

Adsorption und Desorption.

Dr. Kurt Peters,

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

Die Trennung von Gasen und Dämpfen mit Hilfe von Sorptionsmitteln ist ein an sich gelöstes Problem. Trotzdem hat die Arbeitsweise bisher für die analytische und präparative Feintrennung noch nicht die ausgedehnte Anwendung gefunden, die nach den damit erzielbaren ausgezeichneten Ergebnissen erwartet werden könnte.

Ein kurzer Überblick über praktische Erfahrungen und theoretische Erkenntnisse, die sich bei einer Reihe experimenteller Arbeiten über Adsorption und Desorption ergeben haben, dürfte deshalb nützlich sein, um für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet die eine oder andere Anregung zu geben.

Reindarstellung von Gasen mit Hilfe der Desorptionsmethode.

Bei der Adsorption und Desorption handelt es sich um ziemlich komplizierte Vorgänge, deren nähere Kenntnis ihre Anwendung wesentlich erleichtern mußte. Aus diesem Grunde wurden im Jahre 1928 Versuche in Angriff genommen, die zur Klärung der Adsorptionserscheinungen beitragen sollten. Um diese Gesetzmäßigkeiten in ihrer klarsten und einfachsten Form und ungestört durch noch kompliziertere Vorgänge, wie sie z. B. in der Chemosorption bekannt sind, studieren zu können, wurden diese Versuche mit Edelgasen, insbesondere Argon, Krypton und Xenon, ausgeführt. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen stellte für die Versuche je etwa 35 cm^3 90%iges Krypton und Xenon zur Verfügung. Die Gase enthielten jeweils etwa 10% des anderen Gases als Verunreinigung. Für die Adsorptionsversuche wurden diese Gase jedoch in reiner Form benötigt, und die damals bekannten Anreicherungsverfahren erwiesen sich als unzulänglich, um so mehr als angesichts der kleinen verfügbaren Mengen und der Kostbarkeit des Materials (der Normalkubikzentimeter dieser Gase wurde damals mit etwa 30 *R.M.* bewertet) eine verlustlose Trennung nötig erschien.

Auf Grund der Annahme, daß es für jedes beliebige Gas ein kritisches Temperaturgebiet geben müßte, unterhalb dessen das Gas z. B. an Aktivkohle oder einem anderen Adsorptionsmittel so fest adsorbiert ist, daß es praktisch nicht desorbiert werden kann, während die Desorption oberhalb dieser Temperatur möglich ist, wurde für die Trennung der Edelgase folgende Arbeitsweise angewendet¹⁾:

Ein Gemisch von Argon, Krypton und Xenon wurde bei Raumtemperatur mit so viel Aktivkohle in Berührung gebracht, daß je 10 cm^3 Gas nicht weniger als 1 g Kohle zur Anwendung kam. (Die Kohle war vorher bei 400°C im Vakuum entgast). Dann wurde die Temperatur der Kohle allmählich auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, wobei das Gasmisch vollständig adsorbiert wurde. Nun wurde unter fortgesetztem Pumpen mit einer Quecksilberdampfstrahl- und einer dahinter geschalteten Quecksilberhubpumpe¹⁴⁾ die Temperatur des Aktivkohlegefäßes langsam gesteigert und das abgepumpte Gas in Fraktionen aufgefangen. Es zeigte sich, daß die drei Komponenten des Gemisches auf diese Weise in absolut reiner Form erhalten wurden. Zwischen den Desorptionstemperaturen der einzelnen Fraktionen lagen Temperaturgebiete, in denen sich keine Spur Gas von der Aktivkohle desorbieren ließ. Die Schmelzpunkte und Dampfdrucke des so dargestellten Kryptons und Xenons²⁾ zeigten sehr große Abweichungen von

den in der Literatur angegebenen Werten. Der gefundene Schmelzpunkt des Kryptons lag bei -157°C gegenüber der Literaturangabe von -169°C und der des Xenons bei -112°C gegenüber -140°C nach älteren Angaben. Einige Jahre später ausgeführte Präzisionsbestimmungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit reinem Krypton und Xenon haben aber bestätigt, daß die angegebenen Schmelzpunkte richtig bestimmt waren, die Trennmethode also tatsächlich sehr reine Gase geliefert hatte.

