

Güte der Sorptionsverfahren zur Gastrennung

Von Dr. phil. habil. Gerhard Damköhler und Dr. rer. nat. Heinz Theile
 Aus dem Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring

Inhaltsübersicht

1. Einleitung und Problemstellung.
2. Größen zur Beurteilung der Trennschärfe eines Sorptionsverfahrens.
3. Reversible isotherme Desorption von einem gleichförmig beladenen Adsorbens: Fall I.
4. Irreversible isotherme Desorption unter Knudsen'scher Strömung: die Fälle II, mit $0 < \lambda < 1$.
5. Das Absenckverfahren nach H. Kahl (Verkürzung der Kaltzone während der Desorption) bei Knudsen'scher Strömung: Fall III.
6. Das Oberstromverfahren (chromatographisches Verfahren): Fall IV.
7. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung.

1. Einleitung und Problemstellung

Gasgemische unter Benützung fester Adsorbentien zu trennen, ist nicht neu. Es sind die verschiedensten Verfahren ausgearbeitet worden, die einerseits im Laboratorium zu präparativen und analytischen Zwecken verwendet werden, andererseits auch Eingang in die Großtechnik gefunden haben. Welches Sorptionsverfahren im Einzelfall das zweckmäßigste ist, richtet sich natürlich nach dem zu trennenden Gemisch: Die Entscheidung ist meist einfach, wenn die Stoffe vom Adsorbens sehr verschieden stark festgehalten werden. Ist das nicht der Fall, so muß man Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren genauer gegeneinander abwägen; doch läßt sich die Güte eines Sorptionsverfahrens gar nicht so leicht von vornherein beurteilen. Unsere Überlegungen konnten sich dabei natürlich nur auf gewisse idealisierte Einzelfälle erstrecken, da in den realen Fällen meist so viele Einflüsse miteinander verknüpft sind, daß man Vernachlässigungen treffen muß. Im folgenden sind einige charakteristische Sorptionsverfahren unter vereinfachenden Annahmen genau durchgerechnet und die Ergebnisse in Kurvenbildern sowie Tabellen zusammengestellt.

2. Größen zur Beurteilung der Trennschärfe eines Sorptionsverfahrens

Sämtliche Sorptionsverfahren stimmen darin überein, daß jede Molekel des zu trennenden Gemisches für eine bestimmte Zeit vom Adsorbens festgehalten wird, die leichter adsorbierbaren Komponenten länger als die schwerer adsorbierbaren. Die verschiedenen Stoffe sollen nacheinander im Desorptionsgas erscheinen, wobei der Übergang von einem zum anderen mehr oder minder scharf sein kann. Die Trennschärfe hängt l. allg. nicht nur ab von der Art des Adsorbens, auch nicht nur von den benützten Temperatur- und Druckbedingungen (die man am einfachsten nach den Adsorptionsisothermen der Reingase auswählt), sondern ausschlaggebend sind außerdem, wie man adsorbiert, wie viel Adsorbens für eine bestimmte zu trennende Gasmenge verwendet wird, und wie man desorbiert.

Ad- und Desorptionsperiode sind bei den heute üblichen Verfahren entweder zeitlich getrennt oder sie überdecken sich. Der erste Fall liegt meist dann vor, wenn ein Gemisch quantitativ in seine Reinkomponenten zerlegt werden soll;

der letzte Fall ist gegeben, wenn aus einem Gasgemisch nur einige leichter adsorbierbare Stoffe abgetrennt werden sollen und nicht eine vollständige Zerlegung der gesamten Ausgangsgasmenge angestrebt wird¹⁾. Wir können uns in der folgenden Untersuchung auf den ersten Fall (zeitlich getrennte Ad- und Desorptionsperioden) beschränken, zumal sich der zweite Fall nur als unvollständige Durchführung eines zu besprechenden Verfahrens (Fall IV) herausstellen wird.

Zur Beurteilung der Trennschärfe eines Verfahrens mit zeitlich getrennter Ad- und Desorptionsperiode könnte man grundsätzlich genau so wie in der Destillationstechnik vorgehen: Man zeichnet die Desorptionskurve, bei welcher für ein bestimmtes Ausgangsgemisch die Zusammensetzung des jeweiligen Desorbats gegen die abgezogene Gesamtgasmenge aufgetragen ist. Wir haben diese Darstellungsweise²⁾ anfangs ebenfalls versucht, sind dann aber von ihr abgekommen, weil sich ein Vergleich der verschiedensten Sorptionsverfahren auf anderem Wege allgemeiner und einheitlicher durchführen läßt.

Mit den Bezeichnungen

N_j = augenblickliche Molzahl der Teilchenart j im Sorptionsraum,
 N_{j0} = anfänglich eingesetzte Molzahl der Teilchenart j ,

$N = \sum N_j$ = augenblickliche Gesamt molzahl im Sorptionsraum,

$N_0 = \sum N_{j0}$ = anfängliche Gesamt molzahl im Sorptionsraum,

lassen sich für ein binäres Gemisch mit den Komponenten ① (leicht flüchtige) und ② (schwer flüchtige) folgende dimensionslose Verhältniszahlen bilden:

$a_{12} = \frac{N_{20}}{N_{10}}$ = Molverhältnis der beiden Komponenten im Ausgangsgemisch,

$b_1 = \frac{N_1}{N_{10}}$ = der augenblicklich noch im Sorptionsraum vorhandene Bruchteil der Komponente ①,

$b_2 = \frac{N_2}{N_{20}}$ = der augenblicklich noch im Sorptionsraum vorhandene Bruchteil der Komponente ②,

$c = \frac{N}{N_0}$ = der augenblicklich noch im Sorptionsraum vorhandene Bruchteil der insgesamt eingesetzten Mole.

Das Verhältnis c läßt sich auf die drei anderen Verhältnisse zurückführen; dies es gilt allgemein und unabhängig von der speziellen Art des Sorptionsverfahrens:

$$c = \frac{N_1 + N_2}{N_{10} + N_{20}} = \frac{b_1 N_{10} + b_2 N_{20}}{N_{10} + N_{20}} = \frac{b_1 a_{12} + b_2}{a_{12} + 1} \quad (1)$$

Die Frage, wieviel Gas muß insgesamt desorbiert werden, damit von der schwerer flüchtigen Komponente ② noch ein bestimmter Bruchteil b_2 im Sorptionsraum verbleibt,

¹⁾ Z. B. laboratoriumsmäßige Gewinnung von reinem C_2H_2 , in dem noch höhere Kohlenwasserstoffe enthalten waren, oder die technisch wichtige Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Laft usw.

²⁾ Sie ist z. B. in der Arbeit von R. Ede u. P. Hardek, *Angew. Chem.* 53, 210 (1940), benutzt.

³⁾ Wir werden im folgenden der Kürze wegen häufig von leicht und schwer flüchtigen Komponenten sprechen und verstehen darunter die Reihenfolge, in welcher diese Komponenten vom Adsorbens desorbiert werden; nicht etwa die dem Sättigungsdruck parallel laufende Flüchtigkeit der kondensierten Komponenten. Adsorptionseignung und Kondensationsneigung können in der ersten Adsorbenschicht auch entgegengesetzt abgestuft sein; z. B. Stickstoff-Argon oder Propylen-Propan an Kieselgel.

kann für ein gegebenes Ausgangsgemisch (a_{12} = bekannt) sofort beantwortet werden, wenn die gegenseitige Abhängigkeit der noch adsorbierten Bruchteile b_1 und b_2 bekannt ist. Sie ist für jedes Sorptionsverfahren charakteristisch (vgl. Abb. 1) und soll nun für einen idealisierten

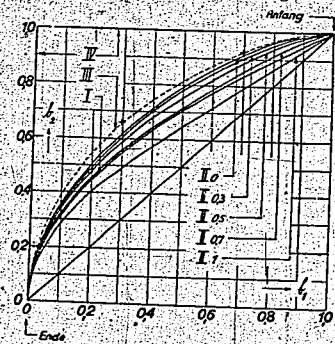


Abb. 1. Beziehung zwischen den noch adsorbierten Bruchteilen b_1 und b_2 bei den verschiedenen Desorptionsverfahren ($(A_2 + 1) \cdot |A_1 + 1| = 2$).

Fälle abgeleitet werden. Tritt keine Trennung der Komponenten ein, so bewegt man sich auf der Diagonalen des Quadrates von dem rechten oberen Eckpunkt nach links unten. Bei idealer Trennung nimmt erst der leichter flüchtige Stoff längs der oberen Bildbegrenzung ab, wobei sich die Menge des anderen, schwerer flüchtigen an Adsorbens nicht ändert; dieser wird dann später vollständig rein längs der linken Berandung desorbiert. Alle praktischen Fälle werden also durch einen Kurvenverlauf in dem Gebiet zwischen dem oberen und linken Bildrand einerseits und der Diagonale andererseits dargestellt.

3. Reversible isotherme Desorption

von einem gleichförmig beladenen Adsorbens: Fall 1. Der einfachste Fall, bei dem noch keine besonderen kinetischen Größen maßgebend sind, ist folgender: Von einem gleichförmig beladenen Adsorbens wird so langsam desorbiert, daß in jedem Augenblick Gleichgewicht zwischen adsorbierter Phase und Gasphase besteht und jede Phase für sich auch an allen Stellen des Sorptionsraumes dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Bedeutung
 N_{1g} = die im Sorptionsraum gasförmig vorhandenen Mole der Teilchenart 1,
 N_{1a} = die im Sorptionsraum vorhandenen adsorbierten Mole der Teilchenart 1,
 $N_1 = N_{1g} + N_{1a}$ (2)
 und berücksichtigen wir, daß sich die Adsorptionsisotherme stets auf die Form
 $N_{1a} = A_1 N_{1g}$ [gewöhnlich mit $|A_1| \gg 1$]
 bringen läßt, so gilt für die Abnahme der beiden Komponenten ① und ② während der Desorption.

$$\frac{-dN_1}{-dN_2} = \frac{N_{1g}}{N_{2g}} = \frac{(1+A_1)N_{1g}}{(1+A_2)N_{2g}} \approx \frac{A_1}{A_2} \frac{N_{1g}}{N_{2g}} \quad (4)$$

denn das abgezogene Gas hat in jedem Augenblicke die Zusammensetzung der Gasphase, ist der Druck so tief gewählt, daß man sich für beide Komponenten noch im linearen Bereich

der Adsorptionsisotherme befindet, so sind A_1 und A_2 Konstanten, und man erhält aus (4) durch Integration

$$\ln \frac{N_{1g}}{N_{2g}} = \frac{(1+A_1)}{(1+A_2)} \ln \frac{N_{1a}}{N_{2a}} \approx \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \ln \frac{N_{1a}}{N_{2a}} \quad (5)$$

oder mit den eingangs eingeführten „noch adsorbierten Bruchteilen“

$$b_1 = b_2 \left(\frac{1+A_1}{1+A_2}\right) \approx b_2 \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \quad (6)$$

Gl. (6) ist in Abb. 1 für den Fall $\frac{1+A_1}{1+A_2} = 2$ als Kurve I dargestellt. Entsprechend dem senkrechten Einmünden der Kurve I in die Abscissenachse bei $b_2 = 0$ (vgl. auch Gl. (6)) kann nur von der schwerer flüchtigen Komponente ② der letzte Bruchteil praktisch rein gewonnen werden. Die leichter flüchtige Komponente ① ist hingegen in sämtlichen Fraktionen durch ② verunreinigt. Ein gleiches Verhalten zeigt die offene Verdampfung idealer Flüssigkeitsgemische¹⁾. Selbstverständlich läßt sich dieser Desorptionsfall I in der Praxis nur schwer verwirklichen²⁾. Er hat aber doch insofern eine gewisse Bedeutung, als er völlig reversibel verläuft und man vielleicht aus diesem Grunde eine Besonderheit in der Trennschärfe erwarten würde. Daß eine solche offenbar nicht vorliegt, zeigen die anderen Kurven in Abb. 1, die wir im folgenden ableiten werden.

