

Betreff: Kieselgeltrocknungs-Anlage für Kohlenoxyd Op 65.

Klasse

Abteilung

Patent:

Nr.

Bericht des Herrn Dr. Lederle

vom 19. März 1938

8731

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Stickstoffdirektion			
Ammoniaklaboratorium			
Hauptlaboratorium			
Anorganische Abt. Lu			
Herrn Dr. Göggel			}
Herrn Dr. Speyerer			
Herrn Dr. Günther			
Herrn Dr. Hanschke			
Herrn Dr. Steinheil			
Herrn Dipl. Ing. Weber			
Herrn Dr. Gloth			
Herrn Dr. Lieseberg			
Herrn Dr. Stöwener			
Herrn Dr. v. Nagel			✓
Herrn Dipl. Ing. Markert			

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

Laufende Nr. des Archivs:

I N H A L T

Kieselgel-Trocknungsanlage für Kohlenoxyd Op.65.

=====

A) Beschreibung der Apparatur	Seite	1
B) Die Arbeitsweise und Leistungsfähigkeit der Apparatur	"	2
Trocknungsgrad	"	3
Leistungsfähigkeit und Temperaturabhängigkeit	"	4
Regenerierung	"	8
C) Betrachtungen über die Wirkungsweise des Kieselgels :	"	11
D) Thermodynamische Betrachtungen	"	16
Temperaturabhängigkeit der Durch- bruchseladung von Kieselgel A	"	17
Berechnung der Adsorptionswärme	"	20
Berechnung der Desorptionswärme	"	22
Literatur	"	23
E) Praktische Schlussfolgerungen	"	24.

Ludwigshafen, am Rhein, den 19. März 1938. D.

Ls/Op.65

Betreff: Kieselgel-Trocknungsanlage für Kohlenoxyd Op.65.A) Beschreibung der Apparatur:

In der Wasserstoffreinigung Op.65 befindet sich seit Dezember 1936 eine Kieselgelanlage für die Trocknung von Kohlenoxyd in Betrieb. Die Apparatur besteht aus zwei Adsorptionsbehältern, die saugseitig an zwei Gebläse angeschlossen sind, welche das getrocknete Kohlenoxyd unter einem Druck von 1,5 atü weiterfördern. Zur Regenerierung des Kieselgels wird von zwei weiteren Gebläsen Stickstoff im Kreislauf durch die Kieselgelbehälter gefahren. Vor den Gelbehältern kann der Stickstoff bis auf 350°C aufgeheizt werden, nach den Behältern durchläuft er einen Kühler, in dem das aus dem Gel mitgenommene Wasser abgeschieden wird.

Anlage 1 enthält ein Schema der gesamten Apparatur. Die Bauart der Adsorptionsbehälter geht aus Anlage 2 hervor; ihre Gesamthöhe beträgt 3,10 m und ihr Durchmesser 2,6 m. Die Behälter sind mit zwei Gelsorten gefüllt, und zwar:

unten	762 kg	Kieselgel B (weitporig),	Schichtdicke	0,35 m,
oben	3852 "	" A (engporig),	"	1,00 m.

Das zu trocknende Kohlenoxyd tritt von unten in die Behälter ein und soll den grössten Teil seines Wassers bereits an das weitporige Gel abgeben, während im engporigen Gel dann die Feintrocknung stattfinden soll. Der Stickstoffdurchgang bei der Regeneration erfolgt in umgekehrter

Richtung, sodass das aus dem engporigen Gel ausgetriebene Wasser zunächst das weitporige Gel passieren muss.- Die beiden verwendeten Kieselgelsorten waren in Oppau in der Braunoxydfabrik nach Angaben von Dr. Stöwener hergestellt worden.

B) Die Arbeitsweise und Leistungsfähigkeit der Anlage:

Vor der Schilderung der Arbeitsweise der Kieselgelanlage sei die Erläuterung einiger Begriffe vorausgeschickt.

Beim Betrieb der Anlage interessieren vor allem zwei

Punkte:

- 1) Der erzielbare Trocknungsgrad;
- 2) die Betriebsdauer eines Behälters, d.h. die Absorptionsfähigkeit des Gels bei konstantem Trocknungsgrad.

Als Maße für die Wirksamkeit des Gels gelten daher:

- 1) Der Feuchtigkeitsgehalt des getrockneten Gases in $g H_2O / m^3$ bzw. sein Wasserdampfpartialdruck p in mm Hg;
- 2) die "Durchbruchbeladung" des Gels.

Als Durchbruchbeladung sei die Wassermenge in % des Gelgewichtes bezeichnet, die durch das Gel aufgenommen wird, bis der ursprünglich konstante Feuchtigkeitsgehalt des Gases anzusteigen beginnt oder bis ein bestimmter, den Anforderungen des Betriebs noch entsprechender Wassergehalt erreicht ist.

Messmethoden für die Wirksamkeit des Gels sind:

- 1) Die Bestimmung des Taupunktes t des getrockneten Gases mittels des im Bericht vom 12. November 1937 beschriebenen

Taupunkthygrometers¹⁾. Durch Entspannung flüssiger Kohlensäure in den Kühlraum dieses Hygrometers lassen sich Temperaturen bis unter -50°C erzielen. Der Taupunkt des in der Kieselgelanlage Op.65 getrockneten Kohlenoxyds wurde so bestimmt zu

$$t = -45^{\circ}\text{C}.$$

Hieraus ergibt sich (unter Berücksichtigung der Eingangstemperatur des Gases) ein Wassergehalt von

$$63 \text{ mg H}_2\text{O / m}^3$$

und ein Wasserdampfpartialdruck über dem engporigen Gel von

$$0,06 \text{ mm Hg.}$$

- 2) Als Maß für das vom Gel insgesamt adsorbierte Wasser gilt die bei der Regeneration anfallende Wassermenge. In der nachfolgenden Tabelle sind für einige Betriebsperioden die bei der Regeneration gewonnenen Wassermengen angeführt.

In Spalte 5 der Tabelle sind noch die mittleren Tagestemperaturen der entsprechenden Betriebsperiode angegeben; hierauf wird später noch zurückgekommen.

1) Über die Genauigkeit der Methode vergl. den zitierten Bericht; ihre Vorteile liegen vor allem darin, dass selbst bei extrem niedrigem Feuchtigkeitsgehalt die Bestimmung in kürzester Zeit durchführbar ist.

T a b e l l e 1

<u>Nr.</u>	<u>Betriebsdauer</u>	<u>Behälter</u>	<u>kg H₂O</u>	<u>Mittlere Tagestemp</u>
10	23. 2. -18. 3.37	I	875	4,6°
12	7. 4. -16. 4.37	I	710	12,8 "
14	29. 4. - 5. 5.37	I	520	14,4 "
16	12. 5. -17. 5.37	I	438	17,8 "
18	21. 5. -25. 5.37	I	350	19,6 "
20	27. 5. - 1. 6.37	I	400	20,3 "
22	30. 8. - 4. 9.37	I	370	20,3 "
24	6. 9. - 8. 9.37	I	375	21,7 "
26	28. 9. - 2.10.37	II	375	12,5 "
27	2.10. - 9.10.37	I	478	11,1 "
29	12.10. -21.10.37	I	496	9,0 "
31	31.10. -15.11.37	I	548	6,4 "
32	15.11. -29.11.37	II	620	2,5 "
34	12. 1. - 4. 2.38	II	682	5,3 "
35	4. 2. -28. 2.38	I	753	1,5 "
36	28. 2. -10. 3.38	II	492	7,5 "

Aus der Tabelle 1 ist zu sehen, dass die Beladbarkeit des Gels temperaturabhängig ist. Die Zahlen sind nicht streng untereinander vergleichbar, da nicht immer bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt abgeschaltet wurde. Da indessen laufend der Taupunkt gemessen wurde, konnten genaue Taupunktkurven aufgenommen werden, deren Auswertung weiter unten folgt.

Das Absinken der Beladbarkeit des Gels während der Sommermonate wurde anfangs auf ein Ermüden des Gels zurückgeführt; aus diesem Grund wurde das Gel aus Behälter II auf Vorschlag von Dr. Stöwener bei 450° ausgeglüht, nachdem Laboratoriumsproben günstige

Ergebnisse gezeitigt hatten (vgl. Aktennotiz vom 28.7. und 18.10.37). Nach dem Einfüllen des ausgeglühten Gels musste jedoch festgestellt werden, dass in der Aufnahmefähigkeit keine Besserung eingetreten war (vgl. Versuch Nr. 26). Mit dem Absinken der Aussentemperatur stieg indessen auch wieder die Beladbarkeit des Gels, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption erwiesen war.

Während an sich vom betrieblichen Standpunkt ausschliesslich die Durchbruchbeladung interessiert, ist für die theoretische Betrachtung auch die Gleichgewichtsbeladung von Bedeutung. Die Gleichgewichtsbeladung ist erreicht, sobald durch das Gel der Wassergehalt des Gases nicht mehr herabgesetzt wird. Während im Kleinversuch die Durchbruchbeladung bisher nicht bestimmt werden konnte, da gewichtsanalytische Methoden zu lange Zeit beanspruchen und die Taupunkt-methode bisher nicht angewandt wurde, obwohl sie grundsätzlich geeignet erscheint, ist die Gleichgewichtsbeladung sehr genau bestimmbar.

Im Gegensatz hierzu lässt die Voraussetzung des Betriebs - nämlich Einhaltung eines bestimmten Trocknungsgrades - nicht zu, dass das Gel bis zum Gleichgewicht mit Wasser beladen wird; ferner lässt sich im Betrieb die Adsorptionswärme nicht völlig ableiten, man arbeitet also mehr oder weniger adiabatisch. Wegen der Gegensätze

Durchbruchbeladung	--	Gleichgewichtsbeladung
adiabatisch	--	isotherm

lassen sich daher Betriebs- und Laboratoriumsversuche nicht streng vergleichen. Entscheidend für die technische Beurteilung wird aber allein der Betriebsversuch sein können.

Da in Op. 65 neben der Kieselgelapparatur auch noch eine Tiefkühlung für die Gastrocknung zur Verfügung steht, bestand die Möglichkeit, zahlreiche Versuche mit der Kieselgelanlage durchzuführen, ohne die CO-Abnehmer zu stören.

