

# Grundsätzliches über Trennungsverfahren durch Sorption.

Dr. E. Wicke, Universität Göttingen.

## 1. Einleitung.

### 1. Rektifikation — Sorptionstrennverfahren.

Wie die bisher gehörten Vorträge gezeigt haben, leisten die Rektifikationsverfahren bei der Trennung flüssiger Gemische ganz Hervorragendes. Das Prinzip dieser Verfahren, das ich wohl noch einmal wiederholen darf, ist, die beiden Phasen im Gegenstrom aneinander vorbeizuführen und ihnen immer wieder Gelegenheit zu geben, ihre Konzentrationen dem jeweiligen Gleichgewicht entsprechend einzustellen; es ist sozusagen ein durch den Gegenstrom der Phasen hervorgerufenes reversibles Auseinanderschieben der Konzentrationen. Dieser Grundgedanke ist in den Rektifikationsverfahren aller Richtungen mit einer Sorgfalt und Vielseitigkeit durchkonstruiert worden wie kaum ein anderes Prinzip der chemischen Technik. Trotzdem können diese Verfahren die Anforderungen der modernen Kohlenwasserstoffchemie vielfach nicht erfüllen, sei es, daß sie für die Endanalyse reaktionskinetischer Verbrennungsversuche zuviel Substanz benötigen und zu langsam arbeiten, sei es, daß sie bei der Trennung isomerer Kohlenwasserstoffe, die für unsere Treibstoffwirtschaft von immer größerer Bedeutung werden, grundsätzlich versagen, da die Unterschiede der Siedetemperaturen bzw. der Verdampfungswärmen zu geringfügig sind.

Gerade in solchen Fällen konnten mit den Sorptionstrennverfahren bisher gute Einzelerefolge erzielt werden, zwar noch nicht bei der Trennung von Isomeren, so doch bereits bei der Analyse nahe verwandter gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe, deren quantitative Bestimmung nebeneinander bisher immer eine schwierige Angelegenheit war. Auch die Anwendungen und Erfolge auf verschiedenen anderen Gebieten, wie z. B. neuerdings bei der Trennung isomerer Atomarten<sup>1)</sup> und als chromatographische Analyse in der Fettsäurechemie<sup>2)</sup>, berechtigen zu der Annahme, daß diese Verfahren eine Zukunft besitzen.

Um so erstaunlicher ist es, daß in den Sorptionstrennverfahren das so hervorragend bewährte Prinzip der Rektifikation, das allmäßliche Auseinanderschieben der Konzentrationen im Gegenstrom der Phasen, mit all den Vorteilen eines kontinuierlichen Trennbetriebes bisher überhaupt noch nicht angewandt wurde. Zwar finden sich in den Analyseverfahren, die sich, z. T. bedingt durch ihre jeweilige Anwendung, mit ziemlich einfacher Ausnutzung der Trennwirkung begnügen, einzelne Ansätze hierzu, vollständig ist der Gedanke jedoch noch nie durchgeführt worden.

Und doch bestehen dagegen grundsätzlich keine Bedenken. Der einzige z. T. berechtigte Einwand beruht auf der geringen Konzentration der Gasphase bzw. der Lösung und dem dadurch bedingten geringen Durchsatz. Aus diesem Grunde werden die Sorptionsverfahren nie zu einer Konkurrenz für die Rektifikation werden können. Für Trennaufgaben jedoch, bei denen die Rektifikation versagt, und wo es sich meist um wertvolle Gemische handelt, dürften präparative, kontinuierlich arbeitende Sorptionsverfahren durchaus geeignet sein.

Ich möchte daher nach einem Überblick über die Gesetzmäßigkeiten, die den Analysenmethoden durch Sorption zugrunde liegen, die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Entwicklung kontinuierlicher Sorptionstrennverfahren aufzeigen.

<sup>1)</sup> L. Imre, Naturwiss. 28, 158 (1940): Trennung der beiden 80/35 Br-Isomeren durch Adsorption an AgCl-Pulver.

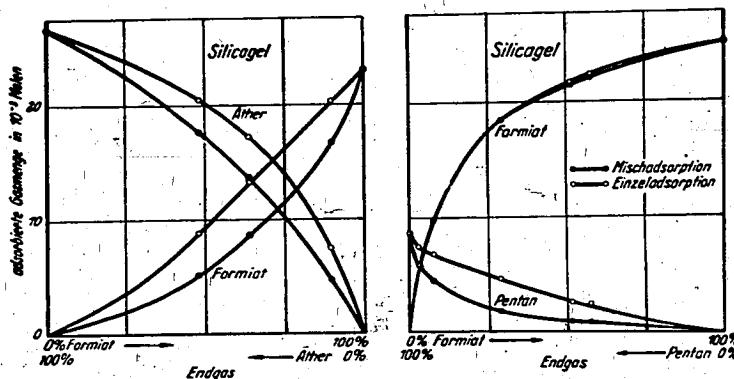
<sup>2)</sup> H. P. Kaufmann, Angew. Chem. 53, 98 (1940).