4. Irreversible isotherme Desorption unter Knudsenischer Strömung: Die Fälle II, mit $0 < \lambda < 1$.

In einem Rohr befindet sich längs der Strecke L eine feinkörnige Adsorbenschicht. Sie sei von der einen Seite her mit dem zu trennenden Gasgemisch beladen, u. zw. entweder gleichförmig über die ganze Schichtlänge L hin oder nur längs der Teilstrecke l, wobei $\lambda = l/L$. Zahlenwerte zwischen 0 und 1 annehmen möge. Zur Desorption wird das Rohr an der Stelle des ursprünglichen Gaseintritts geschlossen, und am anderen Ende wird scharf abgepumpt. Durch geeignete Wahl der Desorptionstemperatur läßt sich der Gasdruck stets so einstellen, daß die freie Weglänge der Molekeln groß wird gegenüber den Querabmessungen der Kanäle zwischen den Adsorbenskörnern. Es stellt sich die sog. Knudsen'sche Strömung ein: jede Teilchenart j bewegt sich unabhängig von den anderen Teilchenarten auf die Abpumpstelle zu gemäß der Diffusionsgleichung

$$\frac{dn_j}{dt} + \frac{\partial n_j}{\partial t} = D_{jk} \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} \quad (7)$$

Dabei bedeuten
 t = Zeit,
 x = laufende Ortskoordinate in der eindimensional aufgestellten Adsorbenschicht,
 n_j bzw. n_{ja} = gasförmige bzw. adsorbierte Mole der Teilchenart j je Längeneinheit der Adsorbenschicht,
 D_{jk} = Knudsen'scher Diffusionskoeffizient der Teilchenart j.

Zur Abschätzung von D_{jk} kann der für die Knudsen'sche Capillarströmung gültige Wert dienen³⁾:

$$D_{jk} = \frac{C_{jk} v_{jk}}{3} \quad (8)$$

r = Capillarradius,
 v_{jk} = mittlere Molekelgeschwindigkeit der Teilchenart j.
 Unter der vorläufigen Annahme⁴⁾, daß sich das Gleichgewicht zwischen Adsorbenskörnern und anliegender Gasphase jeweils unendlich schnell einstellt, kann man wie in Gl. (3) schreiben:

¹⁾ Vgl. H. Hansen: Chemie Ing. J., 3, 101ff. (1933).
²⁾ Vielleicht durch sehr langsames Abpumpen eines den Sorptionsraum nur fast ausfüllenden und dauernd durchgeschüttelten Adsorbens.
³⁾ M. v. Smolnitsch, Ann. Physik. (4) 39, 1559 (1910); P. Clausen, ebenda 7, 510 (1902).
⁴⁾ Vgl. die Ausführungen am Ende dieses Kapitels auf S. 6. Vgl. auch S. 121ff.

und erhält aus (7) $n_j = A_j \sin \frac{\pi x}{2L}$ (9)

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} \quad (10)$$

mit den effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_j = \frac{D_j x}{1 - A_j} \approx \frac{D_j x}{A_j} \quad (11)$$

weil meistens

$$A_j \gg 1 \quad (12)$$

gilt, Gl. (10) ist zu lösen mit den Anfangs- und Randbedingungen:

$$\text{für } t=0 \text{ und } 0 < x < L: \quad n_j = n_{j0} = \text{konst.} \quad (13)$$

$$t=0 \quad 0 < x < L: \quad n_j = 0 \quad (14)$$

$$\text{für } t > 0 \text{ und } x=0 \text{ (geschl. Rohrende): } \frac{\partial n_j}{\partial x} = 0 \quad (15)$$

$$t > 0 \quad x=L \text{ (Abpumpstelle): } n_j = 0 \quad (16)$$

Wir betrachten zunächst den Fall II, mit $\lambda = \pi/L = 1$, wo zu Anfang wie im Fall I die gesamte Adsorbensmenge gleichförmig beladen sei.

Die Konzentrationsverteilung zur Zeit t läßt sich dann durch den Fourier-Ansatz⁹⁾ darstellen:

$$\frac{n_j}{n_{j0}} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\tau_j^n}}{n} \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \cos \left(\frac{n\pi x}{2L} \right) \quad (17)$$

worin τ_j gleichsam eine für die Teilchenart j charakteristische dimensionslose Zeit

$$\tau_j = \left(\frac{x}{2L} \right)^2 \cdot D_j t = \frac{\pi^2}{16} \cdot \frac{4D_j t}{L^2} = \frac{\pi^2}{16} \eta_j^2 \quad (18)$$

bedeutet⁹⁾. Durch Integration der Gl. (17) über die gesamte Adsorbierlänge L ergibt sich schließlich für den zur Zeit t noch im Sorptionsraum vorhandenen Bruchteil

$$b_j = \frac{\int_0^L n_j dx}{n_{j0} L} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-(2m+\tau_j)^2}}{(2m+1)^2} \quad (19)$$

Diese Reihe konvergiert sehr schnell für $\tau_j > 0.5$. Für kleinere τ_j -Werte rechnet man zweckmäßiger mit der späteren Reihenentwicklung (38) (S. 5), deren Einzelglieder aus Fehlerintegralen und deren Ableitungen aufgebaut sind.

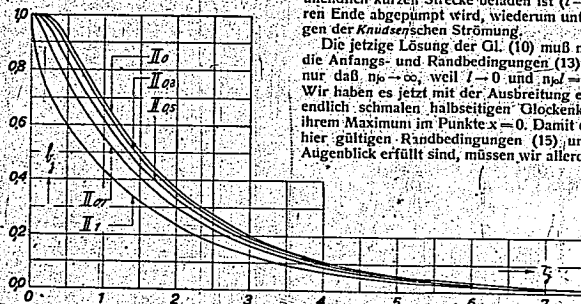


Abb. 2. Der noch adsorbierte Bruchteil b_j als Funktion der dimensionslosen Zeit $\eta_j^2 = \frac{4D_j t}{L^2}$ beim Abpumpverfahren unter Knudsen'scher Strömung (Fall II). Die den römischen Zahlen beigeschriebenen Indices bedeuten den anfangs belegten Bruchteil A_j der Adsorbensschicht.

⁹⁾ Ein ähnliches Diffusionsproblem¹⁰⁾ liegt vor, wenn die Ad- oder Desorptionsgeschwindigkeit in einer Adsorbierpore berechnet werden soll; vgl. O. Dammköhler, Z. Physik. Chem. A 174, 222 (1939).
¹⁰⁾ Durch Gl. (18) ist τ_j gleichzeitig auf die aus bezüglich des Zahlenfaktors anders definierte dimensionslose Zeit $\tau_j = \frac{4D_j t}{L^2}$ zurückgeführt, der wir weiter unten begegnen werden.

In Abb. 2 zeigt die unterste Kurve, wie im Falle II, der noch adsorbierte Bruchteil b_j allmählich abnimmt. Dabei ist aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den noch zu behandelnden Fällen auf der Abszisse nicht τ_j , sondern $\eta_j^2 = \frac{4D_j t}{L^2}$

abgetragen. Kennt man in einem zu trennenden Gemisch die A_j -Werte, so lassen sich nach Gl. (8) und (11) die effektiven Diffusionskoeffizienten D_j abschätzen und dann nach Gl. (18) zu einem Zeitpunkt t für jede Teilchenart der charakteristische τ_j -Wert angeben. Diese Rechnung würde für ein binäres Gemisch mit $\frac{D_1}{D_2} = 2 \approx \frac{A_2 + 1}{A_1 + 1}$ durch τ_1 führt

und dabei die Kurve II, des Bildes 1 erhalten. Diese Kurve liegt von allen gezeichneten am ungünstigsten, auf jeden Fall ungünstiger als der reversible Desorptionsfall I des vorigen Kapitels. Für die rechts oben liegenden Anfangspunkte ist das übrige¹¹⁾ auch mathematisch leicht einzusehen; denn es gilt

$$\text{im Fall I} \quad \left(\frac{-db_j}{-db_j} \right)_{t=0} = \frac{A_1 + 1}{A_1 + 1} \quad (20)$$

$$\text{im Fall II,} \quad \left(\frac{-db_j}{-db_j} \right)_{t=0} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \approx \sqrt{\frac{A_2 + 1}{A_1 + 1}} \quad (21)$$

wie man aus Gl. (4) bzw. der späteren Gl. (38) ablesen kann.

Eine Trennung kam in dem oben behandelten Desorptionsfall II, dadurch zustande, daß sich die Einzelstoffe auf Grund verschiedener effektiver Diffusionskoeffizienten D_j [vgl. Gl. (8) und (11)] fortbewegen; Je länger man den Diffusionsweg bis zur Abpumpstelle wählt, um so vollständiger sollten die Konzentrationsprofile auseinanderlaufen¹²⁾ und eine um so größere Trennschärfe sollte man erwarten. Wir wollen daher jetzt das Adsorbens nur noch partiell beladen ($\lambda = \pi/L < 1$) und über den unbeladenen Adsorbentel abpumpen. Es soll gleich der voraussichtlich günstigste Fall betrachtet werden, wo nämlich von einer Adsorbenschicht der Länge L , nur das eine Ende längs einer unendlich kurzen Strecke beladen ist ($t=0$) und am anderen Ende abgepumpt wird, wiederum unter den Bedingungen der Knudsen'schen Strömung.

Die jetzige Lösung der Gl. (10) muß natürlich ebenfalls die Anfangs- und Randbedingungen (13) bis (16) erfüllen, nur daß $n_{j0} \rightarrow \infty$, weil $t=0$ und $n_{j0} = N_{j0}$ = endlich ist. Wir haben es jetzt mit der Ausbreitung einer zunächst unendlich schmalen halbseitigen Glockenkurve zu tun mit ihrem Maximum im Punkte $x=0$. Damit die natürlich auch hier gültigen Randbedingungen (15) und (16) in jedem Augenblick erfüllt sind, müssen wir allerdings die Gesamt-

lösung aus mehreren gleichmäßig, teils positiven, teils negativen Glockenkurven zusammensetzen, die abwechselnd an den Punkten $x=L$ und $x=0$ gespiegelt werden; vgl. die schematische Abb. 3. Durch Spiegelung der Aus-

¹¹⁾ Wobei sie sich allerdings gleichzeitig verhalten!

gangslockenkurve ($x=0$) an der Abpumpstelle $x=L$ entsteht bei gleichzeitigem Vorzeichenwechsel die negative Glockenkurve ($x=2L$). Sie liefert zusammen mit der ursprünglichen Glockenkurve ($x=0$) für die Abpumpstelle $x=L$ gerade die Konzentration null, wie es von der Randbedingung (16) gefordert wird. In ganz analoger Weise kompensieren sich für die Abpumpstelle $x=L$ die an dieser gespiegelten und jeweils aufgesetzten Vorzeichen besitzenden Glockenkurven ($x=-2L$) und ($x=-4L$), ($x=-4L$) und ($x=-6L$) usw. Aus Abb. 3 erkennt man weiter, daß durch jeweilige Zusammenfassung zweier gleiches Vorzeichen besitzenden Glockenkurven, die sich am geschlossenen Rohrende $x=0$ spiegeln, auch die Randbedingung (15) erfüllt werden kann. Die Glockenkurve ($x=2L$) kompensiert den Einfluß der Glockenkurve ($x=-2L$), Glockenkurve ($x=4L$) den der Glockenkurve ($x=-4L$) usw.