Einer der aufschlussreichsten Versuche (Nr. 25) sei kurz beschrieben: Vom 11. - 28. IX. 37 (13, 5° mittlere Aussentemperatur) wurde Kieselgelbehälter I mit feuchtem CO aus dem Gasometer 521 beschickt und mit dem Taupunkt hygrometer der Trocknungsgrad des Gases bestimmt. Nach einem Durchgang von 25 500 m³ CO begann der Taupunkt von - 45° auf - 5° anzusteigen und hielt sich auf - 5°, bis 85 000 m³ CO insgesamt durchgegangen waren. Der Feuchtigkeitsgehalt stieg hierauf noch weiter, bis das Gel völlig mit Wasser gesättigt war.

Bei der Regeneration wurden 900 l Wasser gefunden. In Abbildung 1 sind die Verhältnisse graphisch wiedergegeben. Die Kurve findet folgende Deutung: Bis zu dem bei 25 500 m³ liegenden "Ermüdungspunkt" ist das engporige Gel wirksam; die von ihm bis dahin aufgenommene Wassermenge stellt eine "Durchbruchbeladung" dar. Der konstante Feuchtigkeitsgehalt¹⁾ von 3,2 g / m³ (ϕ = - 5°) bis zu 85 000 m³ zeigt, dass das weitporige Gel den H₂O-Partialdruck auf 3,0 mm (= 3,2 g H₂O / m³) herabsetzt. Hieraus folgt, dass das engporige Gel unter einem Eingangspartialdruck von 3,0 mm steht, solange das weitporige Gel noch nicht erschöpft ist. Nach Erreichung der Durchbruchbeladung sättigt sich dann das engporige Gel unter einem H₂O-Partialdruck von 3,0 mm; seine Gleichgewichtabeladung dürfte im

1) vgl. auch E. Ledoux, Chim. & Ind. 37. 31 (1937).

Fall der Abbildung 1 bei $42\ 500\ \text{m}^3$ erreicht sein. Der zweite Anstieg der Feuchtigkeitskurve in Abbildung 1 dürfte dann im wesentlichen auf die Sättigung des engporigen Gels unter dem Eingangspartialdruck des weitporigen Gels, also dem H_2O - Partialdruck des feuchten CO zurückzuführen sein, nachdem auch das weitporige Gel bei $85\ 000\ \text{m}^3$ seinen Ermüdungspunkt erreicht hat. Als wesentlichstes Ergebnis können wir also feststellen, dass die beiden Kieselgelsorten den H_2O -Partialdruck eines feuchten Gases bei einer mittleren Aussentemperatur von $13,5^\circ\text{C}$ auf folgende Endpartialdrucke herabsetzen:

<u>Kieselgel A (engporig)</u>	<u>0,06 mm.</u>
<u>Kieselgel B (weitporig)</u>	<u>3,0 mm.</u>

Diese für jedes Gel charakteristischen Endpartialdrucke sind selbst temperaturabhängig, was allein schon aus der Regenerierbarkeit des Gels folgt. Abbildung 2 bringt aufgrund von Messungen bei den Versuchen Nr. 31 - 37 die Abhängigkeit von p_0 für weitporiges Gel von der mittleren Temperatur im Adsorptionsbehälter (= Aussentemperatur + 15°C , vergl. folgende Seite). Man vergleiche auch die Bemerkungen zu Abbildung 4.

Bevor wir in der Auswertung des uns in den Feuchtigkeits- bzw. Taupunkt-Kurven zur Verfügung stehenden umfangreichen Materials weitergehen, seien noch weitere Angaben über die bei der Adsorption entwickelten Wärmemengen und über Beobachtungen bei der Regeneration des Gels gemacht.

Die bei der Wasseradsorption entwickelte Adsorptionswärme wird folgendermaßen verbraucht:

- 1) Zur Erwärmung des durchgehenden Gases;
- 2) zur Erwärmung des Kieselgels und der Apparatur;
- 3) zur Abdeckung von Wärmeverlusten des Systems.

Zurzeit können leider nur Angaben zu Punkt 1 gemacht werden: Das durch das Kieselgel gehende Kohlenoxyd wird im Jahresdurchschnitt um etwa 12° erwärmt. Da die Eintrittstemperatur durchschnittlich um 3° höher liegt als die mittlere Tagestemperatur, müssen wir im Kieselgelbehälter mit Temperaturen rechnen, die etwa 15° höher liegen als die mittleren Tagestemperaturen. Dieser Tatsache ist bei Beurteilung der Temperaturabhängigkeit von Durchbruchs- und Gleichgewichtsbeladung Rechnung zu tragen.

Abbildung 3 gibt Eingangs- und Ausgangstemperaturen vom 12. und 13.4.37 wieder; interessant ist, dass Temperaturschwankungen im Eingang sich etwa 5 - 6 Stunden später im Ausgang deutlich zeigen, sodass die Ausgangskurve ein um 5 - 6 Stunden verschobenes und um durchschnittlich 12° erhöhtes Abbild der Eingangskurve darstellt.

In der Anlage 3 sind einige Kurven enthalten, die bei der Regeneration des Kieselgels bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des zur Regeneration benutzten Stickstoffs erhalten wurden. Allen Regenerationskurven ist folgendes gemeinsam:

- 1) Nach 5 - 6 Stunden ist die Temperatur am Austritt des Regenerationsgases auf $30 - 40^{\circ}$ gestiegen, wobei gleichzeitig die Abscheidung der ersten Wasseranteile beginnt.

- 2) Die bei der Abscheidung der ersten Wassermengen herrschende Temperatur (in den Beispielen der Anlage 3: 28° , 31° , 41° , 47°) bleibt könstant, bis nahezu alles Wasser abgeschieden ist.
- 3) Um 100° - 120° zeigen die Kurven einen weiteren Haltepunkt, bei dem die letzten Reste von Wasser ausgetrieben werden.

Aus der Abbildung 4 ist die Abhängigkeit der unter 2) erwähnten Ausgangstemperatur von der Eingangstemperatur des Stickstoffs zu ersehen. Die Ausgangstemperatur strebt hierbei anscheinend einem Grenzwert von $\sim 48^{\circ}$ zu, was bedeuten dürfte, dass bei 48° der Wasserdampfdruck über dem Kieselgel gleich dem an Wasserdampf bei der gleichen Temperatur gesättigter Luft ist.

Von der Regeneration lässt sich demnach folgendes Bild gewinnen:

Der bei etwa $10 - 15^{\circ}$ an H_2O gesättigte Stickstoff wird vor Eintritt in den Gelbehälter erhitzt und kühlt sich im Kieselgel unter Abgabe seiner Wärme auf Temperaturen unterhalb 48° ab. Hierbei kann er die ihm bis zur Sättigung bei diesen Temperaturen fehlende Wassermenge noch aufnehmen; im Kühler wird der Stickstoff unter Abgabe des überschüssigen Wassers abgekühlt und von neuem in Kreislauf gesetzt.

Die bei der Regeneration messbaren Daten dürften sich vornehmlich auf das weitporige Gel beziehen, da alles ausgetriebene Wasser dieses passieren muss.

Zusammenstellung über Arbeitsweise und
Leistungsfähigkeit der Kieselgelanlage Op.65.

1) Trocknungsgrad:

Kieselgel A engporig	0,06 g H ₂ O / m ³ ;
Kieselgel B weitporig	3 g H ₂ O / m ³ .

2) Leistungsfähigkeit:

Maximum (Winter)	120 000 m ³ Gas;
Minimum (Sommer)	20 000 m ³ Gas.

3) Beurteilung:

Solange die mittlere Aussentemperatur 15° nicht übersteigt, erfüllt die Kieselgelanlage die an sie gestellten Anforderungen. Bei höheren Temperaturen wird bei einem Tagesdurchsatz von 7 - 8 000 m³ die Betriebsdauer eines Behälters so kurz, dass die Regeneration des anderen noch nicht völlig beendet ist; Dadurch entstehen Stockungen im Betrieb, die in Op.65 jedoch durch die vorhandene Kälteanlage behoben werden konnten.

C) Betrachtungen über die Wirkungsweise des Kieselgels.

Vermöge seines niedrigen H_2O -Partialdruckes und seiner grossen Affinität zum Wasser vermag das Kieselgel den H_2O -Partialdruck eines feuchten Gases entsprechend seiner Porenstruktur herabzusetzen. Der Abfall des H_2O -Partialdruckes in einer Schicht von Kieselgel entlang der Strömungsrichtung des Gases wird sich durch eine Abklingungskurve ausdrücken lassen. Die Gleichung dieser Kurve muss die Bedingung erfüllen, dass bei der Schichtdicke $d = 0$ der Partialdruck p_d gleich der Summe aus dem Partialdruck P des Gases und dem Partialdruck p_0 des Kieselgels ist und dass bei $d = \infty$ $p_d = p_0$ wird.

Wir erhalten - unter der Voraussetzung, dass es sich um eine Abklingungskurve handelt - :

$$(1) \quad p_d = P \cdot e^{-d/D} + p_0,$$

worin p_d = H_2O -Partialdruck bei der Schichtdicke d ,
 P = " " des zu trocknenden Gases,
 p_0 = " " des "trockenen" Kieselgels,
 D = Schichtdicke, die P auf den e -ten Teil erniedrigt.

Da unsere Kieselgelapparatur mit zwei verschiedenen Kieselgelsorten gefüllt ist, ergibt sich für ihre Wirkungsweise etwa nachstehendes Bild (Abbildung 5), wobei die Form der beiden "Abklingungskurven" zunächst noch willkürlich bleibt.

