

Die Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge.

Von
H. Wirth.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

Nach Darlegung der wichtigsten Grundlagen werden zunächst Messungen der Trennwirkung einer Desorptionsmethodik an Aktivkohle mitgeteilt, die bei den binären Mischungen N_2 —CO, N_2 — CH_4 , CH_4 —CO, C_2H_4 —CO₂ zu ihrer analytischen Trennung ausreicht. Bei den Gemischen N_2 —O₂, O₂—Ar, N_2 —Ar ist eine analytische Trennung nicht möglich; die Gründe hierfür werden am letztgenannten System näher untersucht.

1. Die Verwendung von Adsorptionsvorgängen zur Trennung gasförmiger Stoffe ist sowohl für die Analyse als auch für die Technik von Bedeutung. Vor allem in den Arbeiten von *K. Peters*¹ und Mitarbeitern wurden die Grundlagen für eine exakte Gasanalysenmethode nach dem Desorptionsverfahren gelegt. Später haben sich auch andere damit beschäftigt: *P. Harteck* und Mitarbeiter², *G. Damköhler*³, *A. Eucken* und *Knick*⁴, *P. Schuftan*⁵, *E. Ferber* und *H. Luther*⁶, *R. Henjes*⁷, und *E. Cremer* und Mitarbeiter⁸. Die verschiedenen Verfahren weichen unter Umständen in ihren Einzelheiten erheblich von einander ab. Insbesondere die

¹ *K. Peters* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 1 (1930); **180**, 44 (1937); Angew. Chem. **50**, 40 (1937); **43**, 608 (1939); Brennstoffchem. **18**, 41 (1937).

² *R. Edse* und *P. Harteck*, Angew. Chem. **52**, 33 (1939); **53**, 210 (1940). — *P. Harteck* und *A. Suhr*, ebenda **56**, 120 (1943).

³ *G. Damköhler*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 130 (1934).

⁴ *A. Eucken* und *H. Knick*, Brennstoffchem. **17**, 241 (1936).

⁵ *P. Schuftan*, Die Gasanalyse in der Technik. Leipzig 1931.

⁶ *E. Ferber* und *H. Luther*, Angew. Chem. **53**, 31 (1940).

⁷ *R. Henjes*, Öl, Kohle, Erdöl, Teer **1938**, 1079, 1082.

⁸ *E. Cremer* und *F. Prior*, Z. Elektrochem. **55**, 1, 66 (1951).

chromatographischen Verfahren unterscheiden sich sehr wesentlich von den reinen Desorptions- oder Adsorptionsverfahren. Der Vorteil der Sorptionsverfahren liegt vor allem darin, daß mittels einer relativ einfachen Versuchsanordnung außerordentlich scharfe Trennungen erzielt werden können, wie dies mit anderen Methoden (z. B. fraktionierter Destillation) nicht möglich ist.

Die technische Anwendung der Sorptionsmittel auf Gase und Dämpfe erstreckte sich ursprünglich hauptsächlich auf die Rückgewinnung von Lösungsmitteln oder die Benzolgewinnung aus dem Leuchtgas. In neuerer Zeit ist man aber auch bemüht, Adsorptionsmethoden gerade dort anzuwenden, wo ihr Hauptvorteil liegt, nämlich bei der *Fentrennung* von Kohlenwasserstoffen; also zur Trennung von Stoffen mit sehr ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Die Theorie des Adsorptionsgleichgewichtes reiner Gase ist schon sehr eingehend behandelt und es ist viel Mühe aufgewendet worden zur Aufstellung der Gleichung einer Adsorptionsisotherme, die mit den experimentellen Ergebnissen möglichst weitgehend übereinstimmt. Die Theorie der *Mischadsorption* ist schwierig und kann bisher überhaupt nur für den Fall einer monomolekularen Bedeckung exakt behandelt werden⁹. Für die Praxis der Stofftrennung ist aber eine genaue mathematische Ableitung der Adsorptionsisotherme von geringerer Bedeutung, als einige im folgenden erörterte Zusammenhänge.

2. Das Adsorptionsgleichgewicht unterscheidet sich vom Dampfdruckgleichgewicht vor allem durch eine zusätzliche Variable, die *Gasbeladung*, d. h. das Mengenverhältnis Adsorbens : Adsorbat. Zu seiner vollständigen Darstellung ist daher ein dreidimensionales Koordinatensystem notwendig, mit den Koordinatenachsen: Druck, Temperatur und Gasbeladung. Sowohl die Desorption als auch die Adsorption ist für die Gastrennung verwendet worden. Der erstere Vorgang hat hierfür die größere Bedeutung. Die Desorption erzielt man nun durch Abpumpen des Gases, entweder bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung oder aber bei konstanter Temperatur, indem man das Adsorbat auf eine immer kleinere Menge des Adsorbens zusammendrängt, also durch Änderung der Gasbeladung. Letztere Methode, bei der meist noch eine Rektifikationswirkung auftritt, läßt sich in der Weise ausführen, daß man das Adsorbens in ein U-Rohr füllt, kühlt, mit Gas belädt und dann die gekühlte Zone durch Senken des Kühlgefäßes verkleinert.