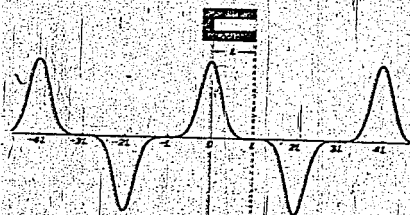


Abb. 3. Das Konzentrationsprofil im Fall II₁ setzt sich aus Glockenkurven zusammen, die zur Erfüllung der Randbedingungen an den Stellen $x=0$ und $x=L$ mit entsprechender Vorzeichenwahl gespiegelt sind.

Berechnen wir mit $C_1(z)$ die erste Ableitung des Fehlerintegrals (22) von Argument z , d. h.

$$C_1(z) = \frac{2}{L} e^{-z^2} \quad (22)$$

so ist die partielle Lösung der Differentialgleichung (16)

$$n_j = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} C_1\left(\frac{x-a}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (23)$$

wie man sich durch Einsetzen leicht überzeugt. Die Größe a bestimmt den Ort des Glockenkurvenmittelpunktes längs der x -Achse. Führen wir dimensionslose Lage- und Zeitkoordinaten ein

$$z = \frac{x}{L} \quad (24)$$

$$\tau = \frac{4Dt}{L^2} \quad (25)$$

so erhalten wir schließlich als Lösung unseres Problems

$$n_j = \frac{N_p}{\sqrt{4Dt}} \left[C_1\left(\frac{z}{\sqrt{\tau}}\right) - C_1\left(\frac{z-2}{\sqrt{\tau}}\right) + C_1\left(\frac{z+2}{\sqrt{\tau}}\right) + C_1\left(\frac{z-4}{\sqrt{\tau}}\right) + C_1\left(\frac{z+4}{\sqrt{\tau}}\right) - C_1\left(\frac{z-6}{\sqrt{\tau}}\right) - C_1\left(\frac{z+6}{\sqrt{\tau}}\right) + \dots \right] \quad (26)$$

n_j ist wie oben die jeweils in 1 cm der Adsorbenschicht enthaltene Molzahl der Teilchenart j und N_p bedeutet wir auf S_1 die ursprünglich eingesetzte Molzahl. Der zur Zeit t von der Adsorbenschicht L insgesamt zurückgehaltene Bruchteil b_j ergibt sich durch Integration des Ausdrucks (26) zwischen den Grenzen $x=0$ und $x=L$:

$$b_j = \int_0^1 \frac{n_j dx}{N_p} = 2 \left[C_1\left(\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) - C_1\left(\frac{3}{\sqrt{\tau}}\right) + C_1\left(\frac{5}{\sqrt{\tau}}\right) - C_1\left(\frac{7}{\sqrt{\tau}}\right) + \dots \right] = \frac{1}{2} C_1\left(\frac{2n+1}{\sqrt{\tau}}\right) \quad (27)$$

In dem Klammerdruck rechts bedeutet

$$C_1(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (28)$$

das Fehlerintegral vom Argument z . Auf der rechten Seite von (27) kommen in den Argumenten der Fehlerintegrale nur die ungeraden Zahlenfaktoren 1, 3, 5, 7 usw. vor, die Vorzeichen der Fehlerintegrale sind abwechselnd positiv und negativ, und das letzte Fehlerintegral der alternierenden Reihe hat den zusätzlichen Faktor $\frac{1}{2}$, so daß sie konvergiert.

In Abb. 2 ist der Verlauf des Ausdrucks (27) als Kurve II₂ in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit τ dargestellt. Die Kurve II₂ mündet bemerkenswerterweise horizontal in die Ordinatenachse ein, während an der gleichen Stelle die entsprechende II₁-Kurve vertikal verläuft, d. h. während im Fall II₁ mit dem Beginn des Abpumpens sofort Desorption eintritt, wird diese im Fall II₂ erst etwa nach der dimensionslosen Zeit $\tau=0,2$ merklich. Das aber ergibt jetzt für ein Gemisch mit unterschiedlichen τ -Werten der Einzelkomponenten eine bessere Transparenz. In Abb. 1 ist als Kurve II₂ die gegenseitige Abhängigkeit von b_j und t_j mit $\frac{D_1}{D_2} = 2$ für den Fall II₂ wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß jetzt auch ein geringer Teil der leichteren flüchtigen Komponente (3) praktisch rein gewonnen werden kann, während dies bei den bisherigen Fällen I und II₁ nur für die schwerer flüchtige Komponente (2) zutrifft. Allerdings ist im Fall II₂ wegen der kleinen Ausgangsbeladung ($1=0$) die Adsorbensmenge sehr groß, verglichen mit der Menge des zu trennenden Gemisches. Man wird also mit Recht fragen: Wie weit darf man das Verhältnis $z=L/a$ erhöhen, ohne daß eine wesentlich ungünstigere Trennung als im Fall II₁ zu befürchten ist? Dazu müssen wir die Lösung von Gl. (10) unter den angegebenen Randbedingungen (13) bis (16), jetzt aber mit $L > 0$, suchen. Die Lösung läßt sich als Reihenentwicklung nach Fehlerintegralen (28) darstellen, die analog wie in Ausdruck (26) durch aufeinanderfolgende Spiegelung an den Stellen $x=L$ und $x=0$ unter geeigneter Wahl des Vorzeichens auseinander hervorgehen (vgl. Abb. 4). Wir benutzen wiederum

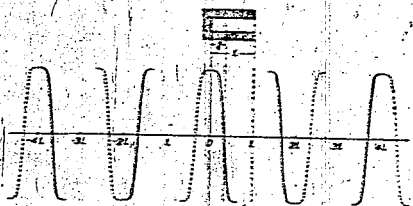


Abb. 4. Die Konzentrationsprofile im Fall II₂ mit $0 < x < 1$ setzen sich aus Fehlerintegralkurven zusammen, die zur Erfüllung der Randbedingungen an den Stellen $x=0$ und $x=L$ mit entsprechender Vorzeichenwahl gespiegelt sind.

die Abkürzungen (24) und (25) und erhalten für die Konzentrationsverteilung zur Zeit t entsprechend der dimensionslosen Zeit

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} &= \frac{m}{2} \left[1 - \left(\frac{z-1}{1+z} \right) \right] = \left(\frac{z+1}{1+z} \right) \\ &= \left(\frac{z-1}{1+z} \right) = \left(\frac{z-1}{1+z} \right) \\ &= \left(\frac{z-1}{1+z} \right) = \left(\frac{z-1}{1+z} \right) \\ &= \left(\frac{z-1}{1+z} \right) = \left(\frac{z-1}{1+z} \right) \end{aligned}$$

(29)

oder auch

$$\frac{m}{2} = \frac{m}{2} \left[1 - \left(\frac{z-1}{1+z} \right) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left[\left(\frac{z-1}{1+z} \right)^{2n-1} \right]$$

Um die zur Zeit t noch im Sorptionsraum befindlichen Mole N_t zu berechnen, könnte man wiederum über die Konzentrationsverteilung längs der Strecke L integrieren. Dieser Weg, der uns zu den Ansätzen (19) und (27) führte, ist aber jetzt unvorteilhaft, weil das Integral des Fehlerintegrals eine Funktion ist, die tabellenmäßig im Jahrbuch-Ende nicht erfasst ist. Wir gehen daher einen anderen Weg: Zunächst wird der Diffusionsstrom $-D \frac{\partial c}{\partial x}$ an der Abgipfstelle $x=L$ berechnet, d. h. die Zahl der Mole, die schmelzlich die Adsorbenschicht verlassen. Dann erhält man durch Integration über die verstrichene Zeit t die desorbierte Gasmenge und durch Subtraktion von der ursprünglich eingesetzten Gasmenge N_0 schließlich die jeweils noch adsorbierte Gasmenge N_t . Der Diffusionsstrom $-D \frac{\partial c}{\partial x}$ enthält nämlich die erste Ableitung des Fehlerintegrals, die sich selbstverständlich wiederum integrieren lässt (jetzt über die Zeit!) und dabei zu Funktionen führt, die im Jahrbuch-Ende tabelliert sind.

Wir bekommen aus (30) unter Berücksichtigung der Abkürzung (22):

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{D}{L} \left(\frac{m}{c} \right) \frac{Dm}{2L(1+z)} \left[1 - \left(\frac{1-z}{1+z} \right) \right]$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left[\left(\frac{1-2m+1}{1+z} \right) \right] = \left(\frac{1-2m-1}{1+z} \right)$$

(31)

oder wegen

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} = C_1(t) = C_2(t) \quad (32)$$

$$= \frac{Dm}{L} \left[1 - \left(\frac{1-z}{1+z} \right) \right] = \left(\frac{z-1}{1+z} \right) = \left(\frac{z-1}{1+z} \right)$$

(33)

Integrieren wir diese Beziehung über t und dividieren wir dann mit $N_0 = n_0 L = n_0 L$ durch, so ergibt sich der bis zur Zeit t desorbierte Bruchteil, der in unserer früheren Bezeichnung $1-b_t$ ist. Wir erhalten

$$1-b_t = \frac{1}{2} \left[F_2 - F_1 \right] \quad (34)$$

mit den Abkürzungen

$$F_1 = \left[1 - \left(\frac{1-z}{1+z} \right) \right] = \left(\frac{z-1}{1+z} \right) = \left(\frac{z-1}{1+z} \right)$$

(35)

$$F_2 = \left[1 - \left(\frac{1-z}{1+z} \right) \right] = \left(\frac{z-1}{1+z} \right) = \left(\frac{z-1}{1+z} \right)$$

(36)

$$C_1(t) = 1 - C_2(t) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} e^{-z^2} dz \quad (37)$$

Ansatz (34) gilt für jeden Wert $0 < z < 1$. Für $z=1$, d. h. für den schon oben behandelten Fall II, ergibt sich

$$1-b_t = \frac{1}{2} \left[0,5642 - \left(\frac{2}{1+z} \right) \right] = \left(\frac{4}{1+z} \right) = \left(\frac{6}{1+z} \right)$$

(38)

Wir darf jetzt gerade für kleine z schnelle Konvergenz erwarten, während Gl. (10) besonders für große z geeignet war. Gleiches für solche Diffusionsprobleme, bei welchen wenigstens die eine Begrenzung erst im Unendlichen liegt. Je weniger die sich verflüchtende Konzentrationsstufe bis zur Abgipfstelle vordringen ist, und das ist für kleine z -Werte der Fall, um so öfter wird man mit einer einzigen Gliedentwertung oder einer einzigen Fehlerintegralkurve auskommen, und um so weniger werden zusätzliche an den Stellen $x=0$ und $x=L$ gespiegelte Funktionen benötigt, durch welche die Randbedingungen (15) und (19) in diesen Stellen genau erzwungen werden können.

Der Ausdruck (34) wurde für $z=0,3, 0,5, 0,7$ und $1,0$ ausgewertet und dabei die in Abb. 1 und 2 mit $\Pi_{0,3}$, $\Pi_{0,5}$, $\Pi_{0,7}$ und $\Pi_{1,0}$ bezeichneten Kurven erhalten. Man sieht, daß die Fälle $\Pi_{0,3}$ und $\Pi_{0,5}$ dem bisher günstigsten Fall II, doch noch recht nahe kommen. Man kann also immerhin $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der Adsorbenssättigung für die primäre Beladung ansätzen.

