

Diss. ETH 4934

**Über Gleichgewicht und Dynamik bei der  
Mischadsorption und -desorption von Luftfeuchtigkeit  
und organischen Dämpfen an Aktivkohle**

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der technischen Wissenschaften  
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

UELI HUBER

Dipl. Ing. Chem. ETH  
geboren am 13. April 1945  
von Ganterschwil SG

Angenommen auf Antrag von  
Herrn Prof. Dr. J. R. Bourne, Referent  
Herrn PD Dr. B. Böhlen, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1972

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn PD Dr. B. BOEHLEN

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit am Technisch-chemischen  
Laboratorium der ETHZ ausgeführt wurde, möchte ich für seine  
wertvollen Ratschläge und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen  
bestens danken.

Ein besonderer Dank gilt dem LABORATORIUM WIMMIS der  
GRUPPE FUER RUESTUNGSDIENSTE für die finanzielle Unterstützung.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Begriffe und Symbole	5
3. Theoretisches zu den physikalischen Sorptionsvorgängen auf Aktivkohle	7
3.1. Adsorptionsgleichgewicht	7
3.2. Sorptionsdynamik	16
3.3. Diskussion	19
4. Versuchsmethodik	21
4.1. Versuchsführung	21
4.2. Adsorptive und Adsorbentien	22
4.3. Versuchsbedingungen	23
5. Messapparatur	24
6. Analysemethode	27
7. Physikalische Daten	29
7.1. Adsorbentien	29
7.2. Adsorptive	30
8. Beschreibung des praktischen Versuchsablaufes	31
8.1. Vorbehandlung der Kohle	31
8.2. Adsorption	31
8.3. Desorption	32
8.4. Messung der reinen Wasserisotherme	32
9. Dynamische Adsorptionsmessungen bei 20°C	33
9.1. Messungen mit imprägnierter Kohle	34
9.2. Messungen mit nicht imprägnierter Kohle	54
9.3. Vergleich der Adsorptionsdaten von imprägnierter und nicht imprägnierter Kohle	58
9.4. Zusammenfassung	60

	Seite
10. Anwendung von Isothermengleichungen auf die Gleichgewichtskurven an imprägnierter Kohle	62
10.1. Dubiningleichung	62
10.2. BET-Gleichung	64
10.3. Vergleich der Daten aus den Berechnungen nach Dubinin und BET	66
10.4. Zusammenfassung	67
11. Dynamische Desorptionsmessungen an vollständig beladenen Schichten bei 20°C	68
11.1. Messungen mit imprägnierter Kohle	69
11.2. Messungen an nicht imprägnierter Kohle	79
11.3. Aenderung der Adsorbatverteilung in der Kohleschicht während der Desorption	80
11.4. Berechnung der Desorptionsisoplanen nach der Methode von Hinshelwood	82
11.5. Zusammenfassung	87
12. Desorption aus unvollständig beladenen Schichten	88
12.1. Messungen mit trockenem Trägergas	89
12.2. Messungen mit Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit	94
12.3. Vergleich der Messergebnisse mit und ohne Feuchtigkeit	94
12.4. Zusammenfassung	99
13. Temperaturmessungen in der Kohleschicht während der Sorptionsvorgänge	100
13.1. Praktische Durchführung der Temperaturmessung	101
13.2. Ergebnisse der Temperaturmessungen	101
13.3. Gleichgewichtsbetrachtungen unter Berücksichtigung der Temperatur	114
13.4. Zusammenfassung	119

	Seite
14. Adsorptionsmessungen unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichts	120
14.1. Adsorption der reinen Adsorptive	122
14.2. Dynamische Adsorptionsmessungen bei 30°C mit feuchtem Trägergas	123
14.3. Zusammenfassung	129
15. Schlussbemerkungen	130
16. Zusammenfassung	132
17. Literaturverzeichnis	135

## 1. Einleitung

Aktivkohle ist dank der grossen Oberfläche und einem ausgedehnten Mikroporensystem befähigt, Gasmoleküle in grösseren Mengen mit physikalischen Kräften reversibel zu adsorbieren. Das Gleichgewicht zwischen der Adsorbatkonzentration auf der Kohle und der Adsorptivkonzentration in der Gasphase wird bestimmt durch den Partialdruck des Adsorptivs, die Temperatur, die Molekül- und Adsorbensstruktur sowie die Art und Menge von anderen adsorbierbaren Stoffen im System.

Aktivkohlefilter werden u. a. dort eingesetzt, wo es gilt, organische Gase und Dämpfe in kleinen und kleinsten Konzentrationen aus Gasströmen zu entfernen, sei es zur Gasreinigung oder zur Rückgewinnung der gasförmigen Fremdstoffe. Die Wirkungsweise sei in Figur 1.1 schematisch dargestellt:

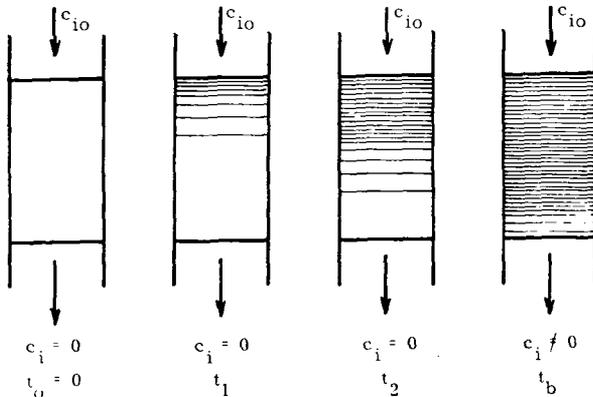


Fig. 1.1: Dynamische Adsorption im Festbett

Der oberste Teil der Schicht adsorbiert das in hoher Konzentration anströmende Adsorptiv relativ rasch. Da das Gleichgewicht sich aber nur mit endlicher Geschwindigkeit einstellen kann, fliesst ein Teil des Adsorptivs tiefer in die Schicht ein. Ueber eine mehr oder weniger breite Zone hinweg wird es dabei praktisch vollständig adsorbiert.

Es kommt zur Ausbildung einer Adsorptionsfront, die mit einer gewissen - im Idealfall konstanten - Geschwindigkeit durch die Schicht wandert. Der Durchbruch erfolgt dann, wenn die Adsorptionszone das Schichtende erreicht, bezw. wenn (von der Qualität der Analyseprobe abhängig) im austretenden Strom ein Abweichen der Adsorptivkonzentration von Null festgestellt wird. Das Adsorbens wird als total gesättigt betrachtet, wenn Ausfluss- und Eintrittskonzentration identisch geworden sind. Die Kurve, die den Konzentrationsverlauf am Schichtende in Funktion der Zeit beschreibt, wird Durchbruchisoplane genannt.

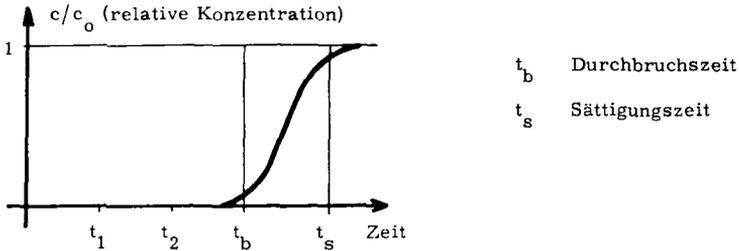


Fig. 1.2: Durchbruchisoplane

Für die Nutzkapazität eines Filters ist in den meisten Fällen die Durchbruchzeit massgebend. Diese hängt u. a. ab vom Adsorptionsmechanismus, der Lage des Gleichgewichts, dem Gasdurchsatz, der Form des Filterbetts und nicht zuletzt von der Anwesenheit von Begleitadsorptiven.

Wird die Adsorptivzufuhr vor Erreichen des Durchbruchs unterbrochen, das Trägergas aber weiterhin durch die Schicht geleitet, so bleibt die Adsorptionsfront keineswegs stehen. Das bereits adsorbierte Material wird über den noch unbeladenen Schichtteil gegen das Filterende transportiert, wo es dann - allerdings erheblich später - ebenfalls zu einer Art Durchbruch kommt. Der Desorption im vorderen Schichtteil folgt somit eine Adsorption im hinteren Schichtteil, vergleichbar mit einer dynamischen Adsorption bei laufend abnehmender Eintrittskonzentration.

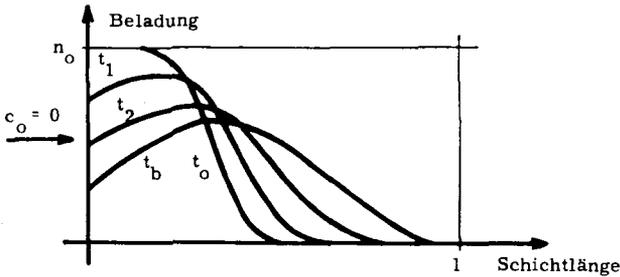


Fig. 1.3: Transport von Adsorbat längs der Schicht durch reines Trägergas

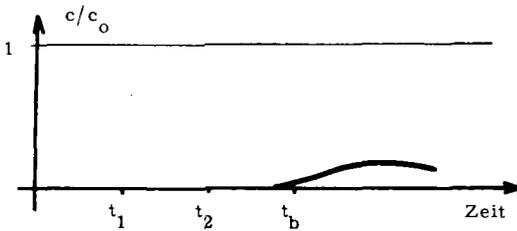


Fig. 1.4: Durchbruchisoplane resultierend aus dem Transportvorgang gemäss Figur 1.3

Im praktischen Einsatz von Kohlefiltern für die Luftreinigung ist neben einem oder mehreren Adsorptivstoffen meist auch Wasserdampf in Form von Luftfeuchtigkeit als weitere Komponente zu berücksichtigen. Da das Adsorptionsverhalten von organischen Substanzen und dasjenige von Wasserdampf auf Aktivkohle stark verschieden sind, kann wohl kaum von Mischadsorption gesprochen werden. Es muss aber trotzdem erwartet werden, dass sich Verdrängungs- und Lösungsvorgänge parallel zur Ad- und Desorption abspielen, dass somit die Anwesenheit von Feuchtigkeit auf der Kohle deren Adsorptionskapazität für organische Stoffe beeinflusst.

Es gibt denn auch einige Arbeiten, in denen die Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit beschrieben wird. BARDAN und SCARLATESCU (1) beobachteten, dass die Durchbruchzeiten für in Wasser unlösliches Chlorpikrin bei steigendem Feuchtigkeitsgehalt von Trägergas und Kohle aber sonst gleichbleibenden Bedingungen sinken, dass sich bei Phosgen und Chlor Adsorption, Absorption und Hydrolyse überlagern. DOLE und KLOTZ (2) fanden, dass Feuchtigkeitswerte bis über 50 % die Adsorption von Chlorpikrin nicht, wohl aber jene von Phosgen wegen auftretender Hydrolyse beeinflussen. VOLMAN und DOYLE (3) untersuchten den Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Adsorption von Neopentan, Methyläthyläther und Methanol. Sie stellten fest, dass eine relative Feuchtigkeit von 80 % gegenüber 0 % die Adsorptionskapazität für wasserunlösliche Adsorptive stark reduziert, für wasserlösliche hingegen besonders bei niedrigen Konzentrationen erhöht. In Filteranlagen für radioaktives Jod und Methyljodid wird der gravierende Einfluss der Feuchtigkeit durch eine spezifische Imprägnierung der Kohle umgangen. ROBELL (4), (5) stellte fest, dass Feuchtigkeitswerte über 30 % eine erhebliche Verminderung der Kapazität sowohl für wasserlösliches Methanol als auch für n-Butan zur Folge haben.

Es dürfte auf der Hand liegen, dass für eine zuverlässige Dimensionierung von Filteranlagen der Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Sorptionsprozesse zumindest qualitativ bekannt sein muss. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, aufgrund von Messungen mit organischen Dämpfen als Modellsubstanzen den Feuchtigkeitseinfluss auf Ad- und Desorptionsvorgänge in durchströmten Aktivkohleschichten experimentell aufzuzeigen und wenn möglich rechnerisch zu erfassen.

## 2. Begriffe und Symbole

Zum besseren Verständnis werden einige wenige Begriffe etwas näher umschrieben. Seltener verwendete Symbole oder Spezialfälle der unten aufgeführten Grössen sind - sofern notwendig - im Text definiert.

Adsorbens	poröses Adsorptionsmittel
Adsorptiv	adsorbierbare Komponente in der Gasphase
Adsorbat	adsorbierte Substanz auf der Adsorbensoberfläche
Isoplane	Gaskonzentrations/Zeit-Kurve bei einer bestimmten Stelle der Adsorbensschicht während der dynamischen Ad- und Desorption
Isochrone	Verteilung der Gaskonzentration über die Schichtlänge bei einer bestimmten Zeit
Isotherme	Gleichgewichtskurve zwischen Gaskonzentration und Beladung (Adsorbatkonzentration) bei einer bestimmten Temperatur
A	spezifische Oberfläche ( $m^2/g$ )
$a_i$	Anzahl Mol der Komponente i im Adsorbat (mol/g)
B	Dubininkonstante ( $(^\circ K)^{-2}$ )
C	Konstante (-)
$c_i$	Konzentration der Komponente i (mg/l)
$c_{oi}$	Eintrittskonzentration der Komponente i (mg/l)
$c/c_o$	relative Konzentration (-)
$c_s$	Gaskonzentration bei vollständiger Sättigung des Trägergases (mg/l)
F	Flächenbedarf einer Molekel ( $\text{\AA}^2$ )
f	Symmetriefaktor der Isoplane (-) = Fläche über der Isoplane / Totalfläche (zwischen $t_b$ und $t_s$ )
$f_i$	Fugazität der Komponente i (at)
$f_{si}$	Sättigungsfugazität der Komponente i (at)
$k, k_i$	Konstante
l	Schichtlänge (cm)
m	Adsorbenseinwaage (g)

$n_i$	Adsorbatkonzentration der Komponente $i$ (g/g)
$n_{oi}$	Adsorbatkonzentration der Komponente $i$ im Gleichgewicht mit $c_{oi}$ (g/g)
$O_{BET}$	spezifische Oberfläche nach BET-Methode ( $m^2/g$ )
$P$	Totaldruck (mmHg)
$p_i$	Dampfdruck der Komponente $i$ (mmHg)
$p_{si}$	Sättigungsdampfdruck der Komponente $i$ bei der Temperatur $T$ (mmHg)
$p/p_s$	relativer Dampfdruck (-)
$Q$	Querschnittsfläche ( $cm^2$ )
$R$	Gaskonstante ( $cal/mol^{\circ}C$ )
$r. F.$	relative Feuchtigkeit bei der Adsorptionstemperatur (%)
$r. F. T$	relative Feuchtigkeit bei der Temperatur $T$ (%)
$T$	Temperatur ( $^{\circ}C$ )
$t$	Zeit (min)
$t_b$	Durchbruchzeit (min) (meist $c/c_o = 0.05$ )
$t_h$	Halbwertszeit (min) ( $c/c_o = 0.5$ )
$t_s$	Sättigungszeit (min) ( $c/c_o = 0.95$ )
$V$	Volumen ( $cm^3$ )
$\dot{V}$	Volumdurchsatz (l/min)
$V_m$	adsorbiertes Gasvolumen bei monomolekularer Bedeckung ( $cm^3/g$ )
$v$	Molvolumen des Adsorbats bei der Adsorptionstemperatur im flüssigen Zustand ( $cm^3/mol$ )
$v_L$	lineare Gasgeschwindigkeit ( $cm/sec$ )
$W$	gefülltes Mikroporenvolumen ( $cm^3/g$ )
$W_o$	limitierendes Mikroporenvolumen ( $cm^3/g$ )
$x$	Länge (cm)
$x_i$	Molenbruch der Komponente $i$ in der Flüssigkeit (-)
$x_{ai}$	Molenbruch der Komponente $i$ im Adsorbat (-)
$y_i$	Molenbruch der Komponente $i$ in der Gasphase (-)
$\beta$	Affinitätskoeffizient (-)
$\epsilon$	Adsorptionspotential (kcal/mol)
$P_i$	Parachorwert der Komponente $i$

### 3. Theoretisches zu den physikalischen Sorptionsvorgängen auf Aktivkohle

#### 3.1. Adsorptionsgleichgewicht

##### 3.1.1. Einkomponentensysteme

Es würde zu weit führen, im Rahmen dieser Arbeit auf die verschiedenen Ansätze von LANGMUIR (6), FREUNDLICH (7), BRUNAUER, EMMETT und TELLER (8), HUETTIG (9), HARKINS und JURA (10) und anderen näher einzutreten. Der Gültigkeitsbereich dieser Theorien ist zudem meist recht stark eingeschränkt. Aufbauend auf die Arbeiten von POLANYI (11) haben u. a. DUBININ (12) und LEWIS (13) Methoden entwickelt, mittels derer aus einer einzigen experimentell gemessenen Isotherme und einigen physikalisch-chemischen Daten eine Vielzahl von Isothermen verschiedener Adsorptive auf demselben Adsorbens bei beliebigen Temperaturen und Drucken berechnet werden können.