Die Trennmethode wurde in der gleichen Art häufig erprobt und funktionierte so gut, daß es möglich war, mit den erwähnten kleinen Mengen Krypton und Xenon zwei Jahre lang Versuche auszuführen, ohne daß Verluste eintraten.

Die Gastrennung durch Adsorption und nachfolgende Desorption ist in der soeben beschriebenen Form im Prinzip zur quantitativen Trennung beliebiger Gasgemische geeignet. Von Fall zu Fall wird die Arbeitsweise lediglich den speziellen Bedingungen anzupassen sein. So kann z. B. an Stelle von Aktivkohle irgendein anderes Adsorptionsmittel, z. B. Silicagel oder Tonerdegel, verwendet werden, und an Stelle des beschriebenen Pumpenaggregates können die Fraktionen auch durch Ausfrieren oder durch Adsorption abgesaugt werden usw.

Außer der Trennung von Edelgasen wurde auf die gleiche Weise auch die Reindarstellung verschiedener gasförmiger Kohlenwasserstoffe vorgenommen⁷⁾.

Ergebnisse von Adsorptionsmessungen mit reinen Gasen.

Von den mit diesen Gasen ausgeführten Adsorptionsmessungen sind in vorliegendem Zusammenhang folgende Ergebnisse bemerkenswert:

1. Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption. Die Adsorptionsisothermen der Edelgase sind in einem sehr weiten Temperaturbereich ober- und z. T. auch unterhalb der kritischen Temperatur bei Drucken bis zu etwa 100 mm Quecksilbersäule mit großer Genauigkeit durch die Ostwaldsche Parabelgleichung der Adsorptionsisothermen darzustellen, die in der Schreibweise von Freundlich $a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$ lautet.

Es wäre danach im Gegensatz zu der oben erwähnten Erfahrung zu erwarten, daß für $p = 0$ stets auch $a = 0$ wird, d. h. daß unabhängig von der Temperatur im Vakuum das gesamte adsorbierte Gas desorbiert. Es hat sich nun gezeigt, daß der Adsorptionskoeffizient α bei abnehmenden Temperaturen langsam größer wird, um im Gebiet der kritischen Temperatur plötzlich sehr viel höhere und schnell ansteigende Werte anzunehmen. Dies ist bei allen Edelgasen in gleicher Weise der Fall, so daß man für alle Edelgase zu identischen Kurven der Temperaturabhängigkeit der Adsorption gelangt, wenn man die Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperaturen der Gase ausdrückt¹²⁾. Hand in Hand mit diesem enormen Anstieg der adsorbierten Gasmenge in der Nähe der kritischen Temperatur geht eine auffallende Abnahme der Desorptiongeschwindigkeit oder eine Zunahme der Festigkeit der adsorptiven Bindung. Unterhalb einer bestimmten Temperatur, die in der Nähe der kritischen Temperatur liegt und die als kritische Sorptionstemperatur bezeichnet wurde, ist es unmöglich, auch bei tagelangem Pumpen im höchsten Vakuum nachweisbare Mengen Gas zu desorbieren.

Ein Übergang der Oberflächenadsorption zur Kapillarkondensation mag damit in Zusammenhang stehen.

Auf Grund dieser Beobachtung läßt sich für die Feintrennung beliebiger Gase die günstigste Trenntemperatur ungefähr voraussagen. Es ist jedoch zu bemerken, daß diese kritische Adsorptionstemperatur von der kritischen Temperatur des betreffenden Gases erhebliche Abweichungen zeigen kann. Sie ist von verschiedenen Faktoren, insbesondere von der Art des angewandten Adsorptionsmittels, von der Menge des adsorbierten Gases und von der Art und Menge gleichzeitig adsorbierter anderer Gase abhängig. Als Beispiel sei hier angeführt, daß Propan von einer Aktivkohle erst bei 0° vollständig desorbiert werden konnte, wenn es allein adsorbiert war, daß die Desorption jedoch schon bei -10° oder -20° erfolgte, wenn gleichzeitig verschiedene Mengen Butan adsorbiert waren.

