

32. Über die Charakterisierung dynamischer Adsorptionssysteme

2. Mitteilung

von B. BÖHLEN und A. GUYER

(2. XII. 59)

In einer ersten Mitteilung¹⁾ wurden die beiden Adsorberkenngrößen, die Zonenhöhe und die Zonengeschwindigkeit, eingehend diskutiert, und es konnte gezeigt werden, wie diese aus experimentell ermittelten Durchbruchsisoplanen zu bestimmen sind. In der vorliegenden Mitteilung soll nun über die Abhängigkeit der Zonenhöhe von den wichtigsten Betriebsvariablen im isotherm arbeitenden Adsorber berichtet und gezeigt werden, wie die erhaltenen empirischen Funktionen zur Berechnung der Durchbruchszeit verwendet werden können.

Nomenklatur

h_z	Zonenhöhe	cm
v_z	Zonengeschwindigkeit	cm/min
\dot{V}	Volumengeschwindigkeit	cm ³ /min
v	Lineargeschwindigkeit, bezogen auf den Leerrohrquerschnitt	cm/min
D	Rohrdurchmesser	cm
D_p	Korndurchmesser	cm
Re'	Modifizierte REYNOLDS'sche Zahl	
c_n	Konzentration des Dampfes im Trägergas	g/cm ³
n_w, n_f	Dampfmenge	g
x	Schichtlänge	cm
t_z	Durchbruchszeit	min
t_z	Zonenzeit	min
t_f	Zonenformationszeit	min
t_w	Zonenwanderungszeit	min
F	Symmetriefaktor	
k_1 bis k_6	Konstanten	
k_v, k_e, k', k''	Konstanten	
ϱ_B	Schüttgewicht	g/cm ³
γ	Gasdichte	g/cm ³
μ	Gasviskosität	g/cm · min

Über die Methodik der Ermittlung von Durchbruchsisoplanen und die Bestimmung der daraus abgeleiteten Größen wurde bereits in der erwähnten ersten Mitteilung berichtet.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen über den Einfluss der Betriebsvariablen Strömungsgeschwindigkeit, Konzentration und Korndurchmesser auf die Zonenhöhe wurden am System engporiges Silicagel/Luft-Benzol bei 20° durchgeführt.

Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Zonenhöhe. Überlegungsmässig ist zu erwarten, dass die Zonenhöhe mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit ansteigt, da bei konstanter Ausgangskonzentration die zeitlich in die Schicht einströmende Dampfmenge proportional der Geschwindigkeit ist. Nach MICHAELS²⁾ resultierte bei

¹⁾ B. BÖHLEN & A. GUYER, Helv. 42, 2679 (1959).

²⁾ A. S. MICHAELS, Ind. Eng. Chemistry 44, 1922 (1952).

der Untersuchung von Ionenaustauschern für die Strömungsabhängigkeit der Zonenhöhe eine Potenzfunktion von der Form:

$$h_z = k_1 \cdot \dot{V}^{0.5}. \quad (1)$$

Unseren Berechnungen haben wir an Stelle der Volumengeschwindigkeit \dot{V} die modifizierte REYNOLDS'sche Zahl Re' , dargestellt durch Gleichung (2), zugrunde gelegt:

$$Re' = D_p \cdot v \cdot \gamma / \mu. \quad (2)$$

Es wurde nun die Abhängigkeit der Zonenhöhe von der modifizierten REYNOLDS'schen Zahl mit der Konzentration als Parameter experimentell untersucht. Die dabei

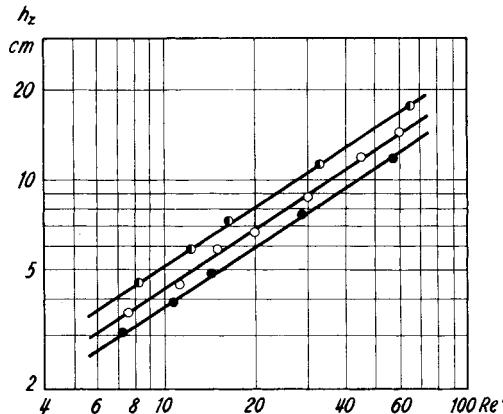


Fig. 1. Abhängigkeit der Zonenhöhe von der modifizierten REYNOLDS'schen Zahl

• $c_1 = 270 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ○ $c_2 = 139 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ● $c_3 = 70 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$

erhaltenen Messresultate sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die aus Fig. 1 ersichtlichen Zusammenhänge zwischen Zonenhöhe und modifizierter REYNOLDS'schen Zahl lassen sich durch Funktionen folgender Form darstellen:

$$h_z = k_2 \cdot Re'^{0.67}. \quad (3)$$

Aus Fig. 1 geht weiter hervor, dass der Wert des Exponenten der Potenzfunktion im untersuchten Bereich durch die Konzentration nur unwesentlich beeinflusst wird.

