

TITLE PAGE

4. Stofftrennung durch Adsorption aus einem Hilfgasstrom.
Analytic separation of a gas mixture by selective
adsorption using a stream of auxiliary gas.

Frame Nos. 36 - 42

Stofftrennung durch Adsorption aus einem Hilfsgasstrom

Von Dr. phil. habil. Gehnrich Dornhäuser und Dr. rer. nat. Heinz Tjebke

Aus dem Institut für Meteorforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Potsdam-Görlitz

Inhaltsübersicht:

- I. Einleitung.
- II. Prinzip des Trennverfahrens und Apparatur.
- III. Adsorptionsschritte.
- IV. Oberstromversuche mit einem reinen Stoff (Methanol).
- V. Oberstromversuche mit Dampfgemischen.
- VI. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Für die analytische Stofftrennung bei reaktionsfähigen Untersuchungsobjekten (z. B. bei Veresterungsversuchen) ergeben sich vielfach zwei Forderungen:

1. möglichst kleine Stoffmengen zu trennen wie sie gerade noch zur Identifizierung der einzelnen Komponenten erforderlich sind.
2. bei möglichst tiefer Temperatur zu trennen damit keine Stoffe nicht weiter reagieren.

Die Durchführung des reineren Trennverfahrens wird der zweiten Forderung vielfach gerecht, wenn nicht gerade reaktionsfähige Gemische vorliegen. Bei schwierig zu trennenden Gemischen sind jedoch eine Reaktionsphase notwendig, die einen bestimmten Mindestdruck und damit einen bestimmten Druckabfall erfordert, die nicht geringe Übergangswärmen zwischen zwei Stoffen bei von der Gekühlung des Detektorrohres. Da Gasen für leichtere Stoffe, können nicht unter 10 mm im Vakuum bei 20°C. Reaktionen die erste der gesamten Forderungen sehr häufig nicht. Hingegen ist die Adsorption, Desorptionsschritte nicht auf eine einzelne Stoffmenge gebunden. Wie aus der vorstehenden Arbeit hervorgeht, sind kleine Substanzmengen gerade besonders günstig. Dort wurde immer gezeigt, daß das Oberstrom des Stoffgemisches über die Adsorbensschicht im Trichter, gefolgt immer in einer quantitativen Trennung führt im Gegensatz zu anderen Verfahren, die bei schwer zu trennenden Gemischen gewöhnlich nur einen kleinen Teil eines Stoffes rein liefern. Wir haben daher die Brauchbarkeit des Oberstromverfahrens untersucht, an dem praktischere Dampfgemische gewendet werden können. So war die Meinung geäußert worden, daß sich eine so starke Längsdispersion ergeben würde. Anderserseits konnte die Auffindung eines geeigneten Adsorbens Schwierigkeiten machen. Die im folgenden angeführten Versuche ergeben die Brauchbarkeit des Trennverfahrens und zeigen, wie weit man sich den kleinen Forderungen der vorstehenden Arbeit für den Trennvorgang nähern muß. Nachdem unsere Versuche schon bekannt waren, erschien eine Untersuchung von G. Hays u. B. Tschakert¹⁾, die sich zur Trennung eines Gemisches eines im Trichter aus dem Adsorbens leitend. Die Ergebnisse lassen die Zweckmäßigkeit des Verfahrens für manche Aufgaben schon erkennen. Häufig sind die Bedingungen sehr weit von der idealen Versuchsstellung entfernt.

II. Prinzip des Trennverfahrens und Apparatur.

Das Prinzip des Oberstromverfahrens ist an der vorstehenden Arbeit im Kapitel 6 ausführlicher beschrieben. Es war dort gezeigt worden, daß, wenn man einen Gasstrom, der adsorbierbare Teilstoffe enthält, über eine Adsorbenschicht leitet, der adsorbierbare Stoff langsam durch die Schicht wandert als das Trägergas. Das Verhältnis seiner Wanderungsgeschwindigkeit zum Trägergasstromgeschwindigkeit ist proportional dem Faktor $\frac{1}{1 - \alpha}$, wobei α das

Verhältnis Substanzmenge zu dem Adsorbensgewicht zu der Menge im Gasstrom zwischen der letzten, bewegten und gleichen Länge der Stoffleitung, darstellt. Wenn zwei Stoffe verschieden stark adsorbiert werden, sind die α Werte verschieden und die Geschwindigkeit, mit der sie über die Adsorbenschicht wandern, ebenfalls, so daß sie zu verschiedenen Zeiten am Ende der Schicht durchdringen.

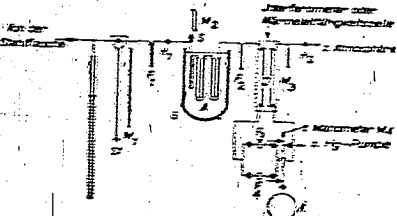


Abb. 1. Anordnung bei der Oberstromversuchen.

Die für unsere Versuche benutzte Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Der Trägergasstrom wird im Schmelzgasmanometer (N₁) bei etwa Atmosphärendruck (N₂) gemessen. Das Gas (N₂) oder ein Gemisch von kondensierbaren Verunreinigungen in Form eines flüssigen Luftgemisches (S) wird durch einen Ventilsystem mit Hilfe einer Nadel verschoben durch die Schicht 4, die sich mit Adsorbens gefüllte 1-Punkt oder ein Spritzen 3. Die Adsorbens befindet sich in einem großen Dewargefäß 2, bei Temperatur um 0°C. Es wurde ein Luft-Methanol- oder ein Wasser-Methanol-Gemisch, mit dem Aufschwimmen eines-Lämpchens im Schmelzgas eines Konstantenstromes Minimum (Limes Erhaltung) nachgegeben wurde. Ein aus Trichter auf die Versuchstemperatur zu bringen, was der Schicht 3 verpackt. Dort wird auch die im Trichter des Gemisches, das durch den Schicht 4 emigiert wird, im Trägergasstrom verpackt. In den Schicht 4 befindet sich ein Vakuummeter M₁ eingesetzt werden, wenn die Apparatur des Unterstroms benutzt wird. Von dem Adsorbens wird ein Gasstrom zur Messung eines Konstantenstromes 3 oder eines Wärmestrommeter gemessen. In dem unter dem Adsorbens gemessenen Gasstrom wird das Trägergas aus dem reaktionsfähigen Gasgemisch durch Ausstromen befreit und kommt dann durch die Verpackungslammer des Manometers oder des Wärmestrommeters gemessen zu dem Manometer bzw. dem Wärmestrommeter zu.