Für die chemisch völlig indifferenten Edelgase hat sich ergeben, daß die Adsorptionsgesetze sich, unter übereinstimmenden Zuständen betrachtet, für das Gebiet niedriger Drucke auf eine für alle Glieder der Reihe und einen sehr weiten Temperaturbereich gültige, sehr einfache Formel bringen lassen. Bei chemisch reaktionsfähigen Gasen sind dagegen die Adsorptionsgesetze offenbar wesentlich verwickelter.

2. Einfluß des Molekülbaues auf die Gasadsorption. Es ist weniger die Masse als der Molekülbau der Gase, der die Adsorption beeinflußt. Methan und Krypton zeigen z. B. sowohl qualitativ wie auch quantitativ eine auffallende Ähnlichkeit in ihrem Adsorptionsverhalten, obwohl das Methanmolekül etwa fünfmal leichter ist als das Kryptonatom. Offenbar sind bei der Adsorption dieses einfachsten Kohlenwasserstoffmoleküls außer den Kräften, die bei den Edelgasen die Adsorption bewirken, noch zusätzliche Kräfte wirksam, die bereits den Übergang von der reinen, mechanischen oder Edelgasadsorption zur Chemisorption bilden. Immerhin ist die Adsorption des Methans noch edelgasähnlich, wie auch das Molekül selbst edelgasähnliche Struktur hat.

Bei den Kohlenwasserstoffen mit zwei und mehr C-Atomen werden die Verhältnisse noch komplizierter. Abgesehen davon, daß die Adsorptionsisothermen dieser Gase nicht mehr durch eine einfache Parabelgleichung darstellbar sind wie die Adsorptionsisothermen der Edelgase und des Methans, zeigen sich hier auch auffallende Unterschiede in den Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes ist also bei den höheren Kohlenwasserstoffen nicht streng reversibel wie bei den Edelgasen und Verbindungen mit edelgasähnlicher Struktur! Diese Erscheinung kann mit der Annahme gedeutet werden, daß kompliziertere Moleküle am gleichen Adsorptionsmittel in verschiedenartiger Weise adsorbiert werden können¹¹⁾.

Neben den mechanischen Kräften, die für die Edelgasadsorption verantwortlich zu machen sind, findet bei chemisch reaktionsfähigen Gasen offensichtlich auch eine starke Wechselwirkung zwischen den chemischen Kräften der Gasmoleküle und den adsorptiven Kräften der Oberfläche statt. Im bereits adsorbierten Zustand werden die chemischen Kräfte dieser Substanzen auch weiter in gewissem Grade wirksam bleiben und das Adsorptionsvermögen des betreffenden Adsorptionsmittels nicht nur verringern, sondern verändern und z. B. auch hinsichtlich seiner Selektivität beeinflussen.

An der grundsätzlichen Möglichkeit der Feintrennung von Gasen durch Adsorption und nachfolgende Desorption ändert sich durch diese Erscheinungen nichts. Man kann aber daran denken, sie systematisch z. B. zur Schaffung von Adsorptionsmitteln mit spezifischen Wirkungen auszunutzen, indem man die Adsorptionsmittel, bevor man sie zu bestimmten Trennungen benutzt, bis zu einem gewissen Grade mit anderen chemisch reaktionsfähigen Substanzen, wie z. B. Halogenverbindungen, sauerstoff- oder stickstoffhaltigen oder ungesättigten organischen Verbindungen, oder Schwefeldioxyd usw., belädt oder derartige Substanzen zur Verdrängung gewisser bereits adsorbierter Substanzen benutzt. Schließlich ist damit auch die Möglichkeit gegeben, den Dampfdruck einer adsorbierten Substanz willkürlich zu beeinflussen bzw. ihre kritische Desorptionstemperatur zu verschieben.

Hinweise für die Praxis der Gastrennung.

1. Beladungsdichte. Die Tatsache, daß sich die adsorptiven Eigenschaften eines Adsorptionsmittels mit zunehmender Beladung fortschreitend verändern, bewirkt, daß die Trennschärfe im allgemeinen um so besser ist, je größer die angewandte Adsorptionsmittelmenge ist. Als allgemeine Richtlinie kann dabei gelten, daß bis zur Erreichung der monomolekularen Bedeckung durch die jeweils höhersiedende Gemischkomponente der Trennungseffekt in der Regel ausgezeichnet ist, wenn auch noch mit viel höheren Beladungen gute Trennungen erzielbar sind.