Einfluss des Korndurchmessers auf die Zonenhöhe. Bei der dynamischen Adsorption von Benzol an engporigem Silicagel resultierte folgende Abhängigkeit der Zonenhöhe vom mittleren Korndurchmesser:

$$h_z = k_3 \cdot D_p^{0.78} \quad (v = \text{konstant}). \quad (4)$$

Nun zeigt sich aber, dass dem durch Gleichung (4) wiedergegebenen Korngrößen-einfluss ein Strömungseinfluss überlagert sein muss, und zwar auf Grund folgender Überlegungen:

Bei der Berechnung der modifizierten REYNOLDS'schen Zahl nach Gleichung (2) wird der mittlere Korndurchmesser D_p in Betracht gezogen. Die modifizierte REYNOLDS'sche Zahl und damit die Strömungsbedingungen in der Adsorbenschicht sind demzufolge vom Korndurchmesser abhängig. Werden in Gleichung (2) Lineargeschwindigkeit, Gasdichte und Gasviskosität konstant gehalten, so erweist sich die

modifizierte REYNOLDS'sche Zahl als direkt proportional dem mittleren Korndurchmesser. Es gilt:

$$Re' = k_4 \cdot D_p, \text{ wobei } k_4 = v \cdot \gamma / \mu. \quad (5)$$

Bei der experimentellen Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Korngrösse und Zonenhöhe wurde somit wohl die Lineargeschwindigkeit bezogen auf den Leerrohrquerschnitt konstant gehalten, nicht aber die modifizierte REYNOLDS'sche Zahl.

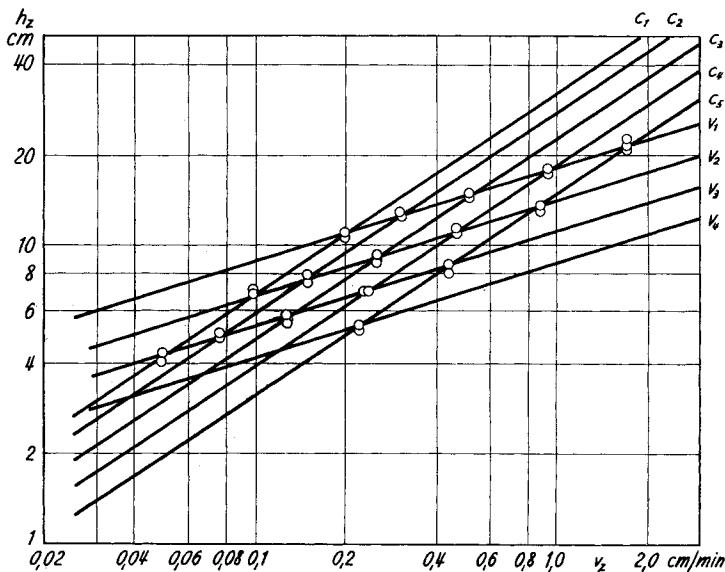


Fig. 2. Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Zonengeschwindigkeit

$c_1 = 10,24 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$v_1 = 2116 \text{ cm/min}$
$c_2 = 20,48 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$v_2 = 1058 \text{ cm/min}$
$c_3 = 40,96 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$v_3 = 529 \text{ cm/min}$
$c_4 = 81,75 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$v_4 = 264 \text{ cm/min}$
$c_5 = 158,34 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	

Diese beeinflusst aber die Zonenhöhe gemäss der empirisch gefundenen Gleichung (2). Gleichung (3) kann nun geschrieben werden als:

$$h_z = k_3 \cdot D_p^{0,67} \cdot D_p^{0,11}. \quad (6)$$

Da unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nach Gleichung (5) Proportionalität zwischen Korndurchmesser und modifizierter REYNOLDS'scher Zahl herrscht, kann Gleichung (6) übergeführt werden in:

$$h_z = k_5 \cdot Re'^{0,67} \cdot D_p^{0,11}. \quad (7)$$

Daraus folgt, dass der effektive Einfluss der Korngrösse auf die Zonenhöhe sehr gering ist und der durch die variable Korngrösse bewirkte Strömungseinfluss stark überwiegt. Dieses Ergebnis ist experimentell wichtig, da das Silicagel bei stetiger Beanspruchung durch Adsorptionsversuche verwittert, und der daraus resultierende Messfehler somit leicht beurteilt werden kann.