¹⁾ Dornhäuser, H. u. Tjebke, Z. physik. Chem. 1934, 130, 174. Versuche von P. Schärer (Einsparung in der Methode, Lettere 323) in der letzten Arbeit haben, können auf anderem Prinzip, nämlich den der Verdrängung eines adsorbierbaren Stoffes durch einen anderen flüchtigen.

²⁾ Es war ein der Firma Janso, Gesellschaft der Werke 1. Chemierzeugung, München 2. Fabrik, bezogen mit nach die Abmessungen: innerer Durchmesser = 50 cm, innerer Höhe = 2 cm.

Olpumpe. Zur Regulierung und Messung des Druckes waren am Ausgang ein Regulierhahn H_1 und ein Manometer M , angebracht. Das Fallensystem bestand aus zwei Fällen F_1 und F_2 , von denen jeweils eine in Betrieb war. Nach dem Umschalten auf die andere Falle konnte die erste abgepumpt werden und dann die Substanzmenge nach dem Verdampfen durch Druckmessung mit dem Manometer M bestimmt werden. Dabei wurde entweder das bekannte Volumen des Fallen- und Manometer-raumes allein oder einschließlich des 1,5 l großen Kolbens K gemessen. Die Fallen waren unten spitz ausgezogen. Nach der Mengenbestimmung wurde die Substanz in der Spitze kondensiert, die Falle abgenommen und eine Identifizierung mit dem Abbeschen Refraktometer vorgenommen; zur Überführung der Flüssigkeit aus der Falle auf das Prisma wurden feine Glascapillaren benutzt. Auf diese Weise ließ sich der Brechungsindex von 0,01 cm³ Flüssigkeit noch gut bestimmen. Das Interferometer und die Wärmeleitfähigkeitszelle dienten zur Aufnahme des „Durchbruches“ der Komponenten hinter dem Adsorbens. Es wurde das tragbare Haber-Loewische Gasinterferometer der Firma Zeiß mit 50 cm Kammerlänge benutzt. Da bei Versuchen mit Unterdruck die optische Messung zu empfindlich ist, wurde zur Wärmeleitfähigkeitsmessung zugegangen.

Das Wärmeleitfähigkeitsgerät hing mit in dem Temperaturbad des Adsorbens und war aus Glasrohr von ~10 mm lichter Weite geblasen. Die Mehrdrähte bestanden aus 150 mm langen, 0,02 mm starken Ni-Drähten mit Pt-Einschmelzungen. In jeder Brückenschaltung wurden die Widerstände so abgeglichen und die Spannung so eingestellt, daß die ganze Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Substanzdurchbruch am Ausschlag des Spiegelgalvanometers abgelesen werden konnte. Zunächst zeigte das Galvanometer starke Schwingungen infolge von Konvektionen der Badflüssigkeit; sie ließen sich dadurch beseitigen, daß die Wärmeleitfähigkeitszellen in einen flüssigkeitsgefüllten Eisenklotz gebracht wurden, der in dem Bad hing. Die Wärmeleitfähigkeitsmessung ließ sich im Wasserstoff-Strom bis zu einem Druck von 20 mm Hg herunter störungsfrei benutzen. Dann wurde die Druckempfindlichkeit zu groß; es mußte aber schon vorher darauf geachtet werden, daß der Druckabfall zwischen Meß- und Vergleichs-zelle konstant blieb und sich nicht infolge Querschnittsverminderung durch Kondensation im Fallensystem F_1 und F_2 vergrößerte. Es wurden aus dem Grund relativ weite Fallen (~30 mm \varnothing) verwendet. Eine Olpumpe, die zwar eine recht gute Pumpleistung hatte, mußte gegen eine andere ausgetauscht werden, da sich Unregelmäßigkeiten im Betrieb in starken Galvanometererschwingungen auswirkten.

III. Adsorptionsmittel.

Der für die Durchbruchzeit der Substanz maßgebliche Zahlenwert A (s. o.) läßt sich aus der Adsorptionsisotherme gewinnen. Die Berechnung sei an dem von uns benutzten Ton erläutert.

Der ungekörnte poröse Ton hatte ein spez. Gewicht von 1,8, die Füllung im Rohr vom gekörnten Ton ein Schichtgewicht von 1,1 g/cm³; daraus folgt, daß etwas weniger als die Hälfte der Füllung (~40%) freier Gasraum ist. Man erhält den A -Wert also für unsere Abschätzung hinreichend genau aus der Isotherme, indem man den Quotienten aus der an 1 g adsorbierten Substanzmenge und der in 1 cm³ Gasraum beim Gleichgewichtsdruck befindlicher Menge mit 2 multipliziert.

In dem linearen Gebiet der Isotherme ist der A -Wert von der adsorbierten Menge unabhängig, bei größerer Beladung sinkt er ab.

Zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen diente die in Abb. 2 dargestellte Apparatur.