Gaszufuhr bei der Adsorption und Gasentnahme während der Desorption haben stets an entgegengesetzten Rohrenden zu erfolgen. Anderenfalls würden beim Desorbieren die Bruchteile b_t ähnlich schnell wie im Fall II, abnehmen (vgl. Abb. 2, u. zw. gleich zu Beginn der Desorptionsperiode, wobei gemäß Gl. (21) eine gute Trennung nicht möglich ist).

Besitzt das Adsorptionsgefäß nur eine einzige Anschlussleitung (vgl. Abb. 5), so ist bei der Adsorption nur der unterste Teil abzukühlen, damit sich dort, möglichst weit von der späteren Abgipfstelle entfernt, das gesamte zu trennende Gemisch ansammeln kann. Dann wird das Adsorptionsgefäß vollständig in das Kaltebad eingetaucht und nach Temperaturgleichheit desorbiert. Die Trennung ist aber i. allg. schlechter als bei einem U-förmigen Adsorptionsgefäß mit getrennten Gas- und Abfuhrleitungen, weil man in diesem Fall schon bei der Aufgabe des Gases eine

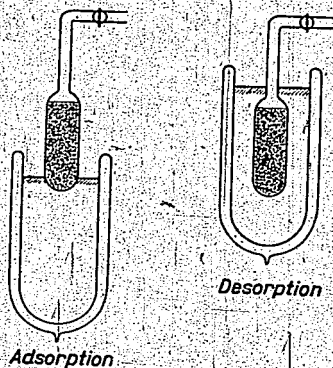


Abb. 5. Gastrennung durch Ad- und Desorption, wenn das Adsorptionsgefäß nur ein einziges Anschlussrohr besitzt.

gewisse Trennung erreichen, kann in der Weise, daß die leichter flüchtige Komponente im Adsorbens weiter vordringt als die schwerer flüchtige und damit das Konzentrationsprofil der ersteren beim Beginn der Desorption dem Absaugepunkt näher liegt als das Profil der letzteren¹³⁾.

Nach Abb. 2 ist die Desorption in den Fällen II₂ beendet, wenn etwa $\eta = 8$ erreicht ist, u. zw. unabhängig von dem λ -Wert, der nur die Art der Ausgangsbedingung kennzeichnet.

Aus Gl. (25), (11) und (8) folgt

$$t = \frac{\eta^2 L^2}{4D} = \frac{\eta^2 L^2 (A_1 + 1)}{4D\kappa} \approx \frac{\eta^2 L^2 (A_1 + 1) \cdot 3}{4 \cdot 2r \cdot c^2} \quad (39)$$

Unter Laboratoriumsbedingungen wäre anzunehmen:

$2r \approx 10^{-1}$ cm = mittlerer Kanaldurchmesser zwischen den Adsorbenskörnern,

$c^2 \approx 3 \cdot 10^4$ cm/s = Molekelschwindigkeit

$L \approx 10$ cm $(A_1 + 1) \approx 10^4$ $\eta = 8$ (40)

und daraus ergibt sich für die gesamte Desorptionszeit

$$t \approx \frac{8 \cdot 10^4 \cdot 10^4 \cdot 3}{4 \cdot 10^{-1} \cdot 3 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^6 \text{ sek} \quad (41)$$

Das aber ist eine Zeit, wie sie durchaus bei solcher Desorptionsversuchen beobachtet wird, wenn man die Temperatur entsprechend tief wählt.

Die Desorptionszeit t läßt sich nach Gl. (39) verkürzen durch Erniedrigung von A_1 , d. h. Erhöhung der Temperatur oder durch Verkürzung der Adsorbenschicht L . Der letztere Weg ist der physikalisch sinnvollere und wir werden auf ihn im nächsten Kapitel noch zurückkommen¹³⁾.

In Abb. 1 münden gegen Ende der Desorptionsperiode auch für den allgemeinen Fall II₂ mit $\lambda < 1$ sämtliche $b_1 - b_2$ Kurven von oben her sprengt in die Abszissenachse. Im Falle II₂ ist das auf Grund der Gl. (19) sofort einzusehen: denn es gilt wegen

¹³⁾ Besonders günstig ist es, ein zu trennendes Gemisch zunächst zu kondensieren und dann das bei der fraktionierten Verdampfung entstehende Gas auf das im U-Rohr befindliche Adsorbens aufzugeben; vgl. H. Kahr, DRP. 369 883 vom 6. 8. 1929, sowie G. Danckwörter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 74 (1937).

¹⁴⁾ Temperaturerhöhung vermindert nämlich im allg. die Selektivität der sorptiven Trennung!

$$v_1' = v_2' \cdot \frac{D_1}{D_2} \approx v_2' \cdot \frac{A_1}{A_2} \quad (42)$$

für $v_1' \rightarrow \infty$

$$b_1 = \frac{8}{\eta^2} e^{-\eta^2} = \frac{8}{\eta^2} e^{-\eta^2} \left(\frac{A_1}{A_2}\right) = b_2 \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \left(\frac{8}{\eta^2}\right) (\eta - \lambda) \quad (43)$$

Im speziellen Fall $\frac{A_1}{A_2} = 2$ stellt also Gl. (43) eine Parabel dar. Da sich für große η -Werte nach Abb. 2 alle Fälle II₂ gleichartig verhalten, sind also auch für $\lambda < 1$ die in Abb. 1 angegebenen Kurvenverläufe gegen Ende der Desorptionsperiode verständlich.

Wir hätten also im Fall II₂ allgemein das gleiche Verhalten wie beim Desorptionsfall I und bei der offenen Verdampfung (vgl. S. 2) zu erwarten, daß nämlich von der schwerer flüchtigen Komponente ② gegen Ende ein kleiner Bruchteil praktisch rein gewonnen werden kann. In Wirklichkeit zeigt sich allerdings bei den Sorptionsverfahren vielfach das Gegenteil. Der Grund liegt wohl hauptsächlich darin, daß die allgemein gebräuchlichen Adsorptionsmittel aktive Zentren sehr verschiedener Adsorptionsstärke besitzen. Die stärksten Zentren sind ihrer Zahl nach praktisch bis zur Sättigung beansprucht, die schwächeren Zentren noch nicht. Man befindet sich im nicht linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme, wo der in unsere Gleichung (11) eingehende effektive A_1 -Wert (als Steigung der Adsorptionsisotherme) um so größer wird, je kleiner die jeweilige Belegung ist. Damit aber würde nach Gleichung (11) der die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmende Diffusionskoeffizient D_1 in der Profilfront geringer als weiter hinten¹⁴⁾. Insofern wird die sich langsam verflachende Profilfront der leichter flüchtigen Komponente ① stärker abgebremst als die weiter zurückliegende Profilfront der schwerer flüchtigen Komponente ②, weil die mittlere Belegungsichte des Adsorbens stets nach der Abpumptstelle hin abnimmt. Je weiter die Desorption fortschreitet, um so größer werden die effektiven A_1 -Werte und um so stärker sinken die Diffusionskoeffizienten D_1 ; die Desorption wird immer langsamer, u. zw. für beide Komponenten ① und ②. Ihre letzten Anteile werden bei konstant bleibender Desorptionstemperatur unverhältnismäßig fest gehalten, so daß eine Reingewinnung der schwerer flüchtigen Komponente ② oft nicht mehr möglich ist.

Allerdings sind auch noch andere Gründe für unverhältnismäßig späte Desorption der leichter flüchtigen Komponente ① denkbar, z. B. unvollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und gewissen, tief in den Körnern liegenden Adsorptionsstellen¹⁵⁾, wenn zu schnell abgepumpt wird. Das Nachhinken dieser Stellen gegenüber der Gasphase könnte dann daher rühren, daß entweder die Diffusionswege zu ihnen zu lang sind oder daß die bei der Desorption aufzufundende Wärme nicht schnell genug zugeleitet wird. Wieviel diese einzelnen Effekte auf die Trennschärfe ausmachen können, ist noch nicht geklärt.

In dem vorliegenden Kapitel wurde die Trennschärfe des „Abpumpverfahrens“ unter der Voraussetzung der Knudsen'schen Strömung zwischen den Adsorbenskörnern behandelt. Bei höheren Drucken kann die Trennschärfe nur schlechter werden, so daß unsere Kurven in Abb. 1 und 2 gleichsam die Bestleistung des Abpumpverfahrens darstellen: während nämlich bei Knudsen'scher Strömung die einzelnen Moleküle nur mit den Adsorbenskörnern zusammenstoßen, aber nicht untereinander, und daher unabhängig voneinander durch die Adsorbenschicht diffundieren, ist dies bei höheren Drucken nicht mehr der Fall. Die Moleküle stoßen auch untereinander zusammen; die

¹⁴⁾ Vgl. E. Wyrde, u. E. Wäke, Kolloid, Z. 90, 156 (1930).

¹⁵⁾ G. Danckwörter, Z. physik. Chem. B 27, 141 (1931).

herrschte s. Z. die Vorstellung, daß das in den oberen Adsorbenschichten total desorbierte Gas beim Oberstreichen über die noch kalten unteren Adsorbenschichten gleichsam eine Rektifikation erleidet in der Weise, daß sich die schwerere gasförmige Komponente gegen die leichtere noch adsorbierte Komponente auszutauschen sucht. Dieser Vorstellung hatte sich s. Z. auch der eine von uns angeschlossen¹⁾, und sie findet sich fast mit den gleichen Worten auch bei Eucken u. Klotz sowie Küchler u. Weller. Trotzdem gibt es Fälle, in denen eine solche Verdrängung der leichteren adsorbierten Komponente durch die schwerere gasförmige doch sehr unwahrscheinlich ist: nämlich im linearen Gebiet der Adsorptionisotherme, wo noch genügend unbesetzte Adsorptionszentren vorhanden sind. Gerade in diesem Gebiet läßt sich nun aber die größte Trennschärfe voraussehen, weil hier nur die aktivsten Adsorptionszentren beansprucht werden, für welche sich die Adsorptionswärmen zweier Stoffe am stärksten unterscheiden. Interessieren wir uns also gerade für die bestmögliche Trennschärfe eines Sorptionsverfahrens, so müssen wir uns auf das Gebiet der linearen Adsorptionisotherme beschränken. Wir werden ferner wiederum unter den Bedingungen der Knudsen'schen Strömung zwischen den Adsorbenskomponenten desorbieren, wie durch die Betrachtung am Ende von Kapitel 4 nahegelegt ist. Wird jetzt beim Absenkverfahren während der Desorption die Kaltzone verkürzt, so hat man grundsätzlich mit zwei Erscheinungen zu rechnen:

1. Verkürzung der gesamten Desorptionszeit, die praktisch beendet ist, wenn das Adsorbensrohr völlig aus dem Kältebad austaucht.
2. Eine besondere b_1 - b_2 -Kurve in Abb. 1, welche die Ober- oder Unterlegenheit des Absenkverfahrens gegenüber den anderen Sorptionsverfahren (z. B. dem einfachen Abpumpverfahren II) mit konstanter Kaltzone) erweisen würde.

Punkt 1 ist von erheblicher praktischer Bedeutung, wenn für die Trennung nur eine beschränkte Zeit zur Verfügung steht, oder wenn von dem zu trennenden Gemisch sowohl Menge als auch Zusammensetzung weitgehend unbekannt sind; denn ist die Adsorbensmenge der zu trennenden Gasprobe nicht vernünftig angepaßt (z. B. zu große Kaltzonlänge L), oder ist die Desorptionstemperatur zu tief gewählt²⁾ (zu kleine effektive Diffusionskoeffizienten

$D = \frac{D_K}{A_1 + 1}$), so kann man u. U. nach Gl. (39) untragbar lange Desorptionszeiten bekommen. Diese Schwierigkeit fällt nun aber gerade beim Kaltechen Absenkverfahren weg, denn von einem bestimmten Zeitpunkt an wird die verbliebene Kaltzone L stets kurz genug geworden sein, um auch eine anfänglich zu tief gewählte Desorptionstemperatur, d. h. einen zu großen A_1 -Wert, kompensieren zu können.