Einfluss der Konzentration auf die Zonenhöhe. Die Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Konzentration des zu adsorbierenden Benzoldampfes kann aus Fig. 2 ersehen

werden. Wird auf doppelt logarithmischem Papier die Zonenhöhe gegen die Zonen geschwindigkeit mit der Lineargeschwindigkeit als Parameter aufgetragen, so resultiert eine Schar von Geraden mit der Steigung 0,30. Der entsprechende Ausdruck hiefür lautet demzufolge:

$$h_z = k_v \cdot v_z^{0,30}. \quad (8)$$

Da die Zonengeschwindigkeit v_z in unserem Adsorptionssystem mit Benzol als Adsorptiv und engporigem Silicagel als Adsorbens nach Gleichung (9) berechnet werden kann:

$$v_z = (k' + k'' \cdot c_n) \cdot v/\rho_B, \quad (9)$$

$$k' = 34,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3, \quad k'' = 3,91,$$

ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Zonenhöhe eine Beziehung von der Form:

$$h_z = k_6 \cdot (k' + k'' \cdot c_n)^{0,30}. \quad (10)$$

Aus Gleichung (10) wird ersichtlich, dass die Zonenhöhe für kleine Konzentrationen einem konstanten Wert zustrebt.

Korrelation der Einflüsse von Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit auf die Zonenhöhe. Mit einer weiteren Messreihe wurde versucht, die Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration zugleich zu ermitteln. Die diesbezüglichen Messresultate sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Die Auswertung ergibt mit der Konzentration bzw. der Strömungsgeschwindigkeit als Parameter und der Zonengeschwindigkeit als unabhängige Variable folgende Potenzfunktionen:

$$h_z = k_e \cdot v_z^{0,678}, \quad h_z = k_v \cdot v_z^{0,299}. \quad (11)$$

Konzentration = konstant

Strömungsgeschwindigkeit = konstant

Die den einzelnen Parameterwerten zuzuordnenden Konstanten k_e und k_v sowie die zugehörigen Exponenten E_e und E_v sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Statistisch ermittelte Bestimmungsgrößen der berechneten Potenzfunktionen

Konzentration c 10^{-6} g/cm^3	Konstante k_e	Exponent E_e	Strömungsgeschwindigkeit 10^2 cm/min	Konstante k_v	Exponent E_v
10,24	32,81	0,678	5,29	10,96	0,293
20,48	27,54	0,668	10,58	13,62	0,296
40,96	22,96	0,690	21,16	17,91	0,310
81,75	18,22	0,672	(2,64)	8,30	(0,299)
158,34	14,42	0,681			
$E_e = 0,678 \pm 0,011$			$E_v = 0,299 \pm 0,023$		

Die Auswertung ergab Korrelationskoeffizienten von $r > 0,992$ und die resultierenden Funktionen erwiesen sich als hoch signifikant. Interessanterweise ergaben auch die Konstanten k_e bzw. k_v einfache Zusammenhänge mit der Lineargeschwindigkeit bzw. der Konzentration. Diese Zusammenhänge können durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$k_v = 1,099 \cdot v^{0,364}; \quad k_e = 0,920 \cdot (k' + k'' \cdot c_n)^{-0,376}. \quad (12)$$

Mit Hilfe der Gleichungssysteme (11) und (12) ergibt sich die Möglichkeit, die Zonenhöhe als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration zugleich zu berechnen:

$$h_z = 1,125 \cdot v^{0,67} \cdot (k' + k'' \cdot c_n)^{0,30}. \quad (13)$$

Diese empirisch erhaltene Gleichung hat selbstverständlich nur für das von uns untersuchte dynamische Adsorptionssystem Gültigkeit, d. h. für die dynamische Adsorption von Benzol am verwendeten engporigen Silicagel. Untersuchungen an anderen Systemen deuten jedoch darauf hin, dass dort ähnliche Ergebnisse zu erwarten sind. Diesbezügliche Arbeiten sind noch im Gange.