Durch das Einhalten gewisser Bedingungen bei diesem Verfahren kann man eine sehr starke Rektifikationswirkung erzielen: hierzu muß erstens das U-Rohr möglichst *lang* und *dünn* sein, zweitens darf nur jener Schenkel mit Adsorbens gefüllt sein, in dem das Gas *zuströmt* und

⁹ G. Damköhler, Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 58 (1933).

drittens soll die Menge des Adsorbens ein *Mehrfaches* dessen betragen, das zur Adsorption des gesamten Gases notwendig ist. Das Adsorbat, das sich zuerst nur in den obersten Schichten des Adsorbens befindet, wird bei Verschieben der gekühlten Zone durch die ganze Säule hindurchgetrieben und wir erreichen dadurch eine Art Gegenstrom von Adsorbens und immer wieder desorbierendem Gas ohne eigentlich bewegtes Adsorbens. Abb. 1 soll diesen Vorgang veranschaulichen.

Der Umstand, daß wir in der Adsorbatzone ein Druckgefälle haben, spielt für unsere weiteren Betrachtungen keine wesentliche Rolle und soll daher weiterhin unberücksichtigt bleiben. Der in Deutschland für das technische Verfahren verwendete Ausdruck „Rektisorption“ könnte auf

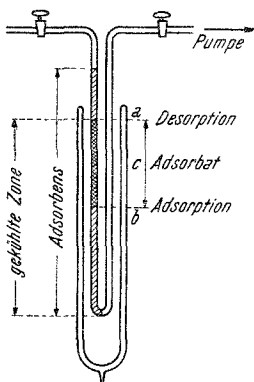


Abb. 1. Anordnung zur analytischen Trennung von Gasen durch Desorption mit Rektifikationswirkung.

alle Prozesse angewendet werden, bei denen Sorptions- und Rektifikationsvorgang vereint sind. Das analoge Verfahren bei konstanter Temperatur im U-Rohr, mit Verkleinerung der gekühlten Adsorbensmenge, das allerdings nie frei von Kolonnenwirkung ist, wollen wir als isotherme Desorption bezeichnen. Oft wird auch der Ausdruck „Verdrängungsverfahren“ angewendet. Daß gerade in diesem Fall eine Gleichgewichtseinstellung oder ein Rektifikationsvorgang als „Verdrängung“ bezeichnet wird, ist nicht ganz einzusehen. Jedenfalls ist die Verdrängung nicht das Wesentliche, da ohne eine Kolonnenwirkung die Verdrängung nur sehr unvollständig vor sich geht. So wurde gefunden (am Beispiel der beiden Gase Kohlenoxyd und

Methan), daß ein zuerst adsorbiertes Gas von einem später hinzukommenden leichter adsorbierbaren Gas nicht vollständig oder nur langsam verdrängt wird. Ebenso zeigt *Harteck*² am Beispiel der Xenonisotopen, daß das zuerst adsorbierte Isotop auch zuletzt desorbiert, obwohl eine bevorzugte Adsorption eines Isotops sonst nicht nachgewiesen werden kann.

Die Trennwirkung einer Adsorbenssäule wird durch Diffusion der Gase in der Längsrichtung nicht beeinträchtigt. Es konnte auch bei kleinsten Strömungsgeschwindigkeiten kein derartiger Effekt festgestellt werden. Es sei im Gegenteil darauf hingewiesen, daß es gar nicht leicht ist, verschiedene Gase, die man nacheinander in eine 15 mm weite Bürette einfüllt, gleichmäßig zu mischen, ohne die Bürette zu schütteln; so langsam geht auch in weiten Röhren die Längsdiffusion vor sich.

Bei dem oben geschilderten Verfahren ordnen sich die Bestandteile eines mehrkomponentigen Gemisches wie in einem Chromatogramm. Es besteht aber ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Gaschromatographie⁸, bei der ein *Spülgas* verwendet wird.

3. Die Theorie der Desorption binärer Gasgemische.

a) *Ohne Rektifikationswirkung.* Der Trenn- oder Separationsfaktor α ist ein Maß für die Anreicherung eines Bestandteiles in der Gasphase, wenn Gasphase und adsorbierte Phase im Gleichgewicht stehen. *Hartek* definiert ihn wie folgt:

$$\alpha = \frac{x_a'/x_b'}{x_a/x_b}.$$

Hierin bedeuten x_a und x_b die Molenbrüche der Stoffe a und b in der adsorbierten Phase, x_a' und x_b' die Molenbrüche in der Gasphase. Pumpst man das desorbierende Gemisch laufend ab und nimmt man an, daß α für jede Zusammensetzung konstant ist, so kann man die Zusammensetzung des desorbierenden Gases wie folgt berechnen:

Trägt man den Molenbruch des Stoffes a im desorbierenden Gas gegen die desorbierte Gasmenge graphisch auf, so erhält man bei einem 50%igen Ausgangsgemisch und einem Trennfaktor $\alpha = 10$ die Kurve Abb. 2. Ihre Gleichung in Parameterdarstellung lautet:

$$\left. \begin{aligned} \text{Abszisse: } u &= 100 \cdot (1 - x_b - x_b^\alpha \cdot K), \\ \text{Ordinate: } v &= x_a' = \frac{\alpha \cdot K x_b^\alpha}{x_b + K \cdot x_b^\alpha}. \end{aligned} \right\} \quad (2) \quad \begin{aligned} \frac{dx_a}{dx_b} &= \alpha \cdot \frac{x_a}{x_b}, \\ \frac{d \ln x_a}{d \ln x_b} &= \alpha, \\ x_a &= K \cdot x_b^\alpha, \\ \frac{x_a'}{x_b'} &= \alpha \cdot \frac{x_a}{x_b}, \\ \frac{x_a'}{1 - x_a'} &= \alpha \cdot \frac{x_a}{1 - x_a}. \end{aligned}$$

Man beachte die unsymmetrische Form der Kurve. Bei größerem α wird die Kurve steiler und nähert sich der 50%-Linie. Der Wert von α ist allerdings im allgemeinen nicht konstant, sondern eine Funktion der Gasbeladung und des Mengenverhältnisses der beiden Komponenten.

b) *Desorption binärer Gasgemische mit Rektifikationswirkung.* Das System Gasphase—Adsorbat ist zweiphasig und kann mit dem System Dampf—Flüssigkeit verglichen werden. Die unter a) besprochene Methode wäre dann mit einer einfachen Destillation zu vergleichen. Man kann nun auch beim System Adsorbat—Gas die Trennwirkung durch mehrmalige Desorption und Adsorption verstärken (Multiplikationsprinzip). Wie dies laboratoriumsmäßig durchzuführen ist, wurde unter 2) beschrieben. Eine bestimmte Schichthöhe des Adsorbens entspricht dann einem theoretischen Boden einer Rektifikationskolonne. Die Höhe des theoretischen Bodens ist natürlich von Strö-

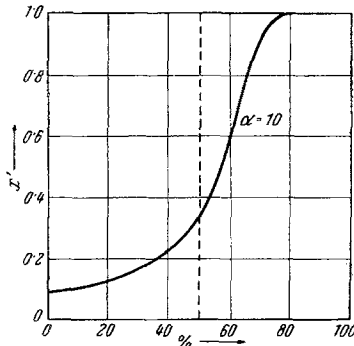


Abb. 2. Theoretische Trennkurve für Desorption ohne Rektifikationswirkung bei einem Trennfaktor $\alpha = 10$.

mungsgeschwindigkeit usw. abhängig. Unter der Annahme, daß der Trennfaktor über den ganzen Bereich konstant ist, wird das anfängliche Verhältnis der Molenbrüche der beiden Komponenten $x_a : x_b$ nach dem n ten Boden den Wert $(x_a : x_b) \cdot \alpha^n$ erreichen. Es wird sich also in der Adsorptionszone eine Verteilung der Komponenten nach folgender Gleichung ergeben:

$$(x_a : x_b)_n = (x_a : x_b)_0 \cdot \alpha^n. \quad (3)$$

Abb. 3 zeigt die graphische Darstellung der Funktion. Wie man sieht, bedeutet dies schon für wenige Böden bei verhältnismäßig niedrigem Trennfaktor eine weitgehende Trennung der beiden Komponenten. Die Kurve ist außerdem symmetrisch, was für analytische Zwecke einen Vorteil bietet. Die Zahlenwerte der Abb. 3 sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

Zahl der theor. Böden	x_a für	
	$\alpha = 2$	$\alpha = 5$
1	0,666	0,833
2	0,800	0,962
3	0,888	0,992
4	0,941	0,998
5	0,969	0,999
6	0,984	0,999

c) *Die Entwicklung der unter b besprochenen Trennkurve.* Zu diesem Zweck teilen wir die Adsorbenssäule in gleiche Schichten entsprechend je einem theoretischen Boden. Die Zone a bis b (Abb. 1) sei gleichmäßig mit einem Gasgemisch beladen. Wird nun das Adsorbat (durch ein Temperaturgefälle) in Bewegung gebracht, so tritt eine Trennung zunächst nur an den Stellen a und b ein im Gegensatz zu einer Stelle c in der

Mitte der Zone. Hat das Adsorbat die Zusammensetzung $x_a : x_b$ und die damit im Gleichgewicht stehende Gasphase die Zusammensetzung $x'_a : x'_b = (x_a : x_b) \cdot \alpha$, so wird nach einem theoretischen Boden die Zusammensetzung des Adsorbates gleich sein $(x_a : x_b) \cdot \alpha$, nach zwei theoretischen Böden $(x_a : x_b) \cdot \alpha^2$ usw. Ebenso wird die Trennung am Ende der Säule erfolgen, nur mit dem Faktor $1/\alpha$, $1/\alpha^2$ usw. In der Mitte der Zone, bei c , wird die Gasphase der Zusammensetzung $(x_a : x_b) \cdot \alpha$ nach Zurücklegung einer Strecke entsprechend einem theoretischen Boden mit einem Adsorbat zusammentreffen, mit dem sie ohnehin schon im Gleichgewicht steht. (Vorausgesetzt, daß α von der Zusammensetzung unabhängig ist.) Dies wird so lange der Fall sein, bis von den beiden Enden der Adsorbatzone her die Trennung fortschreitet. Bei geringer Bodenzahl oder bei verhältnismäßig großer Gasmenge werden wir daher zunächst die in Abb. 4 dargestellte Verteilung der Komponenten (Trennkurven) erhalten.