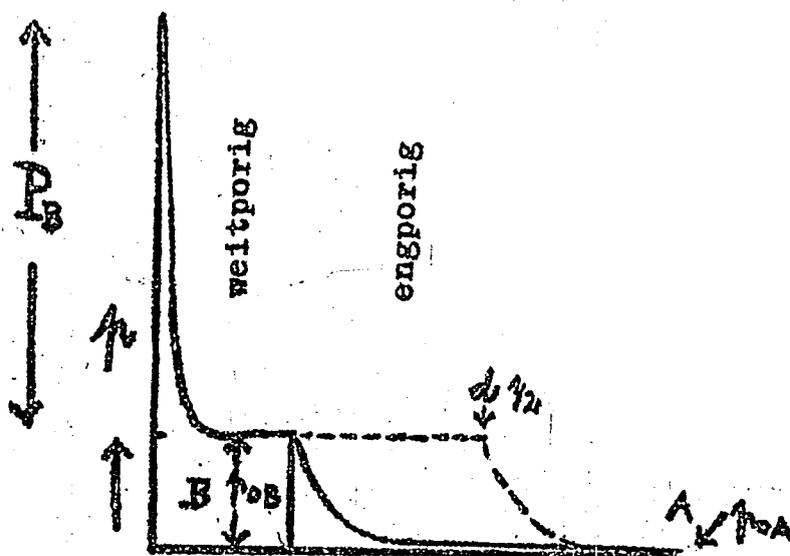


Abbildung 5

Das weitporige Gel B setzt den Partialdruck $p_B + p_{OB}$ vom Gaseintritt an auf den für das B-Gel charakteristischen Druck $p_{OB} = 3,0$ mm herab; an der Grenze des engporigen Gels A wird dieser Druck zu p_A für das engporige Gel und im Verlauf des Gases durch das Gel auf $p_{OA} = 0,06$ mm herabgesetzt. Die punktierte Linie beim A-Gel soll die Verhältnisse andeuten, die bei 50%iger Sättigung des A-Gels herrschen: Die erste Hälfte der Gelmenge steht bereits unter dem Partialdruck 3,0 mm, sie ist bei ihm gesättigt; für die Betrachtung des Druckabfalls in der anderen Hälfte des Gels ist dann beim Punkt $d/2$ die Eintrittsgrenzfläche für das Gas, die bei fortschreitender Sättigung immer weiter gegen das Ende des Gelbehälters vorrückt, bis ein Ansteigen des Wassergehalts im austretenden Gas die Erreichung der Durchbruchbelastung anzeigt. Leitet man weiter feuchtes Gas durch, so sättigt sich das engporige Gel völlig und erreicht dann seine Gleichgewichtsbelastung bei $p = 3$ mm usw., wie dies in Abb. 1 an der Taupunktkurve gezeigt ist. Wir können sogar soweit gehen und das Spiegelbild der Kurve von Abb. 1 als eine Darstellung

des Partialdruckabfalls im Kieselgel entsprechend Abb. 4 auffassen.

Im Nachstehenden soll nun versucht werden, diese Vorstellungen durch das vorhandene Beobachtungsmaterial zu stützen. Hierbei leistet uns die Kurve der Abb. 2 wieder vorzügliche Dienste. Durch Auszählen der Quadrate unterhalb der Kurve können wir die Gesamtwassermenge ermitteln, die das durch das Gel gelassene Gas noch mit sich führte. Es sind dies 290 kg Wasser. Rechnen wir die 900 kg, die bei der Regeneration gefunden wurden, hinzu, so enthielten die $104\ 000\ \text{m}^3$ CO vor ihrem Eintritt in das Gel 1190 kg Wasser, das sind $11,4\ \text{g}\ \text{H}_2\text{O} / \text{m}^3$, bzw. $P = 11,3\ \text{mm}$. Dies entspricht einem Taupunkt von $+ 13^\circ\text{C}$. Der Durchschnitt der mittleren Tagestemperaturen vom 11. - 28.9.37 beträgt ebenfalls 13° . Diese Übereinstimmung ist nicht nur zufällig, denn sie fand sich bei allen anderen Versuchen im grossen und ganzen ziemlich genau wieder.

Da wir wissen, dass das engporige Gel unter einem Eingangspartialdruck von 3,0 mm steht ($= 3,20\ \text{g}\ \text{H}_2\text{O} / \text{m}^3$), können wir ebenfalls durch Auszählen der Quadrate

- 1) seine Durchbruchbeladung,
- 2) seine Gleichgewichtsbeladung bei 3 mm,
- 3) annähernd auch seine Gleichgewichtsbeladung bei 11,3 mm ermitteln.

T a b e l l e 2

Kieselgel A (engporig).

Mittlere Temperatur 28°C 1)

Durchbruchbelastung	80 kg	2,07 %	25 500 m ³	2
Gleichgewichtsbelastung 3mm	103 kg	2,67 %	40 000 m ³	
"	11 " 165 kg	4,28 %	104 000 m ³ .	

Aus der Gleichgewichtsbelastung des engporigen Gels bei 11,3 mm ergibt sich die vom weitporigen aufgenommene Wassermenge zu $900 - 165 = 735$ kg, das sind 96 % des Gelgewichts.

Wir können Abb. 1 nun auch noch weiter zu Hilfe nehmen und versuchen, die e^{-x} -Gleichung des Partialdruckabfalls zu ermitteln. Zu diesem Zweck bestimmen wir durch Auszählen der Quadrate beispielsweise den Wassergehalt bei 1,2 mm H₂O Partialdruck am Ausgang des Gels und können so durch eine allerdings keine grosse Genauigkeit besitzende Überschlagsrechnung die Schichtdicke erhalten, bei der das Gel unter 3,0 mm H₂O-Partialdruck gesättigt ist. Diese Schichtdicke beträgt 90,3 cm³), sodass wir für den Abfall von 3,0 zu 1,2 mm eine Schichtdicke von 9,7 cm in die Formel für den Partialdruckabfall einsetzen können. Wenn es sich hierbei auch nur um eine grobe Näherung handelt, so vermittelt die Rechnung doch ein ungefähres Bild über die Wirkungsweise des Gels. Wir setzen die obigen Zahlen in die Formel (1) $p_d = P e^{-\frac{d}{D}} + p_0$ ein und erhalten für D_A als charakteristische Konstante für das Kieselgel A (engporig) den Wert

- 1) 16°C Gastemperatur + 12°C Temperaturerhöhung dch. Adsorptionswärme.
- 2) Aus der Kurve entnommene Grenzwerte. (Vgl. oben).
- 3) Erreichbar mit Hilfe der Adsorptionsisotherme

$$D_A = 10,0$$

(= diejenige Schichtdicke, die P auf den e-ten Teil herabsetzt).

Abbildung 6 gibt einige p_d -Kurven wieder für verschiedene Eingangsdru \ddot{c} ke P.

Wenn auch die Genauigkeit, mit der die Kurven der Abb. 6 dargestellt sind, nicht allzugross sein mag, so liegt ihre Bedeutung für die Praxis doch darin, dass man nun gewisse Anhaltspunkte für die Bemessung von Adsorptionsbehältern in der Hand hat. Auch an dieser Stelle sei nochmals betont, dass die Forderungen der Praxis nicht auf eine hohe Gleichgewichtsbeladung, sondern ausschliesslich auf hohe Durchbruchbeladung gerichtet sind, gleichgültig, ob es sich um die Gewinnung wertvoller Bestandteile aus Gasen oder um die Entfernung störender Bestandteile handelt. Neben den Endpartialdruck p_0 eines Kieselgels tritt somit als weiteres wichtiges Kennzeichen die Schichtdicke D, bei der der Eingangspartialdruck auf den e-ten Teil erniedrigt wird.

Aus Gleichung (1) ergeben sich noch folgende lineare Proportionen:

$$(2) \log P \sim d \quad (p \text{ konstant})$$

$$(3) P \sim p \quad (d \text{ konstant}).$$

An einem Beispiel lässt sich die Bedeutung dieser Gleichungen aufzeigen:

Es ist die Forderung gestellt, mit Kieselgel A ein Gas zu trocknen, wobei der H_2O -Partialdruck am Ausgang 1,2 mm nicht übersteigen soll. Die Fragestellung ist: Um wieviel grösser ist die Schichtdicke zu wählen, wenn der Eingangspartialdruck von $P = 3$

auf $P = 20$ gesteigert wird. Aus Abb. 5 entnehmen wir aus den entsprechenden Kurven $d_3 = 10$ cm und $d_{20} = 29$ cm; die Schichtdicke des Kieselgels A muss also bei Erhöhung von P von 3 mm auf 20 mm um 19 cm vergrößert werden, wenn man gleiche Wirksamkeit erzielen will. Für die zwischen $P = 3$ und $P = 20$ liegenden Werte kann man die Schichtdicken graphisch interpolieren, wenn man $\log P$ gegen d aufträgt.

---.---.---.---

D) Thermodynamische Betrachtungen.

Bei Besprechung der Tabelle 1 war bereits darauf hingewiesen worden, dass die Wirksamkeit des Gels (Durchbruchbeladung) temperaturabhängig ist. In Spalte 5 dieser Tabelle sind auch die Durchschnitte aus den mittleren Tagstemperaturen angegeben, doch sind zu diesen Temperaturen noch 15° hinzuzuzählen, will man die mittlere Geltemperatur erhalten.¹⁾ Weiter enthält die Tabelle 1 die gesamte von A u. B-Gel adsorbierte Wassermenge. Es ist anzunehmen, dass die Temperaturkoeffizienten der Adsorption von A-u. B-Gel verschieden sind will man sich also ein Bild von der Temperaturabhängigkeit der Adsorption machen, so muss man die Durchbruchbeladung des A-Gels für sich ermitteln. Dies ist ohne weiteres möglich, da das engporige Gel unter dem Ausgangspartialdruck des weitporigen Gels steht; dieser Ausgangspartialdruck kann aus der Kurve von Abb. 2 für jede Temperatur entnommen werden.- Da bei jeder Betriebsperiode genaue Taupunktskurven aufgenommen und auch die Gasmengen genau gemessen werden,

1) Vergl. die Bemerkungen über die Temperaturverhältnisse in Abschnitt B.

lässt sich tatsächlich in jedem Fall die Durchbruchbeladung des A-Gels ermitteln. Erstaunlich ist, dass sich bei der relativen Ungenauigkeit der Versuchsbedingungen (keine Temperaturkonstanz, keine konstante Strömungsgeschwindigkeit usw.) ein so anschauliches Bild über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption gewinnen lässt, wie dies aus Tabelle 3 und Abbildung 7 hervorgeht.

T a b e l l e 3

Temperaturabhängigkeit der Durchbruchbeladung
von Kieselgel A.

Eingangspartialdruck $P \sim 3$ mm Hg.

Nr.	Z e i t	Kieselgel- Behälter	t +15°	Gasmenge m ³	Wassermenge	
					in kg	in % des Gelgewicht
33	29.11.37-12.1.38	I	15,0°	103 000	329	8,50
35	4. 2. -28.2.38	II	16,5°	100 000	320	8,30
32	15.-29.11.37	II	17,5°	99 000	310	8,05
31	31.10.-15.11.37	I	21,5°	69 000	216	5,60
27	2.- 9.10.37	I	26,0°	32 500	102	2,65
25	11.-28. 9.37	I	28,0°	25 500	80	2,07
22	30.8.-4. 9.37	I	35,5°	21 500	67,5	1,75
24	6. -8. 9.37	I	37,0°	22 000	70	1,81.