##### 3.1.1.1. Adsorptionspotential von POLANYI (11)

Die Theorie von POLANYI basiert auf der Annahme, dass von der Oberfläche eines porösen Adsorbens ausgehende Kräfte bis zu einem gewissen Abstand Gase zu komprimieren vermögen. Jeder Punkt in diesem Kraftfeld besitzt ein bestimmtes Adsorptionspotential  $\epsilon$ . Das Volumen, das zwischen der Oberfläche des Adsorbens und der Fläche mit dem Grenzpotential  $\epsilon = 0$  eingeschlossen ist, wird als das maximal adsorbierbare Volumen  $W_0$  angenommen.

Für jedes Adsorbens-Adsorbat-Paar existiert eine temperaturunabhängige charakteristische Kurve  $\epsilon = f(W)$ . Da anzunehmen ist, dass die Adsorbatdichte von  $\epsilon_0$  bis  $\epsilon = 0$  stetig absinkt, definierte POLANYI das Adsorptionspotential mit Hilfe der Beziehung für die isotherme Kompressionsarbeit:

$$\epsilon = \int_{p_1}^{p_2} V dp = RT \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1)$$

- wobei:  $p_1$  Gleichgewichtsdruck in der Gasphase  
 $p_2$  Druck des komprimierten Adsorptivs auf der Adsorbens-  
 oberfläche

Wie entsprechende Experimente zeigen, sind die nötigen Voraussetzungen, dass - das Potential durch die Anwesenheit des Adsorbats im Potentialfeld nicht beeinflusst wird,

- die Art der Wechselwirkungen der Moleküle im adsorbierten Zustand wie im gasförmigen gleich ist,
- die adsorbierte Phase inkompressibel ist,
- die Gasphase ideales Verhalten aufweist,

bei der Adsorption auf Aktivkohle meist recht gut erfüllt.

Wie aber erwähnt, muss die Dichteänderung mit dem Abstand von der Oberfläche berücksichtigt werden. Dabei sind drei Fälle zu unterscheiden:

- a)  $T \ll T_c$  Dichte des Adsorbats ist identisch mit der Dichte des flüssigen Adsorptivs bei der Adsorptionstemperatur.
- b)  $T > T_c$  Die adsorbierte Phase ist ein komprimiertes Gas.
- c)  $T < T_c$  Das Adsorptiv ist teils verflüssigt, teils komprimiert.

Im Zusammenhang mit den Zielsetzungen dieser Arbeit interessiert nur der einfache Fall a). Bei Adsorption von Dämpfen ( $T \ll T_c$ ) wird die Gleichung 1) zu:

$$\epsilon = RT \cdot \ln \frac{p_s}{p} = \epsilon(W) \quad 2)$$

- wobei:  $p_s$  Sättigungsdampfdruck des flüssigen Adsorptivs bei der Adsorptionstemperatur  
 $p$  Dampfdruck des Adsorptivs über dem Adsorbat

Wegen der über das ganze Adsorbatvolumen konstanten Dichte gilt:

$$W = a \cdot v \quad 3)$$

- wobei:  $W$  total adsorbiertes Volumen  
 $a$  Anzahl Mole im Adsorbat  
 $v$  flüssiges Molvolumen des Adsorbats bei Adsorptionstemperatur

Die Polany-Theorie genügt zwar, die Temperaturabhängigkeit des

Adsorptionsgleichgewichts eines bestimmten Adsorbens-Adsorbat-Systems zu erfassen; sie liefert aber keinen analytischen Isothermenausdruck.

3.1.1.2. Theorie der Füllung des Mikroporenvolumens von Aktivkohle  
DUBININ (12) geht von der Beobachtung aus, dass die charakteristischen Potentialkurven verschiedener Adsorptive auf ein und demselben Adsorbens affin zueinander sind, d.h. dass sich die Werte für das Adsorptionspotential entsprechend einem bestimmten Adsorbatvolumen nur um einen konstanten Faktor unterscheiden:

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 \cdot \beta \quad 4)$$

wobei:  $\beta$  Affinitätskoeffizient,  
temperaturunabhängig und praktisch unabhängig von der  
Adsorbensstruktur.

Die Kurven sind affin zueinander über den Bereich von ca. 15-85 % des adsorbierten Volumens. Ferner stellte der Autor eine gewisse Aehnlichkeit der Funktion  $W = W(\epsilon)$  mit dem positiven Ast der Gauss'schen Fehlerkurve fest, wobei  $W_0$  in Gleichung 5) ziemlich genau mit dem Mikroporenvolumen des Adsorbens übereinstimmt.

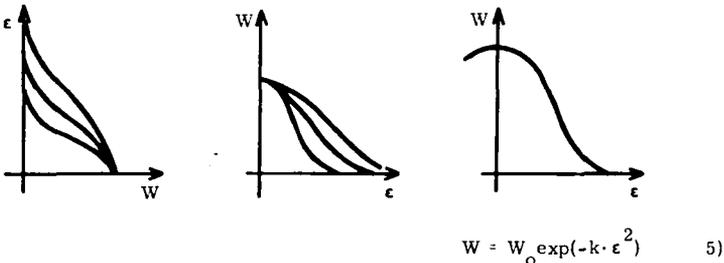


Fig. 3.1: Analogie zwischen Potentialkurven und dem Gauss'schen Fehlerintegral

Wenn in Gleichung 5) die Gleichungen 2) und 3) eingesetzt werden, ergibt sich:

$$a = \frac{W_0}{v} \cdot \exp(-k \cdot (RT \cdot \ln \frac{p_s}{p})^2) \quad 6)$$

Die Konstante  $k$  in Gleichung 6) hängt einerseits von der Affinität des Adsorptivs zur Kohle und andererseits von der Porenstruktur des Adsorbens ab. Je feiner die Mikroporen sind, desto mehr überlagern sich die Van der Waals-Kräfte von gegenüberliegenden Wänden, und desto höher ist der Wert des Adsorptionspotentials in diesen Poren.

Gleichung 5) lässt sich nach  $\epsilon$  auflösen:

$$\epsilon = \frac{1}{\sqrt{k}} \cdot \sqrt{\ln \frac{W_0}{W}} \quad 7)$$

Ein Vergleich des Potentialwertes bei gleichem adsorbiertem Volumen für zwei verschiedene Adsorbate ergibt mit Gleichung 4):

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} = \beta \quad \text{oder} \quad k_2 = \frac{k_1}{\beta^2} \quad 8)$$

Wird dieser Ausdruck in Gleichung 6) eingesetzt, so ergibt sich:

$$a = \frac{W_0}{v} \cdot \exp\left(-\frac{k_1}{\beta^2} \cdot (RT \cdot \ln \frac{p_s}{p})^2\right) \quad 9)$$

Falls eine Standardsubstanz mit  $\beta = 1$  gewählt wird, ist  $k$  nur noch eine Funktion der Adsorbensstruktur. Durch Ersetzen des natürlichen Logarithmus und Einführen von  $B$  resultiert:

$$B = k_1 (2.3 \cdot R)^2 \quad 10)$$

$$a = \frac{W_0}{v} \cdot \exp(-BT^2/\beta^2 \cdot (\log \frac{p_s}{p})^2) \quad 11)$$

oder linearisiert:

$$\ln(a) = \ln\left(\frac{W_0}{v}\right) - BT^2/\beta^2 \cdot (\log \frac{p_s}{p})^2 \quad 12)$$

Mit dieser, von nun an kurz Dubiningleichung genannten Beziehung ist es möglich, aus einer experimentell gemessenen Isotherme die Gleichgewichtskurven von beliebigen anderen Adsorptiven ziemlich genau zu berechnen, falls die Temperaturen genügend weit unter der kritischen Temperatur  $T_c$  liegen. Sie ist auf Kohletypen mit ausgeprägter Mikro-

porenstruktur anwendbar. Voraussetzung ist, dass der Affinitätskoeffizient  $\beta$ , das flüssige Molvolumen  $v$  und der Sättigungsdampfdruck  $p_s$  des Adsorptivs bei der Adsorptionstemperatur bekannt sind. Für Annäherungen genügt es, für  $\beta$  den Quotienten der flüssigen Molvolumina des gegebenen und des Standarddampfes oder ihrer Parachorwerte zu setzen:

$$\beta_i = \frac{P_i}{P_0}$$

Aus der Ableitung geht hervor, dass die Konstante  $B$  ein Mass für die Feinheit des Mikroporensystems eines Adsorbens ist. Je feiner die Mikroporen sind, desto kleiner wird der Wert von  $B$ .

### 3.1.2. Adsorptionsisothermen von Mehrkomponentensystemen

Wie oben beschrieben, können im adsorbierten Zustand Substanzen bei Temperaturen und Drücken als kondensierte Phase auftreten, die sonst bei gleichen Bedingungen gasförmig sind. Die Adsorption drängt sich damit als Trennoperation für alle Stoffgemische auf, deren Destillation die Anwendung hoher Drucke und tiefer Temperaturen erfordert. Deshalb wurden auch ausgedehnte Untersuchungen von Gleichgewichten zwischen Gemischkomponenten und Adsorbentien durchgeführt, und Theorien entwickelt, die vorwiegend Systeme mit chemisch ähnlichen Komponenten wie z. B. Kohlenwasserstofffreien beschreiben können. Wohl sind die konventionellen Ansätze von LANGMUIR (6), FREUNDLICH (7), BRUNAUER, EMMETT und TELLER (8) in gewissen Fällen anwendbar, doch ist deren Gültigkeitsbereich meist zu eng. In der respektablen Anzahl von aufgestellten Theorien lassen sich zwei Hauptrichtungen feststellen. Die eine geht von der Annahme einer idealen adsorbierten Lösung aus, die andere basiert auf dem Adsorptionspotential von POLANYI (11). In beiden sollen Mischadsorptionsgleichgewichte aufgrund der Reingasisothermen ohne Daten für Mischsorption berechnet werden können.

### 3.1.2.1. Die ideale adsorbierte Lösung

MYERS (14), MYERS und PRAUSNITZ (15) gehen von einer der Gibbs-Duhem-Gleichung für Flüssigkeiten analogen Beziehung aus:

$$\frac{\pi \cdot A}{RT} = \int_0^{a'} \frac{a}{p} dp \quad (13)$$

wobei:  $\pi$  zweidimensionaler Druck (N/m)  
 $A$  spezifische Oberfläche (m<sup>2</sup>/g)  
 $a$  Beladung (mol/g)

Durch Integration von Gleichung 13) kann aus den Isothermen der reinen Komponenten die Grösse  $\pi$  in Funktion von  $a$  ermittelt werden. Für die adsorbierte Mischung lässt sich eine dem Raoult'schen Gesetz analoge Beziehung aufstellen:

$$p_i = P \cdot y_i = p_{i0} \cdot x_{ai} \quad (14)$$

wobei:  $p_{i0}$  Gleichgewichtsdruck der rein adsorbierten Komponente  $i$  bei derselben Temperatur und demselben Druck  $\pi$  wie bei der adsorbierten Mischung.

Zusammen mit den Gleichungen:

$$\frac{1}{a_i} = \sum \frac{x_{ai}}{a_{i0}} \quad (15)$$

und

$$a_i = a \cdot x_{ai} \quad (16)$$

ist es möglich, ein Mischsystem von chemisch ähnlichen Verbindungen aufgrund der Reingasisothermen zu berechnen.

KIDNAY und MYERS (16) schlagen eine Vereinfachung vor, mittels derer sich Gleichung 13) im niedrigen Druckbereich genauer integrieren lässt.

$$\frac{\pi \cdot A}{RT} = \int_0^{a'} \frac{d(\log p)}{d(\log a)} da \quad (17)$$

wobei:  $p$  Totaldruck im System  
 $a'$  Totalzahl Mol Adsorbat

Diese Vereinfachung ist statthaft, falls die  $n$ -Werte bei einer bestimmten Adsorbatmenge für beide Komponenten identisch sind.

Wenn chemisch stark verschiedene Verbindungen adsorbiert werden, ist es möglich, Aktivitätskoeffizienten in die Rechnung einzubeziehen. Deren Ermittlung bedingt aber, dass sehr genaue Isothermenmessungen zur Verfügung stehen. Die Fehler bei Mehrschichtbedeckung sind relativ gross.

### 3.1.2.2. Mischadsorption ausgehend vom Adsorptionspotential

Während LEWIS (13) zur Berechnung des Mischadsorptionsgleichgewichts noch eine zusätzliche empirische Beziehung von der Form:

$$\sum a_i/a_{i0} = 1 \quad 18)$$

wobei:  $a_i$  Molzahl Adsorbat der Komponente  $i$   
 $a_{i0}$  Molzahl Adsorbat der Komponente  $i$  wenn allein adsorbiert  
bei einem Druck  $p_{i0} = p_1 + p_2 + \dots + p_i$

braucht, verwenden GRANT und MANES (17) lediglich die Isothermen der reinen Komponenten.

Mit den Gleichungen:

$$x_{a1} + x_{a2} + \dots = 1 \quad 19)$$

und

$$\frac{1}{V_1} \cdot \ln(x_a \cdot \frac{f_s}{f})_1 = \frac{1}{V_2} \cdot \ln(x_a \cdot \frac{f_s}{f})_2 = \dots \quad 20)$$

wobei:  $V_i$  molares Volumen der Komponente  $i$  beim normalen Siedepunkt  
 $f_{si}$  Sättigungsfugazität für flüssiges Adsorptiv bei der Adsorptionstemperatur  
 $f_i$  Fugazität der Komponente  $i$

berechnen sich bei gegebenen  $V_i$ - und  $f_i$ -Werten die Molenbrüche durch Approximation. Durch Einsetzen der gefundenen  $x_a$ -Werte in eine der Gleichungen 20) ergibt sich aus der charakteristischen Isotherme das total adsorbierte Volumen  $V_t$ . Es wird also die Gültigkeit des Additivitäts-

prinzips vorausgesetzt.

$$a \cdot (x_{a1} V_1 + x_{a2} V_2 + \dots) = V_t \quad a_i = a \cdot x_{ai} \quad 21)$$

wobei:  $V_i$  molares Volumen, berechnet mit der Dichte bei der Temperatur entsprechend dem Dampfdruck

$$p_i = \frac{P \cdot y_i}{x_{ai}} \quad 22)$$

Die Methode ist für Adsorbatgemische anwendbar, deren Komponenten mittels der Potentialtheorie erfasst werden können, und bei denen mit guter Annäherung Idealität in der adsorbierten Phase angenommen werden kann. Sie kommt somit für Gemische mit Wasser nicht in Frage.

ROBELL (5) geht ähnlich der Methode von GRANT und MANES (17) vor. Wenn folgende Gleichung gilt:

$$p_i = x_{ai} \cdot p_{io}(a) \quad 23)$$

wobei:  $p_{io}(a)$  Dampfdruck über dem Adsorbat, wenn die gleiche totale Molmenge bzw. das gleiche Gasvolumen der reinen Komponente  $i$  adsorbiert ist.

sind bei bekannten Adsorbatmolenbrüchen die Dampfdrücke durch die Reingasisothermen bestimmt. Falls die Zusammensetzung der Gasphase vorgegeben ist, kann für jede Komponente eine Gleichung wie 23) aufgestellt werden. Wenn die Isothermen als analytische Funktionen gegeben sind, können daraus die Molenbrüche durch Annäherungsrechnung ermittelt werden.