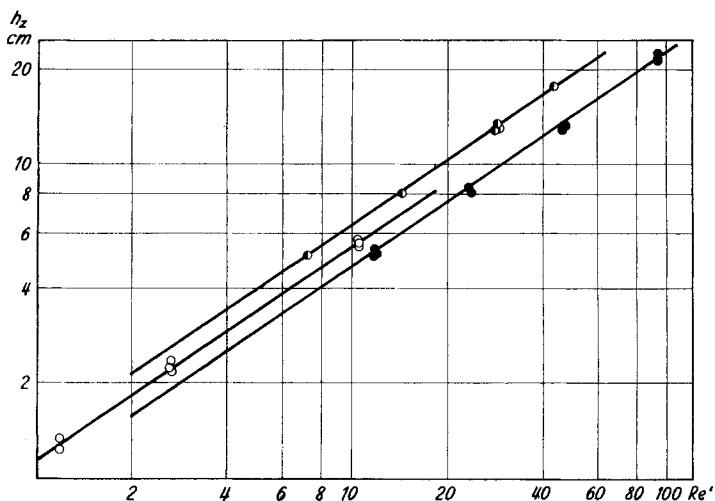


Fig. 3. Strömungsabhängigkeit der Zonenhöhe verschiedener dynamischer Adsorptionssysteme

- Benzol-engporiges Silicagel ● Tetrachlorkohlenstoff-engporiges Silicagel
- Benzol-Aktivkohle

Immerhin ermöglicht Fig. 3 einen vorläufigen Vergleich der drei von uns untersuchten Systeme.

Berechnung der Durchbruchszeit. Die bei der dynamischen Adsorption von Benzol an engporigem Silicagel gefundenen Beziehungen zur Berechnung der Zonenhöhe in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit v und der Konzentration c erlauben nun, die Durchbruchszeit eines Adsorbers unter variablen Betriebsbedingungen annäherungsweise zu berechnen. Die nachfolgenden Überlegungen sollen in Verbindung mit Fig. 4 die Methode erläutern.

Die Durchbruchszeit t_b wird in zwei Zeitintervalle unterteilt, die Zonenformationszeit t_f und die Wanderungszeit t_w . Als Zonenformationszeit t_f wird jene Zeit definiert, die zur Ausbildung der vollständigen Adsorptionszone bei Adsorptionsbeginn nötig ist. Zur Zeit t_f befindet sich demnach die Konzentrationsspitze der Adsorptionszone um die Länge der Zonenhöhe h_z vom Schichteneintritt entfernt. Bis zum Durchbruch hat sie somit den Weg $(x - h_z)$ zurückzulegen, was, konstante Zonengeschwindigkeit

vorausgesetzt, in der Wanderungszeit t_w vollzogen wird. Die Wanderungszeit t_w berechnet sich demzufolge als:

$$t_w = (x - h_z)/v_z. \quad (14)$$

Weiter kann gezeigt werden, dass die Formationszeit t_f für symmetrische Adsorptionszonen angenähert gleich der halben Zonenzeit t_z sein muss. Wandert nämlich die Zone um ihre eigene Höhe h_z , wozu sie die Zeit t_z benötigt, so strömt folgende

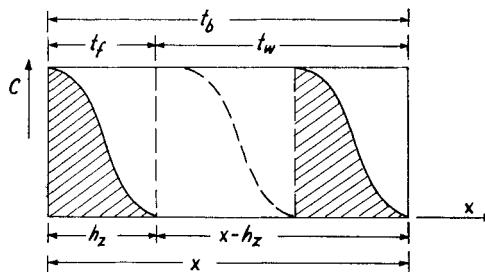


Fig. 4. Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse längs der Adsorbensschicht

Dampfmenge n_w in das von ihr nun besetzte Schichtelement h_z und wird dort adsorbiert:

$$n_w = t_z \cdot \dot{V} \cdot c_n / 2. \quad (15)$$

Am Schichtbeginn erfolgt hingegen die Zonenbildung mit der vollen Ausgangskonzentration c_n . Die zur Ausbildung der Zone erforderliche Dampfmenge n_f wird demnach berechnet nach:

$$n_f = t_z \cdot \dot{V} \cdot c_n. \quad (16)$$

Unter der Annahme stationärer Zonenwanderung und konstanter Relaxationszeit kann gezeigt werden, dass n_w und n_f einander angenähert gleich sind.