Auf diese Weise ist zum Teil auch das Verhalten von Stickstoff-Argon-Gemischen bei der Trennung zu erklären (siehe unten). Die Neigung der Tangente an die Trennkurve kann man in Beziehung setzen zur Bodenhöhe, der Zahl der Böden und dem Trennfaktor. Man kann daraus eine dieser Größen berechnen, wenn die anderen bekannt sind.

Sobald sich die der Gl. (3) entsprechende Verteilung der Komponenten eingestellt hat, bleibt diese bei Fortführung des Prozesses erhalten, ohne daß eine schärfere Trennung erreicht werden kann. Diese Verteilung bleibt auch am Ende der Säule erhalten und durch Analyse kleiner nacheinander austretender Anteile kann man die Trennkurve experimentell ermitteln. Für analytische Zwecke kann man dafür sorgen, daß die Übergangsfraction (z. B. jener Teil des Gases, der zwischen 99 und 1% eines der beiden Bestandteile enthält) möglichst klein gehalten wird. Dies erreicht man dadurch, daß man die Adsorbenssäule möglichst dünn und lang wählt; dadurch ist die auf einem theoretischen Boden adsorbierte Gasmenge sehr klein und die Gasmenge, die den sechs Böden

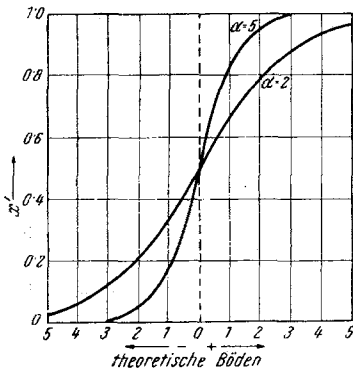


Abb. 3. Theoretische Trennkurve für Desorption mit Rektifikationswirkung bei einem Trennfaktor $\alpha = 2$ und $\alpha = 5$.

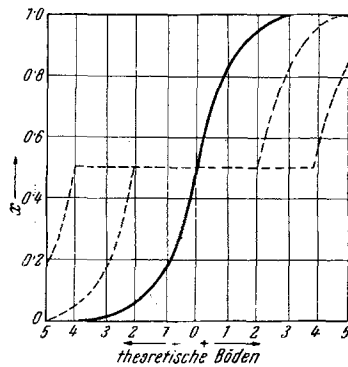


Abb. 4. Entwicklung der Trennkurve für Desorption mit Rektifikationswirkung.

entspricht, welche z. B. bei $\alpha = 5$ 99,3%ige Komponenten ergeben, ist ebenfalls sehr klein.

4. Es wurde nun eine Reihe binärer Gemische untersucht zur Klärung der Frage, ob es möglich ist, das Sorptionsverfahren in der Gasanalyse und bei der Reindarstellung von Gasen allgemeiner anzuwenden als bisher. Als Adsorbens diente stets Aktivkohle (vgl. S. 167/168).

a) *Leicht trennbare Gemische.*

Im folgenden sei zunächst die Trennwirkung einer Adsorbenssäule an Hand von graphischen Darstellungen gezeigt. Auf der Abszisse ist die desorbierte Gasmenge in Prozenten von der Gesamtmenge aufgetragen, auf der Ordinate die Zusammensetzung des desorbierenden Gases. Verwendet wurde bei allen Versuchen die gleiche Menge von 0,7 g Aktivkohle in einem dünnen Rohr von 30 cm Länge und einem Innendurchmesser von 3 mm; als Kühlmittel diente flüssige Luft, wo dies nicht anders angegeben ist. Die Geschwindigkeit, mit der das Kühlbad gesenkt wurde, betrug 1 cm pro Minute, die verwendete Gasmenge betrug in allen

Fällen 60 ccm. Nach den obigen theoretischen Betrachtungen muß es auch gleich sein, in welchem Mengenverhältnis die Komponenten stehen; die Trennkurve muß immer die gleiche Form haben.

Das in Abb. 5 dargestellte Gemisch Methan-Äthan, ebenso das in dieser Darstellung kaum unterscheidbare Äthan-Propan kann auch bei einfacher Desorption ohne Rektifikationswirkung sehr scharf getrennt werden. Hier entartet fast der ganze Verlauf der S-förmigen Trennkurve zu einer fast senkrechten Geraden, was eine nahezu 100%ige, scharfe Trennung bedeutet. In Abb. 6 sind die Trennungen Methan-Äthan

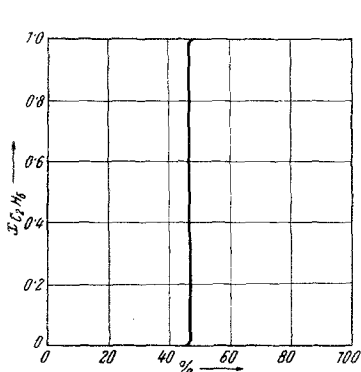


Abb. 5. Trennkurve für das System Methan-Äthan (praktisch identisch: Äthan-Propan).