Bei Definition des Adsorptionspotentials mit:

$$\epsilon(W) = \frac{T}{V_m} \cdot \log \frac{p_s}{p} \quad 24)$$

wobei:  $V_m$  flüssiges Molvolumen

wird für die Mischung das Potential entsprechend der totalen Adsorbatmenge  $a$  zu:

$$\epsilon_T(W) = \frac{T}{V_m} \cdot \log \frac{p_{ai}}{p_{io}(a)} \quad 25)$$

oder mit Einsetzen von Gleichung 23):

$$\epsilon_T(W) = \frac{T}{V_m} \cdot \log \frac{p_{si} \cdot x_{ai}}{p_i} \quad (26)$$

bezw.

$$\epsilon_T(W) = \epsilon + \frac{T}{V_m} \cdot \log x_{ai} \quad \epsilon = \frac{T}{V_m} \cdot \log \frac{p_{si}}{p_i} \quad (27)$$

Die Beziehung wurde vom Autor an verschiedenen Gemischen mit Konzentrationen im ppm-Bereich getestet, die bis zu drei adsorbierbare Komponenten mit z. T. sehr unterschiedlichen Siedepunkten enthielten. Die Werte für das Adsorptionspotential von Mischadsorbaten lagen alle etwas über der entsprechenden Potentialkurve für Einkomponentensysteme, aber noch innerhalb der experimentell bedingten Fehlergrenze. Der Autor wandte die Methode auch auf n-Butan- und Aethanol-Wassergemische an. Unter der etwas gewagten Annahme, dass die Wasserbeladung im Gemisch derjenigen der reinen Wasserisotherme entspricht, erhielt er mit der Potentialtheorie erstaunlich gut übereinstimmende experimentelle Messwerte.

BERING und SERPINSKII (18), (19) erweiterten die Dubiningleichung 11 auf Mehrkomponentensysteme:

$$a_{12} = \frac{W_o}{\sum x_{ai} \bar{v}_i} \cdot \exp(-BT^2 / (\sum x_{ai} \bar{\beta}_i)^2 (\sum x_{ai} \log \frac{p_{si}}{p_i})^2) \quad (28)$$

wobei:  $a_{12}$  Summe der Molzahlen der Komponenten 1 und 2 im Adsorbat  
 $\bar{v}_i$  partielles Molvolumen bei der Adsorptionstemperatur  
 $\bar{\beta}_i$  partieller Affinitätskoeffizient  
 $x_{ai}$  Molbruch im Adsorbat

Wenn als Standardsubstanz diejenige Lösung gewählt wird, deren Gasphase die gleiche Zusammensetzung hat wie die Gasphase über dem Adsorbat, gilt die Gleichung:

$$a_{12} = \frac{W_o}{\bar{v}_{12}} \cdot \exp(-BT^2 / \bar{\beta}_{12}^2 (\log \frac{p_{s12}}{p_{12}})^2) \quad (29)$$

$$\begin{aligned}
 \text{wobei: } \bar{v}_{12} &= x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 && \text{oder aus Dichtediagramm} \\
 \bar{p}_{12} &= x_1 \bar{p}_1 + x_2 \bar{p}_2 \\
 p_{s12} &= p_{s1} + p_{s2} && \text{oder aus Dampfdruckdiagramm} \\
 p_{12} &= p_1 + p_2
 \end{aligned}$$

Zusammen mit der Lewis'schen Beziehung 18):

$$\frac{a_{12}(1-x_2)}{a_{10}} + \frac{a_{12} \cdot x_2}{a_{20}} = 1 \quad (30)$$

können aus gegebenen Partialdrucken Menge und Zusammensetzung des Adsorbats berechnet werden. Die Autoren beschränken die Gültigkeit auf Gemische, deren einzelne Komponenten Isothermen gemäss Dubinin-gleichung haben.

### 3.2. Sorptionsdynamik

#### 3.2.1. Einkomponentenadsorption

Zweck der meisten Modelle für den Sorptionsablauf in Festbettadsorbentien ist die Vorausberechnung der Durchbruchzeiten. Sie beruhen auf einer Materialbilanz und kinetischen Ansätzen, welche die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte im Adsorptionsmechanismus berücksichtigen. Trotz verschiedener vereinfachender Annahmen vermögen einige der Ansätze die Adsorptionscharakteristik von Adsorptiven mit diversen Isothermenformen recht gut zu beschreiben. Eine interessante Methode stammt von BOEHLER (20), (21), (22), mit der für Systeme mit stationärer Zonenwanderung aus experimentellen Isoplanen gewisse Adsorbentkenngrößen berechnet werden können, die ihrerseits die Grundlage zur Ermittlung von Durchbruchzeiten bilden. Eine Uebersicht über verschiedene Modelle mit entsprechenden Berechnungsbeispielen findet sich bei CARTER (23) und bei KAUFMANN (24). NEEDHAM (25) setzt sich kritisch mit mathematischen Modellen für dynamische Adsorption auseinander. Die meisten Autoren setzen einen isothermen Ablauf der Sorptionsvorgänge voraus, obwohl schon verschiedentlich gezeigt

wurde (NEEDHAM (25), LEAVITT (26)), dass in den seltensten Fällen die entstehende Sorptionswärme unmittelbar abgeführt werden kann.

### 3.2.2. Einkomponentendesorption

Im Gegensatz zur Adsorption, wo wegen der zur Druckachse meist konkaven Isotherme organischer Adsorptive ungefähr stationäre Zonenwanderung beobachtet wird, ist bei der Desorption die Isoplanenform von der Schichtlänge abhängig und lässt sich näherungsweise mit einer e-Funktion beschreiben:

$$c/c_0 = k_1 \cdot l \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (31)$$

Eine der frühesten Arbeiten auf dem Gebiet der Desorption aus durchströmten Adsorbenschichten stammt von KRCZIL (27). Er untersuchte das Dampfrückhaltevermögen von Aktivkohle am Beispiel von Benzol und fand folgende Ergebnisse:

- Es besteht kein Zusammenhang zwischen Rückhaltevermögen und Adsorptionskapazität.
- Die nach einer bestimmten Zeit noch festgehaltenen Adsorbatenmengen sind von der Anfangsbeladung unabhängig.
- Bis zu einer bestimmten minimalen Partikelgröße ist das Rückhaltevermögen nicht durch die Korngröße beeinflusst.
- Das Rückhaltevermögen ist unabhängig von der Form der Kohleschicht.
- Das Verhalten bezüglich Dampfaustreibung ist bei Temperaturen von 20°C und 100°C ähnlich.

Sehr gründliche Untersuchungen des Desorptionsvorganges stellte WICKE (28) am System  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ /Aktivkohle an. Er fand, dass bei stark gekrümmter Isotherme die Sorptionsgeschwindigkeit im Korninneren und die Längsdurchmischung in den Kornzwischenräumen nicht ins Gewicht fallen, und sich ein empirischer Ansatz aufstellen lässt: Sorptionsgeschwindigkeit ist proportional dem Abstand vom Gleichgewicht. Die allgemeine Form der entsprechenden Differentialgleichung:

$$v_L \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x \partial t} + \chi \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \gamma \cdot \chi \cdot \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (32)$$

kann nicht ohne grösseren Aufwand gelöst werden.

Unter der Annahme des stets eingestellten Gleichgewichts lässt sich folgende Isoplanengleichung aufstellen:

$$c/c_0 = \left(\frac{b \cdot x}{u \cdot t}\right)^{\frac{1}{1-b}} \quad 33)$$

wobei:  $b$  Exponent der Isothermengleichung  $n = a \cdot c^b$   
 $u$  mittlere Vorschubgeschwindigkeit des Konzentrationsabfalles durch die Schicht.

Nach Autor gibt die Gleichung 32) den langen Schwanz der Isoplane unterhalb  $c/c_0 = 0.5$  relativ gut wieder.

DOLE und KLOTZ (2) stellten ähnliche Versuche mit Chlorpikrin und Phosgen an. Mit Beschreibung der Isotherme nach LANGMUIR gelangten sie zu einer der Gleichung 33) analogen Beziehung:

$$v_L(c) = v_L / \left(1 + \frac{a}{(1+b \cdot c)^2}\right) = \frac{dx}{dt} \quad 34)$$

BARROW, DANBY und HINSHELWOOD (29) untersuchten Ad- und Desorption von Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Blausäure und Chlorcyan an Aktivkohle. Unter Annahme des stets eingestellten Gleichgewichts werden nach der Methode der Autoren über kleine Zeitabschnitte und Schichtelemente Massenbilanzen aufgestellt, und schrittweise die Bewegung der Adsorptionsfront in der Gasphase und auf dem Adsorbens berechnet. Das Verfahren ist für die Adsorptionsseite nicht unbedingt anwendbar, da dort die Voraussetzung des Gleichgewichtszustandes nicht erfüllt ist, wie u. a. BOEHLLEN (20), (21), (22) zeigt. Die vorgeschlagene Methode scheint aber nach Angabe der Autoren zu erlauben, die Durchbruchzeiten bei der Desorption aus nicht vollständig gesättigten Schichten abzuschätzen.

### 3.2.3. Mehrkomponentensysteme

Obwohl in der industriellen Praxis weitaus häufiger gleichzeitige Sorption von zwei oder mehreren Gasen abläuft, wurde bisher die Dynamik der Ad- und Desorption von Stoffgemischen wenig untersucht. TIMOFEJEV (30) führt das auf die enormen methodischen Schwierigkeiten bei der Durchführung von experimentellen Messungen sowie auf die noch grösseren Probleme der quantitativen Auswertung der Versuchsergebnisse zurück. Abbildungen von experimentellen Durchbruchisoplanen von Mehrkomponentengemischen finden sich bei AREND und CHELTON (31) ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), NEEDHAM (25) ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ), KIDNAY und HIZA (32) ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), DALE (33) ( $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ), TYURIN (34) ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ;  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Einzig GARIEPY und ZWIEBEL (35) machten den Versuch, ihre experimentellen Durchbruchisoplanen der Gemische  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  auch analytisch zu erfassen. Basierend auf der Isothermengleichung von LANGMUIR (6) und filmdiffusionskontrollierter Kinetik erhielten sie wenigstens eine qualitative Übereinstimmung der Resultate von Theorie und Experiment. NEEDHAM (25) gibt einem Modell mit Berücksichtigung von Porendiffusion die grösste Chance.

Es herrscht die Meinung vor, dass kaum ein einfacheres mathematisch-mechanistisches Modell genügen wird, um die Gegendiffusion und die Konkurrenzreaktionen im Stoffaustausch zu berücksichtigen.

### 3.3. Diskussion

Die Literaturrecherche zeigt, dass mit dem Thema Ad- und Desorption auf Aktivkohle in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit sozusagen Neuland beschritten wird. Weder über die Auswirkungen von Wasser auf das Gleichgewicht noch auf die Dynamik der Sorptionsvorgänge sind zuverlässige Messungen bekannt. Als gesichert darf lediglich gelten, dass die Adsorptionskapazität für stark polare organische Adsorptive durch Wasser eher positiv, für apolare negativ beeinflusst wird.

Es ging also zuerst einmal darum, in Versuchen mit zwei organischen Modellsubstanzen von stark unterschiedlicher Polarität die Grössenordnung des Feuchtigkeitseinflusses auf die Sorptionsvorgänge experimentell festzustellen. Obwohl in der vorliegenden Arbeit besonders die Desorptionsseite interessiert, musste auch den Adsorptionsproblemen entsprechende Beachtung geschenkt werden, was sich mit der unumgänglichen Ermittlung der Adsorptionsisothermen kombinieren liess. Gleichzeitig lieferten diese Messungen auch die nötige Information über die Anfangsbedingungen für Desorptionsversuche aus nicht vollständig beladenen Schichten.

Was die Auswertung der Gleichgewichtsergebnisse betrifft, schien die Potentialtheorie am meisten zu versprechen. Ob irgendein theoretischer Ansatz zur Beschreibung der Sorptionsdynamik angewendet werden kann, mussten experimentelle Ergebnisse zeigen.

#### 4. Versuchsmethodik

Es werden dynamische Ad- und Desorptionsmessungen im Festbett durchgeführt. Dabei wird ein Luftstrom von konstanter Konzentration an einer organischen Komponente und Wasser bis längstens zur Einstellung des Gleichgewichts durch eine Kohleschicht geschickt, und dann die organische Komponente mit Luft von bestimmter Feuchtigkeit oder trockener Luft ausgespült. Aus den Konzentrations/Zeit-Kurven am Schichtende können über eine Massenbilanz die Beladungsänderungen auf der Kohle berechnet werden, deren Summe mit der totalen Gewichts-differenz der Kohle übereinstimmen muss.

##### 4.1. Versuchsführung

Es gelangen verschiedene Arten der Versuchsführung zur Anwendung:

###### a) vollständige Gleichgewichtseinstellung

Adsorption:

- Die Kohle ist zu Beginn mit einer bestimmten Feuchtigkeit im Gleichgewicht.
- Die Kohle ist zu Beginn trocken.

Diese Messungen liefern die Werte für die Adsorptionsisothermen für beide Adsorbatkomponenten. Aus den Isoplanen lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Anfangsbedingungen bei der Desorption aus unvollständig gesättigten Adsorbenschichten (siehe unter b).

Desorption:

- Die im Gleichgewicht mit Feuchtigkeit und organischer Komponente stehende Schicht wird mit feuchter Luft gespült.
- Die Kohleschicht wird mit trockener Luft gespült.

###### b) Die Adsorptionsphase wird vor Erreichen des Durchbruchs der organischen Komponente abgebrochen, und die Schicht mit Luft entsprechender Feuchtigkeit gespült.

Die zu erwartenden Isoplanen seien an zwei Beispielen dargestellt:

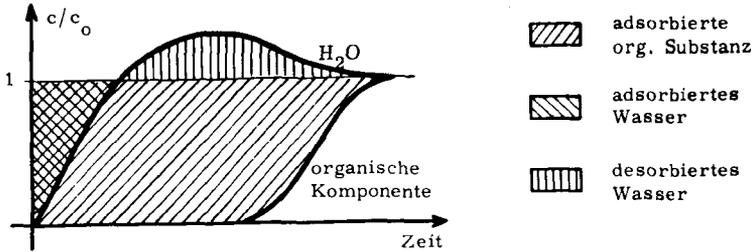


Fig. 4.1: Adsorption an anfänglich trockener Kohle

Ansteigen der Austritts- über die Eintrittskonzentration ( $c/c_0 > 1$ ) bedeutet Desorption

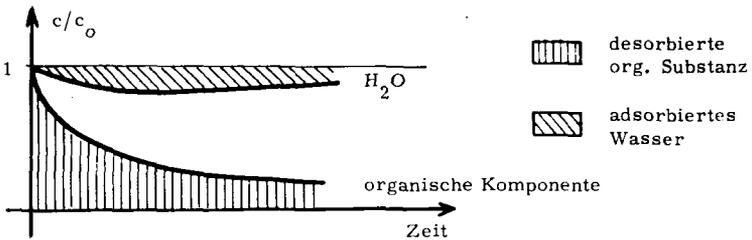


Fig. 4.2: Desorption mit feuchter Luft

Die schraffierten Flächen sind ein Mass für die Beladungsänderung auf der Kohle. Da die Isoplanen analytisch nicht einfach zu erfassen sind, muss die Integration graphisch durchgeführt werden.

#### 4.2. Adsorptive und Adsorbentien

Die Messungen werden mit apolarem Tetrachlorkohlenstoff und polarem Aethanol auf imprägnierter Aktivkohle durchgeführt. Da die Schwermetallsalze auf der Kohle die Wasseradsorption nicht unwesentlich beeinflussen, werden auch einige wenige Versuche an einer nicht imprägnierten Kohle des gleichen Typs angestellt.

### 4.3. Versuchsbedingungen

Der Ablauf dynamischer Sorptionsvorgänge wird durch eine grosse Anzahl von Parametern beeinflusst. Um das anspruchsvolle Versuchsprogramm mit zwei organischen Adsorptiven, zwei Kohletypen und verschiedenen Arten der Versuchsführung in einem vernünftigen Rahmen zu halten, werden für alle Experimente zwei Grössen fixiert.

Konstante Grössen in allen Versuchen:

- freier Schichtquerschnitt	$Q = 7.62 \text{ cm}^2$
- Volumdurchsatz	$\dot{V} = 6 \text{ l/min}$
resultierende Lineargeschwindigkeit	$v_L = 13.1 \text{ cm/s}$

In ausgedehnten Messreihen oder für orientierende Versuche werden variiert:

- Konzentration der organischen Komponente
- Luftfeuchtigkeit
- Versuchsdauer
- Schichtlänge
- Temperatur

## 5. Messapparatur

Wie auch aus dem Fliessbild (Fig. 5.1) hervorgeht, besteht die Messapparatur aus vier Hauptteilen.