## 2. Die Gemischadsorption.

Die Sorptionstrennverfahren beruhen im wesentlichen auf den Unterschieden der Adsorptionswärmern, und diese sind bekanntlich oft um ein Vielfaches größer als die Verdampfungswärmern. Überdies wird man für jede spezielle Trennaufgabe ein der Adsorbens benutzen, das die zu trennenden Bestandteile möglichst auswählend adsorbiert. Von unseren technisch gebräuchlichsten Adsorptionsmitteln nimmt die Aktivkohle organische Dämpfe etwa in der Reihenfolge ihrer kettenständigen C-Atome auf, während das Silicagel Moleküle mit einem Brückensauerstoffatom, die also wie Äther und Ester analog dem Wasser gebaut sind, bevorzugt adsorbiert. Im allgemeinen zeigen die Kieselgele eine stärker auswählende Adsorption, so daß sie für gewisse Trennaufgaben der aktiven Kohle vorzuziehen sind<sup>1)</sup>. Es lassen sich aber in speziellen Fällen andere Adsorbentien mit noch besser auswählender Sorption finden, so nimmt z. B. nach amerikanischen Messungen amorphes Stannoxyd bei 0°C Äthan in doppelter Menge auf wie Äthylen<sup>2)</sup>.

Bei der Gemischadsorption treten die Unterschiede in der Adsorbierbarkeit durch die gegenseitige Verdrängung noch wesentlich stärker hervor. Bild 1 zeigt z. B. nach Messungen von Magnus<sup>3)</sup> die Adsorption von Äthyläther und Methylformiat sowie von Pentan und Methylformiat an technischem Silicagel. Auf der Abszisse sind die Zusam-

Bild-1



mensetzungen der Gasphase im Gleichgewicht, auf der Ordinate die adsorbierten Mengen aufgetragen. Die Kreise geben die Adsorption der reinen Komponenten bei dem betreffenden Partialdruck an, die Punkte die Gemischadsorption. Äther und Formiat, die einzeln im Verhältnis 2:3 adsorbiert werden, verdrängen sich bei der Gemischadsorption etwa gleich stark, die Trennwirkung nimmt also mit einem Überschuß jeder der beiden Komponenten zu. Die Adsorption des Pentans wird von der des Formiats, wie schon aus der Einzeladsorption zu erwarten, sehr stark zurückgedrängt. Kieselgele eignen sich daher vorzüglich zur Entfernung von Bestandteilen mit Brückensauerstoff aus Kohlenwasserstoffgemischen. Bei der Aktivkohle darf man nicht so ohne weiteres von der Einzeladsorption auf die Gemischadsorption schließen. So ist z. B. die Adsorption von Äthylen aus einem Äthylen-Amylen-Gemisch bei Zimmertemperatur größer als die des Amylens und nimmt mit steigendem Amylengehalt weiter zu. Diese Verhältnisse sind noch ungeklärt; man muß bei der Gemischadsorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle auf Überraschungen gefaßt sein.

<sup>1)</sup> So fanden z. B. P. Harteck u. R. Edse, Angew. Chem. 52, 32 (1939), daß sich Kieselgele zur Trennung von Propylen und Propan wesentlich besser eignen als aktive Kohle.

<sup>2)</sup> J. N. Pearce u. S. M. Goergen; J. physik. Chem. 32, 1423 (1928).

<sup>3)</sup> A. Magnus u. H. Teller; Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechn. 1939, S. 1.

## II. Die Analysenverfahren.

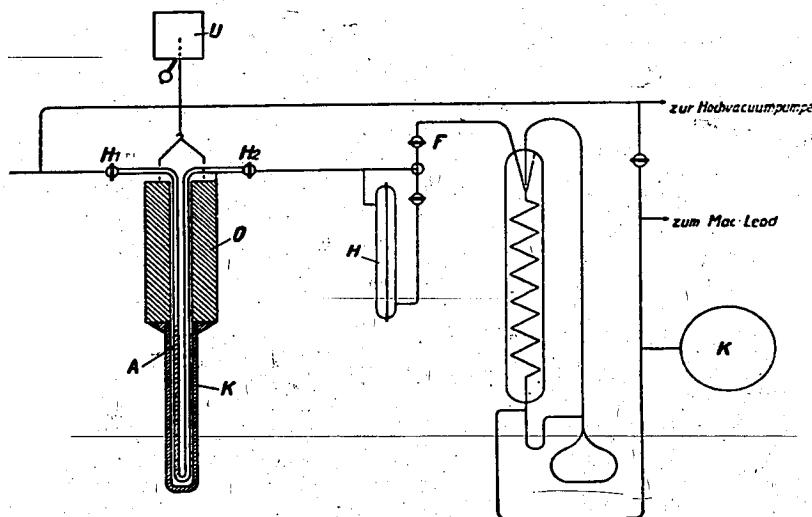
### 3. Die Desorptionsanalyse nach Peters und Harteck.