Zu Tabelle 3 und Abb. 7 sei noch bemerkt, dass es sich bei den angeführten Werten um die Betriebsdaten eines 1 - 1½ Jahre alten Gels handelt, das in seiner Wirksamkeit schon erheblich nachgelassen hat, wie die mit 2 Punkten versehene gestrichelte Kurve zeigt; Tabelle 4 enthält die Zahlen für die betreffenden Betriebsperioden.

T a b e l l e 4

<u>Nr.</u>	<u>Z e i t</u>	<u>Behälter</u>	<u>t°+15°</u>	<u>m³Gas</u>	<u>kg H₂O</u>	<u>%</u>
11	18.3.-7.4.37	II	22°	91 000	286	7,40
12	7.4.-16.4.37	I	28°	59 000	185	4,79.

Die beiden Versuche 11 und 12 lassen sich mit den Versuchen 31 und 25 der Tabelle 3 vergleichen; die Durchbruchbeladung des A-Gels hat um 25 bzw. 57 % nachgelassen. Diese Erscheinung wird sich wohl bei keinem technischen Adsorptionsverfahren vermeiden lassen, doch schreitet die Ermüdung nicht im gleichen Maß weiter, wie Versuche Nr. 33 und 35 zeigen.

Überraschend an den Zahlen der Tabellen 3 und 4 ist die überhaupt recht geringe Beladung des Gels mit Wasserdampf, wenn man damit die Ergebnisse von Laboratoriumsuntersuchungen vergleicht, wie sie in Abbildung 8 wiedergegeben sind;¹⁾ darin ist die isotherme Adsorption von Wasserdampf bei 20°C in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit der Luft angegeben. Ein Vergleich mit den Zahlen der Tabellen 3 und 4, wobei der durch das B-Gel verursachte geringe Eingangspartialdruck zu berücksichtigen ist, zeigt, dass grössordnungsgemäss die hier angeführten Zahlen sich in die Kurve der Abb. 8 einfügen. Übereinstimmung kann auch gar nicht erwartet werden, da sich die Isotherme der Abb. 8 nur auf 20° bezieht, sodass die Angabe "relative Feuchtigkeit" nur einen anderen Maßstab für den Wasserdampfpartialdruck darstellt, während bei den Betriebsversuchen die genannten Temperaturen Durchschnittswerte aus den im Gel gemessenen, stark voneinander abweichenden Eingangs- und Ausgangstemperaturen

1) Einem Rundschreiben der Verkaufsgemeinschaft Chemikalien, Frankfurt/M., entnommen.

darstellen. Im übrigen fehlt im Hinblick auf Druck- und Temperaturabhängigkeit der Adsorption dem Begriff "relative Sättigung" jeder physikalische Sinn, seine Anwendbarkeit in manchen Fällen beruht lediglich darauf, dass die Temperaturkoeffizienten des Druckes und anderer Stoffeigenschaften zufällig einander proportional sein können.

Die bereits früher besprochenen starken Temperaturschwankungen bei der Betriebsapparatur machen eine unmittelbare Messung der Adsorptionswärme unmöglich, doch erscheint die Temperaturabhängigkeit der Adsorption geeignete Unterlagen für ihre Berechnung zu bieten.

Über die Berechnung der Adsorptionswärme aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisotherme liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor.¹⁾ Man bedient sich hierbei einer Abwandlung der Clausius-Clapeyron'schen Formel für die Verdampfungswärme. Da sich indessen das Adsorptionsgleichgewicht vom Verdampfungsgleichgewicht dadurch unterscheidet, dass man bei einer bestimmten Temperatur auch noch den Druck variieren kann (divariant !), ist es für die Berechnung der Adsorptionswärme erforderlich, das Adsorptionsgleichgewicht gleichsam künstlich univariant zu machen, indem man für alle Drucke und Temperaturen eine bestimmte adsorbierte Menge vorschreibt. Auf diese Weise nimmt die Clausius-Clapeyron'sche Dampfdruckformel

1) Vergl. A. Eucken, Energie- und Wärmeinhalt, Band 8.1. des Handbuchs der Experimentalphysik, Leipzig 1929;
ferner E. Hückel, Adsorptions- und Kapillarkondensation, Leipzig 1928.

für den Adsorptionsvorgang die Gestalt:

$$(4) \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_c = \frac{q_{ap}}{R \cdot T^2}$$

an, wobei der Index c andeuten soll, dass die Erwärmung unter Konstanthaltung der adsorbierten Menge vorzunehmen ist. q_{ap} bedeutet hier diejenige Wärmemenge, die bei der Adsorption eines Mols Wasserdampf von einer ausserordentlich grossen Menge Adsorbens frei wird, das bereits eine bestimmte Konzentration c des adsorbierten Stoffes besitzt.

In der graphischen Wiedergabe der Adsorptionsisothermen liegen die in Gleichung (4) einzusetzenden p -Werte auf einer Parallelen zur p -Achse.

Um aus den in Tabelle 3 enthaltenen Werten die Adsorptionswärme erhalten zu können, müssen wir einen anderen Weg einschlagen als er zu Gleichung (4) führte: Statt die Wasserkonzentration im Gel konstant zu halten, arbeiten wir mit konstantem Sättigungsdruck, nämlich dem Ausgangspartialdruck des weitporigen Gels von $p = 3$ mm. Gleichung (4) nimmt für unsere Zwecke daher folgende Form an:

$$(5) \left(\frac{\partial \ln \cdot K_c}{\partial T} \right)_p = \frac{q_{ap} \quad 1)}{R \cdot T^2}$$

wobei der Index p andeuten soll, dass der Druck konstant gehalten wird und K_c die Gleichgewichtsbeladung in % des Gelgewichts ist.

Verwendet man diese Gleichung in ihrer integrierten Form

$$(5a) (\log K_{c1} + \log K_{c2})_p = \frac{q_{ap} \cdot (T_1 - T_2)}{4,573 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

so hat man bei der Berechnung der Adsorptionswärmen diejenigen

Fußnote 1) siehe Seite 21 !

K_0 -Werte miteinander zu kombinieren, die auf einer graphischen Darstellung der Adsorptionsisothermen auf einer zur K_0 -Achse parallelen und zur p-Achse senkrechten Geraden liegen.

Abbildung 9 und Tabelle 5 enthalten die Ergebnisse der nach (5) und (5a) ausgeführten Berechnungen.

T a b e l l e 5

<u>Mittlere Eingangs- temperatur</u>	<u>Gleichgewichts- beladung K_0 in %</u>	<u>Adsorptions- wärme (ber.) cal/g</u>
1,25°C	11,4	605
3,25 "	9,7	680
5,20 "	8,1	860
7,20 "	6,8	1090
9,00 "	5,0	1390
18,00 "	2,2	1410

Spalte 1 und 2 sind Mittelwerte aus 2 Messungen;
z.T. wurden auch Interpolationen benutzt.

-/22

Fußnote 1) zu Seite 20:

q_{ap} ist hier die Wärmemenge, die frei wird, wenn bei konstantem Druck 1 Mol H_2O zu einer unendlichen Menge Kieselgel gebracht wird, der unter dem Druck p und der Temperatur T zur Sättigung noch 1 Mol H_2O fehlt.

Wie Abbildung 9 zeigt, strebt die Adsorptionswärme zwei Grenzwerten zu. Der untere Grenzwert dürfte die Verdampfungswärme des Wassers sein (535 cal/g), während der obere Grenzwert von ~ 1400 cal als die Summe von Verdampfungswärme + Benetzungswärme aufgefasst werden kann.¹⁾ Es ist auch durchaus verständlich, dass die Adsorptionswärme keine konstante Grösse ist; denn zunächst werden eben die stärkeren Adsorptionsaffinitäten abgesättigt und erst später die schwächeren. Da beim Durchgang des Gases durch die Kieselgelschicht der Partialdruck p und damit die Gleichgewichtsbeladung K_e absinken, durchläuft die Adsorptionswärme alle Werte der in Abb. 9 enthaltenen Kurve und besitzt für jede Schicht des Kieselgels eine andere Grösse entsprechend ihren p - und K_e -Funktionen.

Aus den Temperaturmessungen bei der Regeneration lassen sich übrigens Durchschnittswerte der Desorptionswärme unmittelbar errechnen, die mit obigen Zahlen vergleichbar sind. So wurde bei Versuch Nr. 36 mit Stickstoff von 114° regeneriert; beim Durchgang durch das Gel wurde der Stickstoff auf 34° und im Kühler auf $13,5^\circ$ abgekühlt. Man erhält nach

$$(6) \quad q = \frac{A T \cdot s}{a - b};$$

q = Desorptionswärme / g H_2O ;

T = Differenz der Temperaturen am Ein- und Ausgang des Gels;

a = Feuchtigkeitsgehalt am Gelausgang;

b = " " Kühlerausgang;

s = spezifische Wärme des Stickstoffs;

für die Desorptionswärme 970 cal/g H_2O , ein Wert, der genau in der

1) W.A. Patrick & C.E. Greider, Journ. phys. chem. 29.1031 (1925).

Mitte zwischen den bei der Berechnung der Adsorptionswärme gefundenen Grenzwerten liegt.

Bevor wir die praktischen Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen und den theoretischen Ableitungen ziehen, sei kurz auf einige beachtenswerte Arbeiten des Schrifttums eingegangen. Im Zusammenhang mit der Berechnung der Adsorptionswärme aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante interessiert die bereits genannte Arbeit von Patrick und Greider, die eine von Lamb und Coolidge¹⁾ benutzte Rechnungsart zur Berechnung der Adsorptionswärme anwandten. Die Formel (7) ist äusserlich identisch mit der Adsorptionsisothermen.

$$(7) \quad q = \alpha \cdot x \frac{1}{n};$$

doch bedeuten hier:

$$\begin{aligned} q &= \text{Adsorptionswärme pro g Gel,} \\ x &= \text{adsorbierte Menge Wasser / g Gel,} \\ \alpha \text{ und } \frac{1}{n} &: \text{Konstanten.} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der beiden Autoren sind in Abbildung 10 enthalten; die Gleichung (7) gibt, wie ein Vergleich mit Abb. 9 zeigt, nur den unteren Teil der Kurve für die Adsorptionswärme wieder, während sie dem oberen Grenzwert nicht gerecht wird.

