braucht hier im einzelnen nicht eingegangen zu werden, da diese mehrfach ausführlich dargestellt worden ist²⁾. Auch heute noch wird das SiC im Großbetrieb nach der klassischen, von *Acheson* ausgearbeiteten Methode gewonnen, bei der Kieselsäure im elektrischen Ofen nach dem Widerstandstyp durch Kohlenstoff brutto nach



reduziert wird, wenn man zunächst einmal von Nebenreaktionen absieht. Bekanntlich sind von Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien — Quarzsand und Koks — Eisen- und Aluminium-

oxyd besonders schädlich, weil sie die Wiederzersetzung des gebildeten Siliciumcarbids in Silicium und Kohlenstoff katalytisch beschleunigen, die ohne diese Verunreinigungen erst bei 2200—2300° erfolgt. Zur Vermeidung der dadurch entstehenden Verluste fügt man der Charge Kochsalz hinzu, welches die schädlichen Bestandteile durch chlorierende Röstung in flüchtige Chloride überführt, die bei der hohen Temperatur aus der Reaktionszone in die äußeren kühleren Schichten übertreten.

Aus der stöchiometrischen Reaktionsgleichung geht hervor, daß auf 1 kg Carborundum etwa 1,4 kg Kohlenoxyd entstehen, welches durch die Charge entweicht und in kleinen Flammen an den Seitenwänden und der Oberseite des Ofens abbrennt. Ist die Charge nicht genügend porös, so kann infolge des im Ofeninnern steigenden Gasdruckes das Kohlenoxyd nicht schnell genug entweichen, was dann unter unangenehmen Begleiterscheinungen mit gleichzeitig entweichendem Siliciumdampf zum „Blasen“ führt. Deshalb setzt man der Charge Sägemehl zu, welches bei niedriger Temperatur verkocht und das Gas durch die entstandenen Hohlräume leichter entweichen läßt.

Die Tatsache, daß die Bildung des kristallisierten Siliciumcarbids eine entsprechend hohe Temperatur erfordert, das gebildete Produkt andererseits oberhalb einer bestimmten Temperatur, wie erwähnt, in seine Bestandteile zerfällt, erfordert die Innehaltung bestimmter Temperaturgrenzen, deren Überschreitung zu Ausbeuteverlusten führt. Versuche zur Bestimmung dieser Grenztemperaturen sind mehrfach ausgeführt worden³⁾. Meist wurde dazu senkrecht zum Heizkern ein Kohle-Carborundum-Rohr mit einem verschiebbaren Graphit-Stückchen eingeführt, dessen Temperatur in verschiedenen Zonen des Ofenquerschnitts mit Hilfe eines optischen

¹⁾ Neueste Darstellung mit zahlreichen Literaturangaben s. *C. Lea*, Trans. Brit. ceram. Soc. **40**, 93 [1941].

²⁾ *Fitzgerald*: Carborundum, Verlag Knapp, Halle 1904; *Amberg*: Siliciumcarbid in Askenasy: Einführung in die Techn. Elektrochemie I, 157 (Verlag Vieweg, Braunschweig 1910); *J. Billter*: In Techn. Elektrochemie 4, Elektr. Ofen, S. 48, Carborundum und Korund (Verlag Knapp, Halle 1928); *K. Arndt*: Siliciumcarbid, in: „Technische Elektrochemie“ 147 (Verlag Enke, Stuttgart 1929); *G. Grube*: Carborundum, in: Grundzüge der theoretischen und angew. Elektrochemie, 399 (Verlag Steinkopff, Dresden 1930); *R. Schneider*: Die techn. Herstellung von Siliciumcarbid in Pirani: Elektrothermie, 102 (Verlag Springer 1930); *H. Dannel*: Siliciumcarbid in Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie IX, 485 [1932].

³⁾ S. etwa: *O. Mühlhäuser*, Z. anorg. allg. Chem. **5**, 105 [1894]; *G. Tammann*, ebenda **115**, 141 [1921]; *E. Sanders*, Trans. Amer. electrochem. Soc. **21**, 424 [1912]; *H. von Warthenberg*, Z. anorg. allg. Chem. **79**, 71 [1913]; *W. Gillet*, Ind. Engng. Chem. **3**, 242 [1911], J. phys. Chem. **15**, 213 [1911]; *A. Tucker u. A. Lampen*, J. Amer. chem. Soc. **28**, 858 [1906]; *Greenwood*, J. chem. Soc. [London] **93**, 1463 [1908]; *Pring*, ebenda **93**, 2101 [1908]; *Thiede u. Birnbrauer*, Z. anorg. allg. Chem. **87**, 129 [1914]; *O. Ruff*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 356 [1924]; *O. Ruff u. M. Korschak*, ebenda **32**, 515 [1926]; *O. Ruff*, Trans. Amer. electrochem. Soc. **68**, 87 [1925]; *B. Grieger*, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 145 [1933]; *R. Brunner*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 55 [1932]; *Z. anorg. allg. Chem.* **217**, 157 [1934]; *E. Baur*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 69 [1932]; *R. Ridgway*, Trans. Amer. electrochem. Soc. **61**, 217 [1922]; *K. Arndt u. E. Hausmann*, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 83 [1931], **215**, 66 [1933]; *O. Ruff u. Berydahl*, ebenda **106**, 75 [1919].