Die für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen bisher angewandten Sorptionsverfahren sind durchweg nichtisothermer Natur. Bei einem bestimmten Unterschied der Adsorptionswärmen nimmt der Verteilungskoeffizient zwischen adsorbiertener Phase und Gasphase mit sinkender Temperatur bekanntlich exponentiell zu, und damit steigt die Trennwirkung der Sorption bedeutend an. Durch passende Wahl der Adsorbens- und Adsorbatmengen kann man erreichen, daß bei einer bestimmten Temperatur nur ein oder zwei Gemischbestandteile mit der Diffusionspumpe entfernt werden können. Durch stufenweise Temperaturerhöhung lassen sich auf diese Weise die Gemischbestandteile nacheinander abpumpen und der weiteren Analyse zuführen. Dies ist das Prinzip der von Peters und neuerdings von Harteck entwickelten Desorptionsanalyse<sup>1)</sup>, die ich hier jedoch nur kurz erwähnen möchte, da nachher noch ausführlich darüber berichtet wird. Sie ist jedenfalls die grundsätzlich einfachste Methode, beim Vergleich mit der Rektifikation entspricht sie etwa der einfachen Blasenverdampfung mit stufenweise erhöhter Temperatur.

### 4. Die Desorptionsanalyse nach Eucken

Der erste und erfolgreiche Versuch, das Prinzip der Rektifikation auch bei der Sorptionstrennung von Kohlenwasserstoffen anzuwenden, findet sich in der Desorptionsanalyse nach Eucken, die von Küchler weiter ausgebaut wurde<sup>2)</sup>.

Bild 2

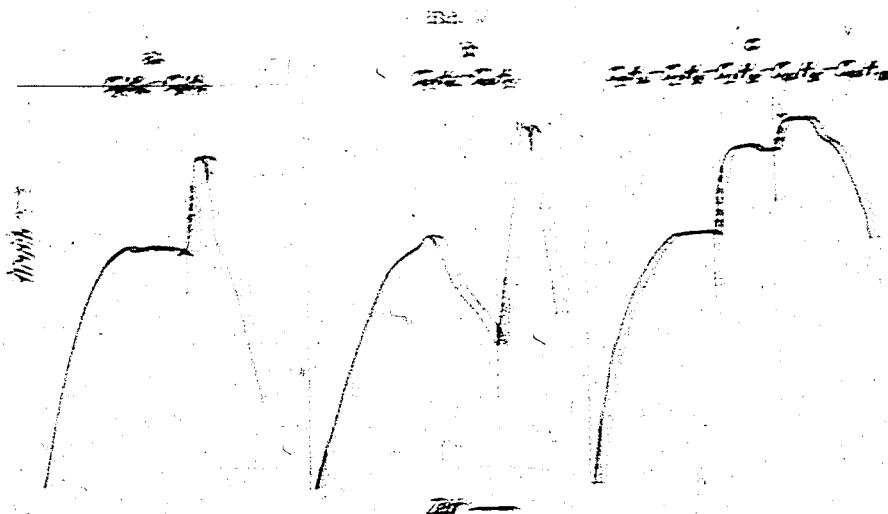


Hierauf möchte ich daher etwas näher eingehen (Bild 2). Die Methode ähnelt in gewisser Weise der chromatographischen Analyse, nur wird hier das zu trennende Gemisch nicht mit einem Ausspülstoff, sondern mit Hilfe einer beträchtlichen Temperaturdifferenz durch die Adsorbentschicht hindurchgeschoben. Das Adsorbens befindet sich in dem einen Schenkel

<sup>1)</sup> Vgl. K. Peters u. W. Lohmar; Angew. Chem. 50, 40 (1937) sowie P. Harteck u. R. Edse; Angew. Chem. 52, 32 (1939).

<sup>2)</sup> A. Eucken und H. Knick; Brennstoff-Chem. 17, 241 (1936). L. Küchler und O. G. Weller; Mikrochem. 26, 44 (1939).

eine Drosselstelle, um so dann weiter klassifizieren. Dies ist umgeben von einem unveränderlichen Konzentrationsgebiet, das in der Richtung von reichen konzentrierten Sauerstoffdrosselkurven zu 100° entsteht und von einem konzentrierten Sauerstoffdrosselgebiet zu 0° entsteht, was bedeutet, daß über dem Gas eine entsprechende Drosselstelle vorhanden steht. Das ist unveränderlich, wenn man einen zentralen Wert hat, der auf Schweren und Hohen eines Drosselgebietes zugesetzt und davon aus geht, daß der zentrale Drosselwert eines Gemisches aus den schweren und den umherzuhängenden schweren Substanzen bestimmt ist, die schweren Substanzen, die ihnen Weg machen und die umherzuhängenden schweren Substanzen, während diese schweren Substanzen die schweren Substanzen verhindern, daß sie sich verschmelzen. Wenn wir die Drosselung ausführen, dann entsteht eine Drosselkurve für die Verdunstungskurve bestimmt und es kann eine Drosselkurve für Verdunstungskurve für eine Komponente bestimmt werden. Das ist gewissermaßen eine Verdunstungskurve bestimmt in einem Ende der Drosselung, von wo man ein Verdunstungskurve nach der Verdunstungskurve bestimmt und leichter durch eine Verdunstungskurve bestimmt. Die Drosselung ist auf diese Formen verteilt:



Die Desorption dieses Bestandteils annähernd konstant. Bis zum Auftreten des nächsten leichten Bestandteils nimmt der Druck wieder sprunghaft zu bis auf einen neuen stationären Wert.

Einige Druckverariantkurven zeigen das Bild 3. Man erkennt den plötzlichen Druckanstieg beim Auftreten neuer Bestandteile; zuweilen auch deutet ein vorheriges Absinken des Druckes, wie z. B. bei der Trennung von Äthylen und Butadien, darauf hin, daß der schwerere Bestandteil den leichteren fast vollständig aus seiner Adsorptionszone herausgespült hat, daß hier also eine ähnliche Zonentrennung vorliegt wie bei der Chromatographie. Hinter der Drosselstelle werden dann die einzelnen Fraktionen der Verbrennungsanalyse zugeführt. Bis zu fünf Bestandteile im Gemisch können noch durch eine einzige Desorptionstrennung mit anschließender Verbrennungsanalyse bestimmt werden; bei Temperaturen unter  $-100^{\circ}$  gelingt auch die Trennung von Äthan und Äthylen. Bei noch mehr Komponenten muß man das Trennverfahren auf die eine oder andere Fraktion nochmals anwenden. Der wesentliche Vorteil dieser Methode gegenüber den anderen Desorptionssanalysen liegt in der geringen benötigten Substanzmenge; man braucht zur

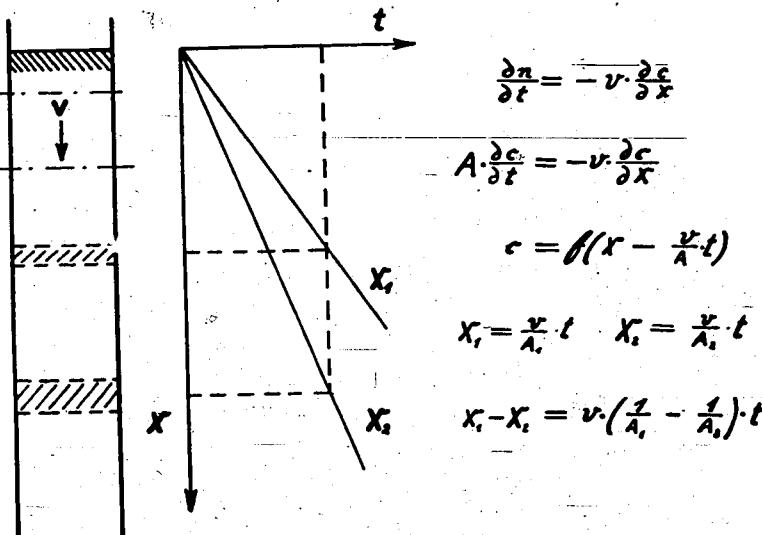
Durchführung der Trennung nur 1 bis 2 cm<sup>3</sup> Gas unter N. U., und die Genauigkeit der Resultate liegt trotzdem bei 1%. Es ist dies bisher die einzige Mikromethode zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen. Darüber hinaus dürfte diese Methode bei noch verfeinerter Trennausnutzung der langgestreckten Adsorberschicht weiter ausbaufähig sein<sup>1)</sup>.

### 5. Die chromatographische Analyse.

Ein weiterer Vorteil der Trennung durch Sorption besteht in der Zahl der nach dem Gibbsschen Phasengesetz frei verfügbaren Zustandsgrößen. Bei der Rektifikation eines binären Gemisches hat man von den drei Zustandsgrößen: Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis zwei frei verfügbar; bei der Sorption eines binären Gemisches hat man dagegen bei drei Komponenten und zwei Phasen drei Freiheitsgrade, so daß Trennverfahren bei konstanter Temperatur möglich sind.

Bild 4

### Chromatographische Analyse



Die übliche Methode der isothermen Sorptionstrennung ist die bekannte chromatographische Analyse. Zur Aufteilung flüssiger KW-Gemische, die für Verbrennungs vorgänge in Frage kommen, wurde sie anscheinend noch nicht herangezogen, sie dürfte hierfür jedoch bei Wahl geeigneter Adsorptionsmittel durchaus brauchbar sein.