Einen besonders wertvollen Beitrag zur Kenntnis der technischen Arbeitsweise einer grösseren Kieselgelaapparatur lieferte E.Ledoux²⁾, der umfangreiches Material über die dynamisch-adiabatisch

1) A.B.Lamb & A.S.Coolidge, Journ. Am. Chem. Soc. 42:1146(1920).

2) E.Ledoux, Chimie et Ind. 37:31(1937).

Adsorption zusammenstellte. Seine Ergebnisse stehen in vollem Einklang mit den Resultaten des vorliegenden Berichtes. Vor allem interessiert in der genannten Arbeit die Figur 4, in der er die Verteilung des adsorbierten Wassers über das Gel im Augenblick, in dem die Durchbruchbeladung erreicht ist, wiedergibt. Hierzu bemerkt Ledoux: "Die letzten Schichten des Gels sind praktisch, wenn nicht völlig trocken". Im Gegensatz zu der Gleichgewichtsbeladung von 26,7 %, des von ihm verwandten Gels findet er als Durchbruchbeladung nur 9,2 %, eine Zahl, die durchaus mit den von uns in Tabelle 3 angeführten vergleichbar ist.

E) Praktische Schlussfolgerungen:

Bei der Beurteilung der in Op.65 stehenden Kieselgelapparatur und der für sie aus den vorstehenden Ergebnissen und Überlegungen zu ziehenden Schlussfolgerungen sei vorausgesetzt, dass das getrocknete Gas nicht mehr als etwa $1 \text{ g H}_2\text{O} / \text{m}^3$ enthalten darf, was einem Taupunkt von -20° entspricht. Zu diesem Zweck ist die Verwendung des engporigen A-Gels erforderlich.

- 1) In der Apparatur Op.65 ist das Verhältnis von weitporigem zu engporigem Gel nicht richtig gewählt. Da das weitporige Gel lediglich den Zweck haben soll, durch Kondensation gebildete Wassertröpfchen vom engporigen Gel fernzuhalten, so genügt hierfür eine ganz geringe Schichtdicke. Bei zu grosser Schichtdicke wird der Eingangspartialdruck des Wasserdampfes beim Eintritt in das engporige Gel zu weit herabgesetzt, sodass nur geringe Wassermengen adsorbiert werden können (Abhängigkeit der Durchbruchbeladung vom Partialdruck, Adsorptionsisotherme).

- 2) Es ist vorteilhafter, grössere Schichtdicke für das engporige Gel zu wählen als grösseren Querschnitt (e^{-x} -Funktion des H_2O -Partialdruckes und der Durchbruchbelastung, vergl. auch Ledoux a.a.O.). Hieraus ergibt sich als logische Forderung, nach dem eigentlichen Adsorptionsbehälter einen zweiten Behälter mit kleinem Querschnitt und grosser Schichtdicke aufzustellen, wobei man zur Verminderung des Druckverlustes besonders grobkörniges Gel wählen wird. Die Schichtdicke dieses zweiten Behälters lässt sich aus Gleichung (1) und dem geforderten Trocknungsgrad sowie dem bekannten Eingangspartialdruck des Wasserdampfes errechnen bzw. aus den Kurven der Abb. 6 entnehmen. Für $P = 20$ mm und einen Höchstgehalt von $1 \text{ g } H_2O / m^3$ sind mindestens 30 cm erforderlich¹⁾; man kann dann den ersten Behälter bis zur Gleichgewichtsbelastung für $P = 20$ mm belasten und erspart sich so sogar die Regenerierung für den zweiten Behälter, da beim Einschalten eines Reservebehälters für den ersten das Kieselgel des zweiten Behälters automatisch regeneriert wird; denn zunächst wird der Wasserdampfdruck im ersten Behälter auf 0,06 mm Hg erniedrigt, sodass das im zweiten Behälter bereits adsorbierte Wasser vom Gas aufgenommen wird, ohne dass der Taupunkt von -20° überschritten wird. Über derartige Versuche, die bereits im Gang sind, wird später berichtet werden.
- 3) Es empfiehlt sich, bei Verwendung von Gebläsen für das zu trocknende Gas die Kieselgelbehälter druckseitig an die Gebläse anzuschliessen.
- 4) Aus Abb. 4 ergibt sich, dass etwa 160° als die günstigste Regenerierungstemperatur anzusehen ist, wobei für gute Kühlung der aus den Behältern austretenden Stickstoffs und für möglichst grossen stündlichen Durchsatz zu sorgen ist.

1) Bis zu 300 m^3 Gasdurchgang in der Stunde.

- 5) Ganz allgemein kann gesagt werden, dass auch zur Trocknung technischer Gase Kieselgel gut geeignet ist. Wenn auch die Adsorptionsfähigkeit des Gels anfangs nachlässt, so geht sie später nur noch unwesentlich zurück, sodass in Op. 65 nach 1/2-jähriger Betriebsdauer noch kein Bedürfnis zur Erneuerung der Kieselgelfüllung besteht.

ZUSAMMENFASSUNG :

=====

- 1) Aufbau und Arbeitsweise der Kieselgelapparatur in Op. 65 werden beschrieben.
- 2) Kieselgel A (engporig) setzt den H_2O -Partialdruck auf $0,06 \text{ mm Hg}$
 $= 63 \text{ mg } H_2O / m^3$ und Kieselgel B (weitporig) auf 3 mm
 $= 3,2 \text{ g } H_2O / m^3$ herab.
- 3) Die Adsorption ist temperaturabhängig.
- 4) Für die Wirkungsweise des Gels wird eine Formel aufgestellt:

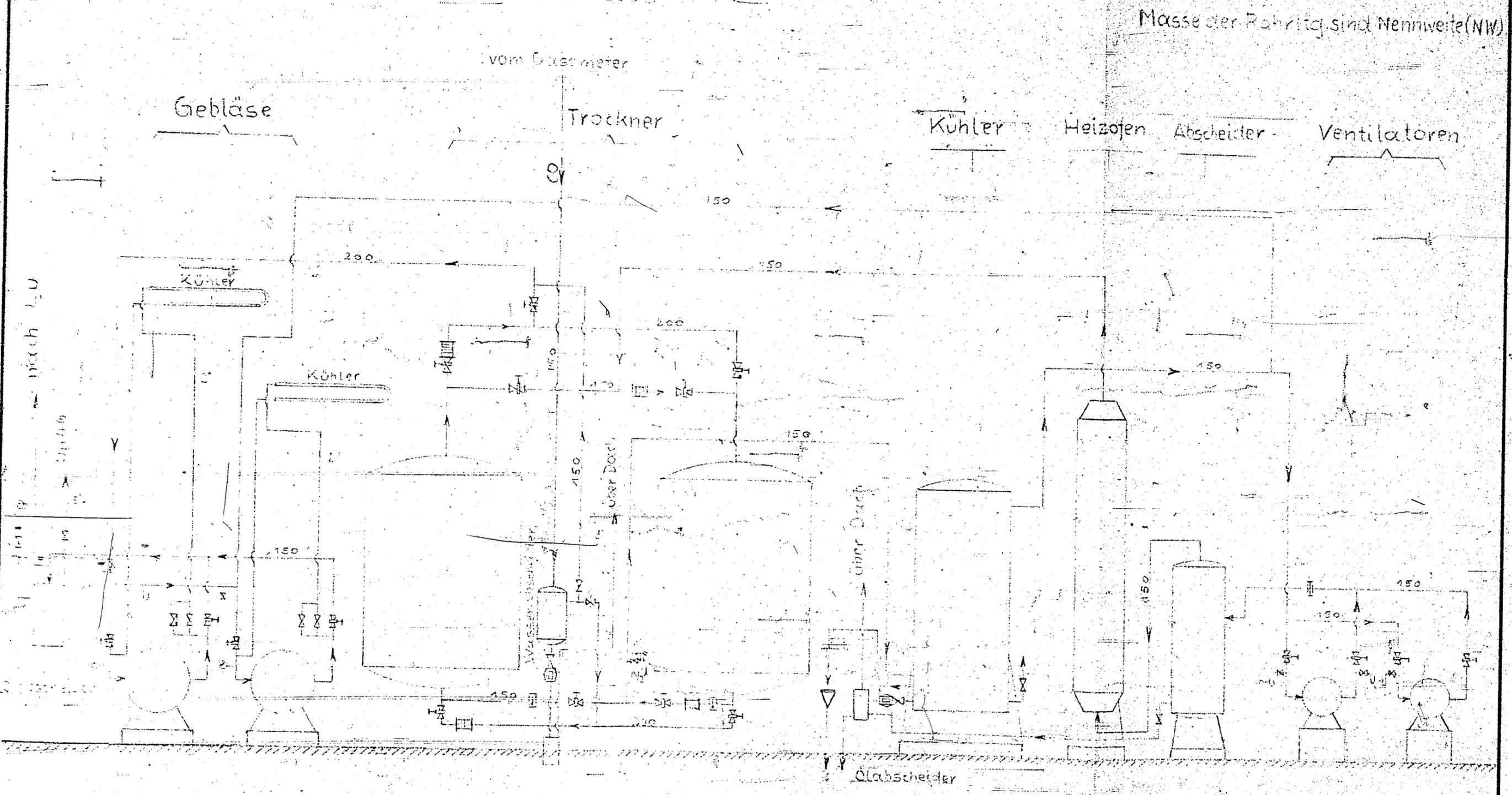
$$p = P \cdot e^{-\frac{d}{D}} + p_0$$
- 5) Aus der Gleichgewichtsbeladung bei verschiedenen Temperaturen wird die Adsorptionswärme berechnet.
- 6) Die Adsorptionswärme strebt zwei Grenzwerten zu; der untere Grenzwert scheint die Verdampfungswärme des Wassers und der obere die Summe aus Verdampfungswärme und Benetzungswärme zu sein.
- 7) Die aus den Daten der Regenerierung errechnete Desorptionswärme ist annähernd der Mittelwert aus den beiden Grenzwerten der Adsorptionswärme.
- 8) Aus den experimentellen Feststellungen und den daraus abgeleiteten theoretischen Überlegungen werden verschiedene praktische Schlussfolgerungen gezogen, die im letzten Abschnitt zusammengestellt wurden.