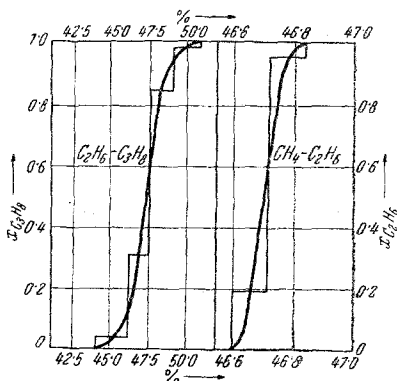


Abb. 6. Trennkurven für die Systeme Äthan-Propan und Methan-Äthan (Abszisse im vergrößerten Maßstab).

(rechts) und Äthan-Propan (links) nochmals dargestellt, nur ist der Maßstab der Abszisse im Verhältnis 100 : 1 bzw. 5 : 1 vergrößert, hiernach ist die Trennung Äthan-Propan merklich weniger scharf als die Trennung Methan-Äthan.

In den nun folgenden Beispielen war nicht mehr, wie bei den obigen, das Versuchsergebnis so selbstverständlich. Eine ungefähre Voraussage, die aber nicht immer stimmt, kann man am ehesten aus den kritischen Daten und dem Siedepunkt machen. In Tabelle 2 seien einige Daten, die auf das Verhalten bei der Adsorption Schlüsse ziehen lassen, zusammengestellt.

Die Systeme Stickstoff-Sauerstoff und Äthan-Äthylen-Acetylen sollen in einer späteren Arbeit genauer untersucht werden. Hier kann nur soviel gesagt werden, daß die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff an Aktivkohle für analytische Zwecke nicht brauchbar ist. Zum Zweck der Reindarstellung kann man die Methode benützen, wenn der zu entfernende Bestandteil nur in geringer Menge vorhanden ist. Eine chemische Reaktion zwischen Aktivkohle und Sauerstoff konnte bei unseren Versuchen nicht festgestellt werden. Die Trennung Äthan-

Äthylen und Äthylen-Acetylen gelingt leicht; die Trennung Äthan-Acetylen ist hingegen nur schwer durchzuführen.

Tabelle 2.

	Molgewicht	Sdp. °C	Kritische Temp. °C	Krit. Druck at
CH ₄	16,04	— 161,5	— 82,5	45,7
C ₂ H ₆	30,07	— 88,6	+ 35	49
C ₂ H ₄	28,05	— 103,5	+ 9,5	50,7
C ₂ H ₂	26,04	(— 83,6)	+ 35,7	61,6
C ₃ H ₈	44,09	— 42,6	+ 96,81	42,0
N ₂	28,01	— 195,8	— 147,1	33,5
O ₂	32,0	— 182,97	— 118,8	49,7
Ar	39,94	— 185,9	— 122,4	48,0
CO	28,01	— 191,5	— 140,2	34,5
CO ₂	44,01	(— 78,5)	+ 31,0	73

In Abb. 7a ist die Trennung Stickstoff-Methan dargestellt. Wie man sieht, ist die Trennung sehr scharf und analytisch brauchbar. Die strichlierte senkrechte Linie gibt die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches an.

Sehr auffallend ist die scharfe Trennung, die man bei einem Gemisch Stickstoff-Kohlenmonoxyd erreicht. Stickstoff und Kohlenoxyd sind

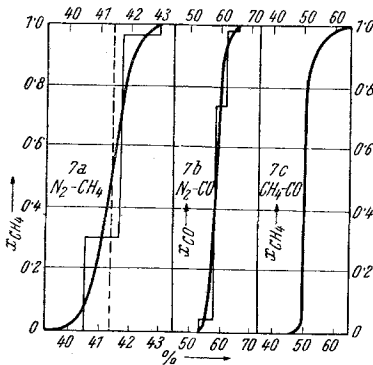


Abb. 7. Trennkurven für die Systeme Stickstoff-Methan, Stickstoff-Kohlenmonoxyd und Methan-Kohlenmonoxyd.

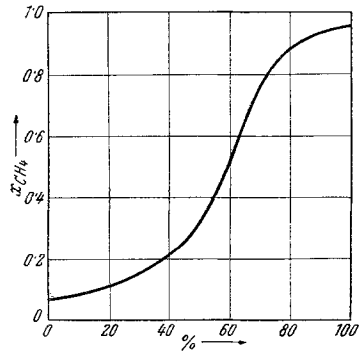


Abb. 8. Trennkurve für das System Methan-Kohlenmonoxyd (ohne Rektifikationswirkung).

isostere Gase, ihre physikalischen Eigenschaften sind sehr ähnlich. Für das Verhalten dieses Systems dürften die chemischen Eigenschaften maßgebend sein. Abb. 7b zeigt die Trennkurve hierfür. Die Trennung ist so scharf, daß man die Methode analytisch verwenden kann.