Zur Entschärfung des Punktes 2, ob nämlich das Absenkverfahren günstiger trennt als das einfache Abpumpverfahren mit konstant bleibender Kaltzone, müßte man das Absenkverfahren ganz entsprechend durchrechnen. Das stößt nun allerdings auf erhebliche Schwierigkeiten, indes, wenn man kontinuierlich absenken wollte. Wir betrachten daher nur das diskontinuierliche Absenken, das wir in vier Schritten vornehmen wollen. Das entspricht nicht ganz der Praxis, wo man mit mindestens doppelt so vielen Schritten arbeitet, aber die umständliche Rechnung zwingt zu dieser Vereinfachung, die ja nur graduelle, nicht aber prinzipielle Abweichungen bedingen kann.

Das Adsorbens sei anfänglich nur auf einer unendlich kurzen Strecke beladen, weil sich dies auch im Falle II mit $\lambda = 0$ als besonders günstig erwiesen hatte. Die Dauer der einzelnen Desorptionsabschnitte sei gleich lang gewählt und so bemessen, daß in dem ersten Abschnitt von der schwereren flüchtigen Komponente ② praktisch noch nichts desorbiert wird. Daraus ergibt Abb. 2 etwa $\tau_1 = 0,2$, und τ_2 die Länge der einzelnen Desorptionsabschnitte würde damit

$$\tau = \frac{0,2 L^2}{4 D_1} = \frac{L^2}{20 D_1} \quad (44)$$

Die leichter flüchtige Komponente ① wie in den bisherigen Beispielen einen doppelt so großen effektiven Diffusionskoeffizienten wie die Komponente ②, so daß am Ende des ersten Desorptionsabschnittes weiterhin gilt

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{4 D_1 \cdot \tau}{L^2} = \frac{4 \cdot 2 D_1 \cdot \tau}{L^2} = 0,4 \quad (45)$$

Der Desorptionsvorgang während des Zeitabschnittes 1 läßt sich dann vollständig nach dem vorigen Kapitel behandeln und entspricht dem dortigen Fall II. Nach der Zeit τ ist von der leichter flüchtigen Komponente noch der Bruchteil $b_1 = 0,918$ im Sorptionsraum und von der schwerer flüchtigen Komponente der Bruchteil $b_2 = 0,997$; vgl. Tab. 2. Gleichzeitig haben sich die in Abb. 7a und 7b gezeichneten Konzentrationsprofile eingestellt. Jetzt werde das Kältebad unendlich schnell um die Höhe $L/4$ abgesenkt und das zwischen $x = 0$ und $x = L/4$ noch adsorbierte Gas vollständig desorbiert³⁾. Es beginnt der Desorptionsabschnitt 2 mit folgender Anfangsverteilung: Bei $x = L/4$ befindet sich die soeben zwischen $x = 0$ und $x = L/4$ desorbierte Gasmenge. Den zwischen $x = L/4$ und $x = L$ liegenden stelligen Konzentrationsverlauf approximieren wir (um ebenfalls die Formeln des vorigen Kapitels anwenden zu können) durch eine Stufenkurve gleichen Flächeninhalts, wobei die Stufen an den Stellen $x = 7L/16, 10L/16, 13L/16$ und $16L/16$ liegen sollen, entsprechend den Werten $\lambda = 0,25, 0,5, 0,75$ und $\lambda = 1,0$ in der neuen Kaltzonstrecke $3L/4$. Die Inhalte der einzelnen schraffierten Flächenstücke wurden in Abb. 7a und 7b durch Auszählen bestimmt und besonders beschrieben. Damit ergibt sich, wie stark ein jedes „rechteckige Approximationsprofil“ im zweiten Desorptionsabschnitt beteiligt ist, und durch Summierung kann man dann in einfacher Weise die am Ende des zweiten Desorptionsabschnittes noch adsorbierten Bruchteile b_1 und b_2 berechnen. Sie betragen entsprechend Tab. 2b $b_1 = 0,697$ und $b_2 = 0,925$. Die Rechnung läßt sich gleichartig fortsetzen.

Mit den in Abb. 7c und 7d gezeichneten Konzentrationsverteilungen zu Anfang des dritten Desorptionsabschnittes ergeben sich schließlich die Werte der letzten Zeile von Tab. 2. Ihre letzten zwei Spalten sind graphisch auch noch einmal in Abb. 1 dargestellt, u. zw. als Kreuze, die durch die gestrichelte Kurve III miteinander verbunden sind. Man sieht, daß diese Kurve noch etwas günstiger liegt als der bisherige Bestfall II, des Abpumpverfahrens bei konstant bleibender Kaltzone. Trotzdem möchten wir dem zahlenmäßigen Ergebnis keine allzugroße Bedeutung beimessen; denn es wurde unter vereinfachenden Annahmen gewonnen (große Desorptionsschritte, augenblickliche Desorption auf der Strecke $x = 0$ bis $x = L/4$ am Ende des ersten Desorptionsabschnittes, Annäherung von glatten Konzentrationsprofilen durch Stufenkurven, usw.). Die Hauptbedeutung des Absenkverfahrens möchten wir daher in seiner automatischen Begrenzung der Desorptionszeit erblicken, wie oben schon hervorgehoben wurde.

¹⁾ Die übergeschriebenen und eingezeichneten Indices, z. B. (1) τ_1 oder (n) τ_n , sollen auf den ersten bzw. n-ten Desorptionsabschnitt hinweisen. Der rechts beschriebene Index bezieht sich auf die entsprechende Gas Komponente, wobei (2) die schwerer flüchtige darstellen möge.

²⁾ Es wird ein unendlich stropher Temperaturpräng an der Stelle $x = L/4$ angenommen.

³⁾ G. Danz/Mier, Z. physik. Chem. B 27, 131 (1924).

⁴⁾ Man wird die Desorption zunächst immer bei möglichst tiefen Temperaturen versuchen, weil die Unterschiede in der Adsorbierbarkeit verschiedener Stoffe mit sinkender Temperatur zunehmen.

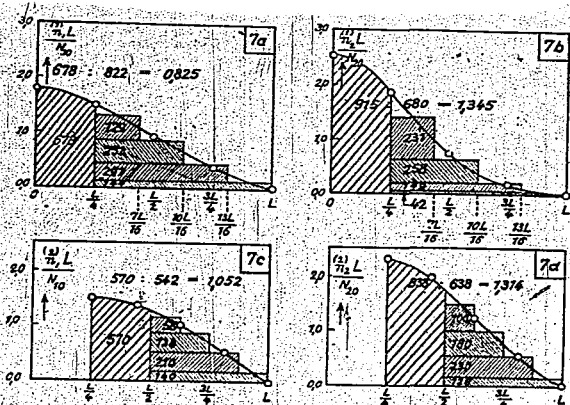


Abb. 7. Konzentrationsprofile beim idealisierten Absenkverfahren (4 Schritte).

Tabelle 2.

Desorption nach dem Absenkverfahren in Einzelschritten mit $\Delta t = \frac{L}{10 D}$.

Schritt (n)	Kaltzone	(a) r_1	(a) r_2	(a) b_1	(a) b_2
1	L	0,400	0,200	0,948	0,997
2	$\frac{3L}{4}$	0,711	0,266	0,667	0,925
3	$\frac{L}{2}$	1,600	0,800	0,297	0,657

Quantitativ sind beim Absenkverfahren noch manche Fragen zu klären, wir wollen einige nur andeuten:

1. Ist das schrittweise oder stetige Absenken günstiger?
2. Falls man stetig absenkt, ist dann eine konstante oder eine sich zeitlich verändernde Absenkgeschwindigkeit günstiger?
3. Welche Absenkgeschwindigkeit ist mit der angenehmen örtlichen Gleichgewichtseinstellung noch verträglich?
4. Soll der Temperaturgradient in dem sich verändernden Übergangsgebiet zwischen Kalt- und Warmzone scharf oder sanft sein?

Die Beantwortung dieser und ähnlicher Fragen wäre nicht ohne Bedeutung, doch müssen dazu noch umfangreichere vergleichbare Messungen ausgeführt werden.

6. Das Überströmverfahren (Chromatographie): Fall IV.

Bei den bisher behandelten Desorptionsverfahren hatten sich zwar kleine Unterschiede hinsichtlich der Trennschärfe gezeigt, aber in keinem Fall war das eigentliche Endziel erreicht worden: eine gute quantitative Trennung eines Gemisches in seine Einzelkomponenten. Nun gibt es noch ein Sorptionsverfahren, das auch in der Praxis erhebliche Bedeutung besitzt und das sowohl für die Trennung in der flüssigen als auch in der gasförmigen Phase Verwendung gefunden hat: das Überströmverfahren, bei Flüssigkeiten chromatographisches Verfahren genannt. Bei Gasgemischen wurde es bisher vor allem dann benutzt, wenn aus einem Gemisch die leichteste Komponente rein gewonnen werden sollte: z. B. Acetylen aus einem Acetylen-Aceton-Gemisch, He aus einem He-Ne-Gemisch usw.

Das Überströmverfahren beruht darauf, daß jede adsorbierbare Komponente in einem über ein Adsorbens strö-

menden Medium (Trägergas oder -flüssigkeit) eine spezifische Wanderungsgeschwindigkeit u besitzt, wobei derjenige Stoff am schnellsten wandert, der am schlechtesten adsorbiert wird. Die flüchtigste Komponente kommt also am frühesten am Austrittende der Adsorptionssäule an und kann dort so lange rein gewonnen werden, bis die nächste Komponente „durchbricht“. Wollen wir ein binäres Gemisch trennen, so geben wir es also zunächst auf die Adsorbenssäule auf, wobei z. B. die beiden in Abb. 8a

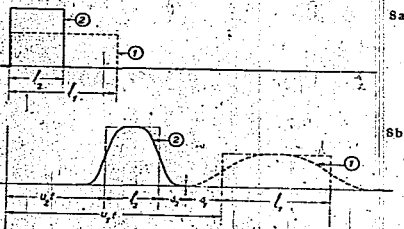


Abb. 8. Konzentrationsprofile beim Überströmverfahren.

gezeichneten rechteckigen Konzentrationsprofile entstehen mögen. Beim weiteren Überleiten des Trägermediums (Gas oder Flüssigkeit) schieben sich dann die beiden Profile auseinander, wobei diese durch Längsaustausch (durch Diffusion, Turbulenz oder „Ausspülverzweigung“¹⁾) verflacht und verbreitert werden. In Teilabb. 8b sind schließlich die Stoffe „praktisch“ getrennt.

Bezeichnen wir mit

- n_1 = Zahl der gasförmigen Mole der Art j je cm Schichtlänge,
 A_{j1} = Zahl der adsorbierten Mole der Art j je cm Schichtlänge,

¹⁾ Vgl. E. W. (Ar. Fabrice 31 auf S. 12: Die einzelnen Gasströme in dem verzweigten Kanalsystem zwischen den Adsorbenskörnern haben unterschiedliche Geschwindigkeiten v , so daß bei der Wiedervereinigung zweier solcher Teilströme unterschiedliche Konzentrationen zusammentreffen und damit gleichsam eine Vermischung längs der Strömungsrichtung zustande kommt.