ANLAGEN.

[Handwritten signature]

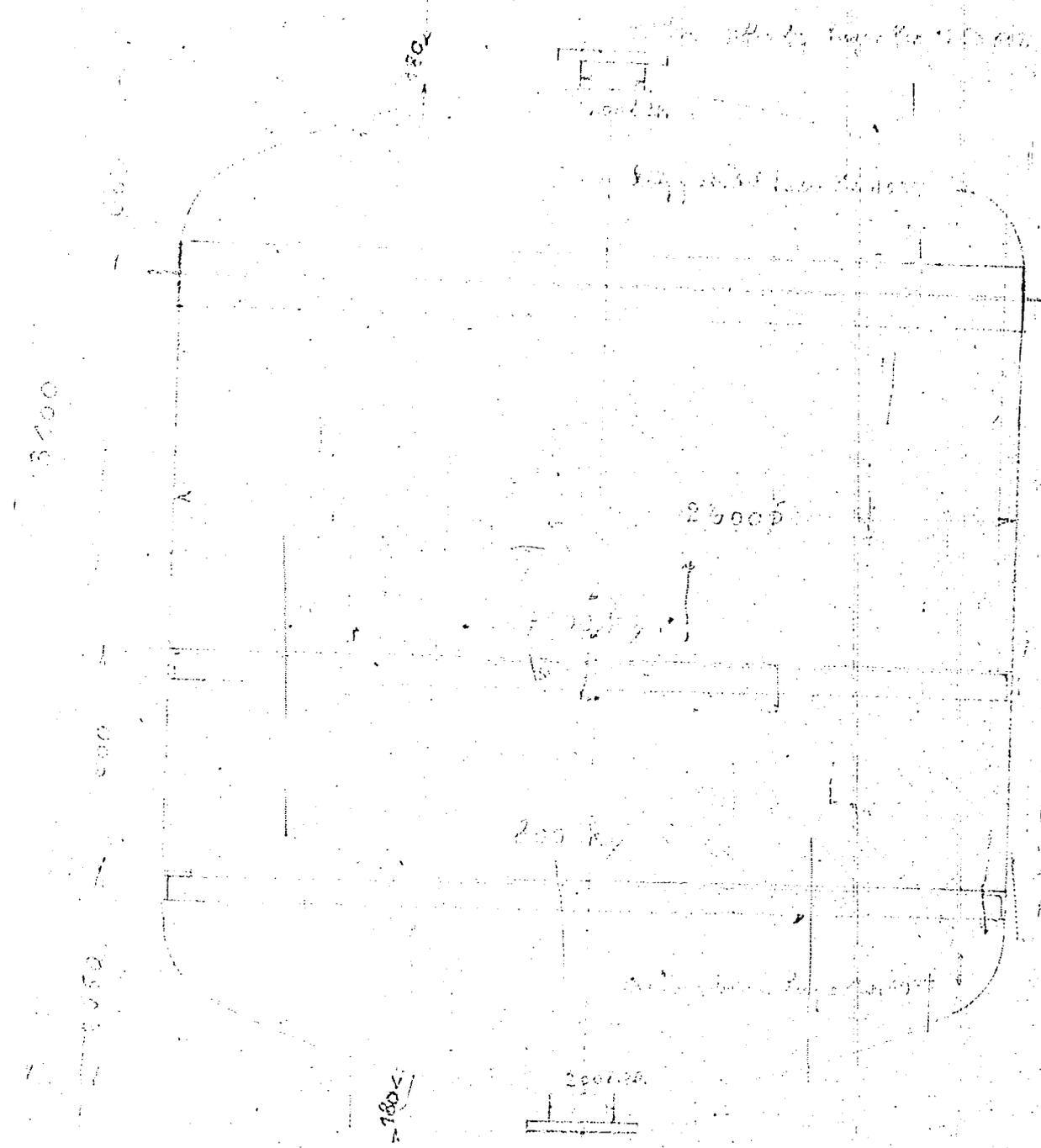
Leitel

- ☐ = Schieber mit Flansch
- ∇ = Ventil
- ⊞ = Rückschlagventil
- ⊞ = Sicherheitsventil
- ▭ = Kompensationsstück
- ⊞ = Schlaugelock
- ⊞ = Manometer
- ⊞ = Drosselstange
- U = Differentialmanometer
- Y = Abflusstrichter



Masse der Rohrtg sind Nennweite (NW)

8760



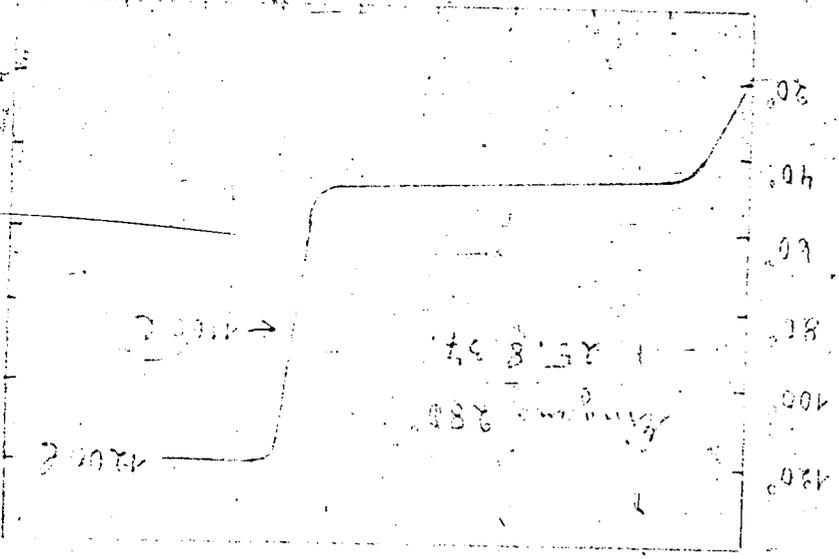
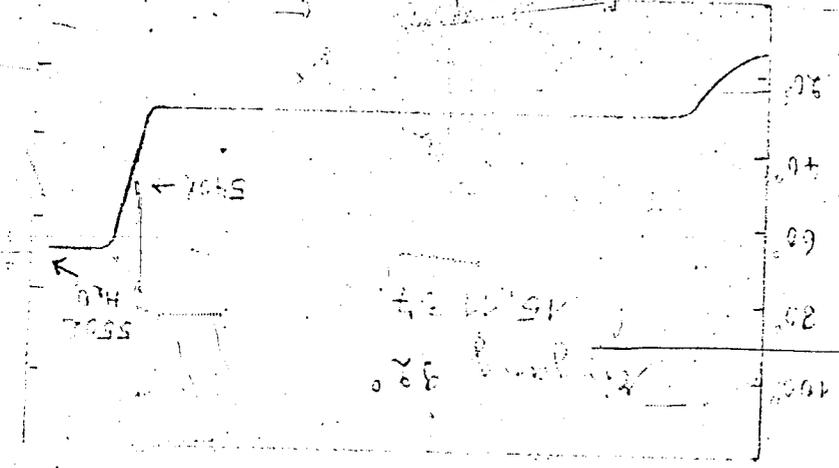
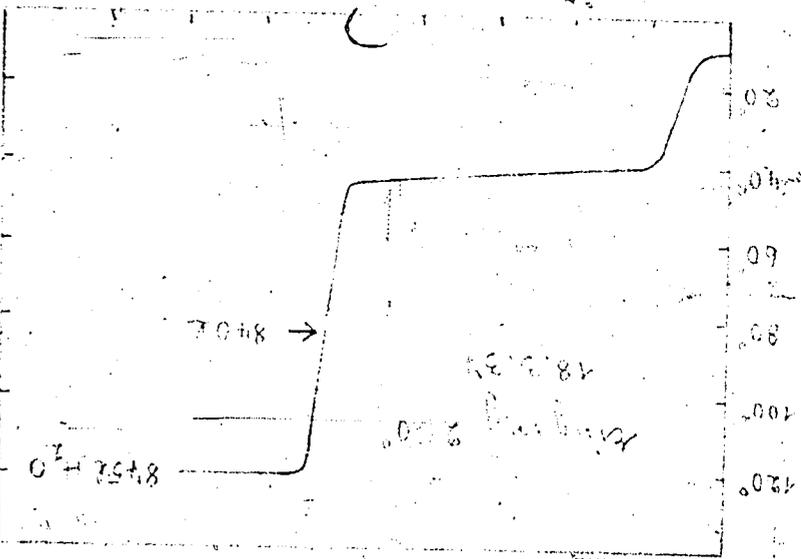
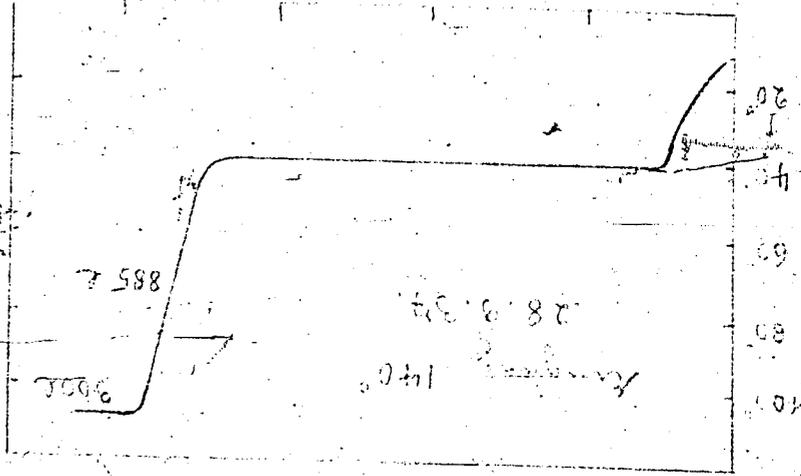
Andrup 2

10.03
1930

4192

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

13) Format A 4 (210 x 297)