Die Kreise 1 bis 3 stellen Bodenstein-Ventile dar. In dem mittels Schließ S angesetzten Kolben 1 befindet sich die Substanz (in den meisten Fällen Methanol), die sorgfältig durch häufiges Abpumpen entgast wurde, bei II die abzugegebene Adsorbensmenge. Mittels der Schleuse zwischen Hahn 4 und Ventil 2 wurde Methanol-Dampf in das Rohrsystem gelassen. Sein Volumen sowie das des Kolbens K waren mit Hilfe des Kolbens K von bekanntem Inhalt bestimmt worden, indem die Druckentstellung einer Wasserstoff-Füllung beim Öffnen des

Hahnes 5 und des Ventils 3 am Mc.Leod abgelesen wurde. Nach der Volumenbestimmung wurde der Kolben dicht am Hahn 5 abgeschmolzen. Die Verwendung von Bodenstein-Ventilen sollte Fehler durch Lösen der Substanz im Hahnfest vermeiden lassen, eine Vorsichtsmaßregel, die für Kohlenwasserstoffe vorzusehen war.

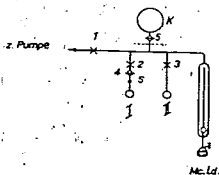


Abb. 2 Apparatur zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen.
 X = Bodenstein-Ventil, — gefetteter Glashahn.

In welcher Größenordnung die A -Werte sein müssen, überschlägt man folgendermaßen:

Soll ein Stoffpaar mit einer Adsorbenschicht von 300 cm Länge bei einer Trägergasgeschwindigkeit von $v = 5$ cm zwischen den Körnern in 1800 s (= 1 h) getrennt werden, so ist

$$A + 1 = \frac{\text{Stromungsgeschwindigkeit}}{\text{Profügeschwindigkeit}} = \frac{5 \cdot 1800}{300} = 30$$

zu fordern; d. h. aber: die gebräuchlichen Adsorptionsmittel wie Aktivkohle und Silicagel kommen für die Analyse organischer Stoffe nicht in Frage, allenfalls noch für die Trennung leichter Gase.

Neben dem richtigen A -Wert sind noch 4 wichtige Forderungen an ein geeignetes Adsorptionsmittel zu stellen, die schon in der vorausgehenden Arbeit gezeigt worden sind. Es war dort der Grenzfall behandelt worden, daß die Belegung des Adsorbens im linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme erfolgt, d. h. daß die aktive Oberfläche in der ersten Schicht nur zum kleinen Teil bedeckt ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, der zu adsorbierenden Substanz eine hinreichend große Oberfläche (Forderung 1) zur Verfügung zu stellen. Wie weit man bei nicht allzu schwer zu trennenden Stoffen auch mit stärkerer Belegung des Adsorbens arbeiten kann, wird sich weiter unten herausstellen. Die A -Werte, also das Verhältnis der je Schichtlänge einheitlich adsorbierten Menge zur Menge im Gasraum zwischen den Körnern, ist natürlich nicht nur bedingt durch die verfügbare Oberfläche, sondern durch das Produkt aus der Größe der Oberfläche und der Haftfestigkeit der Molekeln an ihr.

Wenn man nun die Forderung einer hinreichenden Oberfläche mit mäßig großen A -Werten vereinigen will, muß die Haftfestigkeit gering sein (Forderung 2). Die Herabsetzung der Haftfestigkeit gelingt durch Adsorption stark adsorbierbarer Molekeln in erster Schicht, die bei den Trennversuchen praktisch nicht weiter wandern, so daß die Analyse nicht stören. Die Adsorption der zu trennenden Substanz erfolgt dann in höheren Belegungsschichten, in denen die Kraftwirkung der Oberfläche zum Teil abgeschirmt ist. Die Adsorption von einer Hilfs-substanz erfüllt uns auch eine weitere Bedingung für das gute Arbeiten des Verfahrens. Die aktive Zentren der Adsorbensoberfläche müssen die Molekeln gleich stark binden (Forderung 3). Es ist aber ein allgemeiner Uebelstand aller Adsorbentien, daß sie verschieden aktive Zentren besitzen. Durch die weitgehend gleichartige Belegung werden die Unterschiede weitgehend ausgeglichen, wie die Versuche bestätigt haben.

Die letzte Forderung an das Adsorbens ist die schnelle Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gasphase und adsorbierter Phase (Festkörper). Die Gleichgewichtseinstellung wird im allg. um so schneller vor sich gehen, je kleiner die Adsorbierkörper sind. Der Zerleerungs- und durch den Sättigungswiderstand eine gewisse Grenze gesetzt. Um die Größenänderungen des Meßdurchmessers von 1 mm kaum merkbar zu halten, da die Gleichgewichtseinstellung von der Substanzmenge abhängt, die zu ihrer Erreichung durch die korrosiblen Hindurchströme nicht scheiden auch aus diesem Grunde die sog. gutt. d. h. porösen Adsorbenten für die Trennung im Trägerstrom aus. Die Sättigungsversuche werden zeigen, daß die Gleichgewichtseinstellung bei uns schnell genug erfolgt.

Die Aufnahme von Adsorptionisothermen ließ Ton als geeignete Adsorbens erscheinen.

Als Ausgangspunkt wurde Ton Tomblora, wie sie in chemischen Laboratorien zum Trennen fester Substanzen benutzt werden. Die Teile wurden in einem Bechergl. zerrieben und in einer Kaffeemühle gemahlen. Das Material wurde durch ein Sieb mit 100 Löchern aus gegeben und der Teil für die Versuche benutzt, der auf einem Sieb von 400 Löchern aus liegen blieb. Die Körner wählten am Präparat auf dem Sieb einwärts 1 cm die aktivsten Adsorbentpartien zu zerreiben, wurde das Material 2,5 h auf 120° C erhitzt¹⁾. Der so getemperte Ton wurde mit Glycerin beladen. Auch Oxydation wurde als Hilfsverfahren erprobt. Dieser erwies sich als nicht so günstig, da er mit der Zeit vom wässrigen Medium angegriffen wurde (offenbar durch den geringeren Zahl polarer Hydroxyl-Gruppen), vor allem, wenn durch Courieren der Typgasprobe bei etwa 100° die Masse zerfallen sein sollte.