Sieht man von den Verdrängungsvorgängen am Anfang der Säule und von hydrodynamischen Störeffekten zunächst ab, so sind die Verhältnisse bei der Chromatographie leicht zu übersehen (Bild 4). Links ist schematisch die Adsorptionsäule gezeichnet mit

<sup>1)</sup> Drei Vorschläge: a) Verwendung von Kieselgel anstatt aktiver Kohle. Bessere spezifische Adsorption (vgl. Anmerkung S. 104) und bessere Wärmeleitfähigkeit. b) Längeres Temperaturgefälle vor der steilen Temperaturstufe erhöht die Geschwindigkeit des Ausgleichs zwischen adsorbiertem und gasförmiger Phase. c) Zur Trennung größerer Mengen weitere Röhre und größere Korndurchmesser. Metalleinlagen für den radialen Wärmeaustausch. Echte Strömung in den Kornzwischenräumen bewirkt Ausspülung und damit Trennung der Adsorptionszonen analog der chromatographischen Analyse.

zwei bereits getrennten Adsorptionszonen. Unter den erwähnten Voraussetzungen läßt sich der Trennvorgang durch die Differentialgleichung

$$A \cdot \frac{\delta c}{\delta t} = -v \cdot \frac{\delta c}{\delta x}$$

beschreiben, in der  $c$  die Konzentration eines Gemischbestandteils,  $A$  die Aufnahmefähigkeit des Adsorbens und  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels bedeuten. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet:

$$c = f\left(x - \frac{v}{A} \cdot t\right).$$

Sie bedeutet, daß die Adsorptionszone von der zunächst beliebigen Form  $f$  mit der Geschwindigkeit  $\frac{v}{A}$  durch die Säule hindurchwandert. Nach der Zeit  $t$  haben die Adsorptionszonen der verschiedenen Bestandteile die Wege  $x_1 = \frac{v}{A_1} \cdot t$  und  $x_2 = \frac{v}{A_2} \cdot t$  zurückgelegt und sich um den Betrag  $x_1 - x_2 = v \left( \frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right) \cdot t$  auseinandergesogen. Bei passender Schichtlänge genügt also schon ein kleiner Unterschied in den  $A$ -Werten, d. h. letzten Endes in den Adsorptionswärmeln<sup>1)</sup>, um die gewünschte Trennung herbeizuführen. Da es bereits gelang, isomere langkettige KW, nämlich die Carotinoide mit der Bruttoformel  $C_{40}H_{56}$  durch chromatographische Analyse zu trennen<sup>2)</sup>, dürfte man auf diesem Wege Analysen kürzerer isomerer Kohlenwasserstoffe erst recht durchführen können.

Von der Chromatographie zum kontinuierlichen Trennverfahren ist es prinzipiell nur ein kleiner Schritt: Man braucht nur die Adsorberschicht mit einer Geschwindigkeit, die zwischen  $\frac{v}{A_1}$  und  $\frac{v}{A_2}$  liegt, nach oben zu schieben und kann dann von dem in der Mitte eingeführten Gemisch die weniger adsorbierbare Komponente am oberen, die stärker adsorbierbare Komponente am unteren Ende abnehmen.

## 6. Die Diffusionsanalyse.

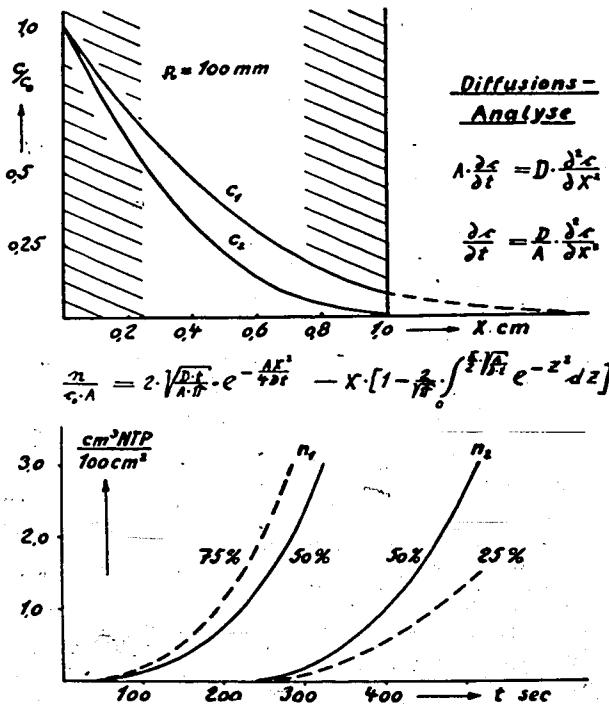
Bevor jedoch dieser Gedanke weiter ausgeführt wird, möchte ich noch eine weitere, bisher nicht angewandte Möglichkeit der Sorptionsanalyse erläutern, die sich aus der Übertragung des chromatographischen Prinzips auf die Gasphase ergibt. Die chromatographische Methode direkt auf Gas- oder Dampfgemische anzuwenden, indem man diese mit einem wenig adsorbierbaren Gas, z. B. Wasserstoff oder Stickstoff, durch die Schicht hindurchspült, ist wegen der starken Durchmischungseffekte in Längsrichtung ziemlich aussichtslos. Man wird jedoch zum Ziel gelangen, wenn man statt der körnigen Adsorberschicht eine feinporige, homogene Adsorbensplatte verwendet, in die man das Dampfgemisch ohne Fremdgas hineindiffundieren läßt. Die Herstellung solcher Platten, etwa durch Pressung aus sehr feinem Adsorbensstaub, dürfte technisch nicht allzu schwierig sein. Die hierbei auftretende Trennwirkung zeigt Bild 5. Es ist hier die Konzentrationsverteilung zweier Kohlenwasserstoffe in einer feinporigen Aktivkohleplatte aufgetragen, wie sie sich nach etwa 5 Minuten durch Diffusion von links her ein-