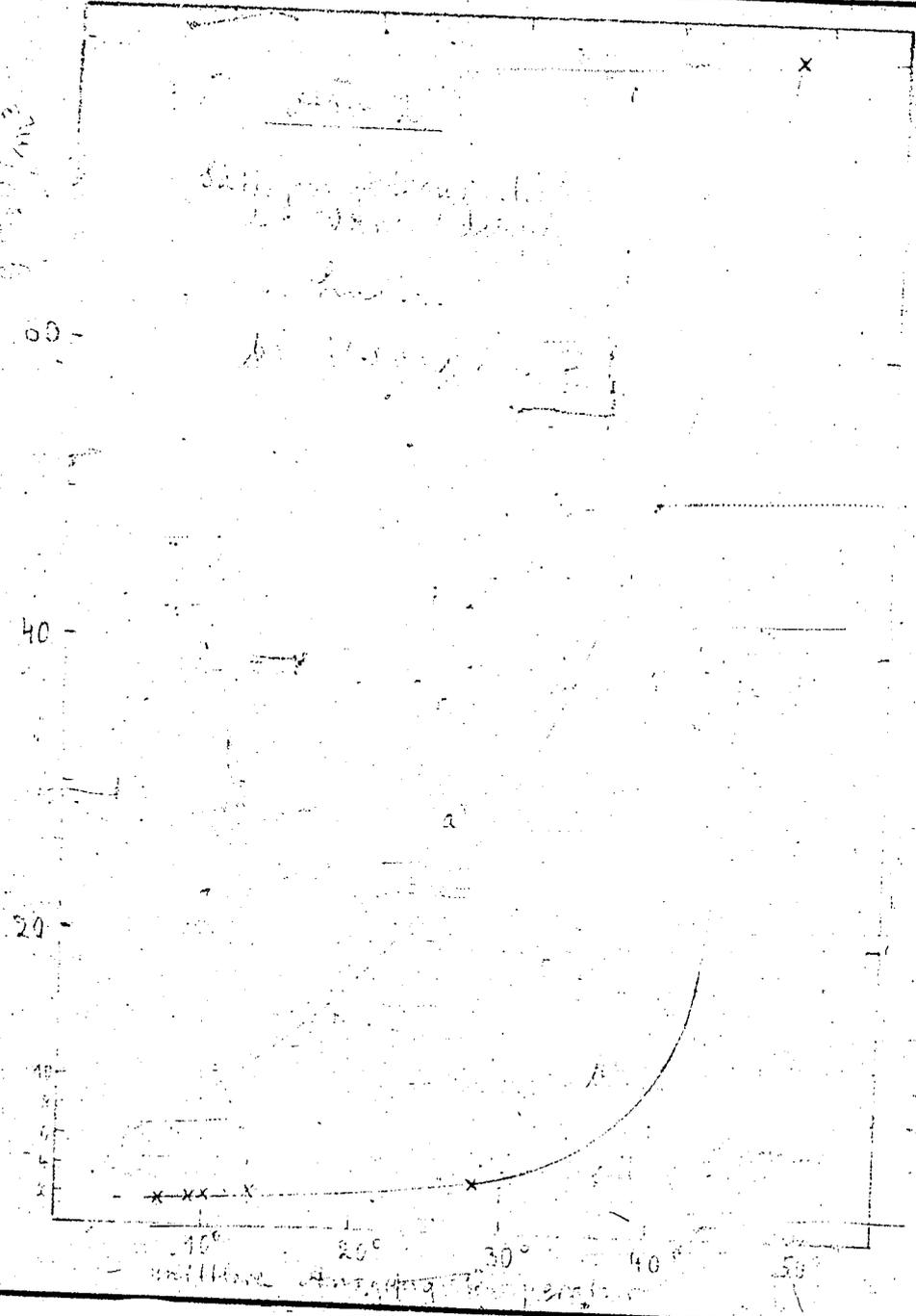


8761

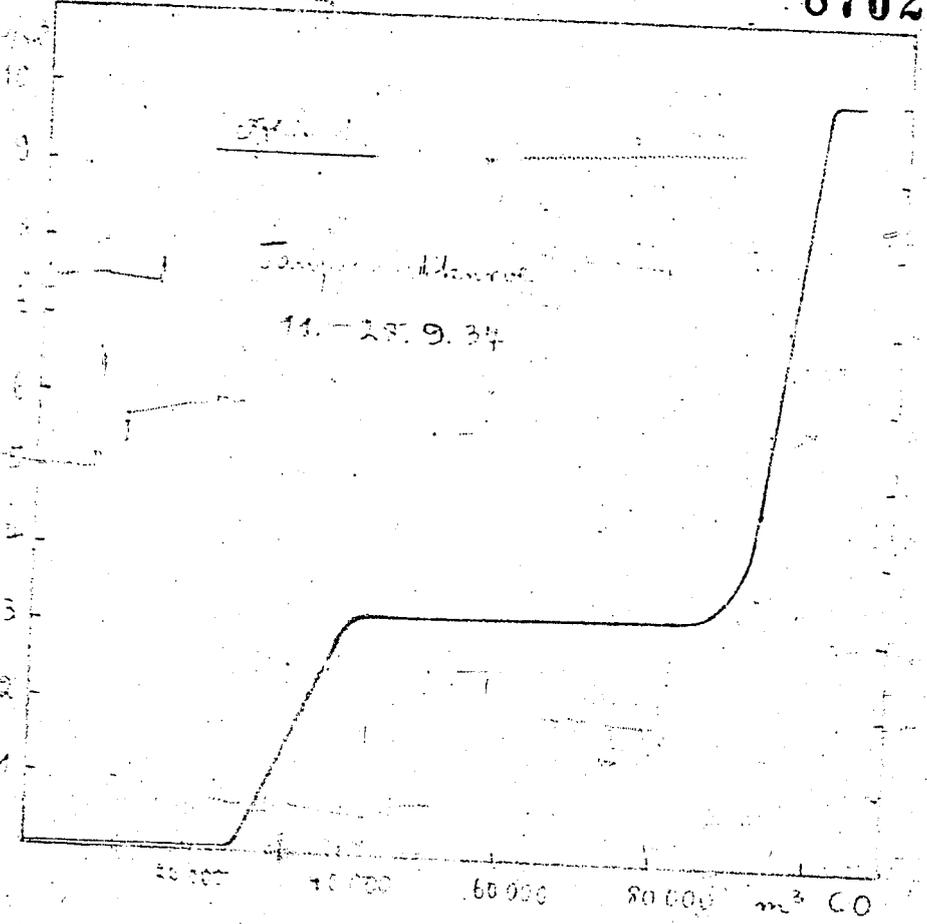
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

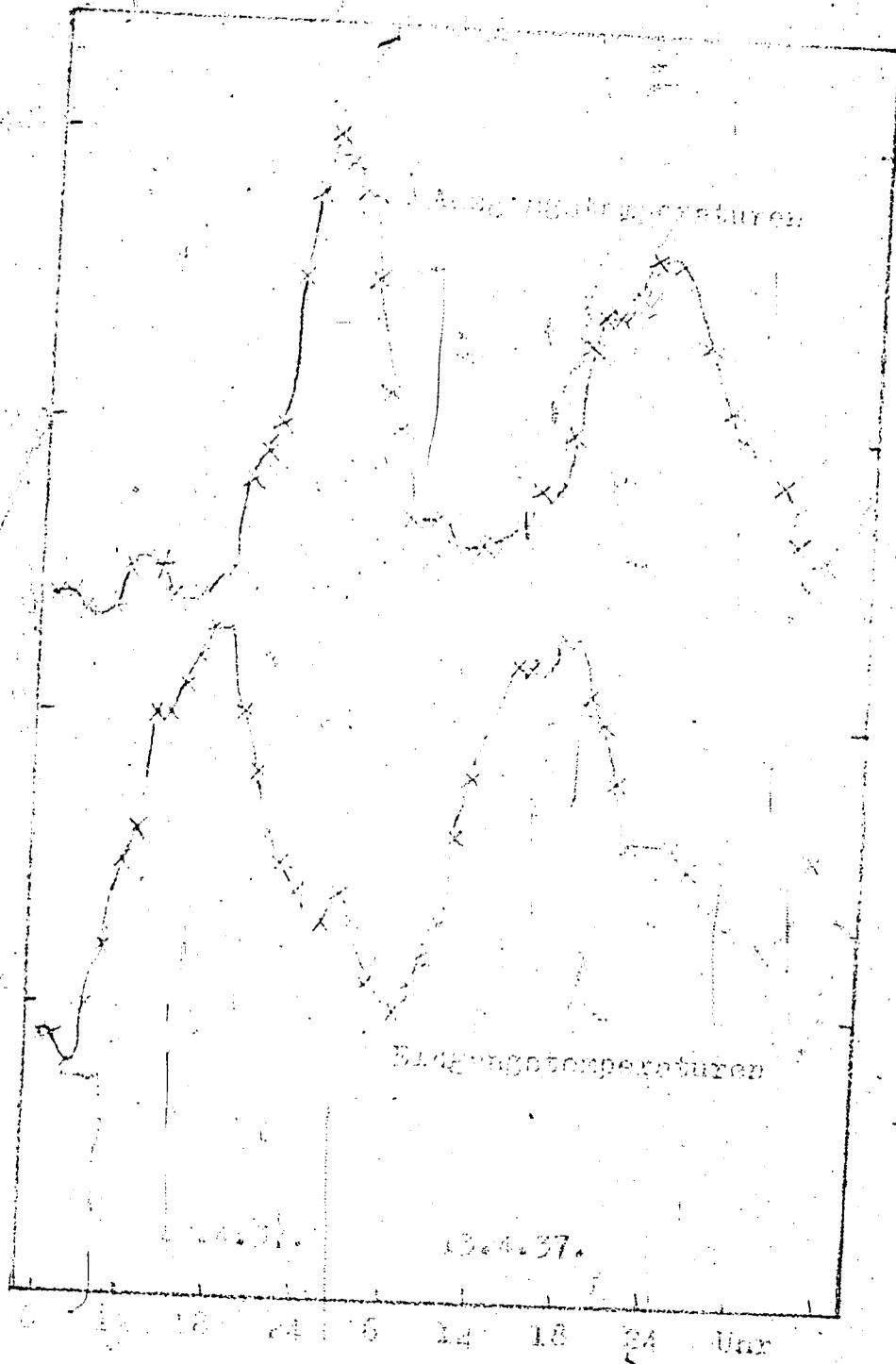
(210.287)