Mit dieser Identität errechnet sich die Zonenformationszeit als halbe Zonenzeit. Für asymmetrische Adsorptionszonen hat unter Berücksichtigung des Symmetriefaktors folgende Beziehung Gültigkeit:

$$t_f \cong (1 - F) \cdot t_z. \quad (17)$$

Die Summation der Gleichungen (14) und (17) ermöglicht somit die Berechnung der Durchbruchszeit und führt zu Gleichung (18):

$$t_b = t_f + t_w = (1 - F) \cdot t_z + (x - h_z)/v_z. \quad (18)$$

Mit $t_z = h_z/v_z$ und Umformung resultiert:

$$t_b = (x - F \cdot h_z)/v_z. \quad (19)$$

Die Zonenhöhe kann in dieser Gleichung durch die empirisch gefundene Zonenhöhenfunktion ersetzt werden, womit sich die Durchbruchszeit t_b für das untersuchte System wie folgt berechnen lässt:

$$t_b = [x - F \cdot 1,125 \cdot v^{0,67} \cdot (k' + k'' \cdot c_n)^{0,30}] / v_z. \quad (20)$$

Der Symmetriefaktor F darf mit dem praktischen Wert 0,5 eingesetzt werden, da die daraus resultierenden Berechnungsfehler nur unbedeutend ins Gewicht fallen.

An zahlreichen Versuchen wurde obige Beziehung geprüft. Die berechneten Durchbruchszeiten ergaben gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten, wie dies aus Fig. 5 hervorgeht.

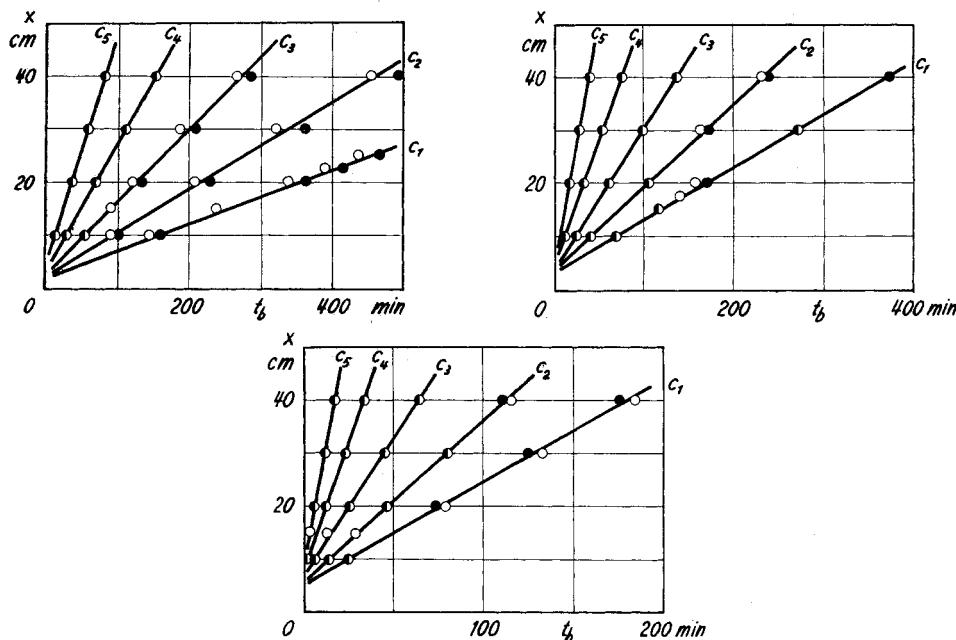


Fig. 5. Berechnete und experimentell ermittelte Durchbruchszeit
 ○ experimentell ● berechnet

Konzentration: $c_1 = 10,24 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
 $c_2 = 20,48 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
 $c_3 = 40,96 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
 $c_4 = 81,75 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
 $c_5 = 158,34 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$

Adsorptionstemperatur $T = 20^\circ \text{ C}$
 Rohrdurchmesser $D = 1,9 \text{ cm}$
 Korndurchmesser $D_p = 0,35 \text{ cm}$