Je kleiner die zur Trennung angewandte Adsorptionsmittelmenge gewählt wird, desto kleiner wird die Lücke in der durchschrittenen Temperaturskala, in der kein Gas desorbiert, um schließlich zu verschwinden. Statt der scharfen Gastrennung wird nur noch eine mehr oder weniger starke Anreicherung in den Fraktionen erhalten.

Um eine große Menge eines leichter flüchtigen Gases von einer kleinen Menge eines schwerer flüchtigen zu trennen, werden viel geringere Mengen Adsorptionsmittel benötigt als zur Abtrennung kleiner Mengen niedrig siedender von großen Mengen höher siedender Substanzen. Eine Vorfractionierung durch Destillation ist in diesem Falle zweckmäßig. Die Trennschärfe bei zwei aufeinanderfolgenden Gliedern einer homologen Reihe, z. B. Paraffin-Kohlenwasserstoffe, nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Substanzen ab und verringert sich weiter bei Mischungen verschiedener Isomeren. Man erreicht aber auch in schwierigen Fällen wie z. B. bei der Trennung von Isotopen¹⁰⁾ eine gute Trennung, wenn man außer den bereits erwähnten Hinweisen noch folgendes sinngemäß zur Anwendung bringt:

2. Gleichmäßigkeit der Beladung. Von besonderer Bedeutung für eine scharfe Gas-trennung ist eine gleichmäßige Bedeckung der aktiven Oberfläche bei der Adsorption und eine gute Temperaturverteilung innerhalb des Adsorptionsmittels bei der Desorption. Wenn man die Adsorption so vornimmt, daß man das Adsorptionsmittel zuerst tief kühlt und dann mit dem Gasgemisch in Berührung bringt, so erhält man leicht eine ungleichmäßige Beladung, die bei dem folgenden Trennversuch zu Mißerfolgen führen kann. Gewisse Schichten des Adsorptionsmittels werden eine hohe Beladungsdichte aufweisen und weiter entfernte eine sehr geringe. Man wird also bei der Desorption auf diese Weise ~~nur einen Bruchteil~~ des Sorptionsmittels ausnützen können, und eine große Menge Adsorptionsmittel kann sich dann bei der Desorption anscheinend wie eine relativ kleine, sehr stark beladene Menge verhalten. Wenn man das Adsorptionsgefäß schon vor der Adsorption sehr tief kühlt, besteht außerdem die Gefahr, daß die kondensierbaren Bestandteile des Gasgemisches sehr schnell an der Gefäßwand ausgefroren werden, also gar nicht zur Adsorption gelangen. Bei der dann folgenden langsamen Erwärmung können diese nicht adsorbierten schwerer flüchtigen Bestandteile zuerst auftauen und verdampfen und sich in den zuerst abgepumpten Fraktionen befinden, bevor die Desorption der leichter flüchtigen begonnen hat. Verfährt man dagegen in der oben bereits erwähnten Weise und bringt das Gasgemisch bei verhältnismäßig hoher Temperatur mit dem Sorptionsmittel in Berührung und kühlt dann das ganze Gefäß allmählich ab, so werden alle Teile der vorhandenen aktiven Oberfläche gleichmäßig beladen, und bei der folgenden Desorption werden die einzelnen Bestandteile des Gasgemisches entsprechend gleichmäßig und nacheinander desorbiert.

3. Sorptionsgeschwindigkeit. Die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit wird, wie bereits erwähnt, im allgemeinen mit abnehmender Temperatur geringer, und unterhalb der kritischen Sorptionstemperatur erfolgt die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes ziemlich langsam. Bei gleicher Temperatur werden demnach aus einem Gasgemisch die höher siedenden Anteile u. U. langsamer adsorbiert als die tiefer siedenden. Durch diese Erscheinung können deshalb dann Fehlschläge eintreten, wenn man vor Beginn der Desorption nicht genügend Zeit zur Beendigung der Adsorption verstreichen läßt. Wenn ~~man höhermolekulare Gase, die in geringer Konzentration in einem niedrigmolekularen~~ enthalten sind, durch Adsorption abtrennen will, indem man das Gas über das Adsorptionsmittel strömen läßt, ist deshalb darauf zu achten, daß die Verweilzeit genügend groß gewählt wird. Bei zu großer Strömungsgeschwindigkeit kann u. U. ein Teil der höher siedenden Anteile der Adsorption entgehen. Dies wurde z. B. einmal bei einem Versuch beobachtet, bei dem geringe Mengen Krypton und Xenon aus einem Argonstrom durch Adsorption entfernt werden sollten und bei dem zu Beginn des Strömungsversuches im austretenden Gas sogar eine Anreicherung von Krypton und Xenon statt der erwarteten Verarmung gefunden wurde.