Die Beladung mit Glycerin erfolgte in der Hauptsache auf folgende Weise: In einen Kolben werden 405 cm³ Glycerin gegeben, dann etwa 150 g getempertem Ton. Nach dem Ablassen des Kolbens in eine Hochvakuumpumpe wird bei ~ 50° abgerollt, der Kolben abgedreht, die durchgeschickte und über Nacht liegen gelassene Saure Ethanol mit höherer Temperatur (200°) zum Zerlegen des Glycerins um. Um zu prüfen, ob sich bei diesem Verfahren das Glycerin gleichmäßig verteilt und ein homogenes Adsorbens liefert, wurde ein zweites etwas umständlicheres aber sichereres Verfahren zum Vergleich herangezogen. Die Apparatur ist in Abb. 3 dargestellt. Ein Wasserstoff-Strom wird in dem gesättigten noch einmal herausgezogenen Beladungsgefäß 2 mit Glycerin gesättigt. Ein Meßrohr

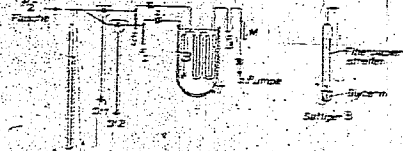


Abb. 3. Apparat zum Beladen des Tons mit Glycerin.

von Tröpfchen wird bei dieser Stellung nicht verwendet. Der gestrige H₂-Strom wurde durch einen zweiten mit ~ 1/2, vermindert und durch die mit getempertem Ton gefüllten U-Röhre (nur zwei getriebene) geleitet. Um eine kurze Beladungszeit zu erreichen, wurde bei Unterdruck gearbeitet (s. a.). Die Geschwindigkeit und der Druck wurden am Manometer M gemessen und betrug 70-90 mm Hg. Der Druckstufel über dem U-Rohren diente zur gleichen Größenordnung gewesen sein. Damit war natürlich der Glycerin-Partialdruck in den

¹⁾ Zunächst wurde mit Pappe-Brenner getempert, während im Silberbad. Da sich mit dem Brennen die Beladungszeit um so einminder stellen, was das Produkt etwas unbeständiger, wie sich besonders mit Retortenversuchen nachweisen ließ. In einer weiteren Sitzung wurde die Gasphase nur wenig appliziert, einige flüchtiger jedoch sehr annehmbar.

einander geschichtet 1-2 Zellen verschieden und vielleicht auch die Glycerin-Beladung abhänge 1 untere wurde meistens von jedoch bei den späteren Oberflächensversuchen nicht bemerkt. Das Temperaturfeld, um ein etwas dünneres Puffer-Schicht überzogenes Wasserbad, wurde auf 90° gehalten. Nach einem Tag schickte sich bei Verwendung von 3 U-Röhren für 150 g getempertem Ton in der 4-Röhre die Glycerin unter Nacht einigen Stunden wurde durch die Überlagerung aufgehoben. Das Ergebnis wurde vorläufigermaßen nach in den Versuchen verwendet. Der nach dem zwei Verfahren mit Glycerin beladene Ton zeigte keinen Unterschied bei der Oberflächensversuche²⁾, so daß die erste beschriebene Beladungsart für viele weitere ausreichte.

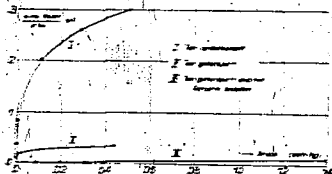


Abb. 4. Adsorptionisotherme von CH₃OH an Ton (I).

In der Abb. 4 sind die Isothermen für unbeladenen Ton (I), für getemperten Ton (II) und schließlich für getemperten und glycerin-beladenen Ton (III) aufgetragen. Sie sind bei 0° mit Methanol aufgezogenen. In Abb. 5 sind

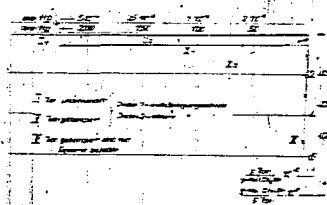


Abb. 5. Adsorptionisothermen von CH₃OH an Ton in reziproker Darstellung (1).

ähnlichen Adsorptionisothermen in reziproker Darstellung wiedergegeben. Sie müssen bekanntlich bei Grätigen der Langmuir-Isotherme, d. h. bei Beladung, nur einer Zentrifuge und in einer Schicht, eine Gerade ergeben. Wie zu erwarten, liegen die Punkte einer Isotherme nicht auf einer Geraden; jedoch lassen sich jeweils mehrere Punkte durch eine Gerade verbinden³⁾. Die der kleinsten Neigung entsprechende Beladung in erster Schicht, die stellenweise einer höheren Beladung. Die Gleichungen der Geraden sind in Tab. I zusammengestellt. Das druckunabhängige Glied b gibt bekanntermaßen den reziproken Wert der maximalen Beladung in einer Schicht wieder. Darans sind die aktiven Oberflächen mit einem Molekülquerschnitt des Methanol von 10⁻¹⁶ cm² berechnet. Bei kleinen Gleichgewichtsdrücken kann man das zweite Glied der rechten Seite gegen das erste vernachlässigen. Mit diesem erhält man dann den A-Wert im Gebiet geringster Beladung, nach wenn dort

²⁾ Der Glycerin-Gehalt wurde nach der funktionellen-Methode von Meyer bestimmt, wenn die Bestimmung reziproker Verhältnisse, Berthel 1925, S. 20, verwendet, in 2° und 7° in weiteren 100 cm³ Glycerin getempert.
³⁾ In der Abb. 5 sind einmal sogar nur ein Punkt für eine Gerade eingetragen. Durch die M₁-einmalige Nummerierung ungenügender Maßstab bietet sich nicht mehr Maßpunkte auftragen.

keine Meßpunkte mehr vorliegen. Nach dem auf S. 16 Gesagten erhält man: $A \approx 2 \cdot \frac{p}{a} \cdot \frac{22400 \cdot 760}{p} \cdot \frac{3,4 \cdot 10^3}{a}$ worin a den Koeffizienten der Variablen $1/p$ in den Gleichungen darstellt. Die A-Werte in der letzten Spalte der Tabelle sind auf diesem Weg ermittelt worden.