Mit den zu Fig. 5 gehörenden Zahlenwerten lässt sich die mittlere Abweichung der berechneten gegenüber den experimentell ermittelten Durchbruchszeiten bestimmen. Die prozentualen Abweichungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Mittlere prozentuale Abweichungen der berechneten von den experimentell bestimmten Durchbruchszeiten

Vol.-Geschwindigkeit cm^3/min	1500	3000	6000
Mittlere Abweichung %	+ 7,9	+ 3,7	- 3,9

Diese Befunde zeigen, dass die beiden Kenngrößen Zonenhöhe und Zonen-Geschwindigkeit Hauptfaktoren bei der Berechnung dynamischer Adsorptionsysteme sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung dynamischer Adsorptionsysteme ist die Zonenhöhe. Anhand praktischer Versuche wird ihr Verhalten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration bei der

Adsorption von Benzoldampf an engporigem Silicagel untersucht. Die Zonenhöhe kann dabei empirisch durch einfache Potenzfunktionen mit der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration verknüpft werden. Einige Versuche über die Adsorption von Benzoldampf an Aktivkohle und von Tetrachlorkohlenstoffdampf an Silicagel deuten darauf hin, dass in diesen Systemen ähnliche Beziehungen Gültigkeit haben. Ferner kann gezeigt werden, dass sich bei bekannter Zonenhöhe und Zonen geschwindigkeit die Durchbruchszeiten mit guter Annäherung berechnen lassen.

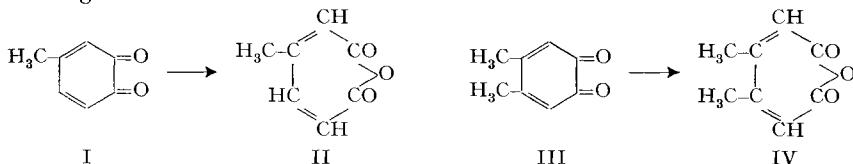
Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

33. *Cis, cis*- β, β' -Dimethylmuconsäureanhydrid

von P. Brassard und P. Karrer

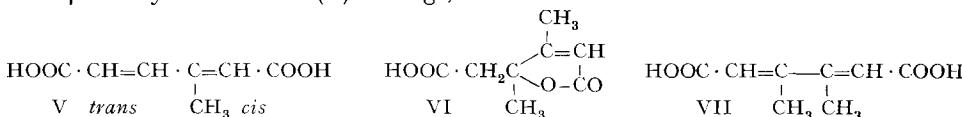
(3. XII. 59)

4-Methyl-o-benzochinon (I) lässt sich, wie vor längerer Zeit¹⁾ mitgeteilt wurde, durch Phtalpersäure zu *cis, cis*- β -Methylmuconsäureanhydrid (II) oxydieren. Wir haben jetzt 3,4-Dimethyl-o-benzochinon(III) dem gleichen Oxydationsverfahren unterworfen und dabei ein entsprechendes Produkt, das *cis, cis*- β, β' -Dimethylmuconsäure-anhydrid (IV) erhalten. 3,4-Dimethyl-o-benzochinon liess sich nach TEUBER und RAU²⁾ aus 3,4-Dimethylphenol durch Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat (FREMY'sches Salz) leicht gewinnen.



Cis, cis- β, β' -Dimethylmuconsäureanhydrid ist eine gut kristallisierte, bei 69° schmelzende Substanz, die sich bei vollkommenem Feuchtigkeitsausschluss lange Zeit unverändert aufbewahren lässt. Durch Wasser wird sie aber schon bei Zimmertemperatur schnell hydratisiert.

Während Wasser 4-Methyl-o-benzochinon (I), wie wir früher¹⁾ zeigten, zu β -Methylmuconsäure aufspaltet, in der nach ELVIDGE, LINSTEAD & SIMS³⁾ die *cis, trans*- β -Methylmuconsäure (V) vorliegt,



wird *cis, cis*- β, β' -Dimethylmuconsäureanhydrid (IV), auch unter den schonendsten Bedingungen, durch Wasser in die Lactoncarbonsäure VI (γ -Carboxymethyl- β, γ -

¹⁾ P. KARRER, R. SCHWYZER & A. NEUWIRTH, Helv. 31, 1210 (1948).

²⁾ H.-J. TEUBER & W. RAU, Chem. Ber. 86, 1036 (1953).

³⁾ J. A. ELVIDGE, R. P. LINSTEAD & P. SIMS, J. chem. Soc. 1951, 3398.