4. Wärmeübertragung. Eine Störung der Trennwirkung kann u. U. durch ungenügende Wärmeübertragung im Adsorptionsgefäß verursacht werden. Die einzelnen Körner haben besonders bei Aktivkohle eine geringe Wärmeleitfähigkeit, und außerdem sind sie gegeneinander infolge des hohen Vakuums, das zur Anwendung kommt, thermisch isoliert. Wenn man also Adsorptionsgefäße von zu großem Durchmesser verwendet, kann es vorkommen, daß einzelne Teile des Adsorptionsmittels in der Mitte des Gefäßes eine tiefere

Temperatur aufweisen als in der Nähe der Wandung. Infolge der häufig nahe beieinanderliegenden Desorptionstemperaturen zweier zu trennender Gase kann dadurch u. U. die Trennschärfe stark beeinträchtigt werden. Ein gewisser Ausgleich kann in solchen Fällen durch sehr langsames Desorbieren herbeigeführt werden. Besser ist es jedoch, von vornherein nur Apparaturen zu verwenden, die einen guten Wärmeaustausch gewährleisten. Man verwendet am besten enge Röhre und für größere Adsorptionsmittelmengen Metallapparate, deren Raum weitgehend unterteilt ist, z. B. in Form von Röhrenbündeln, Rippenröhren, Lamellen usw., wie sie in der chemischen Technik vielfach für wärmeliefernde oder wärmeverbrauchende, insbesondere für katalytische Prozesse Anwendung finden.

5. Die Spülgasmethode. Eine gute Wärmeübertragung kann auch erzielt werden, wenn man statt im Hochvakuum in strömendem Gas mit einem unter den betreffenden Bedingungen nicht oder nur wenig adsorbierbaren Hilfsgas von Atmosphärendruck, wie z. B. Wasserstoff, Stickstoff, Neon oder Helium desorbiert. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß man Hochvakuumapparaturen entbehren kann, für deren Verwendung in technischen Laboratorien vielfach Abneigungen bestehen. Durch das strömende Hilfsgas wird erreicht, daß die Desorption bei sehr geringen Partialdrücken der zu trennenden Gase erfolgt, ebenso wie bei der Desorption im Vakuum. Die Trennschärfe wird bei diesem Verfahren durch Adsorption des Hilfsgases kaum beeinträchtigt, wie dies z. B. bei den Verdrängungsmethoden, bei denen Wasserdampf oder Kohlendioxyd als Hilfsgas verwendet wird, der Fall ist. Um große Gasvolumina zu vermeiden, ist es zweckmäßig, bei dieser Spülgasmethode ein begrenztes Volumen des Hilfsgases im Kreislauf durch das Adsorptionsgefäß über eine auswechselbare Tiefkühlfalle, zum Auffangen der einzelnen Desorptionsfraktionen, umzupumpen und dabei die Temperatur des Adsorptionsgefäßes nach und nach so lange zu erhöhen, bis die Desorption beendet ist.

6. Praktische Trenntemperaturen. Die günstigsten Trenntemperaturen ergeben sich bei allmählicher Erhöhung der Temperatur des Adsorptionsgefäßes von selbst. Im übrigen ergeben sich aus den bekannten kritischen Temperaturen der Gase hinreichende Anhaltspunkte. Für die Trennung von Neon und Helium⁹⁾ oder für die Trennung der Wasserstoffisotopen¹⁰⁾ muß man Temperaturen verwenden, die unterhalb — 220° C liegen. Die quantitative Trennung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch Desorption erfolgt dagegen in dem sehr einfach zu handhabenden Temperaturgebiet von etwa — 80° bis + 100° C.