Tabelle 1. Reziproke Darstellung der Adsorptionsthermen.

Vorbehandlung des Tons	Schicht	Gleichung der Geraden	Oberfläche aus dem 2. Glied in $\frac{cm^2}{g}$	A-Wert aus dem 1. Glied
Ton unbehandelt	1	$\frac{1}{p} = 1,7 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{p} + 0,55 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
	2	$\frac{1}{p} = 8,1 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{p} + 0,42 \cdot 10^3$		$4 \cdot 10^3$
Ton getempert 24 h bei 110°	1	$\frac{1}{p} = 3,7 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{p} + 5,3 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
	2	$\frac{1}{p} = 1,3 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{p} + 2,6 \cdot 10^3$		$3 \cdot 10^3$
Ton getempert 24 h bei 110° mit Glycerin beladen	1	$\frac{1}{p} = 1 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{p} + 5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	34

Die Tabelle zeigt, daß durch das Tempern die wirksame Oberfläche herabgesetzt wird. Die Glycerin-Beladung ändert die Oberfläche nicht, setzt aber die Haftfestigkeit ganz erheblich herab. Mit der Annahme, daß ein Molekül eine Glycerin-Molekel eine doppelt so große Adsorbensoberfläche beansprucht wie eine Methanol-Molekel, erhält man für die Glycerin-Menge von 0,05 cm³/150 g Ton (s. S. 17) eine Bedeckung der Tonoberfläche durch das Glycerin in etwa 4 Schichten. In Tab. 2 sind die Oberflächen- und

Tabelle 2. Oberfläche und A-Wert verschiedener Adsorbentien bei 0°.

Adsorbens	Adsorbat	A-Wert bei geringster Beladung	Oberfläche in $\frac{cm^2}{g}$
Aktivkohle (Desorax A II)	Methanol	10^3	10^3
	Koks ¹⁾	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
CaSO ₄	Cyclohexan	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
	Bismutnitrat	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
Ton a	Methanol	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
Ton b		$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
Ton getempert 24 h bei 110°		$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
Ton getempert und glycerin-belastet		34	$1 \cdot 10^3$

¹⁾ Mit HCl ausscheidet und im H₂-Strom ausgeföhrt. ²⁾ Gekörnter Gips bei 200° im Vakuum entwässert.

A-Werte denen einiger anderer Adsorbentien gegenübergestellt.

IV. Oberströmversuche mit einem reinen Stoff (Methanol).

Um das Verhalten der Substanz beim Oberströmen über das unvorbehandelte bzw. vorbehandelte Adsorbens zu ermitteln, wurden zunächst Versuche mit einem reinen Stoff gemacht und dazu Methanol gewählt, weil bei 0° (einer bequemen konstant zu haltenden Temperatur) sein A-Wert am glycerin-beladenen Ton günstig ist.

Etwa 100 g gekörnter Ton wurden in eine Glasspirale von 2 m Länge und 0,5 cm² Querschnitt gefüllt. Durch Klopfen an der Spirale unter ständigem Drehen wurde der Ton möglichst gut gepackt. Nachdem die Spirale an die Apparatur angeschlossen war, wurde bei 100° Stickstoff durchgelassen, um die Feuchtigkeit zu entfernen; es wurde ein fast siedendes Wasserbad untergesetzt und solange geströmt, bis das Interferometer auf 0 ging. Diese Maßnahme wurde nach jedem Füllungswechsel durchgeführt. Die Substanz wurde bei S²⁾ (vgl. Abb. 1) aus einer Pipette eingeföhrt, nachdem das Temperaturbad (0°) eingestellt war. Der Durchbruch wurde am Interferometer beobachtet und von

Zeit zu Zeit die Falle gewechselt (s. S. 16) und die aufgefangene Menge bestimmt.

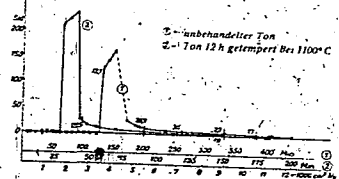


Abb. 6. Oberströmversuche ① und ② bei 0° und Atmosphärendruck: Einfluß des Temperns allein.

Abb. 6 gibt Versuche mit nichtbehandeltem Ton ① und mit bei 1100° getempertem Ton wieder. ② Die senkrechten Striche an dem Kurvenverlauf in den Abbildungen geben den Wechsel am Fallensystem wieder; die beige-schriebenen Zahlen die in der jeweiligen Falle gefundene Menge in cm³ NPT. Der Kurvenverlauf von ② erscheint auf den ersten Blick günstig, jedoch lehrt die Stoffbilanz, daß auch bei dem getemperten Ton eine erhebliche Menge in dem „Schwanz“ stecken geblieben ist; denn von den eingesetzten 44 cm³ NPT CH₃OH sind unmittelbar nach dem scharfen Abfall (45 min) erst 22,5 cm³ NPT desorbiert.

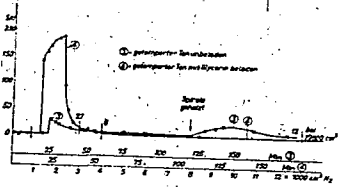


Abb. 7. Oberströmversuche ③ und ④ bei 0° und Atmosphärendruck: Einfluß der Glycerin-Beladung bei getempertem Ton.