<sup>1)</sup> Die Adsorptionswärmeln hängen natürlich außer vom Adsorbens auch noch von dem angewandten Lösungsmittel ab.

<sup>2)</sup> L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky: »Die chromatographische Adsorptionsmethode«, Springer, Wien, 2. Auflg. 1939 S. 19 ff; dgl. auch R. Kuhn und H. Brockmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 407; (1933).

stellt, und zwar wurde für den Stoff 2 eine doppelt so große Adsorbierbarkeit angenommen wie für den Stoff 1. Zu der angegebenen Zeit ist der Stoff 1 bereits in merklicher Menge aus der Platte ausgetreten, während der Stoff 2 die hintere Oberfläche gerade erreicht hat.

Bild 5



Die insgesamt durchgetretenen Gasmengen lassen sich mit Hilfe der hier angegebenen Formel:

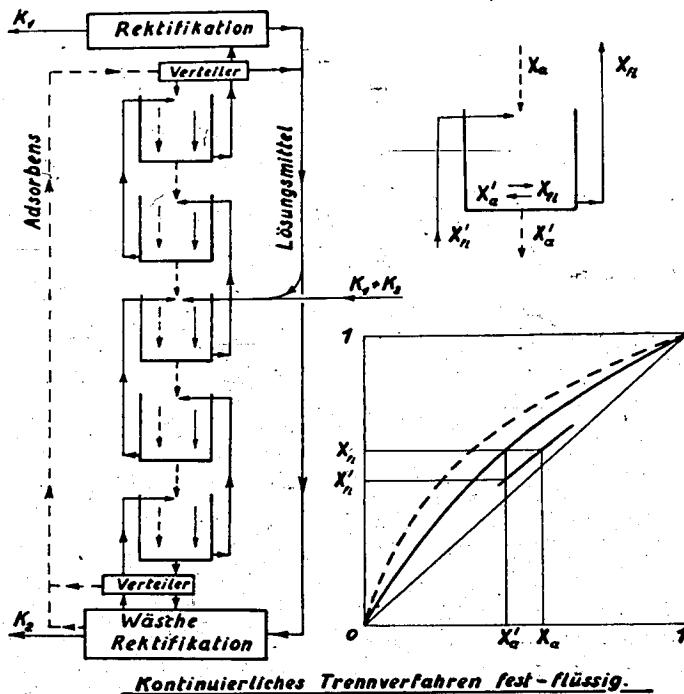
$$\frac{n}{c_0 \cdot A} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{A \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{Ax^2}{4Dt}} - x \cdot \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-z^2} dz \right]$$

berechnen und sind im unteren Diagramm für eine Platte von  $100 \text{ cm}^2$  Fläche in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. In den ersten 3 bis 4 Minuten tritt nur die leichter adsorbierbare Komponente hinter der Platte auf und in einer Menge (1 bis  $2 \text{ cm}^3 \text{ NTP}$ ), die man durch Druckmessung leicht und genau feststellen kann. Diese Menge ist proportional der Konzentration  $c_0$  dieser Komponente im Ausgangsgemisch, so daß sich die Platte auf ein bestimmtes binäres Gemisch direkt eichen läßt. Bei der Verwendung zweier Platten, die mittels einer gemeinsamen Achse umschwenbar sind, so daß die eine gerade desorbiert werden kann, während die andere zur Analyse bereit steht, dürfte sich diese Methode zur laufenden Schnellkontrolle im Betriebe eignen; entsprechende Versuche sind in nächster Zeit von uns geplant.

### III. Kontinuierliche Trennverfahren.

Ich komme nun zu den präparativen Sorptionstrennverfahren. Bei Berücksichtigung aller maßgebenden Faktoren, vor allen Dingen zur Erzielung eines lohnenden Durchsatzes, sind grundsätzlich zwei Wege erfolgversprechend: entweder man arbeitet bei Zimmertemperatur isotherm in flüssiger Phase, also in Lösung, ähnlich der chromatographischen Analyse, oder man arbeitet bei höheren Temperaturen in der Gasphase, wobei man zur Kompensation der Längsdurchmischung noch ein Temperaturgefälle, entsprechend der Euckenschen Desorptionsanalyse, hinzunimmt.