Bei der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen ist insofern eine Vereinfachung des Trennverfahrens möglich, als eine quantitative Trennung in die einzelnen Gemischkomponenten nicht erforderlich ist. Es genügt hier, die Trennung nur in Fraktionen vorzunehmen, deren jede nicht mehr als zwei gesättigte und zwei ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, weil solche einfachen Gemische nach anderen Methoden leicht zu analysieren sind. Man kann bei dieser Arbeitsweise besondere Thermostaten entbehren und das Verfahren so einrichten, daß nur Temperaturbäder Verwendung finden, die in den meisten Laboratorien leicht zugänglich sind, wie feste Kohlensäure, Eis-Kochsalzmischung, Eis und Wasserbäder verschiedener Temperaturen. Daß eine außerordentlich genaue Analyse kompliziert zusammengesetzter Kohlenwasserstoffgemische auf diese Weise möglich ist, konnte durch zahlreiche Beleganalysen nachgewiesen werden^{5) 6) 7) 8)}. Aus diesen Arbeiten geht ferner hervor, daß die Desorptionsmethode auch ganz besonders als Mikromethode geeignet ist.

Die Analyse der in einer Steinkohle des Kohlenbergwerkes Minden neben etwas Benzin enthaltenen gasförmigen höheren Kohlenwasserstoffe konnte z. B. schon im Jahre 1932, als nur geringe Erfahrungen vorlagen, mit Hilfe der Desorptionsmethode exakt durchgeführt werden, obwohl in den kleinen aus der Kohle durch Mahlen im Vakuum gewonnenen Gasproben nur 1,8 Vol.-% Pentan und 1,4 Vol.-% Hexan enthalten war⁵⁾.

Die Größe der für die Analyse erforderlichen Gasproben richtet sich im übrigen in erster Linie nach den physikalischen und chemischen Hilfsmethoden, die zur Kontrolle des Desorptionsverlaufes und zur Gewinnung und Identifizierung der einzelnen Desorptionsfraktionen angewandt werden.

7. Hilfsmethoden. Die Desorption läßt man, sofern kein Hilfsgasstrom verwendet wird, in einem Raum von möglichst hohem Vakuum erfolgen. Ist die angewandte Gasmenge genügend klein bzw. der Vakuumraum genügend groß, so kann das Fortschreiten der Desorption ebenso wie die Volumenmessung der Fraktionen durch Druckmessung erfolgen¹²⁾. Jede einzelne Fraktion kann aus diesem Vakuumraum anschließend durch Absaugen oder Ausfrieren gesammelt werden. Beim Absaugen mit Hilfe einer Vakuumpumpe kann die Messung der Fraktionen volumetrisch erfolgen.

Zur Identifizierung bzw. Analyse der einzelnen Fraktionen sind alle Methoden anwendbar, die auch sonst bei der Analyse von Gasen Verwendung finden können, wie die Molekulargewichts- oder Dichtebestimmung mit der Schwebewaage^{1) 7)}, die Spektralanalyse¹³⁾, die Adsorptions- und Verbrennungsanalyse^{7) 8)}, Dampfdruckmessungen⁷⁾, ferner Wärmeleitfähigkeitsmessungen, Schmelzpunktsbestimmungen, Messung des Lichtbrechungsvermögens usw.

Bei der Reindarstellung von Gasen kommt es häufig nicht darauf an, 100%ige Ausbeuten zu erhalten. Man kommt in solchen Fällen schnell zum Ziel, wenn man das nach chemischen Methoden oder durch Destillation roh vorgereinigte Gas durch Desorption in drei Fraktionen zerlegt, von denen man die klein gehaltenen Anfangs- und Endfraktionen, die die gesamten Verunreinigungen enthalten, verwirft. Wenn die Mittelfraktion den Ansprüchen an Reinheit nach einmaliger Desorption nicht genügt, so führt eine Wiederholung sicher zum Ziel. Auch zur Abtrennung letzter Spuren von Verunreinigungen aus Gasen, die nach anderen Methoden dargestellt sind, hat sich die Desorptionsmethode oft sehr gut bewährt.