D' = effektiver Diffusionskoeffizient längs der Strömungsrichtung x ,
 v = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit zwischen den Adsorbenskörnern,
 Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr bei gleichem Durchsatz,
 ν = von den Körnern frei gelassener Bruchteil des Rohrquerschnittes,

so wird die Bewegung der Teilchenart j durch folgende Differentialgleichung bestimmt:

$$(1 + A_j) \frac{\partial n_j}{\partial t} = -v \frac{\partial n_j}{\partial x} + D' \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} \quad (46)$$

Wir kürzen ab

$$u_j = \frac{v}{1 + A_j} \approx \frac{v}{A_j} \quad (\text{= Wanderungsgeschwindigkeit der Komponente } j) \quad (47)$$

$$D_j = \frac{D'}{1 + A_j} \approx \frac{D'}{A_j} \quad (48)$$

und erhalten

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = -u_j \frac{\partial n_j}{\partial x} + D_j \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} \quad (49)$$

Als Lösung, die gleichzeitig auch die in Abb. 8a angenommenen rechtwinkligen Anfangsprofile von der Länge l_j befriedigt, ergibt sich

$$n_j = \frac{n_0}{2} \left[\Theta \left(\frac{x - u_j t}{\sqrt{4 D_j t}} \right) - \Theta \left(\frac{x - u_j t - l_j}{\sqrt{4 D_j t}} \right) \right] \quad (50)$$

worin

$$\Theta(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-w^2} dw \quad (51)$$

wiederrum das Fehlerintegral darstellt. Von der Richtigkeit der Lösung (50) überzeugt man sich am einfachsten durch unmittelbares Einsetzen in Gl. (49). Die Lösung (50) setzt sich aus zwei Fehlerintegralen zusammen, deren Wendepunkte im Abstand der ursprünglichen Rechteckprofilflängen l_j liegen. Die Wendepunkte wandern mit der konstanten Geschwindigkeit u_j . Gleichzeitig tritt eine Verflachung und Verbreiterung der Konzentrationsprofile ein, weil die unter dem Fehlerintegral stehenden

Argumente $\frac{x - u_j t}{\sqrt{4 D_j t}}$ bzw. $\frac{x - u_j t - l_j}{\sqrt{4 D_j t}}$ proportional $\frac{1}{\sqrt{4 D_j t}}$ sind.

Nach entsprechender langer Laufzeit entartet das Konzentrationsprofil in eine Glockenkurve; dann führen wir die Abkürzung $y = x - u_j t$ (52)

ein, so folgt aus (50)

$$n_j = \frac{n_0 l_j}{2 \sqrt{4 D_j t}} \left[\frac{\Theta \left(\frac{y}{\sqrt{4 D_j t}} \right) - \Theta \left(\frac{y - l_j}{\sqrt{4 D_j t}} \right)}{\sqrt{4 D_j t}} \right] = \frac{n_0 l_j}{2 \sqrt{4 D_j t}} \Theta \left(\frac{y - u_j t}{\sqrt{4 D_j t}} \right) \quad (53)$$

worin

$$\Theta(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \quad (54)$$

die erste Ableitung des Fehlerintegrals des Arguments x darstellt, das ist nichts anderes als die bekannte Glockenkurve.

Eine praktische vollständige Trennung der beiden Komponenten ist dann erreicht, wenn entsprechend Bild 8b die Beziehung

$$(u_1 - u_2) t = l_1 + s_1 + s_2 \quad (55)$$

erfüllt ist. Die „Profilverbreiterungen“ s_1 und s_2 ergeben sich dabei aus der Forderung, daß links von s_1 (bzw. rechts von s_2) praktisch nichts mehr von der Komponente (1) (bzw. der Komponente (2)) vorhanden ist, was hinreichend erfüllt ist, wenn wir

$$\frac{s_1}{\sqrt{4 D_1 t}} = 2 \quad \text{und} \quad \frac{s_2}{\sqrt{4 D_2 t}} = 2 \quad (56)$$

setzen. Dann es gilt für

$$\text{das Fehlerintegral } \Theta(2) = 0,99532 \quad (57)$$

$$\text{die Glockenkurve } \Theta_1(2) = 0,0207 \quad (58)$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (50) oder (53) ein, so werden die Konzentrations n_j praktisch null, wie es am Ende der Trennung auch an der Stelle sein muß, wo zwei Konzentrationsprofile zusammenstoßen. Die unter den Konzentrationsprofilen vernachlässigten Flächenstücke (Schwänze) machen unter diesen Umständen maximal $2,3\%$ aus ν . Mit der Abkürzung

$$\frac{A_j + 1}{A_j} = \epsilon \quad (59)$$

folgt aus Gl. (55) und (56) für die Trennziffer t^* die quadratische Gleichung

$$t^* = \frac{l_1 (A_1 + 1) + 4 \sqrt{D' (A_1 + 1)}}{\nu (\epsilon - 1)} \sqrt{\frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1}} \quad (60)$$

oder mit den Bezeichnungen

$$\frac{l_1 (A_1 + 1)}{\nu (\epsilon - 1)} = a > 0 \quad (61)$$

$$\frac{4 \sqrt{D' (A_1 + 1)}}{\nu} \sqrt{\frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1}} = b > 0 \quad (62)$$

schließlich

$$t^* = a + b \sqrt{t^*} \quad (63)$$

Das letzte Glied beruht auf der durch Langsdiffusion hervorgerufenen Profilverflachung und -verbreiterung. Diese verlängern zwar die Trennziffer t^* , doch bleibt sie stets endlich, denn die linke Seite von (63) entspricht graphisch einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden, die rechte Seite von (63) einer durch den Ordinatenwert a laufenden Parabel (mit horizontaler Asymptote für $t^* \rightarrow \infty$), und beide Kurven haben immer einen Schnittpunkt. Die Lösung von (63) lautet

$$t^* = \frac{b^2}{2} + a \cdot \frac{b^2}{2} \sqrt{1 + \frac{4a}{b^2}} \quad (64)$$

mit den Grenzfällen für

$$\text{verschwindende Langsdiffusion: } t^* \approx a, \quad (65)$$

$$\text{überwiegende Langsdiffusion: } t^* \approx b^2 + 2a. \quad (66)$$

Die zur Trennung erforderliche Adsorbenschicht hat nach Abb. 7 die Mindestlänge

$$L^* \approx u_1 t^* = \frac{\nu t^*}{(A_1 + 1)} = \frac{\nu t^*}{\epsilon} \quad (67)$$

In Tab. 3 sind einige Zahlenwerte zusammengestellt, wie man sie für das Oberströmverfahren berechnet.

Tabelle 3

Trennziffer t^* und Adsorbenschichtlänge L^* beim Oberströmverfahren für $\epsilon = 2$.

Ziffer	l_1 (cm)	A_1+1	$\frac{v'}{v}$ (cm ² s ⁻¹)	$\frac{D'}{v}$ (cm ² s ⁻¹)	$\frac{v'}{v}$ (%)	$\frac{D'}{v}$ (%)	t^*	L^* (cm)
1*	1	1,109	1	0,25	1,109	4,83·10 ⁻²	2,33·10 ⁻² s	2,90 g
2	1	1,109	1	1	1,109	0,65·10 ⁻²	6,51·10 ⁻² s	17,0 g
3	1	1,109	10	9	1,109	2,20·10 ⁻²	8,41·10 ⁻² s	97,3 g
4	1	1,109	10	9	1,109	90,6	1,12·10 ⁻¹ s	1,17 g
5	1	1,109	10	9	1,109	2,90·10 ⁻²	8,57·10 ⁻² s	111,7 g
6	1,109	1,109	1	0,25	1,109	48,3	1,16·10 ⁻¹ s	4,48 g
7	1,109	1,109	1	1	1,109	99,6	2,541·10 ⁻¹ s	1,05 g
8	1,109	1,109	10	9	1,109	2,95·10 ⁻²	1,03·10 ⁻¹ s	1,19 g
9	1,109	1,109	10	1	1,109	9,66	1,26·10 ⁻¹ s	4,38 g
10	1,109	1,109	10	9	1,109	29,9	2,43·10 ⁻¹ s	6,67 g
11	1,109	1,109	1	9,10*	1,109	0,250	102	3,08
12	1,109	1,109	1	1,40*	1,109	9,66	284	3,08

Ziffer 1–10 beziehen sich auf ein Trägergas, Ziffer 11 und 12 stellen eine chromatographische Analyse mit einer Trägerflüssigkeit dar. Für den ersteren Fall wurden der Einfluß der Adsorbensaktivität (A_j -Werte), der Strömungsgeschwindigkeit (v') und des effektiven Langsdiffusionskoeffizienten D' etwas näher untersucht, wobei in sämtlichen Ziffern 1–10 dieselbe Ausgangsmenge getrennt werden soll entsprechend $l_1 (A_1 + 1) = \text{konst.}$ Man erkennt:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-w^2} dw = 1 - 0,99532 = 0,00468$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-\infty} e^{-w^2} dw = 1 - 0,0207 = 0,9793$$

- a) Unter sonst gleichen Bedingungen sind die Trennzeiten t^* mit η länger, je aktiver das Adsorbens ist, d. h. je größer seine A_2 -Werte sind. Unter Ziffer 1-3 rechnet t^* nach Tagen, unter Ziffer 6-8 nach Stunden.
- b) Bei einem guten Adsorbens mit $A_2 \approx 10^4$ ist für die Trenndauer im wesentlichen die durch Längsdiffusion verursachte Verbreiterung der Konzentrationsprofile maßgebend: $t^* \approx 10^2 \cdot 2 \cdot z$. Bei einem schlechteren Adsorbens mit $A_2 < 10^4$ macht sich die Profilverbreiterung weniger bemerkbar, und die Trennzeit t^* ist praktisch allein durch das Auseinanderdriften der ursprünglichen Konzentrationsprofile bestimmt: $t^* \approx z$.
- c) Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit v lassen sich sowohl die Trennzeit t^* als auch die erforderliche Adsorbensmenge L^* verkleinern.
- d) Der effektive Langzeitkoeffizient D^* hat u. U. einen sehr großen Einfluß auf t^* und L^* , u. zw. nehmen beide Größen mit steigendem D^* zu.

Für die Strömungsgeschwindigkeit v gibt es im allg. einen Bestwert, den man nicht überschreiten wird. Er kann bestimmt sein

- a) durch den Druckabfall in der Adsorbentsäule.
- b) durch die Forderung nach Abwesenheit irreversibler Mischbewegungen, so daß der effektive Diffusionskoeffizient D^* mit dem reinen Diffusionskoeffizienten D im reinen Medium übereinstimmt (falls Ausspülverzweigung vernachlässigbar ist).
- c) durch die Forderung der momentanen örtlichen Gleichgewichtseinstellung des adsorbierter und strömender Phase (Implizit in Gl. (6) enthalten).