Abb. 7 zeigt den Einfluß der Glycerin-Beladung. Daß Kurve 3 im Vergleich zu 4 der Abb. 6 so flach aussieht, liegt an der kleinen eingesetzten Menge, die bei dem Versuch in der ersten Abbildung auch erst als Schwanz erschienen ist. Kurvenverlauf und Stoffbilanz bei ④ zeigen, daß der Glycerin-beladene Ton die Substanz recht gleichmäßig wieder an das Trägersgas abgibt und nur eine sehr kleine Menge als Schwanz langsam desorbiert wird. Ein solcher Durchbruch wäre also für die Stofftrennung durchaus geeignet, wenn der vom Methanol zu trennende Stoff einen geringen z. B. von Aethanol möglich ist, wird das nächste Kapitel zeigen.

In der letzten Spalte von Tab. 3 sind die A-Werte aufgeführt, die sich aus dem Verhältnis von Profilveränderungsgeschwindigkeit u und Linear-geschwindigkeit des Trägersgases zwischen den Körnern v ergeben. Als Profilveränderungsgeschwindigkeit wird der Quotient aus Rohrlänge und Durchbruchzeit angesehen. Es ist $A = 1 - v = v$. Die so gefundenen A-Werte sind bei den Versuchen 1 bis 3 ohne Glycerin-Beladung wesentlich kleiner als die aus der Adsorptionsthermie berechneten (vgl. Tab. 1). Der Grund liegt darin, daß die dort berechneten Werte für ge-

Tabelle I.
Übersicht über die Versuchsergebnisse an Ton.

Vp. Nr.	Ablaufzeit				Zerlegungs				Ablaufzeit		Aufgetragene Fraktionen													
	Zeit	Schicht	Substanz	Temp.	Cap. Nr.	Substanz	Temp.	Druck	Temp.	Zeit	Temp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
2	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
3	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
4	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
5	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
6	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
7	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
8	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
9	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
10	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
11	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
12	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
13	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
14	Spitze	20	1.5	15	X	1.5	15	10	15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

*) Bei den Versuchen, die bei dem vorigen Versuch im Beginn der kleinen Wasserdampf wurden, ist es ersichtlich, dass die Adsorptionen rascher abgefallen sind. *) Die Temperatur 11 und 12 sind die mittlere Gemischtemperatur der beiden Phasen in der Versuchsdauer und bedingt sein, die mit verschiedenen Thermometern gemessen wurden. *) Nicht angegeben.

ringe Belegungsdichte gehen, während bei den Störungen von 20-25 cm³ NPT eingesetzt waren und die Gesamtfüllung von rd. 100 g in einer Schicht mit 2-10³ Mol = 421 NPT finden kann. Mit steigender Belegung sinkt der A-Wert, wie auch ein Vergleich der ersten und zweiten Schicht in Tab. I zeigt, ab. Die Hauptmenge der Substanz wird also mit kleinem A-Wert über die Adsorbens geschicht. Einige wenige Schichten werden aber vom Ton recht festgehalten; die Wanderung einer Menge, die etwa der Belegung in erster Schicht entspricht, erfolgt schließlich mit dem A-Wert der Tab. I. Dieses Ansteigen der A-Werte von den Werten der Tab. 3 auf die der Tab. I bedingt die stark ausgeprägten „Schwänze“ in den Versuchen 1 bis 3.

Der Verlauf der Übersichtsversuche soll bei dem glycerin-befügten Ton etwas eingehender verfolgt werden. Durch einen Doppelpfeil auf der Abszissenachse in Abb. 1 ist der Zeitpunkt angedeutet, bei dem die eingesetzte Methanol-Menge im Trägerras restlos verdunstet war und in der Adsorbensmasse saß. Sie ist einfach aus der zu dem Zeitpunkt durchgetretenen Trägerrasmenge und dem Dampfdruck des Methanols bei 0° berechnbar. Die Belastung des Tons beginnt z. Z. 0, wo ein methanol-gesättigter Trägerrasstrom auf die Adsorbenschicht trifft. Dabei bedingt sich der Anfang der Schicht gleichmäßig, bis die aufgenommene Menge dem Dampfdruck des Methanols entspricht, wobei man sicher Capillardensaturation annehmen muß. Gleichmäßig dringt das Methanol weiter in die Adsorbenschicht vor, wobei der Konzentrationsabfall am vorderen Ende der belegten Zone recht steil ist, da die höheren Konzentrationen infolge des kleineren A-Wertes

schneller wandert als die kleineren. Am Ende der Verdampfung ist noch kein Methanol durchgedrungen. Der Durchbruch erfolgt erst nach etwa der doppelten Zeit. Daher läßt man annehmen, daß die Hauptmenge an der Hälfte der Totfüllung sitzt in einer Schicht von 20 g Ton 2 cm³ NPT Methanol. Da etwa die 14fache Menge eingesetzt war, so fand Belegung in etwa 14 Schichten statt. Aus der Durchbruchzeit erhält man einen A-Wert von 34, also praktisch den aus der Isothermen ermittelten Wert (vgl. in Tab. I die letzte Zeile). Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen - bis 3 - ergibt sich für die Gesamtmenge der Substanz (also die Gesamtheit vieler Schichten) der gleiche A-Wert. Dabei ist ein geschlossener Durchbruch des Stoffes zu erwarten, wie er tatsächlich beobachtet wurde. Die Gleichmäßigkeit der A-Werte läßt wiederum die Deutung zu, daß man es von der Tonoberfläche aus mit ungetretenen Ebenen zu tun hat, die in einem mittleren Bereich recht gleichmäßig festgehalten werden.