8. Spurenanalyse. Besonders geeignet ist die Adsorptions- und Desorptionsmethode auch zur Spurenanalyse. Wenn es sich darum handelt, sehr geringe Mengen einer höher siedenden Substanz quantitativ zu erfassen, so genügt eine sehr geringe Adsorptionsmittelmengenzur quantitativen Abtrennung durch Adsorption. Voraussetzung für das Gelingen einer solchen Analyse ist lediglich die richtige Wahl der Adsorptionstemperatur und die Anwendung genügend langer Verweilzeiten für die Adsorption. Wenn es sich um sehr kleine Mengen von Verunreinigungen handelt, wie z. B. um Spuren von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, von Acetylen oder höheren Kohlenwasserstoffen, organischen Dämpfen usw. in Luft oder in technischen Gasen, so wird bei Atmosphärendruck mit relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die Adsorption unter Druck vornehmen kann oder wenn die Möglichkeit besteht, die betreffenden Gase teilweise zu verflüssigen. Auch aus verflüssigten Gasen erfolgt die Adsorption kleiner Mengen höher siedender Anteile quantitativ. Wie klein die Mengen sind, die sich auf diese Weise erfassen lassen, zeigt folgender Versuch mit Radiumemanation, deren Verbleib mit großer Genauigkeit elektroskopisch messend verfolgt wurde: Eine kleine Menge Radiumemanation wurde in 2 Liter flüssiger Luft gelöst, und dann wurde in das Gefäß ein mit einigen Gramm Silicagel gefülltes Drahtnetz-körbchen eingehängt. Nach einigen Stunden war die Radiumemanation quantitativ am Silicagel adsorbiert. Die Konzentration der Emanation in der Luft betrug in diesem Fall 1 : 100 Milliarden. Auf die gleiche Weise war es möglich, aus flüssiger Luft im Laufe der Zeit beträchtliche Mengen Krypton und Xenon zu gewinnen, indem in Behälter mit flüssiger Luft jeweils vor ihrer Verwendung für Kühlzwecke im Laboratorium für einige Zeit ein Körbchen mit Silicagel eingehängt wurde.

9. Kontinuierliche Trennverfahren. Wenn durch ein mit einem Adsorptionsmittel gefülltes Gefäß eine bestimmte Menge eines Gasgemisches hindurchgeleitet worden ist, so finden sich in den verschiedenen Schichten des Adsorptionsmittels in Richtung von der Gaseintrittsstelle zum Gasausgang zuerst die schwereren und am Ende die leichteren Gemischkomponenten stark angereichert vor, ähnlich wie bei der chromatographischen Analyse die einzelnen Gemischbestandteile in Ringen zu erkennen sind. Unterteilt man den Adsorptionsraum in geeigneter Weise in mehrere hintereinandergeschaltete Gefäße, so gelingt es leicht, das Gemisch in einem Arbeitsgang so zu zerlegen, daß sich in jedem Gefäß ein Konzentrat je einer Gemischkomponente befindet. Bei weiterem

Durchleiten des Gemisches würden sich diese verschiedenen Zonen nach dem Verdrängungsprinzip immer mehr nach dem Ausgang verschieben, bis dort schließlich der Durchbruch auch der schwersten Komponente erfolgen würde.

Für die kontinuierliche Gewinnung aller Gemischbestandteile in relativ hoher Konzentration läßt sich diese bekannte Erscheinung ausnutzen, indem man mit bewegtem Adsorptionsmittel arbeitet. Man benutzt zu diesem Zweck Schleusenvorrichtungen, wie sie in der Technik bereits bei verschiedenen Verfahren für körniges Gut verwendet werden, das sich im Laufe einer chemischen Operation nach und nach verändert. Bei der Anwendung dieses Prinzips auf die Gastrennung durch Adsorption wird zweckmäßigerweise eine Reihe hintereinandergeschalteter solcher Schleusenapparate verwendet, durch die das Gasgemisch ohne Unterbrechung hindurchströmt. Jedes dieser Gefäße wird für sich an einem Ende durch eine Schleuse mit frischem Adsorptionsmittel beschickt, während am anderen Ende ebenfalls durch eine Schleusenvorrichtung aus jedem Adsorber das Adsorbat je einer Gemischkomponente abgezogen und für sich einer Desorptionseinrichtung zugeführt wird. Diese Anordnung ermöglicht es, jeden einzelnen Adsorptionsmittelbehälter auf einer anderen für den betreffenden Gemischbestandteil optimalen Temperatur zu halten und die Höhe des Adsorptionsmitteldurchsatzes der jeweiligen Gemischzusammensetzung derart anzupassen, daß die Durchbruchstellen der einzelnen Gasbestandteile sich jeweils am Ende der betreffenden Adsorber befinden. Wenn in einer Operation sofort sehr reine Adsorbate erhalten werden sollen, so können auch Zwischenadsorber eingeschaltet werden, in die man die Durchbruchzonen verlegt. In den verschiedenen Adsorbern können bei einer derartigen Arbeitsweise auch verschiedene, jeweils selektiv wirkende Adsorptionsmittel Anwendung finden.