Wir wollen diese drei Punkte etwas näher betrachten. Der Druckabfall im Adsorbensrohr ist wesentlich durch die Korngröße d_k , durch die Strömungsgeschwindigkeit v und die Schichtlänge L^* bestimmt. Hat insbes. die Verbreiterung der Konzentrationsprofile keinen Einfluß, wie es z. B. für $A_2 < 100$ der Fall sein kann, so gilt nach Gl. (6) und (67) näherungsweise

$$t^* = \frac{[Q_L](A_2 - 1)}{[Qv](t - 1)} \quad (68) \quad \text{und} \quad QL^* = \frac{[Qv]}{t - 1} \quad (69)$$

Dabei wurde mit dem zunächst noch beliebig wählbaren Rohrdurchschnitt Q erweitert. Nach diesen Gleichungen bleibt die Trennzeit t^* dieselbe, wenn man nur die sekundliche Trägergasmenge ($\sim Qv$), die z trennende Stoffmenge ($\sim Q_L$) und die gesamte Adsorbensmenge ($\sim QL^*$) konstant hält. Man kann jedoch die letztere ohne weiteres in ein kürzeres und dafür dickeres Adsorbensrohr einfüllen, so daß L^* und v gleichzeitig verringert werden. Das aber bedeutet eine Absenkung des gesamten Druckabfalls, so daß sich die durch unseren obigen Punkt a) gegebenen Schwierigkeiten meist überwinden lassen.

Wird ein Schüttgut von einer Flüssigkeit durchströmt, so gilt bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten für den Druckabfall²⁾

$$\frac{\Delta p}{\Delta x} \sim v \quad (\text{Darcysches Gesetz}) \quad (70)$$

Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten treten Abweichungen auf, u. zw. vollzieht sich ein allmählicher Übergang in das Gesetz

$$\frac{\Delta p}{\Delta x} \sim v^m \quad \text{mit } 1 < m < 2 \quad (71)$$

sobald die Reynolds'sche Zahl (gebildet aus dem mittleren Korndurchmesser d_k , der Strömungsgeschwindigkeit v im leer gedachten Rohr bei gleichem Durchsatz, und der kinematischen Zähligkeit³⁾)

$$Re = \frac{v \cdot d_k}{\nu} > 10 - 80 \quad (72)$$

wird. Wirbelartige oder turbulente Mischbewegungen sollten also in einer Flüssigkeit abwesend sein, wenn

$$v < \frac{10 \cdot \nu}{d_k} \quad (73)$$

oder mit ν er Näherungsgleichung

$$v \approx 2 \nu \quad (74)$$

wenn

$$v < \frac{20 \cdot \nu}{d_k} \quad (75)$$

eingehalten wird. Bei einer Trägerflüssigkeit dürften die Beziehungen (73) ff. stets für das Einsetzen von Mischbewegungen kennzeichnend sein; denn in diesem Fall befindet sich an der Oberfläche des Adsorbenskornes eine reine hydrodynamische (*Prandtl'sche*) Grenzschicht, bei welcher die Flüssigkeit an der festen Oberfläche haftet und weder eine tangentiale noch eine normale Geschwindigkeitskomponente besitzt. Für ein Trägergas hingegen wird die letztere Adsorbenschicht so gerichtet, daß sich von ihr weg gerichtet. Dies bedingt, daß sich diese „Transportgrenzschichten“ grundsätzlich anders entwickeln als die *Prandtl'sche* Grenzschicht⁴⁾, d. h. unterschiedliche Abhängigkeiten von Strömungsbedingungen und Kornabmessungen besitzen, so daß Ungl. (73) und (75) nicht mehr als Kriterium für das Einsetzen von Mischbewegungen angesehen werden können. Ja es ist vielmehr wahrscheinlich, daß bei der Desorptionsgrenzschicht leichter Wirbelablösung stattfindet als bei der Adsorptionsgrenzschicht, und daß die in der Mitte liegende *Prandtl'sche* Grenzschicht nur den Fall beschreibt, wo sich Ad- und Desorptionsgrenzschicht gerade die Waage halten. Nur für diesen Fall bleibt also Ungl. (73) als Kriterium sinuvoll.

Bei der Chromatographie mit Trägerflüssigkeit arbeitet man stets in mischbewegungsfreier Strömung. Jedenfalls hat sich in unserem Laboratorium die Faustregel⁵⁾ herausgebildet, bei Adsorptionssäulen mit der üblichen Al_2O_3 -Füllung (*E-Merk*, standardisiert nach Brockman) je cm^2 Säulendurchschnitt höchstens $0,1 \text{ cm}^3/s$ Flüssigkeit durchzusetzen. Das entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr von $v = 0,1 \text{ cm/s}$. Der mittlere Korndurchmesser des Al_2O_3 unter dem Mikroskop etwa $z = 10 \mu$ an gemessen wurde⁶⁾ und die kinematische Zähligkeit ν von Flüssigkeiten etwa $10^{-2} \text{ cm}^2/s$ betragen, so folgt für die rechte Seite des Ausdrucks (73) der Zahlenwert

$$\frac{10 \cdot 10^{-2}}{d_k} = \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 10^2 \text{ cm/s.}$$

Damit aber wäre die von

Eggergläß als Grenzwert erkannte Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0,1 \text{ cm/s}$ um drei Zehnerpotenzen geringer, als zum Einsatz von wirbeligen oder turbulenten Mischbewegungen verlangt werden müßte. Wenn man also schon bei etwas größeren v -Werten eine relativ starke Verwaschung der Konzentrationsprofile beobachtet, so dürfte dafür kaum eine durch Mischbewegungen verstärkte Längsdiffusion verantwortlich sein, sondern ein anderer Grund, wie z. B. unvollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbens und durchströmender Flüssigkeit. Wir kommen darauf noch weiter unten zurück.

²⁾ G. Danckwötter: Chemie Ing. III, 1, 48 [1937].

³⁾ G. Danckwötter: Z. Elektrochem angew physik Chem. 68, 178 [1964]; H. Schulze: Ber. Luftfahrtforschung 88, 173 [1962].

⁴⁾ Sie wurde experimentell von Horst W. Eggergläß gefunden und hat sich bisher immer bewährt. H. Brockman u. H. Schneider, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 21 [1941]. Abweicht mit Nitratgasdruckmessung von etwa $0,01 \text{ cm}^3/s$ je cm^2 Säulendurchschnitt, woraus sich $v = 0,01 \text{ cm}^3/s$ ergibt.

⁵⁾ In einer Probe hätte Herr Eggergläß abgelesen:
 0,6 g mit einem optischen Kornzählmesser von 1,33 10^2 cm^2
 2,8 g „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 8,50 10^2 cm^2
 5,6 g „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ (2,4-6) 10^2 cm^2 .

Benutzt man ein Trägergas, so wird man zweckmäßigerweise die Apparatur so dimensionieren, als ob eine Längsdurchmischung vorhanden wäre. Es fragt sich nur, welche Zahlenwerte man für D in Gl. (46) bzw. in die Endformeln (62) bis (67), einzusetzen hat. $E. Wicke^{21)}$ hat zum erstenmal versucht, über diese Größen durch Ad- und Desorptionsversuche im Trägergasstrom Auskunft zu erhalten. Aus dem Verlauf der Konzentrationsprofile (Fehlerintegralkurven) wurden unseren D -Werten entsprechende Daten ermittelt. Es ergaben sich für eine Aktivkohle vom Korndurchmesser $d_k = 0,3$ cm in einem Glasrohr von 0,7 bis 0,9 cm lichter Weite bei einer Reynolds'schen Zahl

$$Re = \frac{v \cdot d_k}{\nu} \approx 11,5, \text{ die Werte}$$

$$\text{bei der Desorption } D_{\text{ad}} = 8,35 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (76)$$

$$\text{bei der Adsorption } D_{\text{ab}} = 1,10 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (77)$$

während der reine Diffusionskoeffizient im ruhenden Gas für das benutzte CO_2 - N_2 -Gemisch unter den Versuchsbedingungen (100° , ~ 1 at)

$$D = 0,22 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (78)$$

betrug. $E. Wicke$ weist darauf hin, daß die von ihm gefundenen D -Werte aus der Oberlagerung verschiedener Effekte folgen, von denen man die „Ausspülverzweigung“ vor allem verantwortlich machen muß: Die erhöhte Geschwindigkeit in weiten Kanälen zwischen den Adsorbentkörnern gegenüber der erniedrigten in engen Kanälen entspricht gegenüber der mittleren Gasgeschwindigkeit einen Vor- und Rücktransport von Substanz. Ähnlich hohe Werte wie die der Ausdrücke (76) und (77) sind auch in Tab. 3 mit aufgenommen. Allerdings waren die Versuchsbedingungen bei $Wicke$ ungünstig, da der Durchmesser der Adsorbentkörner von fast der gleichen Größenordnung wie der Rohrdurchmesser war. Wenn auch die Ausspülverzweigung immer ein störender Faktor bei der chromatographischen Trennung bleibt, so wird man versuchen, durch Rohrfüllungen mit Adsorbentkörnern von geeigneter und möglichst gleicher Größe den Effekt so klein wie möglich zu halten. Mit welchen durch Mischungsvorgänge bedingten effektiven Diffusionskoeffizienten man bei Ausschaltung der Ausspülverzweigung noch rechnen muß, kann man auf folgendem Weg abschätzen:

Der effektive Diffusionskoeffizient D läßt sich aus physikalischen wie auch aus dimensionsmäßigen Gründen ausdrücken als Produkt:

$$D = \text{lineare Mischungsgeschwindigkeit} \times \text{Mischungsweg} \approx c \cdot l \quad (79)$$

Dies gilt sowohl für die Prandlie'sche turbulente Austauschgröße c , als auch für den Austausch durch Wirbelbewegung²²⁾. Da nun die mittlere Mischungsgeschwindigkeit c die Strömungsgeschwindigkeit v kaum überschreiten dürfte und ferner aus geometrischen Gründen der Mischungsweg l kleiner als der Korndurchmesser d_k sein dürfte, so gilt:

$$c \cdot l < v \cdot d_k \quad (80)$$

$$l < d_k \quad (81)$$

$$D < v \cdot d_k \quad (82)$$

Man erhält für die Gasphase mit $v = 10$ cm/s und $d_k = 0,1$ cm

$$D < 1 \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (83)$$

für die Flüssigkeitschromatographie mit $v = 0,2$ cm/s und $d_k = 10^{-3}$ cm

$$D < 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (84)$$

Dem $Wickes$ chen Wert von $D_{\text{ad}} = 8,35$ cm²/s entspricht bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $\frac{11,5 \cdot 0,22}{0,3} = 8,4$ cm/s ein Mischungsweg und damit eine mittlere Länge der verschiedenen Kanäle von etwa 1 cm, was durchaus einleuchtend ist.

²¹⁾ $E. Wicke$, Kolloid, Z. 83, 128 (1940), vgl. Inabes, S. 148.

²²⁾ G. Danckwäter, Chemie-Ing.-H., 1, 304 ff. (1937).

Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen adsorbierter Phase und strömender Phase sind zwei Zeiten maßgebend: einerseits die äußere Diffusionszeit t_a einer Molekel für den Weg zwischen der äußeren Adsorbentkornoberfläche und den Mitten der Strömungskanäle zwischen den Körnern, andererseits die innere Diffusionszeit t_i , die eine Molekel benötigt, um aus dem Innern eines Adsorbentkornes an dessen Oberfläche zu gelangen.

Die äußere Diffusionszeit t_a läßt sich nach der Formel abschätzen:

$$t_a \approx \frac{y^2}{2D} \approx \frac{d_k^2}{20D} \quad (85)$$

wenn man für die zu überwindenden Querstrecken in den Strömungskanälen $y \approx \frac{d_k}{3}$ annimmt. Damit folgt für die Chromatographie mit Trägerflüssigkeit unter den oben benutzten Zahlenwerten ($d_k = 10^{-3}$ cm, $D \approx 10^{-5}$ cm²/s) als äußere Diffusionszeit

$$t_a \approx \frac{10^{-6}}{20 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ sek} \quad (86)$$

Fordert man, daß sich in der Zeit t_a ein strömendes Flüssigkeitselement höchstens um den Korndurchmesser d_k weiterbewegt, so folgt für die lineare Strömungsgeschwindigkeit v zwischen den Körnern bzw. für v im leeren Rohr:

$$v \approx \frac{v}{2} < \frac{d_k}{2t_a} \approx \frac{10D}{d_k} \quad (87)$$

Die Aussage dieser Beziehung deckt sich größenordnungsmäßig mit der von Ungl. (73) für den Fall der beginnenden Mischbewegung, wo $D \approx v$ sein muß²³⁾. Das ist um so interessanter, als die Ausdrücke (73) und (87) auf ganz verschiedenen Wegen gewonnen wurden, nämlich aus dem Übergang im Druckabfallgesetz bzw. aus Betrachtungen über das mittlere Verschiebungsquadrat.