### Aufbereitung des Trägergases:

Hauskompressorluft wurde über engporigem Silicagel entölt und getrocknet. Die Trocknungstürme waren mit Heizwicklungen versehen und konnten mit einer Schaltuhr gesteuert, wechselseitig ausgeheizt werden. Bei einem Luftdurchsatz von 360 l/h arbeiteten sie mit 9 h Ausheizzeit und 3 h Abkühlzeit optimal. Zur Sicherheit wurden (nach dem Fünfwegventil) noch je eine Kolonne mit Blaugel und eine mit Molekularsieb 5A (auf dem Fliessbild nicht gezeichnet) nachgeschaltet.

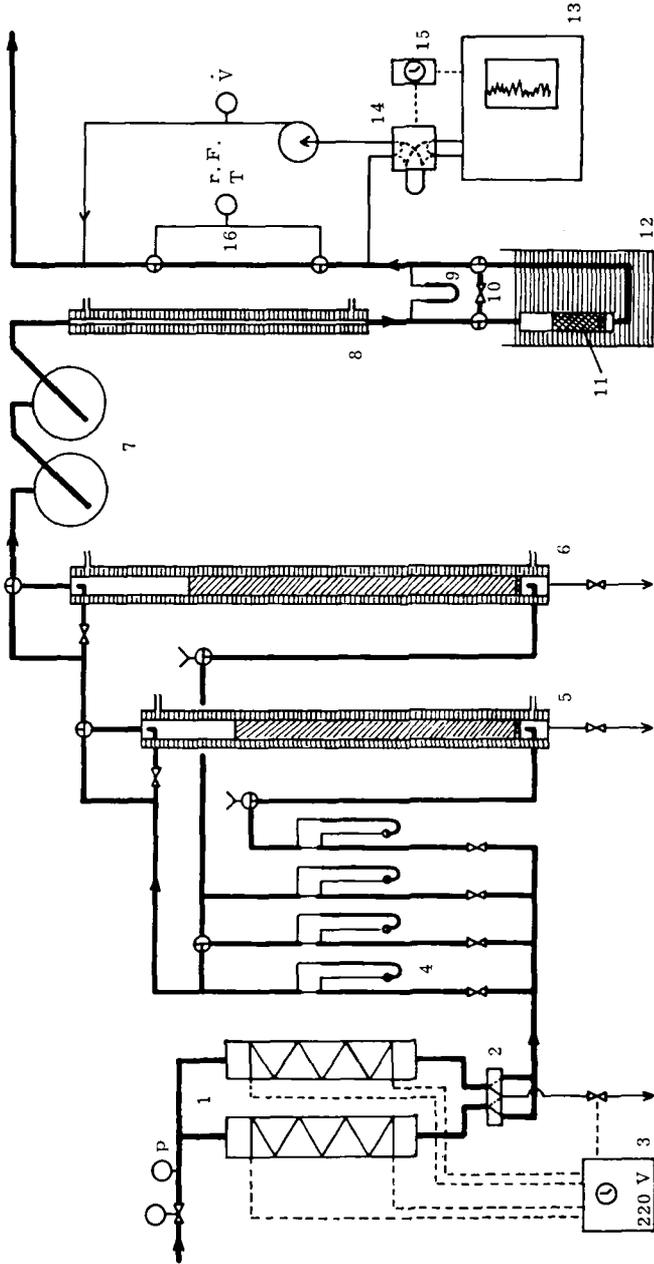
### Herstellung des Gasgemisches:

Der trockene Luftstrom wurde in zwei oder drei Ströme geteilt. Die Strömungsmesser (Druckabfall über eine Kapillare) waren mit dem Seifenblasenrohr auf den Durchsatz nach den Sättigern geeicht. Die Sättiger bestanden aus doppelten Glasrohren. Durch den Mantel wurde Thermostatwasser gepumpt. Das innere Rohr war mit Raschigringen über der Glasfritte soweit gefüllt, dass das Flüssigkeitsniveau für alle Durchsätze innerhalb der Füllkörper blieb. Die Sättiger waren so dimensioniert, dass für alle Bedingungen vollständige Beladung des durchperlen- den Luftstromes bei der Thermostatterperatur erreicht wurde. Wenn ein Sättiger nicht in Betrieb war, konnte er mittels zweier Sperrorgane gegen das System abgeschlossen werden. Die Ströme wurden nach den Sättigern wieder vereint und in einer Art Kaskade gemischt.

### Adsorption:

Das Gasgemisch gelangte durch einen Kühler (wärmend oder kühlend, je nach Adsorptionstemperatur) vor die Adsorptionskolonne. Beim Einstellen der Gaskonzentration konnte das Adsorptionsrohr überbrückt und der Druckabfall über das Adsorbens mit einem Ventil simuliert werden. Das U-förmige Adsorptionsrohr war mit O-Ringdichtungen im Thermostatbad befestigt.

Fig. 5.1: Fließbild der Messapparatur für dynamische Ad- und Desorptionsversuche



Legende zum Fließbild (Fig. 5.1):

- 1 Trockentürme, alternierend ausgeheizt
  - 2 Umschaltventil
  - 3 Netzanschluss und Schaltuhr für die Regenerierung der Trockentürme
  - 4 Kapillarströmungsmesser
  - 5 Sättiger für die organische Komponente, thermostiert auf 20°C
  - 6 Sättiger für Wasser, thermostiert auf 20°C
  - 7 Mischgefässe
  - 8 Spiralkühler, in dem das Gasgemisch auf die Adsorptionstemperatur gekühlt oder erwärmt wird
  - 9 Manometer für den Druckabfall über die Adsorbenschicht
  - 10 Ventil zur Simulation des Druckabfalls über die Adsorbenschicht
  - 11 Adsorptionsgefäss mit Adsorbens  
Innendurchmesser: 30.5 mm; Glaswandstärke: 1.5 mm
  - 12 Thermostierbad
  - 13 Gaschromatograph
  - 14 Gaseinschleusventil
  - 15 Timer zur Bedienung des Einschleusventils sowie zur GC-Steuerung
  - 16 SINA-Elektrolytfeuchtigkeitsmessgerät
- 

Analyse:

Nach dem Adsorptionsgefäss wurde ein Teil des ausströmenden Gemisches durch das Gaseinschleusventil des Gaschromatographen gesaugt. Wenn (noch) keine organische Komponente im Gasstrom vorhanden war, konnte die Feuchtigkeit auch mit dem SINA-Feuchtigkeitsmessgerät überprüft werden.

## 6. Analysemethode

Die Gasanalyse hinsichtlich der organischen Komponente sowie der Luftfeuchtigkeit wurde mit einem modifizierten Gaschromatographen des Typs "Perkin Elmer Vapor Fractometer Model 154C" durchgeführt. Die Trennsäule war auf einen Aluminiumblock von 5 cm Durchmesser gewickelt, dessen Temperatur mittels Heizelement und "Philips-Plastomatic" auf  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  geregelt werden konnte. Auf diese Weise war eine konstante Säulentemperatur gewährleistet. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, wurde der Thermistordetektor auf  $20^{\circ}\text{C}$  thermostiert.

Trennung:

Unter den in Tabelle 6.1 zusammengestellten Bedingungen war eine den Ansprüchen genügende Trennung innerhalb von 2 min möglich.

Tab. 6.1: Zusammenstellung der Gaschromatographiedaten

	Tetrachlor- kohlenstoff	Aethanol
Säule	silanisierter Stahl, $\varnothing$ 5 mm	
Säulenfüllung (vibriert)	180 mm Porapak <sup>* T</sup> + 5 mm Alox 1077	120 mm Porapak <sup>* Q</sup>
Retentionszeiten <sup>**</sup> :		
Luft	9 sec	12 sec
Wasser	28 sec	28 sec
org. Komponente	49 sec	61 sec
T <sub>Säule</sub>	178 <sup>o</sup> C	117 <sup>o</sup> C
T <sub>Detektor</sub>	20 <sup>o</sup> C	20 <sup>o</sup> C
Einschleusvolumen <sup>***</sup>	4 cm <sup>3</sup>	4 cm <sup>3</sup>
P <sub>He</sub>	9.2 psi	10.3 psi
$\dot{V}$ <sub>He</sub>	4 l/h	4.5 l/h
Detektorspannung	7.5 V	7.5 V

\* von Waters Associates, inc.

\*\* Zeit vom Öffnen der Kapillare für He-Strom bis Peakmaximum

\*\*\* Einschleusvolumen bei Normaldruck und 25°C

Tab. 6.2: Empfindlichkeit der Gaschromatographieanalyse

	Wasser	CCl <sub>4</sub>	EtOH
untere Nachweisgrenze	0.1 mg/l	0.02 mg/l	0.01 mg/l
niedrigster Messbereich *	5.18 mg/l	1.62 mg/l	0.22 mg/l
absolute Genauigkeit (Skalenendwert)	± 2 %	± 1 %	± 2 %

\* höhere Messbereiche lassen sich kontinuierlich mit einem Potentiometer einstellen.

#### Registrierung:

Da kein automatischer Integrator zur Verfügung stand, und zudem die Messstreifen mit den ausgeschriebenen Chromatogrammen sehr unübersichtlich geworden wären, wurden nur die Peakmaxima für die Feuchtigkeit und die organische Komponente sowie die Nulllinie registriert. Mit demselben Timer mit Nockenwelle, der alle 2 min für 10 sec das Gas-einschleusventil bediente, wurde der Schreibereingang während des Papiervorschubes kurzgeschlossen bezw. der Papiervorschub für die Registrierung der Peakhöhe gestoppt. Es ergab sich eine Bruttopapiergeschwindigkeit von 40 cm/h. Ebenfalls war es möglich, mit dem Timer über zwei Potentiometer die Empfindlichkeit für jeden Peak einzeln zu wählen.

#### Auswertung der Messstreifen:

Die Funktion Peakhöhe = f(Gaskonzentration) war vor allem im niedrigen Konzentrationsbereich nicht linear. Zudem wurde für die Peakhöhe der Eintrittskonzentration in den meisten Messungen eine leichte Drift mit fortschreitender Versuchsdauer festgestellt. Versuche zeigten, dass daraus eine praktisch lineare Aenderung des Grundsignals mit der Zeit resultierte. Die Auswertung wurde deshalb mit dem Computer (CDC 6400/6500) durchgeführt. Aus den experimentellen Kurven Peakhöhe = f(Zeit), dem Anfangs- und Endwert für die Peakhöhe der Eintrittskonzentration

und den Eichkurven Konzentration = f(Peakhöhe) wurden die Isoplanen, durch Integration die Beladungswerte auf der Kohle, sowie für die organische Komponente die Durchbruchs-, Halbwerts-, Sättigungszeit und der Symmetriefaktor berechnet (Definition unter 2. Begriffe und Symbole).

## 7. Physikalische Daten

### 7.1. Adsorbentien

Zur genauen Charakterisierung der beiden Kohletypen wurden jene physikalischen Eigenschaften bestimmt, die hauptsächlich für das Sorptionsverhalten verantwortlich sind.

**Tab. 7.1:** Zusammenstellung der physikalischen Daten von metallsalz-  
imprägnierter und nicht imprägnierter Aktivkohle vom Typ  
Norit

	AK imprägniert	AK nicht imprägniert
spezifische Oberfläche, N <sub>2</sub>	1270 m <sup>2</sup> /g	1550 m <sup>2</sup> /g
wahre Dichte:		
CCl <sub>4</sub>	2.15 g/cm <sup>3</sup>	2.06 g/cm <sup>3</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.13 g/cm <sup>3</sup>	2.06 g/cm <sup>3</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2.17 g/cm <sup>3</sup>	2.09 g/cm <sup>3</sup>
scheinbare Dichte (Hg)	0.688 g/cm <sup>3</sup>	0.59 g/cm <sup>3</sup>
Hg-Druckporosimetrie:		
V <sub>Hg</sub> , 3000 at	0.734 cm <sup>3</sup> /g	0.739 cm <sup>3</sup> /g
Schüttdichte	0.41 g/cm <sup>3</sup>	0.36 g/cm <sup>3</sup>
Partikelgrösse (Würmchen)		
mittlere Länge	1.6 mm	2.8 mm
mittlerer Durchmesser	1 mm	1 mm

## 7.2. Adsorptive

Es wurden im Handel erhältliche organische Adsorptive verwendet. Was die physikalisch-chemischen Daten anbetrifft, sei auf die entsprechenden Handbücher verwiesen.

Ueber Herkunft und Reinheit gibt die folgende Zusammenstellung Auskunft:

Tetrachlorkohlenstoff: pro anal., Merck, Art. 2222  
(Reinheit min. 99 %)

Aethanol : puriss., Fluka  
(Reinheit ca. 99.8 Vol-%)

Wasser : Ionenaustauscherwasser aus Hausversorgung

## 8. Beschreibung des praktischen Versuchsablaufes

### 8.1. Vorbehandlung der Kohle

Die vorgetrockneten und grob eingewogenen Kohleproben wurden während mindestens 24 h bei  $140^{\circ}\text{C}$  und 10 Torr ausgeheizt, im Exsikkator abgekühlt, definitiv gewogen und nach einer zusätzlichen Ausheizperiode von mindestens 5 h im Vakuumtrockenschrank direkt im Adsorptionsrohr im trockenen Luftstrom auf die gewünschte Temperatur gebracht. So war gewährleistet, dass wirklich trockene Kohle für die Messungen zur Verfügung stand. Für Versuche, die eine Vorbeladung mit Wasser erforderten, konnte auf die letzte Ausheizperiode verzichtet werden. Ein Luftstrom von gewünschter Feuchtigkeit wurde bis zur Gewichtskonstanz durch die thermostierte Kohleschicht geleitet, was bei hoher Feuchtigkeit eine Dauer von mehreren Tagen erforderte.

### 8.2. Adsorption

Mit vollständiger Gleichgewichtseinstellung:

Nach Erreichen der gewünschten Gemischkonzentration (Peakhöhe konstant) wurde der Luftstrom solange durch die Kohleschicht geleitet, bis im austretenden Strom für beide Komponenten die Eintrittskonzentration erreicht war. Die beladene Kohle wurde dann in einem Becherglas gewogen, in das Adsorptionsrohr zurückgeschüttet und bis zur Gleichgewichtseinstellung (zum Ausgleich der Adsorptivverluste beim offenen Wägen) wieder mit dem Sättigungsgemisch beschickt.

Mit nicht vollständiger Gleichgewichtseinstellung:

Da eine Wägung nach Abschluss der Adsorptionsphase nicht möglich war, wurde die Beladung aufgrund des Durchsatzes, der Eintrittskonzentration, der Adsorptionsdauer und der Wasserisoplane berechnet.

### 8.3. Desorption

Nachdem sich die gewünschte Feuchtigkeit eingestellt hatte (in weniger als 10 min), wurde der Luftstrom während einer geeigneten Zeit durch die Kohleschicht geleitet, und die Kohle nach Versuchsabbruch wieder gewogen.

### 8.4. Messung der reinen Wasserisotherme

Da die Durchbruchcharakteristik von Wasserdampf keine quantitative Auswertung der Isoplane für die Gleichgewichtsbestimmung erlaubt, wurde die Kohleschicht bis zur Gewichtskonstanz mit einem Luftstrom von gewünschter Feuchtigkeit beschickt.

## 9. Dynamische Adsorptionsmessungen bei 20°C

In dynamischen Adsorptionsmessungen mit Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol in Luft von verschiedener relativer Feuchtigkeit als Trägergas wurde der Einfluss der Feuchtigkeit sowohl auf das dynamische Adsorptionsverhalten von Kohleschichten als auch auf das Adsorptionsgleichgewicht der beiden unterschiedlich polaren organischen Adsorptive an Aktivkohle untersucht. Für den grössten Teil der Versuche diente imprägnierte Aktivkohle als Adsorbens. Da die darin enthaltenen hydrophilen Metallsalze einerseits das Adsorptionsverhalten der Kohle gegenüber Wasserdampf beeinflussen, und andererseits die Möglichkeit einer katalytischen Wirkung vor allem auf adsorbiertes Aethanol nicht auszuschliessen war, schien es ratsam, zum Vergleich einige Kontrollmessungen an nicht imprägnierter Kohle des gleichen Typs durchzuführen.