Bild 6



### 7. Kontinuierliche Sorptionstrennung fest-flüssig

Das Prinzip des kontinuierlichen Trennverfahrens in Lösung ist dasjenige einer Rektifikationsbodenkolonne; man läßt zunächst Adsorptionsgleichgewicht sich einstellen, trennt dann die Flüssigkeit von dem feinkörnig-plastischen Adsorbens und führt beide Ströme in entgegengesetzter Richtung zu neuen Gleichgewichtseinstellungen usf. Die Einstellzeit des Gleichgewichts beträgt bei Korngrößen von 1/10 mm etwa 3 bis 5 Minuten, ist also von technisch brauchbarer Größenordnung. Die Geschwindigkeiten des Adsorbens- und des Flüssigkeitstransportes können so eingerichtet werden, daß, wie schon bei der chromatographischen Analyse erwähnt, der leicht adsorbierbare Bestandteil bevorzugt mit dem Adsorbens, der schwerer adsorbierbare bevorzugt mit der Lösung weggeführt wird. Bild 6 zeigt schematisch die Anlage mit den verschiedenen Gleichgewichtskesseln und den Kreisläufen des Lösungsmittels und des Adsorbens. Das Ausgangsgemisch wird etwa in der Mitte mit Lösungsmittel versetzt zugeführt; die Gleichgewichte stellen

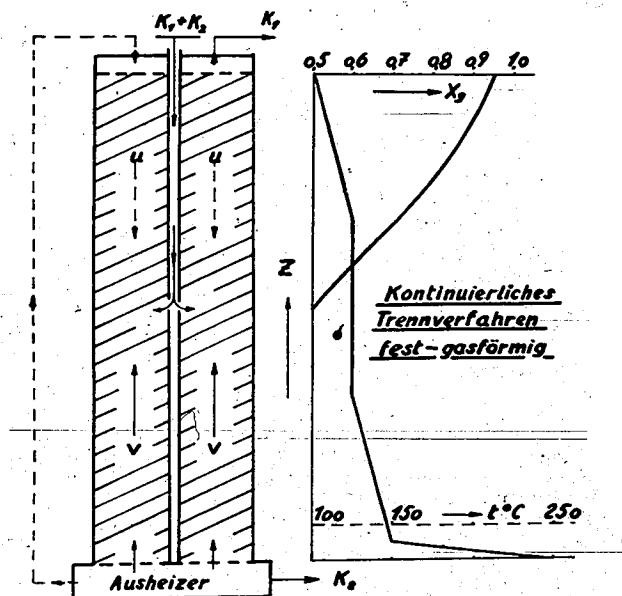
sich durch Sedimentation oder besser durch Rührung ein, dann werden Lösung und Adsorbens etwa durch kleine Filterpressen voneinander getrennt und nach entgegengesetzten Richtungen weitergeführt. Die Trennvorgänge lassen sich ähnlich wie bei der Rektifikation in einem Gleichgewichtsdiagramm darstellen (Bild 6 rechts unten), dabei entspricht eine Gleichgewichtseinstellung einer Trennstufe, also einem idealen Boden einer Rektifikationskolonne. Es ergibt sich auf diese Weise, daß zur Aufteilung eines 50%igen Ausgangsgemisches in seine 95%igen Komponenten, deren Adsorbierbarkeiten sich wie 1:2 verhalten, je 6 bis 8 Gleichgewichtskessel in der Verstärkungs- und Abtriebssäule genügen<sup>1)</sup>. An den Enden der Trennsäule befinden sich Verteiler, die den für die Trennwirkung nötigen Rücklauf regeln, anschließend wird die schwerer flüchtige Komponente ausgewaschen bzw. durch Alkoholzusatz eluiert und können die Komponenten einzeln durch Rektifikation von Lösungsmittel befreit werden.

Der Durchsatz einer solchen Kolonne ist bei einer 10%igen Lösung natürlich nicht sehr groß, und der Energiebedarf ist durch die notwendigen Rektifikationen verhältnismäßig hoch. Trotzdem dürfte sich das Prinzip dieses Verfahrens für die Trennung hochwertiger Stoffe eignen, bei denen die direkte Rektifikation nicht zum Ziele führt.