In Abb. 7c ist die Trennkurve des Systems Methan-Kohlenoxyd dargestellt. Die Trennung ist auch hier für analytische Zwecke brauchbar.

Zum Vergleich sei die Trennkurve desselben Systems gezeigt, wie man sie erhält, wenn man versucht, Methan und Kohlenoxyd durch Desorption ohne Rektifikationswirkung zu trennen (Abb. 8).

Daß die Kurve Abb. 7c im oberen Teil flacher wird, ist zum Teil auf ein Absinken des Trennfaktors in diesem Bereich zurückzuführen, bzw. auf irreversible Bindung des leichteren Bestandteiles.

Am Beispiel Äthylen-Kohlendioxyd wurde nun gezeigt, daß es nicht gleichgültig ist, bei welcher Temperatur man die Trennung durchführt. Abb. 9 zeigt das Ergebnis eines Versuchs, bei dem ein Gemisch Äthylen-Kohlendioxyd unter Anwendung von flüssiger Luft als Kühlmittel ge-

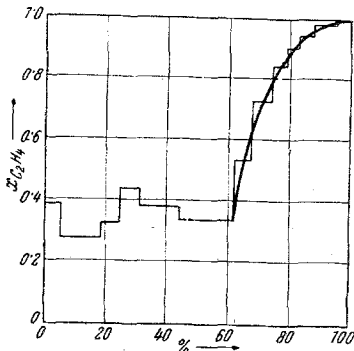


Abb. 9. Trennkurve für das System Äthylen-Kohlendioxyd bei -194°C .

trennt werden sollte, wobei ein sehr schlechtes Ergebnis erzielt worden ist. Dagegen ist die Trennkurve desselben Gemisches bei -78°C mit Kurve 7c praktisch identisch. Die Trennung ist für die Analyse brauchbar. So niedrige Temperaturen, daß das Gasgemisch bereits ohne Adsorptionsmittel einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, sind natürlich nicht anwendbar. Andererseits kann man aber für die praktische Ausführung einer Analyse doch sehr weitgehend flüssige Luft allein verwenden, wenn man das Dewargefäß (Abb. 1) nur zum Teil mit flüssiger

Luft füllt; man erhält dann ein flaches Temperaturgefälle im Adsorptionsrohr und so, vor allem bei mehrkomponentigen Gemischen, für jede Einzelreinigung das geeignete Temperaturintervall. Man hat nur dafür zu sorgen, daß Adsorbatmenge und Temperaturgefälle in einem richtigen Verhältnis stehen. So rührt der linke Teil der Kurve Abb. 9 davon her, daß das Temperaturgefälle im Adsorptionsrohr zu steil war und nicht alles Gas bei der richtigen Temperatur adsorbiert werden konnte.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die beschriebene Methode zur Trennung von Gasen, so bestechend die scharfe Trennwirkung auch erscheinen mag, doch gewisse Nachteile hat. Es dürfte nicht ohne weiteres möglich sein, die Methode dazu zu verwenden, um Gase extremer Reinheit herzustellen. Dichtebestimmungen mit der Stockschen Gaswaage ergaben, daß so gereinigte Gase immer noch 2 bis 3 Promille einer Verunreinigung enthalten. Eine ähnliche Feststellung konnte auch Damköhler³ machen, als er die Reindarstellung von Edelgasen nach diesem Verfahren durchführen wollte. Der Hauptgrund hierfür liegt wohl darin, daß — wie schon oben erwähnt — die zeitliche Reihenfolge der Adsorption einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Desorbates in dem Sinne hat, daß das zuerst adsorbierte Gas fester gebunden ist (Effekt der irreversiblen Bindung).

b) Schwer oder nicht trennbare Gemische.

Die bisher behandelten Gemische sind alle nach der beschriebenen Methode so gut zu trennen, daß man damit analytisch brauchbare Ergebnisse erhält. Nun wurde schon erwähnt, daß es eine Reihe von Systemen gibt, bei denen die Trennung schwieriger ist. Genannt wurden die Systeme Stickstoff—Sauerstoff und Äthan—Acetylen. Weitere Beispiele sind die Systeme Stickstoff—Argon und Sauerstoff—Argon, bei denen die Trennung nicht so leicht erfolgt. Diese beiden Beispiele wurden zur Klärung der Ursachen für die auftretenden Schwierigkeiten herangezogen.

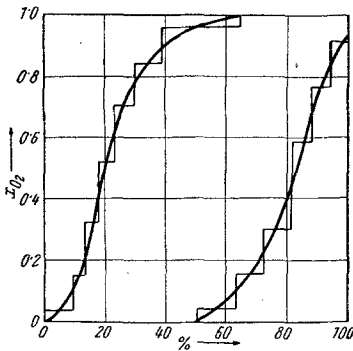


Abb. 10a und b. Trennkurven für das System Sauerstoff—Argon bei verschiedener Zusammensetzung.