Eine Zusammenstellung der Messergebnisse allein in Tabellenform wäre nicht übersichtlich und anschaulich genug; deshalb werden ein Teil der experimentell ermittelten Isoplanen in Diagrammen dargestellt. Die darauf folgenden Resultattabellen enthalten die wichtigsten Versuchsdaten. Die Berechnung der Adsorbatmengen aus den Isoplanen erlaubt es in den meisten Fällen, die Gleichgewichtskurven der einzelnen Komponenten auch bei Mischadsorption mit Wasser zu bestimmen. Eine genaue Kenntnis der Adsorptionsisothermen ist nicht nur Voraussetzung für die richtige Beurteilung der in Abschnitt 11 diskutierten Desorptionsversuche, sondern bildet die Grundlage praktisch jeder Berechnung von Sorptionsvorgängen. Dass weniger das Adsorptionsgleichgewicht organischer Substanzen auf Aktivkohle als vielmehr die Adsorptionskinetik durch die Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird, zeigt ein Vergleich von entsprechenden Durchbruchzeiten.

In den Diagrammen mit den Isoplanen werden folgende Konzentrationsangaben verwendet:

$c_o/c_s$  Eintrittskonzentration  $c_o$  im Mass der relativen Sättigung.  
Der Wert entspricht zahlenmässig dem relativen Dampfdruck  $p/p_s$  des Adsorptivs und ist immer auf die Temperatur des

Thermostatbades um das Adsorptionsrohr von  $20^{\circ}\text{C}$  bezogen.  
 $c/c_0$  Relative Konzentration im austretenden Strom.

### 9.1. Messungen mit imprägnierter Kohle

In den Messungen mit imprägnierter Kohle wurde für das organische Adsorptiv der Konzentrationsbereich von 0 bis 10 % der relativen Sättigung gewählt ( $0 < c_0/c_s \leq 0.1$ ). Die folgende Tabelle 9.1 ermöglicht für einige relative Konzentrationsangaben in  $c_0/c_s$  bzw.  $p/p_s$  den Vergleich mit den entsprechenden Absolutwerten in  $\text{mg/l}$ .

Tab. 9.1: Vergleich von Konzentrationsangaben

	Sättigungsdampfdruck $p_s$ ( $20^{\circ}\text{C}$ ) (mmHg)	Gaskonzentration*		
		$c$ (mg/l) $p/p_s = 1$	$p/p_s = 0.1$	$p/p_s = 0.01$
Wasser	17.44	17.3	1.73	
Tetrachlork.	91.4	768	76.8	7.68
Aethanol	44	111	11.1	1.11

\* bezogen auf  $P = 720$  mmHg,  $T = 20^{\circ}\text{C}$

Für die Wahl von 0, 30, 60 und 90 % relativer Feuchtigkeit als Wasserkonzentrationen war die Form der Wasserisothermen ausschlaggebend. Wie die Figur 9.1 zeigt, verläuft die Adsorptionsisotherme zuerst flach, geht dann bei  $p/p_s = 0.4$  in einen steilen Teil über und erreicht bei der Sättigungskonzentration  $p/p_s = 1$  ungefähr den Wert  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.55$  g/g. Dass die Desorptionsisotherme mit der für Wasser und Aktivkohle üblichen Hysteresiserscheinung den Adsorptionsarm nicht mehr trifft, dürfte den Imprägnierungsmitteln zuzuschreiben sein. Gemäss Figur 9.1 liegt der Wert für den Wassergehalt der Kohle bei 30 % relativer Feuchtigkeit noch im flachen Teil, bei 60 % bereits im steilen Ast der Gleichgewichtskurve, und bei 90 % relativer Feuchtigkeit ist das Adsorbens praktisch mit

Wasser gesättigt. Die Wasserisothermen mussten gravimetrisch bestimmt werden. Wie Figur 9.2 zeigt, erfolgt bei der dynamischen Adsorption von reinem Wasserdampf der Durchbruch bei allen drei Konzentrationen unmittelbar nach Versuchsbeginn, und die Einstellung des Gleichgewichts erfordert bei Luftfeuchtigkeiten über 40 % soviel Zeit, dass eine Massenbilanz über die Isoplanen nicht möglich war.

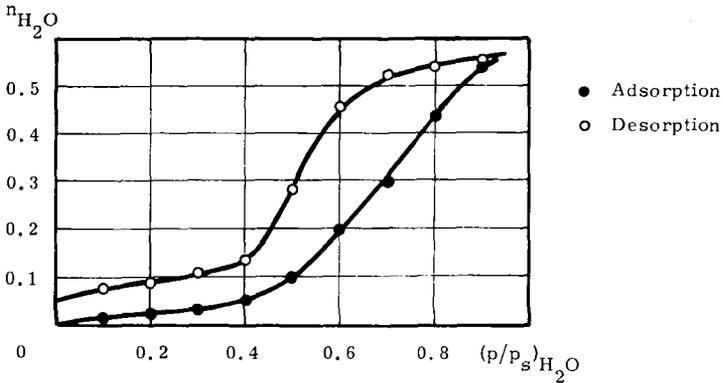


Fig. 9.1: Ad- und Desorptionsisotherme von Wasser an imprägnierter Aktivkohle bei 20°C

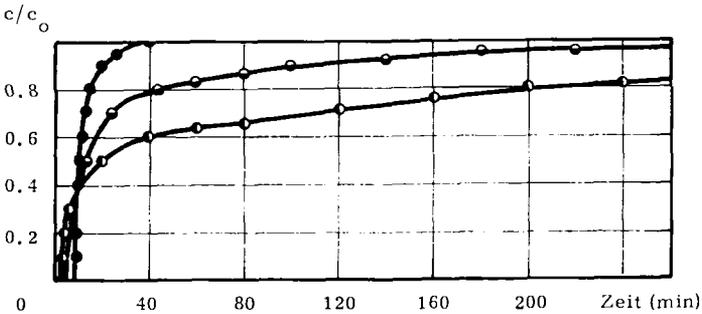


Fig. 9.2: Adsorptionsisoplanen von Wasserdampf; Schichtlänge: 6.4 cm;

$(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}}$ : ● 0.3  
○ 0.6  
● 0.9

### 9.1.1. Adsorptionsisoplanen der reinen organischen Adsorptive (0 % relative Feuchtigkeit)

Der Unterschied zwischen dem Adsorptionsverhalten von Aktivkohle gegenüber Wasserdampf und gegenüber organischen Adsorptiven sticht bei einem Vergleich der Isoplanenformen (Fig. 9.2 mit Fig. 9.3 und 9.4) klar hervor. Bei der Wasseradsorption (Fig. 9.2) erfolgt der Durchbruch sehr rasch; die Gleichgewichtseinstellung zieht sich auf der ganzen Schicht über sehr lange Zeit hin, und die Isoplanen sind stark asymmetrisch. Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 9.3) und Aethanol (Fig. 9.4) liefern hingegen ideal S-förmige Isoplanen, die auf stationäre Zonenwanderung schliessen lassen. Diese Vermutung wird für Tetrachlorkohlenstoff durch Figur 9.5 belegt, indem sie eine lineare Abhängigkeit der Durchbruchzeit von der Schichtlänge zeigt. Dies bedeutet, dass die ungefähr mit der Steigung  $\Delta x/\Delta t_b$  definierbare Zonengeschwindigkeit  $v_z$  über den ganzen experimentell erfassten Schichtlängenbereich konstant bleibt.

### 9.1.2. Isoplanen bei Adsorption mit feuchtem Trägergas

Im praktischen Einsatz von Kohlefiltern lassen sich zwei Situationen vorstellen:

- a) Das Adsorbens ist bei Adsorptionsbeginn praktisch trocken.
- b) Das Adsorbens war vor Adsorptionsbeginn bereits während einiger Zeit dem feuchten Trägergas ausgesetzt und enthält eine bestimmte Menge Wasser.

Mit dem wasserunlöslichen Tetrachlorkohlenstoff wurden die Adsorptionsmessungen unter der Annahme der folgenden beiden Idealfälle durchgeführt:

- Die Kohle ist zu Beginn absolut trocken.
- Der Wassergehalt der Kohle ist zu Beginn mit der Feuchtigkeit des Trägergases im Gleichgewicht.

Bei der Adsorption von wasserlöslichem Aethanol erwies sich im Rahmen von Vorversuchen der Einfluss des anfänglichen Wassergehalts der Kohle als geringer, sodass nur Resultate von Messungen mit vorbefeuchteten

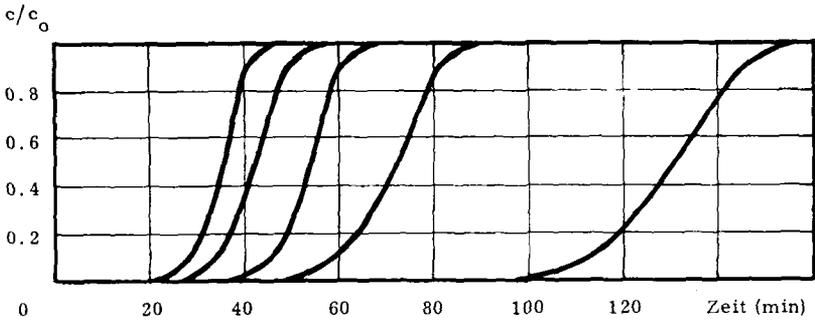


Fig. 9.3: Adsorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff;

Schichtlänge: 6.4 cm;

$(c_0/c_s)_{\text{CCl}_4}$ : 0.1, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02

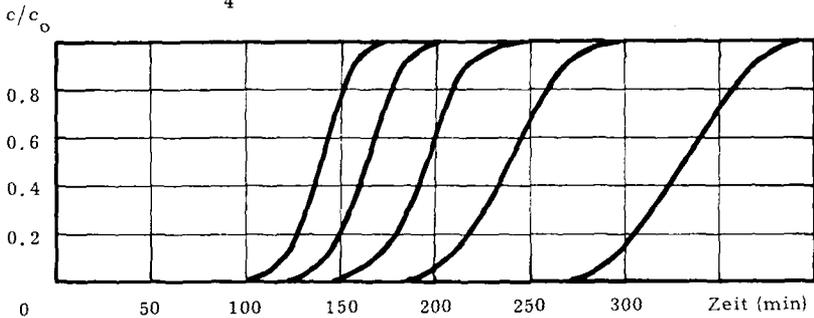


Fig. 9.4: Adsorptionsisoplanen von Aethanol; Schichtlänge: 9.6 cm;

$(c_0/c_s)_{\text{EtOH}}$ : 0.1, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02

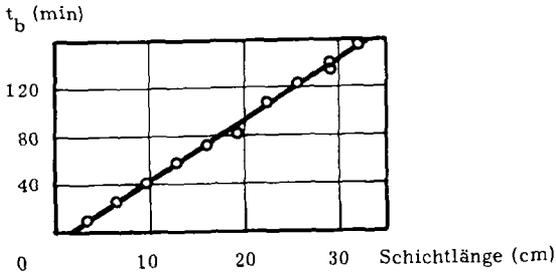


Fig. 9.5: Durchbruchzeiten für Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Schichtlängen;  $(c_0/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$

Schichten diskutiert werden.

Aus den umfangreichen Messreihen sind die Isoplanen von je 3 Einzelversuchen dargestellt, und zwar mit den für alle Diagramme unter 9.1.2 einheitlichen Konzentrationen an organischen Adsorptiven:

$$(c_o/c_s)_{\text{org. Komponente}}: 0.1, 0.04, 0.02$$

Für jede dieser Konzentrationen sind die Durchbruchisoplanen der organischen Komponente (mehr oder weniger S-förmig) und der dazu gehörige Verlauf der Wasserkonzentration am Schichtende festgehalten. Bei anfänglich trockenem Adsorbens beginnt die Wasserisoplanen mit  $c/c_o = 0$  (d.h. es findet ein eigentlicher Wasserdurchbruch statt), bei vorbefeuchteter Kohle mit  $c/c_o = 1$ .

#### 9.1.2.1. Messungen mit 30 % relativer Luftfeuchtigkeit

Die Isoplanen sowohl von Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 9.6 und 9.7) als auch von Aethanol (Fig. 9.8) behalten bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit ihre S-Form bei. Figur 9.6 mit den Isoplanen resultierend aus Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an bei Versuchsbeginn trockener Kohle zeigt deutlich, dass gegen das Schichtende hin zuerst reines Wasser adsorbiert wird, welches das nachfolgende organische Adsorptiv wieder desorbiert. Bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an bereits wasserbeladener Kohle (Fig. 9.7) wird der Hauptteil des Wassers gleich zu Beginn desorbiert. Das Maximum der Wasserkonzentration im ausfließenden Strom liegt zeitlich weit vor dem Durchbruch des organischen Adsorptivs. Bei der Adsorption von Aethanol an vorbefeuchteter Kohle (Fig. 9.8) wird zu Beginn etwas Wasser desorbiert, mit zunehmender Beladung an organischem Adsorptiv jedoch zusätzlich Feuchtigkeit gebunden.

#### 9.1.2.2. Messungen mit 60 % relativer Luftfeuchtigkeit

Die Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff aus Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit an anfänglich trockener Kohle (Fig. 9.9) sind immer noch S-förmig; die Wasserdesorption ist jedoch ausgeprägter

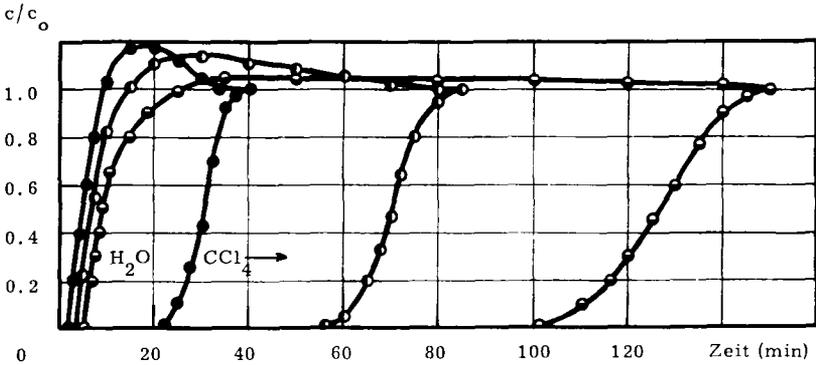


Fig. 9.6: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff

an trockener Kohle; Schichtlänge: 6.4 cm;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.3$ ;  $(c_o/c_s)_{CCl_4}$  : ● 0.1  
 ● 0.04  
 ● 0.02

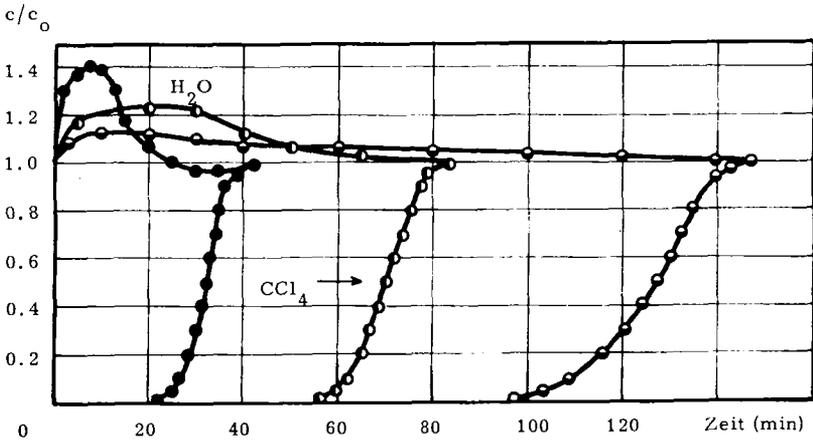


Fig. 9.7: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an wasser-

beladener Kohle; Schichtlänge: 6.4 cm;  $n_{OH_2O} = 0.025$  g/g;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.3$ ;  $(c_o/c_s)_{CCl_4}$  : ● 0.1  
 ● 0.04  
 ● 0.02

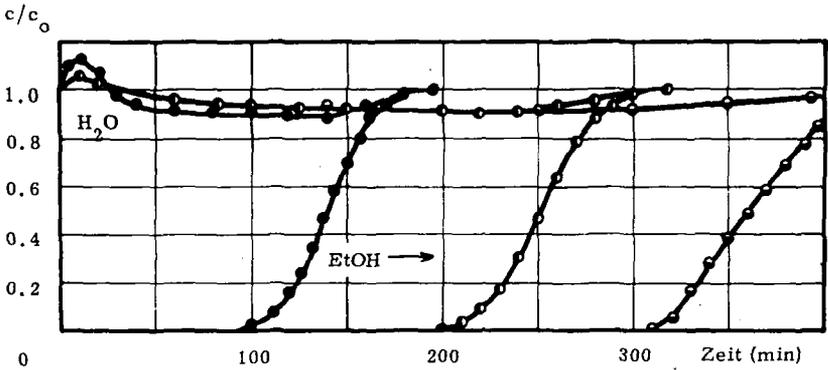


Fig. 9.8: Isoplanen bei der Adsorption von Aethanol an wasserbeladener

Kohle; Schichtlänge: 9.6 cm;  $n_{H_2O} = 0.025$  g/g;

$(c_0/c_s)_{H_2O} = 0.3$ ;  $(c_0/c_s)_{EtOH}$ : ● 0.1  
○ 0.04  
◐ 0.02

sichtbar als bei entsprechenden Messungen mit 30 % relativer Luftfeuchtigkeit (Fig. 9.6). Das Konzentrationsmaximum in der Wasserisoplane fällt ungefähr auf die Zeit des Durchbruchs der organischen Komponente.

Bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle (Fig. 9.10) wird sehr viel Wasser desorbiert. An den Wänden des Adsorptionsrohres war bei Eintrittskonzentrationen an Tetrachlorkohlenstoff  $c_0/c_s$  von 0.1 und 0.08 eine Kondensatzone von ca. 2 cm Höhe zu beobachten, die sich durch das Kohlebett bewegte und ungefähr mit dem Durchbruch das Schichtende erreichte. Die Wasserkonzentration überschreitet denn auch während des Durchbruchs von Tetrachlorkohlenstoff ihren Maximalwert. Die Isoplanen der organischen Komponente beginnen steil, knicken dann aber vor Erreichen des Endwertes  $c/c_0 = 1$  in einen langen flachen Teil ab.

Bei der Adsorption von Aethanol an feuchter Kohle (Fig. 9.11) ist das Verhalten konzentrationsabhängig. Mit  $(c_0/c_s)_{EtOH} = 0.1$  findet sozusagen nur Wasserdesorption statt, bei  $(c_0/c_s)_{EtOH} = 0.04$  gleicht Wasseradsorption während und nach dem Durchbruch des organischen Adsorptivs die Feuchtigkeitsverluste wieder aus, und bei  $(c_0/c_s)_{EtOH} = 0.02$  wird nur (allerdings wenig) Wasser adsorbiert.

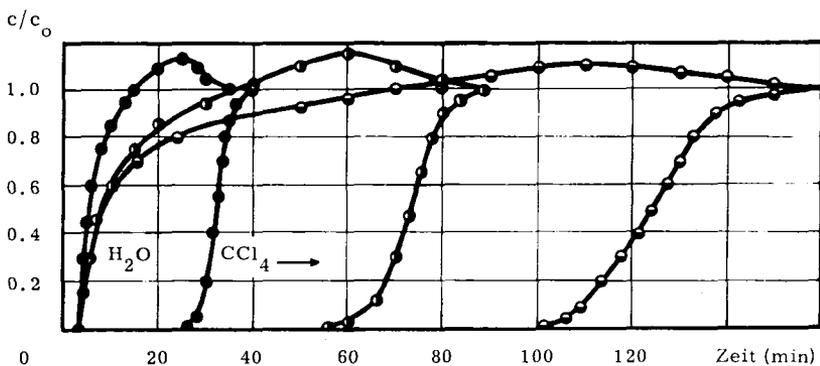


Fig. 9.9: Isothermen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an

trockener Kohle; Schichtlänge: 6.4 cm;

$$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.8; \quad (c_o/c_s)_{CCl_4} : \begin{array}{l} \bullet 0.1 \\ \circ 0.04 \\ \bullet 0.02 \end{array}$$

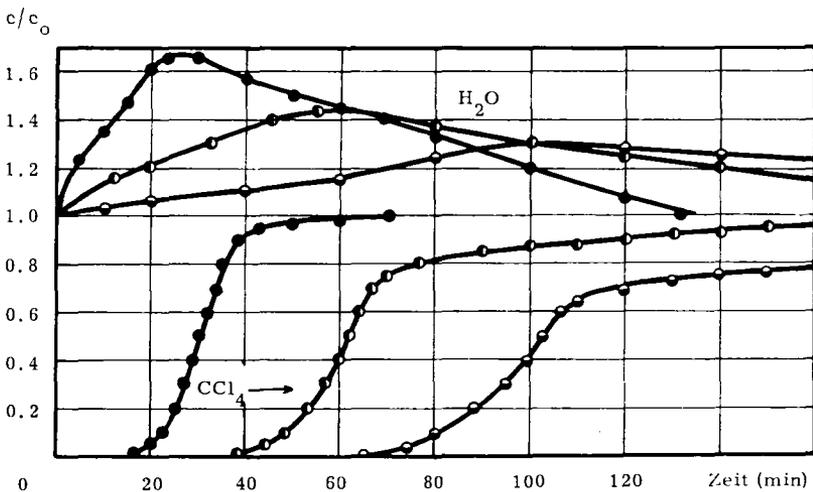
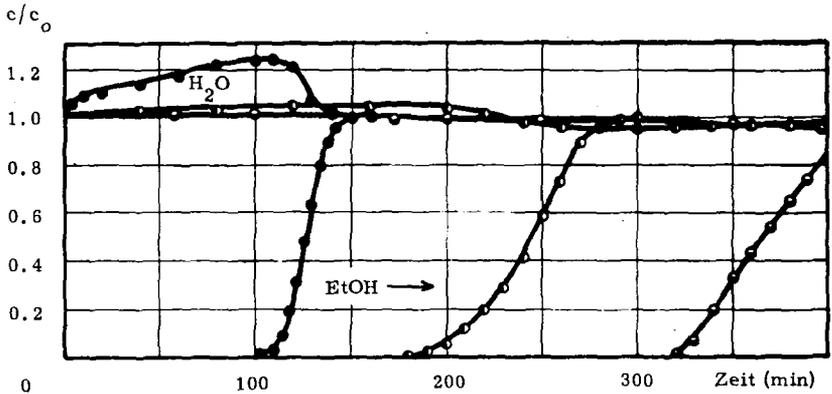


Fig. 9.10: Isothermen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an

wasserbeladener Kohle; Schichtlänge: 6.4 cm;

$$n_{oH_2O} = 0.2 \text{ g/g}; \quad (c_o/c_s)_{H_2O} = 0.6; \quad (c_o/c_s)_{CCl_4} : \begin{array}{l} \bullet 0.1 \\ \circ 0.04 \\ \bullet 0.02 \end{array}$$



**Fig. 9.11:** Isoplanen bei der Adsorption von Aethanol an wasserbeladener

Kohle; Schichtlänge: 9.6 cm;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \text{ g/g}$ ;

$(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{EtOH}}$ : ● 0.1  
○ 0.04  
● 0.02

### 9.1.2.3. Messungen mit 90 % relativer Luftfeuchtigkeit

Die Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff aus Luft von 90 % relativer Feuchtigkeit an anfänglich trockener Kohle (Fig. 9.12) bleiben S-förmig. Die Wasserbeladung auf dem Adsorbens in Anwesenheit des organischen Adsorptivs ist so gross, dass die Sättigungszeit für  $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.02$  gerade für die Gleichgewichtseinstellung mit der feuchten <sup>4</sup> Luft ausreicht.

Der Durchbruch bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle (Fig. 9.13) erfolgt für alle drei Konzentrationen unmittelbar nach Versuchsbeginn. Die Isoplanen des organischen Adsorptivs gleichen in der Form den Durchbruchkurven bei der reinen Wasseradsorption (Fig. 9.2). Es muss sehr viel Wasser abtransportiert werden; bei den hohen Konzentrationen ist von Anfang an auf der ganzen Schichtlänge Kondensation an der Rohrwand und auf der äusseren Kornoberfläche zu beobachten. Für die Einstellung des Gleichgewichts wird eine Versuchsdauer von mindestens 12 Stunden benötigt.

Die Aethanolisoplanen sind nicht mehr S-förmig (Fig. 9.14); sie gleichen den Durchbruchisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit (Fig. 9.10). Es wird während des ganzen Versuchs Wasseresorption beobachtet.

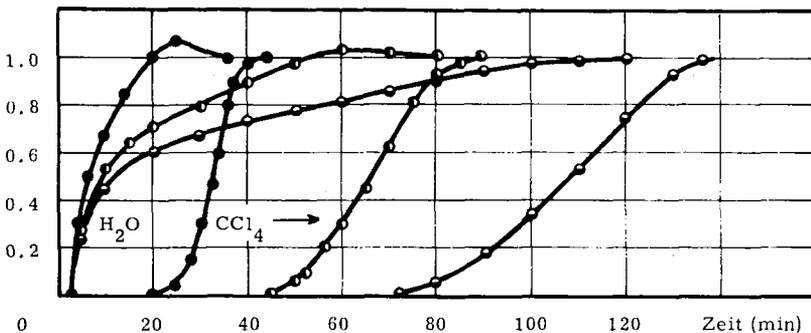
 $c/c_o$ 


Fig. 9.12: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an trockener Kohle; Schichtlänge: 6.4 cm;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.9$ ;  $(c_o/c_s)_{CCl_4}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ◐ 0.02

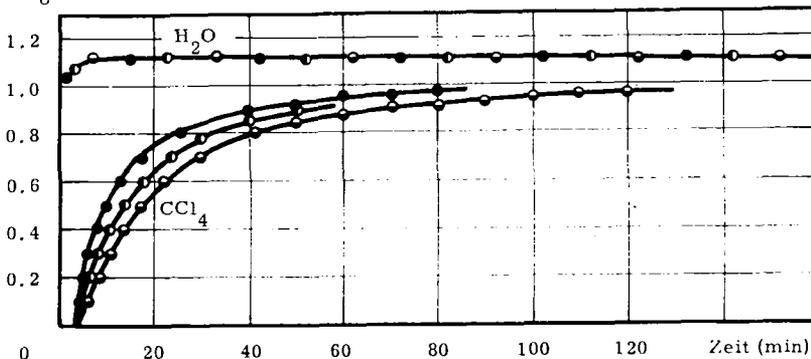
 $c/c_o$ 


Fig. 9.13: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an wasserbeladener Kohle; Schichtlänge: 6.4 cm;  $n_{oH_2O} = 0.54$  g/g;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.9$ ;  $(c_o/c_s)_{CCl_4}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ◐ 0.02

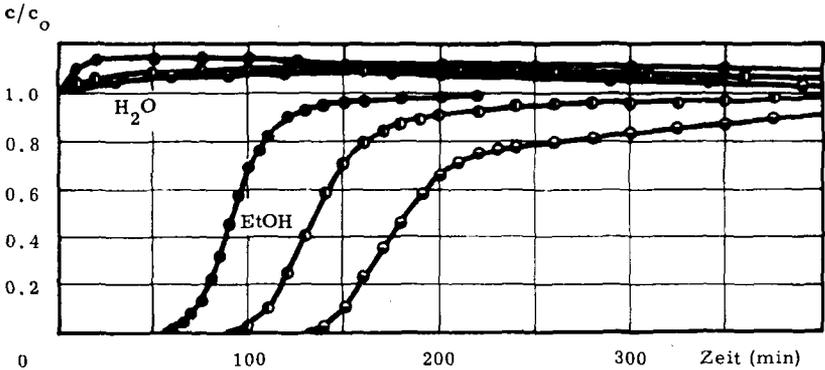


Fig. 9.14: Isoplanen bei der Adsorption von Aethanol an wasserbeladener Kohle; Schichtlänge: 9.6 cm;  $n_{\text{OH}_2\text{O}} = 0.54 \text{ g/g}$ ;  
 $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{EtOH}}$ : ● 0.1  
 ● 0.04  
 ● 0.02

### 9.1.3. Resultatabeln

In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten Versuchsdaten einiger dynamischer Adsorptionsmessungen mit Tetrachlorkohlenstoff (Tab. 9.2) und Aethanol (Tab. 9.3) zusammengestellt. Dabei handelt es sich mit Ausnahme einiger zusätzlicher Versuche mit den reinen organischen Adsorptiven um jene Messungen, deren Isoplanen in den Figuren 9.3 bis 9.14 festgehalten sind.

Der Anfangsbeladung der Kohle an Wasser, den Eintrittskonzentrationen an Wasser und an organischen Adsorptiven sind die gravimetrisch ermittelte totale Gewichtsänderung der Kohle sowie die aus den beiden Isoplanen berechneten Beladungsänderungen an beiden Komponenten gegenübergestellt. Ebenfalls tabelliert sind die Durchbruchzeiten  $t_b$  ( $c/c_o = 0.05$ ). Die Werte für die Adsorptionsisothermen in den letzten beiden Kolonnen sind aus Resultaten von mehreren Messungen gemittelt (insgesamt wurden über 180 Adsorptionsversuche mit vollständiger Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen Schichtlängen durchgeführt).

Tab. 9.2: Zusammenstellung einiger Daten von Adsorptionsversuchen mit Tetrachlorkohlenstoff und imprägnierter Aktivkohle, bei 20°C.

No.	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)	$(c/c)_{\text{H}_2\text{O}}$	$c_{\text{CCl}_4}$		$\Delta n_{\text{tot}}$ (g/g)	berechnet aus Isoplanen		$t_b^{**}$ (min)	Adsorptions- isothermen <sup>*</sup>	
			$(c/c)_s$	(mg/l)		$\Delta n_{\text{CCl}_4}$ (g/g)	$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)		$n_{\text{CCl}_4}$ (g/g)	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)
34			0.005	3.8	0.47	0.487		-	0.478	
31			0.01	7.6	0.533	0.537		199	0.535	
30			0.02	15.3	0.597	0.607		107	0.602	
63			0.04	30.6	0.662	0.657		55	0.66	
68			0.06	45.8	0.7	0.69		43	0.695	
66			0.08	61.1	0.715	0.714		32	0.715	
94			0.1	76.4	0.741	0.742		25	0.741	
77	0	0.3	0.02	15.3	0.602	0.598	+0.011	112	0.589	0.016
119	0.026				0.577	0.579	-0.013	103		
76	0	0.3	0.04	30.6	0.671	0.647	+0.011	53	0.641	0.015
114	0.025				0.628	0.638	-0.014	59		
71	0	0.3	0.1	76.4	0.734	0.7	+0.008	24	0.728	0.011
104	0.027				0.716	0.723	-0.014	27		

Fortsetzung Tab. 9.2:

No.	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)	$(c_o/c_s)\text{H}_2\text{O}$	$c_o\text{CCl}_4$		$\Delta n_{\text{tot}}$ (g/g)	berechnet aus Isoplanen		$t_b^{**}$ (min)	Adsorptions- isothermen <sup>*</sup>	
			$(c_o/c_s)$	(mg/l)		$\Delta n_{\text{CCl}_4}$ (g/g)	$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)		$n_{\text{CCl}_4}$ (g/g)	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)
146	0	0.6	0.02	15.3	0.618	0.588	+0.049	106	0.549	0.058
129	0.196				0.422	0.579	-0.144	76		
147	0	0.6	0.04	30.6	0.682	0.655	+0.035	61	0.628	0.055
126	0.186				0.484	0.648	-0.146	44		
81	0	0.6	0.1	76.4	0.741	0.718	+0.02	28	0.705	0.047
123	0.17				0.581	0.724	-0.156	21		
117	0	0.9	0.02	15.3	0.602	0.491	+0.126	78	0.491	0.125
137	0.54				0.11	0.137	-0.188	5	***	
115	0	0.9	0.04	30.6	0.667	0.601	+0.072	50	0.57	0.09
141	0.56				0.148	0.256	-0.162	3	***	
89	0	0.9	0.1	76.4	0.764	0.72	+0.056	25	0.71	0.04
136	0.548				0.256	0.397	-0.323	3	***	

\* Mittelwerte aus mehreren Messungen; \*\* Schichtlänge: 6.4 cm;

\*\*\* Isoplanen liefern keine zuverlässigen Resultate (Versuchsdauer bis über 24 h).

Tab. 9.3: Zusammenstellung einiger Daten von Adsorptionsversuchen mit Aethanol und imprägnierter Aktivkohle, bei 20°C.