### 8. Kontinuierliches Trennverfahren fest-gasförmig

Das zweite Verfahren arbeitet bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C mit direktem Gegenstrom des körnigen Adsorbens und des Dampfgemisches (Bild 7). Das Adsorbens wird von oben in den einer Füllkörpersäule ähnlichen Trennturm eingeführt und bewegt

Bild 7



1) Diese Abschätzung erfolgte ohne Berücksichtigung der Adsorptionsverdrängung; die ausgezogene Gleichgewichtskurve (Bild 6) gilt für zwei Stoffe, die einzeln wie auch im Gemisch im Verhältnis 1:2 adsorbiert werden. Dagegen ist die gestrichelte Gleichgewichtskurve aus der in Bild 1 gezeigten Mischadsorption von Äther und Formiat umgerechnet, die im reinen Zustande nur im Verhältnis 2:3 adsorbiert werden. Obige Abschätzung stellt demnach die Trennwirkung ungünstiger dar, als sie in Wirklichkeit im Einzelfall — sein wird.

sich mit einer solchen Geschwindigkeit  $u$  nach unten, daß die schwerer adsorbierbare Komponente mit dem Dampfstrom  $v$  nach oben, die leichter adsorbierbare mit dem Adsorbens nach unten transportiert wird. Die leichtere Komponente wird am oberen Ende aus der Gasphase entnommen, die schwerere am unteren Ende durch Ausheizen desorbiert, wobei wieder für den nötigen Rücklauf gesorgt wird. Am oberen und unteren Ende sind zur Verstärkung der Trennwirkung und zur Kompensation der Längsdurchmischung Temperaturgefälle von je  $25^\circ$  vorgesehen<sup>1)</sup>. Unter diesen Bedingungen ergibt sich für den Verlauf der Konzentration der leichtflüchtigen Komponente in der Verstärkungssäule die gezeichnete Kurve, die mit der hier angegebenen Formel berechnet werden kann:

$$Z = v \cdot t_D \cdot \int_{x_M}^{x_g} \frac{dx_g}{x_g - x_M} = -\frac{1}{2} \cdot \ln \frac{a_1 x_g^2 + 2a_3 x_g + a_4}{a_1 x_M^2 + 2a_3 x_M + a_4} - \frac{a_2 + a_3}{\sqrt{a_3^2 + a_1 a_4}} \cdot \left[ \operatorname{Ar} \operatorname{Tg} \frac{a_3 - a_1 x_g}{\sqrt{a_3^2 + a_1 a_4}} - \operatorname{Ar} \operatorname{Tg} \frac{a_3 - a_1 x_M}{\sqrt{a_3^2 + a_1 a_4}} \right].^2)$$

Bei einer Adsorbenskörnung von 1 mm und einer Dampfgeschwindigkeit von 5 cm/sec wird man für Verstärkungs- und Abtriebssäule etwa je 2 m Höhe benötigen, um aus einem 50%igen Gemisch 95%ige Komponenten zu erhalten, deren Adsorbierbarkeiten in reinem Zustand im Verhältnis 1:2 stehen<sup>2)</sup>. Der Abtrieb der Adsorbenskörner, der bei der hier vorgeschlagenen Anordnung ziemlich beträchtlich sein wird, läßt sich durch andere Konstruktionen, z. B. durch Unterbringung des Adsorbens in flachen, linsen- oder scheibenförmigen Drahtnetzbehältern o. dgl., weitgehend vermeiden. Solche senkrecht zur Achse stehenden Metalleinlagen lösen gleichzeitig das für eine kompakte Adsorberschicht ernste Problem des radialen Wärmeaustausches. Die Durchsatzmengen sind auch bei diesem Verfahren bei einem Gesamtdruck von etwa 100 mm Hg nicht sehr beträchtlich, trotzdem dürfte es sich ebenfalls zur präparativen Trennung hochwertiger Gemische eignen.

Ich glaube somit gezeigt zu haben, daß die Schwierigkeit in der Durchführung kontinuierlicher Sorptionstrennverfahren keine grundsätzliche, sondern eine technisch-konstruktive ist: es handelt sich darum, den Transport des Adsorbens im Gegenstrom zur flüchtigen Phase ohne allzu großen Verschleiß und unter Ermöglichung des radialen Wärmeaustausches zu verwirklichen. Dies dürfte aber mit unseren heutigen technischen Mitteln durchführbar sein. Es liegt also im Bereich der Möglichkeiten, außer den hervorragend scharfen Analysenmethoden auch präparative Sorptionstrennverfahren zu entwickeln, die die Rektifikation bei schwierigen Trennaufgaben wirksam ergänzen können.

<sup>1)</sup> Ein Temperaturgefälle, das so gerichtet ist, daß der Dampfstrom in kältere, der Adsorbensstrom in wärmere Gebiete gelangt, verstärkt den Ausgleich zwischen adsorbiertem und gasförmiger Phase.

<sup>2)</sup> Auch hier wird die Adsorptionsverdrängung, die bei der Abschätzung nicht berücksichtigt ist, im Einzelfall geringere Schichthöhen zulassen.

<sup>3)</sup> In die  $\alpha$ -Werte gehen die Adsorbierbarkeiten, das Rücklaufverhältnis usw. ein.