V. Übersichtsversuche mit Dampfgleichgewicht.

Für die Trennversuche benutzten wir zunächst eine 450 cm lange Glassäule mit einer Füllung von rd. 150 g glycerin-befügtem temperiertem Ton. Es wurde ein Gemisch von gleichen Volumanteilen Methanol und Atranzol verwendet. In Abb. 5 sind 3 Trennversuche mit Atranzol-Gemisch wurden der einfach der linearen Strömungsgeschwindigkeit V₀ zwischen den Körnern und der Einfluß des Trägerrasgas. Das etwas größere Fläche bei Kurve 4 ist T durch die größere eingesetzte Menge bedingt. Dem z. U. noch bestehenden Unterschied zwischen

*) Z. Physik 2. Folge, Band 2, Nr. 36 (1941)

den beiden Kurven ist kaum eine Bedeutung bezuzemessen. Die Reinheitsgrade der aufgefundenen Komponenten sind aus Tab. 3 zu ersehen und durchaus befriedigend. Daraus



Abb. 8. Oberströmversuche (1, 2 und 3) bei 0° und Atmosphärendruck: Trennung von 0,1 cm³ flüssigem Methanol-Aethanol-Gemisch (verändert wurden die lineare Strömungsgeschwindigkeit v⁰ zwischen den Körnern und das Trägergas).

ist zu schließen, daß die Sorptionsgeschwindigkeit bei unseren Strömungsgeschwindigkeiten keinen störenden Einfluß ausübt (vgl. auch die Versuche 8 und 10 in Abb. 9, wo v⁰ = 6,1 bzw. 0,8 cm/s betrug). Diese Annahme wird ferner gestützt durch Kurve 2, die einen Versuch mit Wasserstoff als Trägergas darstellt. Die H₂-Menge war nur schwer genau auf den Wert von Kurve 3 einzustellen, so daß die Verschiebung der Kurve durch Unterschied im Gasdurchsatz bedingt sein dürfte. Der höhere Ordinatenwert ist durch den gegenüber N₂ kleineren Brechungsindex des H₂ zu erklären. Die recht gute Trennwirkung der Versuche zeigt, daß es bei den nicht sonderlich schwer zu trennenden Stoffen CH₃OH und C₂H₅OH möglich ist, unter Belegungsbedingungen zu arbeiten, die von der idealen Forderung, im geradlinigen Isothermengbiet zu bleiben, weit entfernt sind.

Bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas herrschte über der 450 cm langen Spirale ein Druckabfall von 115 mm Hg. Im Hinblick auf die geplanten Unterdruckversuche (s. u.) war dieser Druckabfall zu groß. Wie aus Formel (68) und (69) der vorangehenden Arbeit hervorgeht, ist die Trennwirkung, solange sich keine Längsdiffusion bemerkbar macht, nicht von der Adsorbenschichtlänge, sondern nur von der Adsorbensmenge abhängig. Die Durchbruchzeit hängt dabei nur von der durchgesetzten Gasmenge ab; bei der Beibehaltung des Trägergasdurchsatzes und der Tonmenge könnte man in einem weiten kurzen Rohr den gleichen Versuchsverlauf

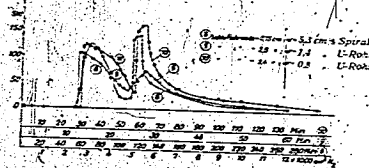


Abb. 9. Oberströmversuche (1, 2 und 3) bei 0° und Atmosphärendruck: Einfluß der Rohrweite auf die Trennung von Methanol-Aethanol-Gemischen bei gleichbleibender Adsorbensmenge (275 g).

erwarten wie in einer langen, engen Spirale. Abb. 9 gibt den Einfluß der Rohrweite wieder. Kurve 1 zeigt die Trennwirkung in einer Spirale von 6 m Länge (275 g Ton) bei 7,5 mm lichter Weite. Kurve 2 die Trennung mit gleicher Tonmenge in einem U-Rohr von 28 mm Durchmesser bei einer Schichtlänge von 40 cm. Die U-Rohre wurden immer unter Klopfen möglichst fest gepackt. Für Kurve 3 wurde die gleiche Tonmenge in ein engeres U-Rohr gefüllt, so daß die Schichtlänge 55 cm betrug. Aus dem Kurvenverlauf erkennt man, daß bis zu recht weiten Rohren die Trennwirkung vom Rohrdurchmesser kaum beeinflusst wird. Erst bei zu großer Steigerung des Durchmessers (Versuch 3) treten Störungen auf, die sich in merklicher Verflachung der Kurven auswirken. Die Störungen dürften jedoch wohl weniger durch wirkliche Diffusionserscheinungen als durch ungleichmäßige Strömungsverteilung (z. B. Kanalbildung) bedingt sein⁹⁾.

Ein Ziel vorliegender Arbeit war die Stofftrennung bei möglichst tiefen Temperaturen. Wenn man bei dem Oberströmverfahren die Badtemperatur senkt, so steigen die A-Werte schnell an, zumal die Adsorptionswärmen im allg. größer sind als die Verdampfungswärmen. Um trotz der größeren A-Werte zu verpflügten Versuchszeiten zu kommen, muß die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases erhöht werden. Will man dieses Ziel durch erhöhten Gasdurchsatz erreichen, so treten an der Eingangsseite nicht unerhebliche Ubedrucke auf, die für die Versuchsführung unangenehm sein können. Prinzipiell schwerwiegender ist jedoch der Umstand, daß bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten und damit geringeren Verweilzeiten die Sorptionsgeschwindigkeit bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Adsorbens nicht mehr mitkommt. Da die Sorption durch Diffusionsprozesse bedingt ist, war es naheliegend, deren Geschwindigkeit durch Druckermiedrigung heraufzusetzen. Da bei konstantem Gasdurchsatz die Lineargeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Druck ist, erreicht man gleichzeitig die gewünschte Erhöhung der Trägergasgeschwindigkeit. Die Trennversuche im Unterdruckgebiet sind wieder mit einem Methanol-Aethanol-Gemisch bei -40° durchgeführt und in Abb. 10 wiedergegeben. Zum