No.	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)	$(c_o/c_s)\text{H}_2\text{O}$	$c_{\text{OEtOH}}$		$\Delta n_{\text{tot}}$ (g/g)	berechnet aus Isoplanen		$t_b^{**}$ (min)	Adsorptions- isothermen	
			$(c_o/c_s)$	(mg/l)		$\Delta n_{\text{EtOH}}$ (g/g)	$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)		$n_{\text{EtOH}}$ (g/g)	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)
208			0.01	1.11	0.1	0.098		371	0.099	
197			0.02	2.22	0.146	0.147		290	0.147	
202			0.04	4.44	0.205	0.21		196	0.208	
201			0.06	6.66	0.248	0.253		143	0.25	
200			0.08	8.88	0.274	0.285		127	0.279	
195			0.1	11.1	0.304	0.307		116	0.306	
217	0.022	0.3	0.02	2.22	0.158	0.158	+0.026	319	0.158	0.048
215	0.024	0.3	0.04	4.44	0.227	0.224	+0.02	213	0.217	0.044
212	0.026	0.3	0.1	11.1	0.316	0.31	+0.011	107	0.307	0.037
210	0.188	0.6	0.02	2.22	0.159	0.157	+0.021	285	0.157	0.2
206	0.186	0.6	0.04	4.44	0.215	0.201	-0.022	150	0.209	0.188
196	0.187	0.6	0.1	11.1	0.235	0.284	-0.046	111	0.281	0.141
222	0.545	0.9	0.02	2.22	-0.008	0.097	-0.077	143	0.093	0.467
221	0.565	0.9	0.04	4.44	-0.015	0.136	-0.138	103	0.137	0.427
218	0.526	0.9	0.1	11.1	0.003	0.215	-0.233	68	0.215	0.29

\* Mittelwerte aus mehreren Messungen; \*\* Schichtlänge: 9.6 cm.

Ein Vergleich der auf die zwei verschiedenen Arten ( $\Delta$ Gewicht und  $\Delta n_{\text{org.}} + \Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ ) ermittelten Aenderung der Totalbelastung zeigt, dass besonders bei den Versuchen mit Wasser z. T. grössere Differenzen bestehen. Für die reinen Komponenten betragen die extremsten Abweichungen 3.6 % des gravimetrisch bestimmten Wertes für Tetrachlorkohlenstoff (Tab. 9.2, No. 34) und 3.3 % für Aethanol (Tab. 9.3, No. 200). Im Durchschnitt liegen die Abweichungen jedoch innerhalb  $\pm 1$  % vom Mittelwert über mehrere Messungen.

#### 9.1.4. Adsorptionsisothermen

Die in den Tabellen 9.2 und 9.3 zusammengestellten Isothermenwerte erlauben es, sowohl die Gleichgewichtskurven der organischen Adsorptive bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten als auch den ungefähren Verlauf der Wasserisothermen bei verschiedenen Konzentrationen der organischen Komponenten aufzuzeichnen.

Da die Tetrachlorkohlenstoffisothermen im niedrigen Konzentrationsbereich sehr steil verlaufen, erwies sich eine Darstellung der Gleichgewichtskurven der organischen Adsorptive im logarithmischen Massstab als geeigneter. Die Gleichgewichtsbelastung für wasserunlöslichen Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 9.15) sinkt mit zunehmender Luftfeuchtigkeit im ganzen Konzentrationsbereich. Der Verlust an Adsorptionskapazität ist aber ausser bei hoher Luftfeuchtigkeit und kleiner Konzentration an Tetrachlorkohlenstoff gering. Luftfeuchtigkeit bis über 60 % scheint das Adsorptionsverhalten von Aethanol (Fig. 9.16) im niedrigen Konzentrationsbereich günstig zu beeinflussen. Bei 90 % relativer Feuchtigkeit ist dagegen der relative Kapazitätsverlust der Kohle für Aethanol grösser als für Tetrachlorkohlenstoff.

Der Wassergehalt der Kohle im Gleichgewicht mit Luftfeuchtigkeit hängt stark von Art und Menge von mitadsorbierten organischen Substanzen ab. Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 9.17) verringert die Steigung des steilen Astes der Wasserisotherme. Dieser Effekt wurde von DUBININ und ZAVERINA (36) bei Wasseradsorption nach Vorbelastung von Aktivkohle

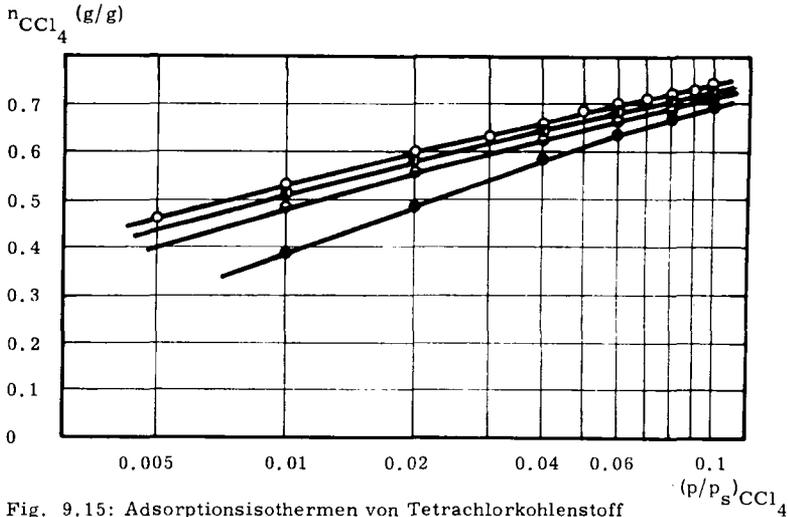


Fig. 9.15: Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff an imprägnierter Aktivkohle bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von:

- 0 %
- ◐ 30 %
- ◑ 60 %
- 90 %

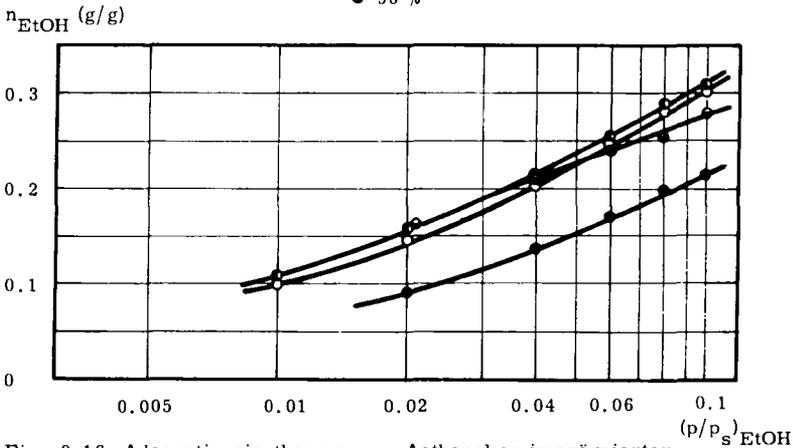


Fig. 9.16: Adsorptionsisothermen von Aethanol an imprägnierter Aktivkohle bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von:

- 0 %
- ◐ 30 %
- ◑ 60 %
- 90 %

mit kleinen Mengen Dibutylphthalat erzielt. Adsorbiertes Aethanol (Fig. 9.18) erhöht die Wasserbeladung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als 50 %. Bei höheren Konzentrationen wird die Wasserbeladung gegenüber der reinen Wasserisotherme durch Aethanol bedeutend weniger stark reduziert als durch Tetrachlorkohlenstoff.

$n_{\text{H}_2\text{O}}$  (g/g)

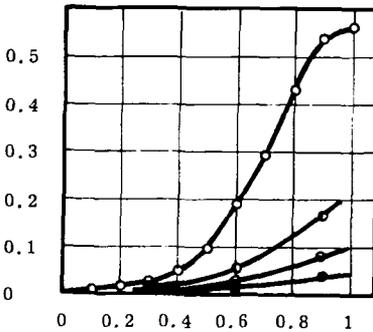


Fig. 9.17: Wasserisothermen mit Tetrachlorkohlenstoff an imprägnierter Aktivkohle bei 20°C;

$(p/p_s)_{\text{CCl}_4}$  : ○ 0  
● 0.02  
● 0.04  
● 0.1

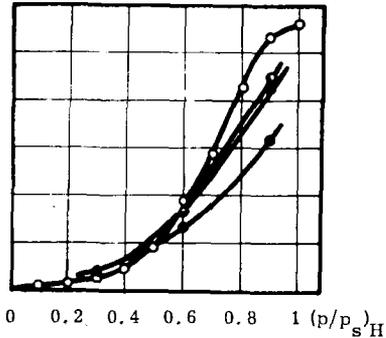


Fig. 9.18: Wasserisothermen mit Aethanol an imprägnierter Aktivkohle bei 20°C;

$(p/p_s)_{\text{EtOH}}$  : ○ 0  
● 0.02  
● 0.04  
● 0.1

#### 9.1.5. Vergleich von Durchbruchzeiten bei Messungen mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

Wenn auch das Adsorptiongleichgewicht gemäss den Figuren 9.15 und 9.16 durch Luftfeuchtigkeit nicht stark verschoben wird, zeigen doch die Isoplanenformen, dass der Wassergehalt der Kohle die Adsorptionsdynamik organischer Stoffe wesentlich verändert. Diese Tatsache wirkt sich unter Umständen entscheidend auf die Nutzkapazität eines Filters aus, da diese doch in den meisten Fällen direkt von der Durchbruchzeit abhängt. Die nachfolgend dargestellten Zusammenhänge sind zwar nur

für die speziellen Messbedingungen streng gültig; die Verhältnisse liegen aber sicher auch bei anderen Volumdurchsätzen, Schichtdimensionen usw. ähnlich.

Wie aus den Figuren 9.19 und 9.20 sowie aus der Tabelle 9.4 hervorgeht, üben höhere Feuchtigkeitswerte vor allem bei kleineren Konzentrationen an organischen Adsorptiven eine sehr nachteilige Wirkung auf die Adsorptionsdynamik aus. Die Durchbruchzeiten werden unter gewissen Bedingungen auf Bruchteile ihres Wertes bei der Adsorption ohne Feuchtigkeit reduziert.

Tab. 9.4: Verlust an Nutzkapazität bei der dynamischen Adsorption an wasserbeladener Kohle gegenüber der Adsorption der reinen organischen Komponente aus trockenem Trägergas

Adsorptiv	$p/p_s$	Schichtlänge (cm)	Nutzkapazitätsänderung (%)		
			30 % r. F.	60 % r. F.	90 % r. F.
CCl <sub>4</sub>	0.1	6.4	+ 4	- 24	- 90
	0.04	6.4	0	- 24	- 95
	0.01	6.4	- 10	- 40	- 98
EtOH	0.1	9.6	- 8	- 5	- 45
	0.04	9.6	+ 8	- 25	- 49
	0.01	9.6	- 17	- 26	- 62

Nicht nur die Konzentration der organischen Komponente, sondern auch die Schichtlänge bestimmt den Feuchtigkeitseinfluss auf den gesamten Adsorptionsvorgang. Das kommt in den Isoplanenformen deutlicher zum Ausdruck als im Vergleich von entsprechenden Durchbruchzeiten. Bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an zu Beginn trockener Kohle (Fig. 9.21) durchwandert die Adsorptionsfront die Schicht relativ langsam. Gegen das Schichtende hin findet somit über längere Zeit hinweg reine Wasseradsorption statt. Je länger die Schicht (oder je kleiner die Eintrittskonzentration der organischen Komponente) ist, desto mehr Wasser kann gebunden werden, bis es durch die nachfolgende Adsorptionsfront wieder desorbiert wird. Entsprechend sind auch die Auswirkungen

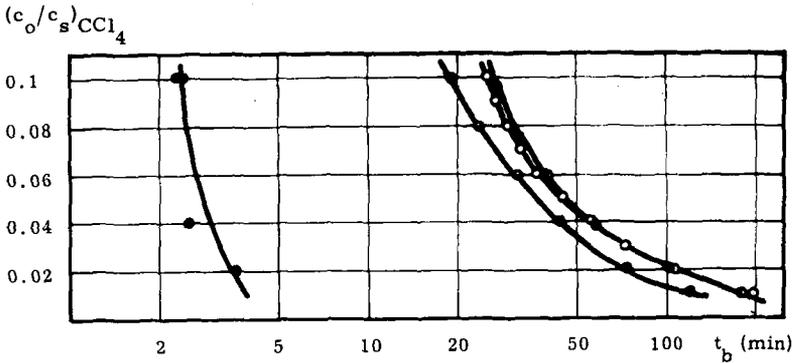


Fig. 9.19: Durchbruchzeiten für verschiedene Tetrachlorkohlenstoffkonzentrationen bei der Adsorption an wasserbeladener Kohle; Schichtlänge: 6.4 cm;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}}$ : ○ 0

$(c_o/c_s)_{\text{EtOH}}$

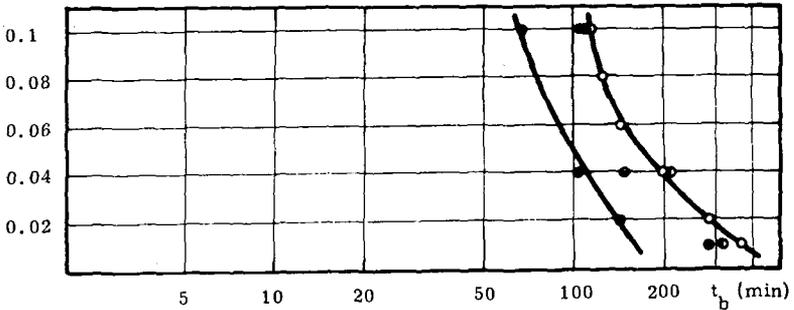


Fig. 9.20: Durchbruchzeiten für verschiedene Aethanolkonzentrationen bei der Adsorption an wasserbeladener Kohle;

Schichtlänge: 9.6 cm;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}}$ : ○ 0  
● 0.3  
● 0.6  
● 0.9

auf die Isoplanenformen, welche mit Zunahme der Schichtlänge immer mehr den Kurven der zu Beginn bereits wasserbeladenen Kohle (Fig. 9.9) gleichen. Noch ausgeprägter sichtbar ist die Aenderung der Isoplanenformen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an Schichten vor-

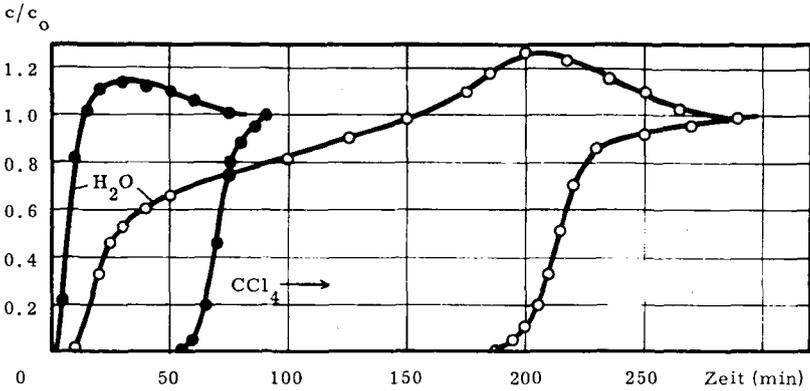


Fig. 9.21: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an trockener Kohle; Schichtlängen: ● 6.4 cm; ○ 19.2 cm;  
 $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.04$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$

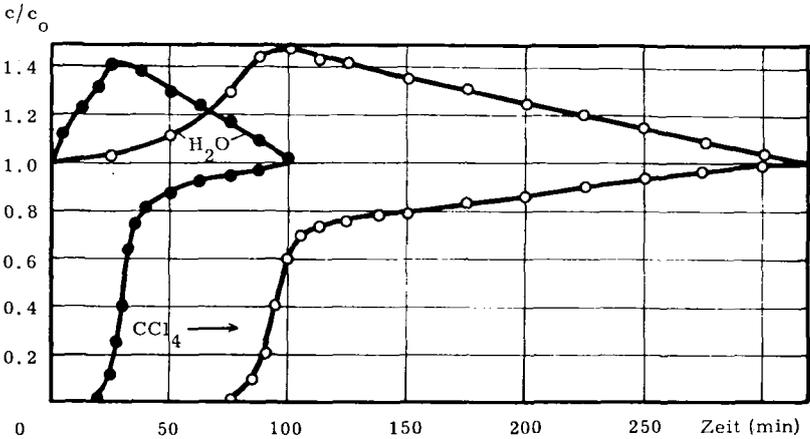


Fig. 9.22: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle; Schichtlängen: ● 6.4 cm; ○ 19.2 cm;  
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \text{ g/g}$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.04$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$

befeuchteter Kohle verschiedener Länge (Fig. 9.22). Durch die vorrückende Adsorptionsfront der organischen Komponente wird Wasser desorbiert. Wegen der gemäss Figur 9.2 geringen Adsorptionsschwindigkeit für Wasserdampf ist es aber unwahrscheinlich, dass der Wassergehalt der Kohle gegen das Schichtende hin wesentlich ansteigt. Vielmehr muss angenommen werden, dass die gleichgewichtsbedingte Desorption von Wasser nicht mit der Bewegung der Adsorptionsfront Schritt hält, was sich in einer mit zunehmender Schichtlänge immer stärkeren Abflachung des Isoplanenendes auswirkt. In beiden Fällen (Fig. 9.21 und 9.22) scheint die Bewegung der Adsorptionsfront des organischen Adsorptivs eine Beschleunigung mit Zunahme der Schichtlänge zu erfahren, was eine relative Abnahme der Durchbruchzeit bzw. der Nutzkapazität mit sich bringt.