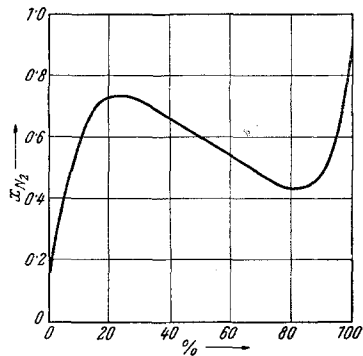


Abb. 11. Trennkurve für das System Stickstoff—Argon.

Wir können das Adsorptionsgleichgewicht genau so wie das Verdampfungsgleichgewicht in einem Koordinatensystem darstellen, auf dessen Abszisse die Zusammensetzung der kondensierten Phase und auf dessen Ordinate die Zusammensetzung der Gasphase aufgetragen ist. Im Falle einer idealen Mischung erhält die Gleichgewichtskurve die Form einer um 45° gedrehten Parabel. In unserem Fall bedeutet „ideale Mischung“ Konstanz des Trennfaktors, die natürlich bei einem Adsorptionsvorgang ebensowenig allgemein ist, wie bei einem Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht. Wir können nun einen schlechten Trenneffekt bei der Desorption entweder auf einen kleinen Trennfaktor zurückführen — die Gleichgewichtskurve würde dann eine flache Parabel werden und für eine Rektifikation wäre eine große Bodenzahl notwendig — oder es kann der Trennfaktor auch an einer Stelle eins werden, was dann im Falle des Adsorptionsgleichgewichtes das Vorliegen eines „azeotropen“ Gemisches bedeuten würde. Bei einigen Trennversuchen schien es, als ob tatsächlich Gemische konstanter Zusammensetzung desorbierten. Wie aber noch gezeigt wird, konnte festgestellt werden, daß unter den hier angegebenen

Bedingungen beim System Stickstoff—Argon kein „Azeotrop“ existiert. Daß bei diesem System an Silikagel ein konstant desorbierendes Gemisch möglich ist, hat *Damköhler*¹⁰ gezeigt.

Zunächst wurde das System Argon—Sauerstoff untersucht. Die Kurven 10 a und b wurden mit Gemischen verschiedener Zusammensetzung erhalten. Wir sehen, daß die Trennschärfe gering, eventuell für präparative Zwecke brauchbar ist. Die Form der Kurve ist annähernd unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches.

Die Trennung Stickstoff—Argon ergab eine abnorme Kurvenform, die nicht ohne weiteres erklärt werden konnte (Abb. 11 zeigt zwei Beispiele).

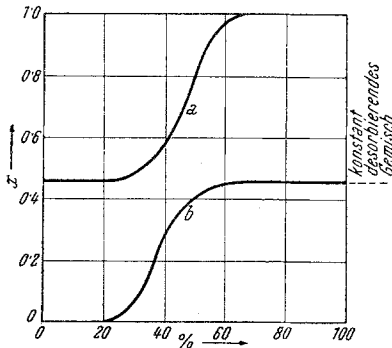


Abb. 12. Theoretische Trennkurve für den Fall eines konstant desorbierenden Gemisches.

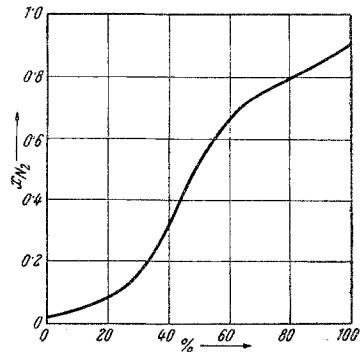


Abb. 13. Trennkurve für das System Stickstoff—Argon mit nur 5 cm Gas.

Mehrere Wiederholungen des Versuches ergaben immer wieder dieselben Ergebnisse.

Die Annahme eines konstant desorbierenden Gemisches führte zu keiner Erklärung. Die Kurve müßte dann entweder die Form a oder b der Abb. 12 haben. Weiter könnte der Trennfaktor in der Mitte der Kurve kleiner als eins werden. Dies ist unwahrscheinlich und trifft, wie später gezeigt wird, tatsächlich auch nicht zu.

Nimmt man aber an, daß infolge einer *relativ großen Gasmenge* und einer zu geringen Bodenzahl die Kurve nicht vollständig entwickelt worden ist, muß die Kurve die Form Abb. 4 haben. Daß das Mittelstück in Abb. 11 (und allen anderen Versuchen) nicht horizontal ist, sondern daß ein Maximum und ein Minimum auftreten, läßt sich dadurch erklären, daß der Trennfaktor in diesem Bereich durch ein Minimum geht. Ein horizontales Mittelstück könnte nur bei konstantem α erreicht werden. Ein Maximum des Trennfaktors müßte einen entgegengesetzt gekrümmten Verlauf bewirken.

Die erste Annahme wurde tatsächlich bestätigt: Nimmt man zu dem

¹⁰ G. *Damköhler*, Z. physik. Chem., Abt. B **23**, 69 (1933).

Versuch nur eine *kleine* Gasmenge (5 ccm), so sieht die Trennkurve völlig anders aus (Abb. 13). Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus den unter 3c angestellten Überlegungen.