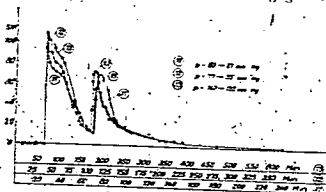


Abb. 10. Oberströmversuche 11, 12 und 13 bei -40° und Unterdruck: Trennung von 0,12 cm³ flüssigem Methanol-Aethanol-Gemisch.

besseren Vergleich sind die Zeitmaßstäbe so gewählt, daß in der Abbildung die Methanol-Durchbrüche zusammenfallen. Daß der Durchbruch des zweiten Stoffes etwas variiert, dürfte u. a. an Inkonzanz der Versuchsbedingungen liegen. Die Galvanometerschläge sind für Kurve 12 und 13 mit den resp. prokten Zeitverhältnissen multipliziert, damit die Flächen wieder ein ungefähres Maß für die durchgesetzten Substanzmengen bleiben. Der 0-Punkt der

⁹⁾ E. Wicke, Kolloid. Z. 83, 120 (1942). Der aus dem Durchbruchzeiten berechnete A-Wert für die U-Rohre ist kleiner als für die Spirale, was ebenfalls auf ungleichmäßige Strömungsverteilung hinweist.

Arbeitsleistungsmessung schwankte im Laufe der Versuche infolge Druckänderungen um ~ 5 Skalenteile. Er wurde von Zeit zu Zeit dadurch bestimmt, daß unter der Rohrschleife F. zwischen Adsorptionsrohr und Wägenleitfängerzelle (vgl. Abb. 1) flüssige Luft gesaugt wurde. Die in Abb. 19 dargestellten Werte sind auf den korrigierten Nullpunkt bezogen.

Die Messverläufe zeigen, daß auch mit Schwingungsverstärker im Unterdruckgebiet ausgezeichnete Erfolge zu erzielen sind, und daß im niedrigsten Druckgebiet noch keine Störungen durch verzögerte Gleichgewichtseinstellung auftreten. Die schwerere Komponente wird relativ rasch erhalten, kann aber durch Temperatursteigerung nicht quantitativ gewonnen werden.

Unsere Versuche mit dem Methanol-Acetonöl-Gemisch haben gezeigt, daß eine gute Trennung mit der Überstrommethode möglich ist, auch wenn man nicht in dem idealen Gebiet der linearen Adsorptionsisotherme verbleibt. Bei der Trennung mehrerer Komponenten wird man allerdings die Temperatur so tief wählen, daß der erste Stoff in verhältnißmäßig kurzer Zeit durchgesaugt wird. Dann steigert man die Temperatur, bis die Bedingungen für den zweiten Stoff günstig sind. Für einen bestimmten Zweck wird man sich ein Adsorbens auswählen, mit dem größte Unterschiede in der Sorption zu erwarten sind. Will man polare Stoffe von unpolaren trennen, wird man ein polares Adsorbens wählen, wie z. B. Ton. So ist unser Ton sehr gut geeignet, um paraffinische Kohlenwasserstoffe von ungesättigten zu trennen. Abb. 11 zeigt die Trennung von Cyclohexan und Benzol (1:1) mit einem gleichmässigen

Gemisches wurden bei Atmosphärendruck in Wasserstoff-Serum (1,5 cm³/s) über 2 L-Röhre mit insgesamt 550 g physisch-aktiven Ton bei -30° geleitet. Die Trennung ist quantitativ. Die beiden Stoffe haben eine Siedepunktdifferenz von 4,7 und bilden ein azeotropes Gemisch mit gleichem Siedepunkt. Eine Trennung von Isobutan und Normalhexan nicht möglich, man hätte, da sich die Moleküle in ihrem Charakter kaum unterscheiden, an der ersten Adsorptionsstrecke erwarten müssen. Vielleicht hätte ein anderes Adsorbens, z. B. gereinigter Kiesel, hier eine bessere Wirksamkeit als Ton gezeigt.

VL Zusammenfassung.

Im Anschluß an die vorangehende Arbeit wird die adsorptive Stofftrennung nach dem Überstromverfahren unter Sättigung eines Trägergases mit Erfolg durchgeführt. Die Methode ist besonders geeignet für die Trennung geringerer Stoffmengen, z. B. von 1:1 cm³-flüssigen Gemisch.

Für das Adsorbens ergibt sich die Forderung großer aktiver Oberfläche bei geringer Härtefestigkeit der adsorbierbaren Moleküle. Für die Gemische Methanol-Acetonöl sowie Benzol-Cyclohexan erwies sich Ton als geeignet, wenn seine Adsorptionsisothermen durch Temperatur und Bedruckung mit Glykolin homogenisiert sind und die Härtefestigkeit der Moleküle durch gleichzeitige herabgesetzt wird.

Bei den angeführten Versuchen trennen die Einzelkomponenten der Gemische trotz der Adsorption in mehreren (bis 15) Schichten nacheinander durch, so daß eine sündere Trennung erzielt wurde.

Um bei möglichst tiefen Temperaturen trennen zu können, wurde der Trägergasstrom unter vermindertem Druck über das Adsorbens geleitet. Dabei wurden lineare Strömungsgeschwindigkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit in gleichem Maße gesteigert. Bei Drucken von ~ 50 mm Hg liess sich eine Trennung der beiden Alkohole (1:1 cm³-flüssig) noch bei -50° in etwa 2 h durchführen.

Es wird darauf hingewiesen, daß für spezifische Zwecke besonders geeignete Adsorbensmittel ausgewählt werden müssen.

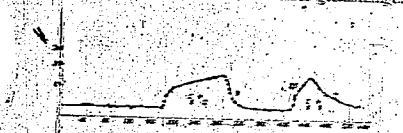


Abb. 11. Trennung von 1:1 cm³-flüssigem Benzol-Cyclohexan-Gemisch bei -30° und Atmosphärendruck.