Für die Chromatographie mit Trägerflüssigkeit wird mit $D = 10^{-5}$ cm²/s nach (87)

$$v < \frac{10 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} = 0,1 \text{ cm/s}, \quad (88)$$

und das ist genau der empirische obere Grenzwert für v von $W. Eggert$ s²⁴⁾.

Die innere Diffusionszeit t_i ist für jedes Adsorbent charakteristisch. Sie läßt sich experimentell bestimmen, wenn sie mehr als einige Sekunden beträgt²⁵⁾. Um kleine t_i -Werte zu bekommen, wird man nach möglichst porösen Adsorbentien suchen müssen, die natürlich gleichzeitig kleine A_2 -Werte besitzen. Nach Tab. 3 wäre das jedoch noch kein Nachteil, weil für die Trennzeiten t kleine A_2 -Werte günstig sind.

Bei Trägerflüssigkeiten sind natürlich poröse Adsorbentien von vornherein unsinnig, weil sich die Poren nur mit Flüssigkeit vollsaugen und dann die innen liegenden Adsorbentzentren praktisch nicht mehr erreicht werden. Eine notwendige Bedingung für die ungefähre Gleichgewichtseinstellung zwischen adsorbierter Phase und strömender Phase ist analog zu (87)

$$v \approx \frac{v}{2} < \frac{d_k}{2t_i} \quad (89)$$

Bei den handelsüblichen guten Adsorbentien wie Aktivkohle oder Kieselgel (mit $A_2 \geq 10$) betragen die inneren Diffusionszeiten t_i für die Sorption von Gasen wenigstens einige Sekunden, so daß die Strömungsgeschwindigkeit für $d_k = 0,1$ cm höchstens $v \approx 0,1$ cm/s werden dürfte. Solche Werte aber sind nach Tab. 3 für Laborversuche nur ausnahmsweise brauchbar, da schon für $v = 1$ cm/s äußer-

²³⁾ G. Danckwäter, Chemie-Ing.-H., 1, 309 (1937).

ordentlich lange Trennzeiten: t herauskommen. Die handelsüblich guten Adsorptionsmittel sind also für Sorptionsversuche nach dem Oberströmverfahren größtenteils ungeeignet, u. zw. sowohl bei einem Trägergas als auch besonders bei einer Trägerflüssigkeit. Will man mit der Geschwindigkeit $v = 1$ cm/s überströmen, und beträgt die Korngröße $dk = 0,1$ cm, so ist $t = 0,1$ s zu fordern. Diese kurze innere Diffusionszeit kann aber nur in praktisch porenfremden Adsorbentien erreicht werden, wie sie offenbar die bisher in der Chromatographie üblichen Oxide darstellen. Ähnliche Stoffe wird man also auch für das Oberströmverfahren mit Trägergas suchen müssen.

Bei den Formeln; die zur Berechnung der Trenndauer t führten; war angenommen worden, daß am Adsorbens nur die einzige Art von Adsorptionszentren vorhanden ist. Diese Voraussetzung ist bei den üblichen Adsorbentien meist nicht erfüllt und führt dann immer zu einer Verschlechterung der Trennschärfe; denn die an den aktiven Stellen adsorbierten Teilchen, die sowohl der Art ① als auch der Art ② angehören, wandern langsamer als die an weniger aktiven Stellen adsorbierten Teilchen, so daß die leichte Komponente ① dann auch noch in späten Fraktionen erscheint, wo eigentlich die schwere Komponente ② allein desorbiert werden sollte. Die Forderung, Adsorbentien mit einheitlichen Adsorptionszentren zu verwenden, gilt also ganz allgemein bei sämtlichen Sorptionsverfahren, so daß man gerade diesem Punkt etwas mehr experimentelle Aufmerksamkeit widmen sollte. Die Desorption nach dem Oberströmverfahren hat gegenüber dem anderen geschilderten Verfahren den großen Vorteil, daß man bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen jedes Gemisch in seine Reinkomponenten zerlegen kann, u. zw. quantitativ. Bei den anderen Desorptionsverfahren konnte immer nur ein Bruchteil der Komponenten rein gewonnen werden. Der Nachteil des Oberströmverfahrens besteht darin, daß zu einer vollständigen Trennung größerer Stoffmengen erhebliche Trennzeiten und erhebliche Apparatdimensionen (L_z) benötigt werden. Die Trennung mit einer Trägerflüssigkeit ist im Laboratorium in Form der chromatographischen Methode heute allgemein üblich. Bei der Trennung gleicher Stoffmengen in der Gasphase benötigt man im allg. längere Trennzeiten t und längere Adsorbenssäulen L_z, weil der Einfluß der Längsdiffusion in der Gasphase größer ist als in der Flüssigkeit. Es gibt aber stets einen Zeitpunkt, wo die Trennung der Komponenten vollständig ist. Der Vorteil des Trägergases besteht darin, daß man die Einzelkomponenten eines Gemisches völlig rein erhalten kann, frei von jedem Lösungsmittel, und das kann für manche analytischen Arbeiten von erheblicher Bedeutung sein. Wegen Einzelheiten sei auf die folgende Arbeit verwiesen.

7. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung.

Unter vereinfachten Annahmen wurden die bisher angewandten Sorptionsverfahren hinsichtlich zur Gaszerlegung auf ihre Trennschärfe hin untersucht. Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in Tabellen und Kurvenblättern zusammengestellt; im einzelnen wurden behandelt:

- Fall I: Die reversible, isotherme Desorption von einem gleichförmig bedeckten Adsorbens: gasförmige bzw. adsorbierte Phasen haben im Sorptionsraum überall einheitliche Zusammensetzung.
- Fall II: Die irreversible, isotherme Desorption unter Knudsen'scher Strömung, $\lambda \gg L_z$ = anfangs bedeckter Bruchteil der Adsorbenssäule. Die bedeckte Strecke l ist von der Abpumpstelle durch die zunächst unbeladene Diffusionsstrecke $L - l$ getrennt. Durchgerechnete Fälle $\lambda = 1,0, \infty, 0,7, \infty, 0,5, \infty, 0,3, \infty, 0,0$.

Fall III: Das Absenkverfahren nach H. Kahle unter Knudsen'scher Strömung: Verkürzung der Kaltzone während der Desorption.

Fall IV: Das Oberströmverfahren mit Trägergas und Trägerflüssigkeit (chromatographisches Verfahren).

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Von den untersuchten Sorptionsverfahren ermöglicht nur das Oberströmverfahren IV eine quantitative Zerlegung eines Gemisches in seine Einzelkomponenten. In sämtlichen anderen Fällen kann immer nur ein kleiner Bruchteil der Komponenten wirklich rein gewonnen werden, in den Fällen I und II, lediglich von der schwerer flüchtigen Komponente, in den Fällen III mit $\lambda < L$ und III von beiden Komponenten (vgl. Abb. 1). Dabei darf allerdings am Adsorbens nur eine einzige Art gleich starker Adsorptionszentren vorliegen. Anderenfalls kann die schwerer flüchtige Komponente durch „zu spät“ desorbierte Anteile der leichter flüchtigen Komponente verunreinigt sein.
 2. Beim Desorptionsverfahren II steigt die Trennschärfe mit sinkendem λ , doch sind die Unterschiede zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 0,5$ noch gering, so daß sich praktisch die halbe Adsorbenssäule für die Anfangsbeladung ausnutzen läßt; vgl. Abb. 1. Gaszufuhr bei der Adsorption und Gasentnahme bei der Desorption sollten stets an den entgegengesetzten Enden des U-förmigen Adsorptionsrohres erfolgen. Besitzt das Adsorptionsgefäß nur ein einziges Anschlußrohr, so ist die besondere Arbeitsweise der Abb. 5 zu benutzen.
 3. Die Desorptionszeit beim Abpumpverfahren III unter Knudsen'scher Strömung läßt sich nach Abb. 2 zahlenmäßig abschätzen. Die Desorptionszeit wird erniedrigt durch Erhöhung der Temperatur (u. U. unzweckmäßig!) oder durch Verkürzung der Adsorbenschicht L. Das letztere Prinzip wird in dem Absenkverfahren III von H. Kahle ausgenutzt.
 4. Wird bei den kleinen Drücken der Knudsen'schen Strömung abgepumpt (Fälle II und III), so muß die erreichbare Trennschärfe stets größer sein als bei höheren Drücken; denn nur bei Knudsen'scher Strömung können die Einzelkomponenten unabhängig voneinander mit ihren individuellen Eigengeschwindigkeiten der Abpumpstelle zutreten.
 5. Die günstigsten Arbeitsbedingungen des Absenkverfahrens II sind noch nicht völlig geklärt. Einige Gesichtspunkte hierzu werden aufgezählt.
 6. Beim Oberströmverfahren IV sind Trennzeit t und erforderliche Adsorbenssäule L_z um so kleiner, je kleiner die Aktivität der Adsorptionszentren (A_z-Werte) ist, je größer die Überströmungsgeschwindigkeit v ist und je kleiner der effektive Längsdiffusionskoeffizient D' ist.
 7. Für die Überströmungsgeschwindigkeit v beim Verfahren IV gibt es im allg. einen Bestwert, der je nach dem Einzelfall bestimmt sein kann
 - a) durch den Druckabfall längs der Adsorbenssäule,
 - b) durch die Forderung nach Abwesenheit irgendwelcher Wirbeln oder turbulenten Mischbewegungen, so daß effektiver Diffusionskoeffizient D und eigentlicher Diffusionskoeffizient D' im ruhenden Medium übereinstimmen,
 - c) durch die Forderung der augenblicklichen örtlichen Gleichgewichtseinstellung zwischen strömender und adsorbierter Phase.
- Die einzelnen Möglichkeiten werden sowohl für den

Fall des Trägergases als auch für den Fall der Trägerflüssigkeit (Chromatographie) zahlenmäßig behandelt.

8. In der vorliegenden Arbeit wurden nicht behandelt

a) die bei großen Durchsätzen auftretenden örtlichen Unterkühlungen oder Oberhitzungen der Adsorbenskörner²⁴⁾;

β) die durch die Abweichung von der Linearität der Adsorptionsisothermie bedingten zusätzlichen Effekte

²⁴⁾ Vgl. E. Wicke, Kolloid. Z. 88, 180 [1929].

wie Aufsteilung oder Verflachung der Konzentrationsprofile²⁵⁾,

γ) die zahlenmäßige Auswirkung einer unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen gasförmiger und adsorbierter Phase²⁶⁾.

Ansätze zur Behandlung dieser Fragen finden sich in den zitierten Arbeiten von E. Wicke.

²⁵⁾ Vgl. E. Weyde u. E. Wicke, ebenda 92, 156 [1940]. Die höheren Konzentrationen schleichen sich gleichsam schneller durch die Schicht als die kleineren.

²⁶⁾ Vgl. E. Wicke, ebenda 92, 137 ff. [1940].