Schlußbemerkung

Wenn auch, wie eingangs erwähnt, das Problem der Gastrennung durch Adsorption und Desorption im Prinzip als gelöst bezeichnet werden kann, so zeigen die angeführten Versuchsergebnisse und Überlegungen doch, daß auf diesem Gebiet noch viele Fragen zu klären sind und daß die praktische Anwendung von Adsorptionsmitteln zur Feintrennung von Kohlenwasserstoffen noch im Anfangsstadium steht. Um nur einige wenige Probleme zu nennen, sei erwähnt, daß die Anwendung der Methode zur Trennung höherer Kohlenwasserstoffe z. B. im Siedebereich der Benzine, insbesondere die Trennung isomerer Paraffine, abgesehen von der Trennung von Normal- und Isobutan, noch gar nicht bearbeitet ist. Ein eingehendes Studium des Einflusses des Molekülbaues der adsorbierten Substanzen und der Struktur der Adsorptionsmittel auf die Adsorption sowie die Untersuchung der Gemischadsorption verspricht ebenfalls Ergebnisse, die nicht nur von theoretischem Interesse sind, sondern besonders hinsichtlich der Auffindung selektiver Adsorptionsmittel aussichtsreich erscheinen.

Literatur.

- 1) K. Peters und K. Weil. Adsorptionsversuche mit schweren Edelgasen. Z. physik. Chem. A 148, 1—26 (1930).
- 2) K. Peters und K. Weil. Schmelzpunkte und Dampfdrucke von Krypton und Xenon. Z. physik. Chem. A 148 27—35 (1930).
- 3) K. Peters und K. Weil. Zur Kenntnis der Gastrennung durch Adsorption an Kohle. Z. angew. Chem. 43 608—612 (1930).
- 4) K. Peters und K. Weil. Verfahren zur Trennung von Edelgasgemischen durch Adsorption und Austreiben mittels bzw. aus Adsorptionsmitteln. D. R. P. 528 676 vom 8. i. 1930. Ausgegeben am 2. 7. 1931.
- 5) F. Fischer, K. Peters und A. Warnecke. Über die in den Kohlen eingeschlossenen Gase. Brennstoff-Chem. 13, 209—216 (1932).
- 6) K. Peters und A. Warnecke. Physikalische und chemische Untersuchungen über Flözgase. Glückauf 69, 1181-1190, 1210-1213 (1933).
- 7) K. Peters und W. Lohmar. Quantitative Trennung und Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum. Z. angew. Chem. 50, 40 (1937). Beiheft Nr. 25 der Zeitschr. d. V. D. Ch.
- 8) K. Peters und W. Lohmar. Totalanalyse technischer Kohlenwasserstoffgase mit Hilfe der Desorptionsmethode. Brennstoff-Chem. 18, 41-47 (1937).
- 9) K. Peters. Quantitative Trennung von Neon und Helium. Z. physik. Chem. A 180, 44-50 (1937).
- 10) K. Peters und W. Lohmar. Über die quantitative Trennung der Wasserstoff-Isotopen durch fraktionierte Desorption. Z. physik. Chem. A 180, 51-57 (1937).
- 11) K. Peters und W. Lohmar. Zusammenhänge zwischen Sorption von Gasen und ihrem Molekülbau. Z. physik. Chem. A 180, 58-78 (1937).
- 12) K. Peters. Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption. Z. physik. Chem. A 180, 79-91 (1937).
- 13) K. Peters. Technische Edelgasanalyse. Chem. Fabrik 10, 371 (1937).
- 14) K. Peters. Eine zweckmäßige Anordnung von Vakuumpumpen. Chem. Fabrik 10, 292 (1937).