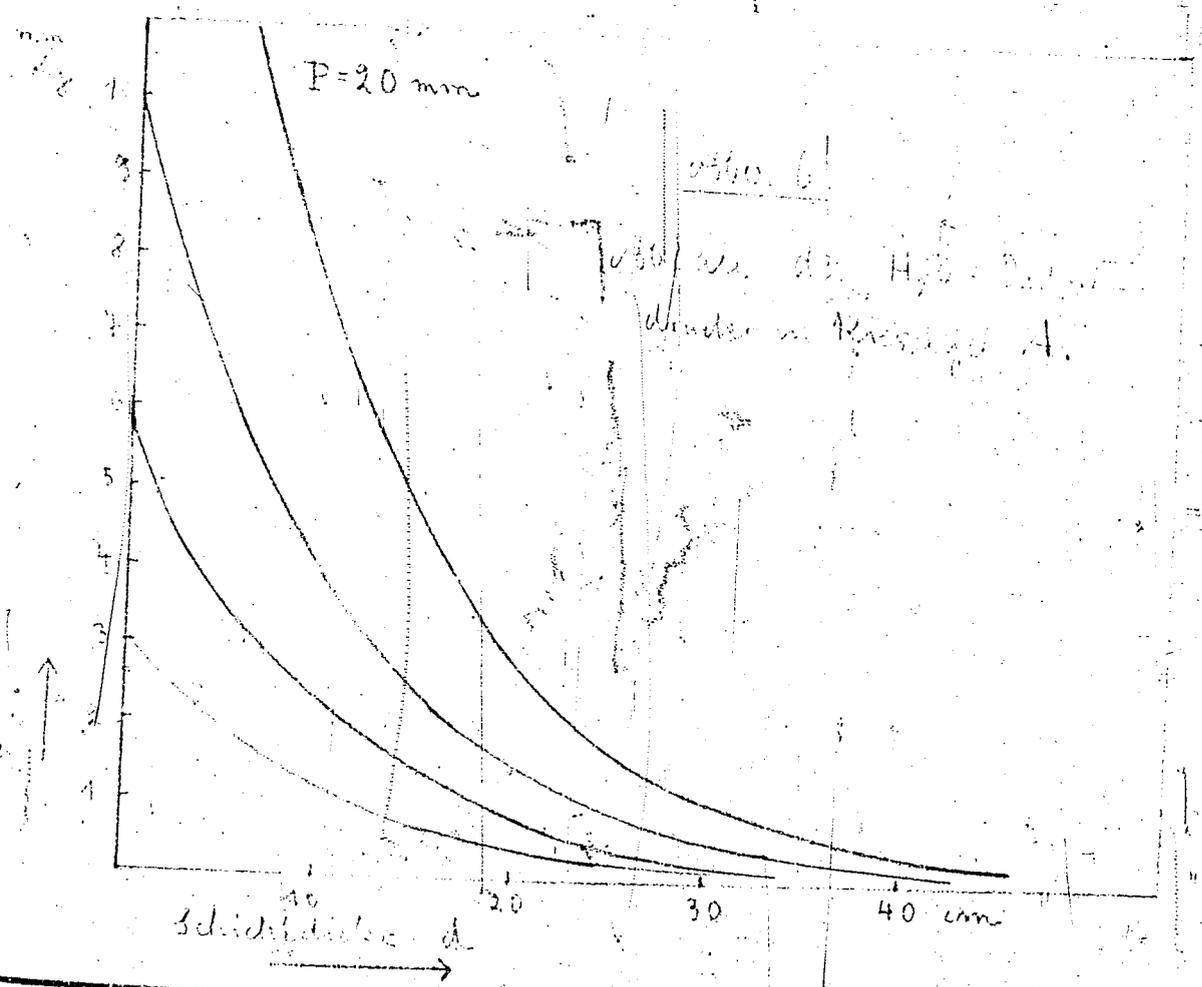
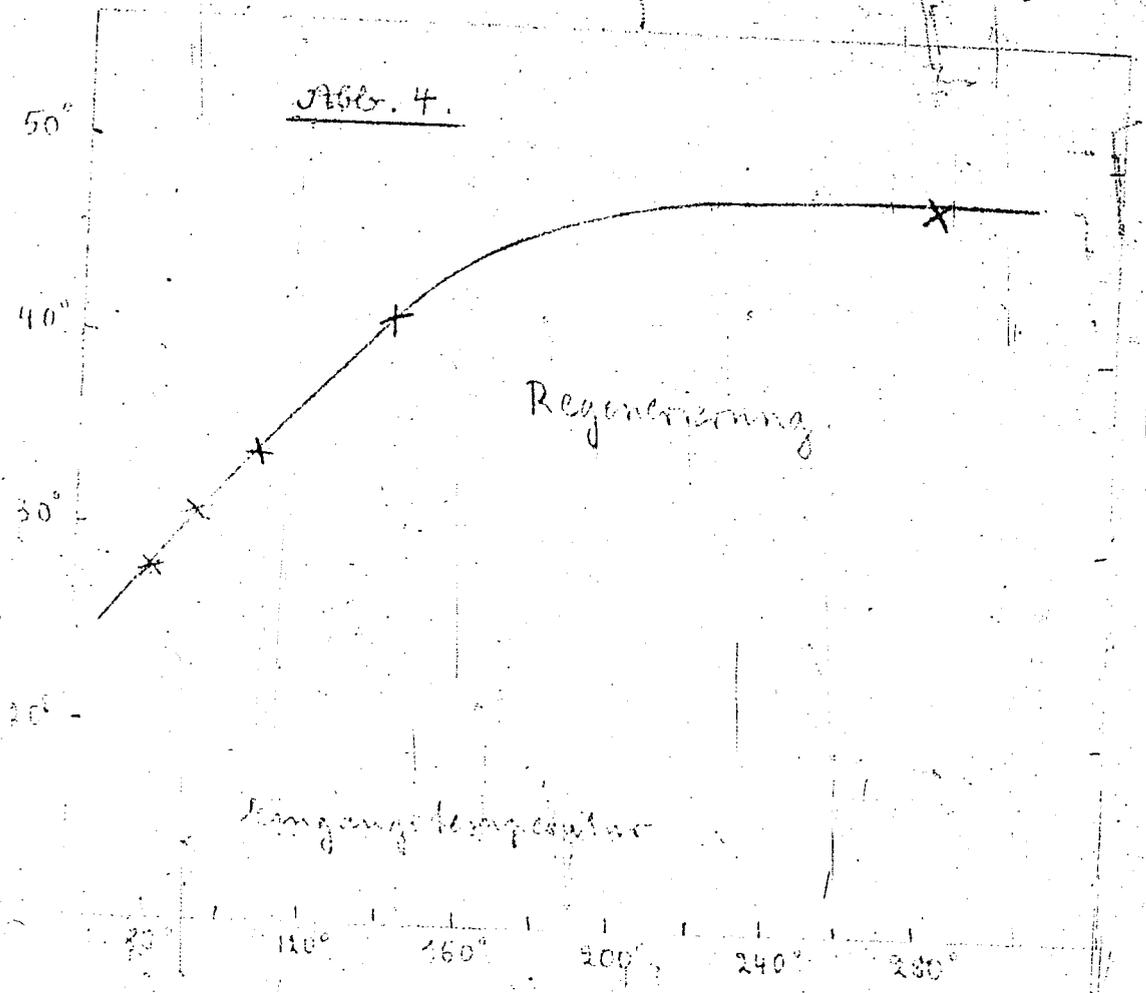
21.10.34



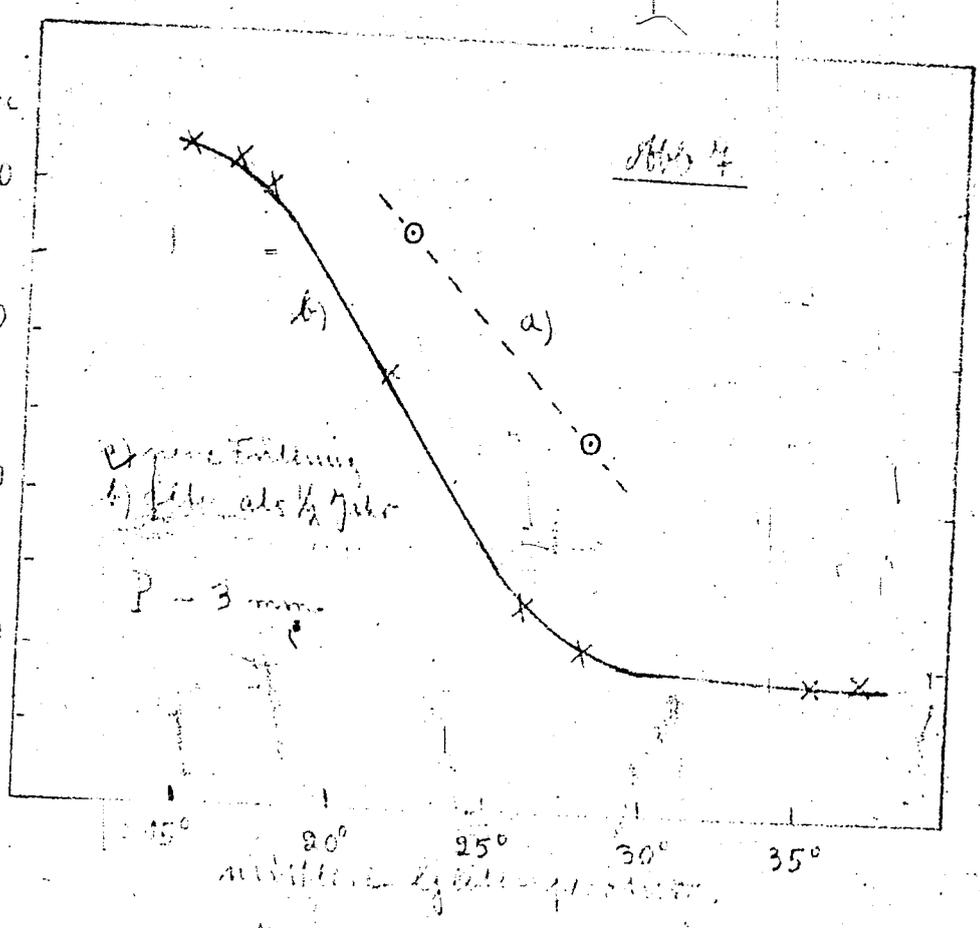
8762







Druckverhältnisbildung
 K_c bei 20°C
 im 90% des für den Fall



Bildung im 90%