Die Annahme, daß der Trennfaktor durch ein Minimum geht, wurde durch direkte Messungen bestätigt. Abb. 14 zeigt den Trennfaktor als Funktion der Zusammensetzung des adsorbierten Gemisches. Die Messungen wurden unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Trennversuche (Abb. 11). Die Gleichgewichtskurve des Systems Stickstoff—Argon an Aktivkohle bei -194°C zeigt Abb. 15.

5. Da die Trennkurve und die Gleichgewichtskurve Funktionen des Trennfaktors α sind, kann die eine Kurve aus der anderen errechnet werden; wir benötigen hierzu nur Angaben über die Höhe eines theore-

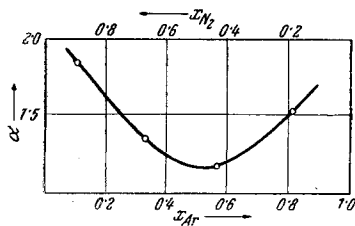


Abb. 14. Trennfaktor für das System Stickstoff—Argon an Aktivkohle als Funktion des Molenbruches.

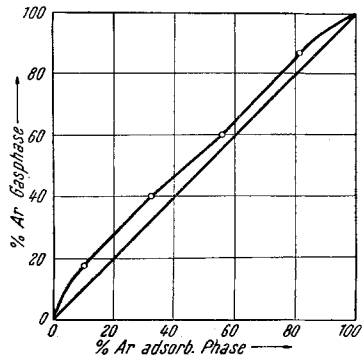


Abb. 15. Gleichgewichtskurve für das System Stickstoff—Argon an Aktivkohle bei -194°C .

tischen Bodens und über die Gasbeladung des Adsorbens. Andererseits kann man umgekehrt die Höhe des theoretischen Bodens berechnen, wenn man Trennkurve, Gleichgewichtskurve und die Gasbeladung kennt. Da die Gasbeladung nicht genau angegeben werden kann, ist auch die Berechnung der Höhe des theoretischen Bodens nicht ganz exakt.

Bei einer Gasbeladung von 100 ccm je Gramm Adsorbens ergab sich unter unseren Bedingungen die Höhe eines theoretischen Bodens zu 0,9 mm. Die Berechnung wurde mittels der experimentellen Ergebnisse am Beispiel des Stickstoff-Argon-Gemisches durchgeführt. Die Werte stimmen gut mit denen überein, die mit Hilfe anderer Gemische gefunden worden sind. Die ganze Adsorbenssäule von 30 cm Höhe entspricht somit 330 theoretischen Böden, allerdings nur unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen (Bewegung der Adsorbzone mit 1 cm pro Minute).

6. Experimentelles. Die Desorption erfolgte in einem U-Rohr nach Abb. 1 mit einer Aktivkohlenmenge von 0,7 g in einer 30 cm hohen Schicht. Das Gas wurde mit einer 3stufigen Quecksilberdiffusionspumpe abgesaugt und mittels *Töpler*-Pumpe quantitativ in einer Bürette gesammelt. Die Zelle zur Messung der Wärmeleitfähigkeit ist zwischen Diffusionspumpe

und *Töpler*-Pumpe eingeschaltet. Die Messung erfolgte bei einem Druck von 10 Torr.

Um die Trennkurve zu ermitteln, war es je nach Trennschärfe notwendig, mit kleinen Gasmengen von einigen Zehntel ccm quantitative Bestimmungen binärer Gemische durchzuführen. Wo der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit der beiden Komponenten groß genug war, wurde dies mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit gemacht, also bei den Systemen Methan—Äthan, Äthan—Propan, Stickstoff—Methan, Methan—Kohlenoxyd, Argon—Stickstoff, Argon—Sauerstoff, Äthylen—Kohlendioxyd. Die Bestimmung von Stickstoff-Kohlenoxyd-Gemischen erfolgte in der Weise, daß das Gas über erhitztes Kupferoxyd geleitet wurde und dann mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode der Gehalt an Kohlendioxyd bestimmt wurde. Für die Praxis der Analyse kann man den Durchbruch des Kohlenoxyds nach dem Stickstoff sehr schön durch die sprungartige Änderung der Farbe einer Gasentladung von rot nach blau feststellen, wenn man einen Hochfrequenzvakuumprüfer in die Nähe des U-Rohres bringt.

Bei den Gemischen Stickstoff-Sauerstoff wurde der Sauerstoff durch trockene Absorptionsmittel entfernt und dann die Volumsabnahme bestimmt. Die Volumsmessung erfolgte bei den kleinen Gasmengen unter verringertem Druck. Die Trennung Äthan-Äthylen-Acetylen mußte durch Absorption auf nassem Weg erfolgen. Da diese Analysenmethode, wie auch die Bestimmung von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen nicht völlig befriedigte, wird die Untersuchung dieser Systeme gesondert erfolgen.

Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* danke ich vielmals für die Förderung und Unterstützung meiner Arbeit.

Der Reuttener Textilwerke-A. G., Herrn Dr. *Robert Thyll* und Herrn Direktor *Franz Kaniak* danke ich für die großzügige Förderung der Arbeit und für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung wissenschaftlicher Geräte.