## 9.2. Messungen mit nicht imprägnierter Kohle

In einigen wenigen Versuchen mit Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol ohne und mit 60 % relativer Luftfeuchtigkeit (Kohle zu Beginn entsprechend wasserbeladen) an Schichten nicht imprägnierter Kohle zeigten sich charakteristische Unterschiede im Adsorptionsverhalten gegenüber dem *imprägnierten Adsorbens*. Sie haben ihren Grund wahrscheinlich allein in der unterschiedlichen Affinität der beiden Kohletypen zu Wasserdampf. Bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit liegt der Isothermenwert für reine Wasseradsorption mit 0.1 g/g (Tab. 9.5) gerade halb so hoch wie bei der imprägnierten Kohle (Fig. 9.1), was für die Adsorption an vorbefeuchteten Adsorbenschichten naturgemäss andere Voraussetzungen schafft.

### 9.2.1. Adsorptionsisoplanen

Bei der dynamischen Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 9.23) an feuchter Kohle wird wie beim *imprägnierten Adsorbens* sehr viel Wasser desorbiert. Die Isoplanen sind am Ende ebenfalls abgeflacht; sie unterscheiden sich aber nicht so stark von den Durchbruchkurven

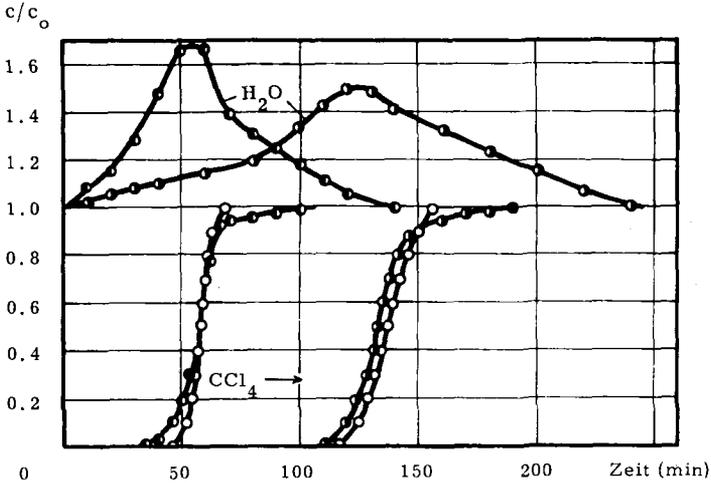


Fig. 9.23: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff;  
Schichtlänge: 11 cm;

- $(c_0/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$  bzw.  $0.04$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0$
- $(c_0/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ ;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$  g/g
- $(c_0/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.04$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ ;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$  g/g

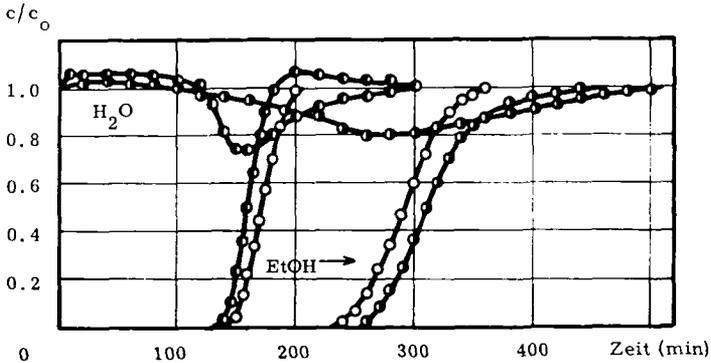


Fig. 9.24: Isoplanen bei der Adsorption von Aethanol;  
Schichtlänge: 11 cm;

- $(c_0/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.1$  bzw.  $0.04$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0$
- $(c_0/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.1$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ ;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$  g/g
- $(c_0/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.04$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ ;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$  g/g

mit 0 % relativer Luftfeuchtigkeit wie bei entsprechenden Messungen mit imprägnierter Kohle (Fig. 9.3 und 9.10). Bei der Adsorption von Aethanol (Fig. 9.24) nimmt die Kohle nach anfänglicher Wasserdesorption Feuchtigkeit über den Wert der reinen Wasserisotherme hinaus auf.

### 9.2.2. Resultattabellen

Die wichtigsten Versuchsdaten mit nicht imprägnierter Kohle sind in den Tabellen 9.5 und 9.6 zusammengestellt. Es sei besonders auf die Werte für die Wasserbeladung im Gleichgewicht mit den organischen Adsorptiven hingewiesen. Während durch Tetrachlorkohlenstoff praktisch alles Wasser desorbiert wird, steigt der Feuchtigkeitsgehalt in Anwesenheit von Aethanol beträchtlich über den Wert der reinen Wasserisotherme hinaus. Beladung und Dynamik bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff werden durch 60 % relative Luftfeuchtigkeit praktisch nicht beeinflusst, während mit  $(c_o/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.1$  in Anwesenheit von Wasser weniger, mit  $(c_o/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.04$  mehr Aethanol gebunden wird als mit trockenem Trägergas.

### 9.2.3. Adsorptionsisothermen

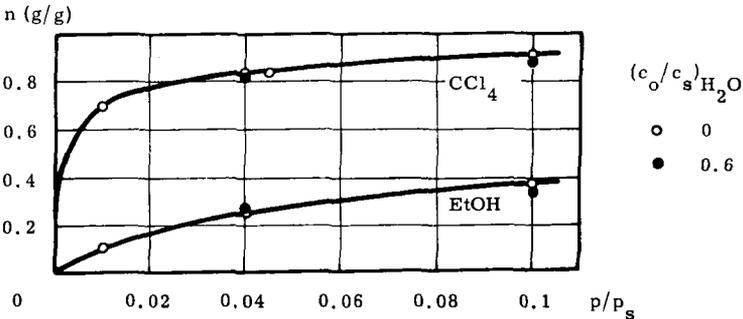


Fig. 9.25: Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol an nicht imprägnierter Aktivkohle bei 20°C

Um den Vergleich mit den Gleichgewichtskurven der imprägnierten

Tab. 9.5: Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an nicht imprägnierter Kohle bei 20°C

No.	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)	$(c_o/c_s)\text{H}_2\text{O}$		$c_o\text{CCl}_4$ (mg/l)	$\Delta\text{Gewicht}$ (gravim.) $\Delta n_{\text{tot}}$ (g/g)	berechnet aus Isoplanen		$t_b$ 11 cm (min)	Adsorptions- isothermen	
		$(c_o/c_s)$	(mg/l)			$\Delta n_{\text{CCl}_4}$ (g/g)	$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)		$n_{\text{CCl}_4}$ (g/g)	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)
246		0.01	7.6	7.6	0.684	0.657		399	0.684	
257		0.04	30.6	30.6	0.832	0.843		122	0.832	
247		0.045	34.2	34.2	0.835	0.828		106	0.835	
249		0.1	76.4	76.4	0.907	0.879		50	0.907	
250	0.117	0.04	30.6	30.6	0.717	0.819	-0.106	115	0.819	0.011
248	0.096	0.1	76.4	76.4	0.809	0.878	-0.086	41	0.878	0.01

Tab. 9.6: Adsorption von Aethanol an nicht imprägnierter Kohle bei 20°C

No.	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)	$(c_o/c_s)\text{H}_2\text{O}$		$c_o\text{EtOH}$ (mg/l)	$\Delta\text{Gewicht}$ (gravim.) $\Delta n_{\text{tot}}$ (g/g)	berechnet aus Isoplanen		$t_b$ 11 cm (min)	Adsorptions- isothermen	
		$(c_o/c_s)$	(mg/l)			$\Delta n_{\text{EtOH}}$ (g/g)	$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)		$n_{\text{EtOH}}$ (g/g)	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)
234		0.01	1.11	1.11	0.1	0.1		389	0.1	
232		0.04	4.44	4.44	0.235	0.26		245	0.253	
231		0.1	11.1	11.1	0.372	0.384		150	0.372	
235	0.1	0.04	4.44	4.44	0.348	0.272	+0.077	264	0.272	0.177
233	0.103	0.1	11.1	11.1	0.37	0.344	+0.041	141	0.34	0.143

Kohle (Fig. 9.15 und 9.16) zu erleichtern, wurden die wenigen Messdaten in Figur 9.25 aufgezeichnet. Die zur Verfügung stehenden experimentellen Messpunkte erlauben es nicht, den Verlauf der Isothermen eindeutig festzulegen. Die Verbindungslinien wurden deshalb aufgrund der Dubiningleichung berechnet.

### 9.3. Vergleich der Adsorptionsdaten von imprägnierter und nicht imprägnierter Kohle

Zum Vergleich zwischen dem Adsorptionsverhalten der beiden Kohletypen müssen relative Grössen sowie Molenbrüche verwendet werden. Die unterschiedlichen Dichtewerte (Tab. 7.1) erlauben es nicht, gewichtsbezogene Angaben wie Isothermendaten, spezifische Oberflächen usw. direkt zueinander in Relation zu setzen. Für eine Umrechnung dieser Werte auf einen gemeinsamen Standard ist die Zusammensetzung der Imprägnierungsstoffe zu wenig genau bekannt.

#### 9.3.1. Adsorption der reinen Komponenten

Es war zu erwarten, dass die Imprägnierung der Kohle mit hydrophilen Metallsalzen auch die Adsorption von polaren organischen Adsorptiven etwas beeinflusst. Dies wird vor allem bei niedrigen Aethanolkonzentrationen spürbar, wie die folgende Gegenüberstellung der Quotienten aus der Beladung an Aethanol über Beladung an Tetrachlorkohlenstoff je auf den beiden Kohletypen in Tabelle 9.7 zeigt.

Tab. 9.7: Vergleich der Isothermenwerte von Aethanol relativ zur Tetrachlorkohlenstoffbeladung an imprägnierter und nicht imprägnierter Kohle

$(p/p_s)_{\text{CCl}_4, \text{EtOH}}$	$n_{\text{EtOH}}/n_{\text{CCl}_4}$ imprägnierte Kohle	$n_{\text{EtOH}}/n_{\text{CCl}_4}$ nicht imprägnierte Kohle
0.01	0.207	0.154
0.04	0.314	0.305
0.1	0.413	0.41

### 9.3.2. Adsorption aus feuchtem Trägergas

Ueber den Einfluss der Imprägnierung auf den Wassergehalt der Kohle im Gleichgewicht mit organischen Adsorptiven kann aufgrund der Adsorbatmolenbrüche eine zuverlässige Aussage gemacht werden. Die Tabelle 9.8 zeigt, dass bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff die Imprägnierungsmittel für den Wassergehalt der Kohle massgebend sind, während ihr Einfluss auf das Wassergleichgewicht mit Aethanol kaum ins Gewicht fällt. Im Falle von Tetrachlorkohlenstoff wäre es nicht erstaunlich, wenn der grössere Adsorbatmolenbruch von Wasser im Gleichgewicht mit dem organischen Adsorptiv auf imprägnierter Kohle (Tab. 9.8) eine entsprechende Verminderung der isothermen Beladung gegenüber der nicht imprägnierten Kohle zur Folge hätte. Wie aber schon aus den Diagrammen mit den Isothermen (Fig. 9.15, 9.16 und 9.25) hervorgeht, verursacht der unterschiedliche Wassergehalt der beiden Kohletypen keine wesentliche Verschiebung der Gleichgewichtswerte für die organischen Komponenten. Das kann mit einem Vergleich der Quotienten aus Adsorbatmenge bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit über Adsorbatmenge ohne Feuchtigkeit gezeigt werden (Tab. 9.9).

**Tab. 9.8:** Zusammenstellung der Adsorbatmolenbrüche der beiden Kohletypen bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C

	$(p/p_s)_{org.}$	$x_{aH_2O}$ auf imprägnierter Kohle	$x_{aH_2O}$ auf nicht imprägnierter Kohle
CCl <sub>4</sub>	0.02	0.474	
	0.04	0.427	0.102
	0.1	0.363	0.089
EtOH	0.02	0.761	
	0.04	0.698	0.624
	0.1	0.56	0.518

Die Dynamik des Adsorptionsvorganges wird in all jenen Fällen stark beeinflusst, wo der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle zu irgendeinem Zeit-

**Tab. 9.9:** Vergleich der Kapazitätsänderung der beiden Kohletypen durch den Feuchtigkeitsgehalt des Adsorbens

	imprägnierte Kohle		nicht imprägnierte Kohle	
	0.1	0.04	0.1	0.04
$(p/p_s)_{\text{org. Komp.}}$	0.1	0.04	0.1	0.04
$n_{\text{CCl}_4}$ (g/g) 0 % r. F.	0.74	0.66	0.91	0.83
60 % r. F.	0.71	0.63	0.88	0.82
$n_{60\%} / n_0\%$	0.96	0.96	0.97	0.98
$n_{\text{EtOH}}$ (g/g) 0 % r. F.	0.31	0.21	0.37	0.25
60 % r. F.	0.28	0.21	0.34	0.27
$n_{60\%} / n_0\%$	0.91	1	0.92	1.1

punkt des Prozesses den Gleichgewichtswert für die Wasserbeladung in Anwesenheit des organischen Adsorptivs stark übersteigt, bzw. wo während des Adsorptionsvorganges viel Wasser desorbiert werden muss. Entsprechende Abschätzungen sind aufgrund der Wasserisothermen (Fig. 9.17 und 9.18) möglich.

#### 9.4. Zusammenfassung

Die dynamischen Adsorptionsmessungen mit wasserlöslichem Aethanol und wasserunlöslichem Tetrachlorkohlenstoff an Schichten imprägnierter Aktivkohle zeigen, dass sich die relative Feuchtigkeit des Trägergases bei Werten über ungefähr 40 % (Beginn des steilen Astes der Wasseradsorptionsisotherme) nicht so sehr auf das Adsorptionsgleichgewicht als auf die Adsorptionskinetik der organischen Adsorptive auswirkt. Die Adsorptionsdynamik wird durch die Feuchtigkeit umso stärker beeinflusst, je mehr Wasser während des Adsorptionsvorganges von der Kohle desorbiert werden muss, und je kleiner die Eintrittskonzentration des organischen Adsorptivs ist. Der Wassergehalt der Kohle im Gleichgewicht mit Tetrachlorkohlenstoff und einer bestimmten Luftfeuchtigkeit ist gegenüber der reinen Wasserisotherme sehr klein;

er wird zur Hauptsache durch die hydrophilen Imprägnierungsmittel bestimmt. Dagegen ist der Wassergehalt in Gegenwart von Aethanol recht hoch (bei niedrigen Aethanolkonzentrationen sogar höher als der Wert der reinen Wasseradsorptionsisotherme); er dürfte vorwiegend im Lösungsgleichgewicht Wasser/Aethanol begründet sein. Somit ist verständlich, weshalb vor allem die dynamische Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff durch hohe Feuchtigkeit des Trägergases und auf der Kohle nachteilig beeinflusst wird, was sich im Extremfall in einer Reduktion der Durchbruchzeiten um bis zu 90 % des Wertes bei trockenem Trägergas auswirkt.

## 10. Anwendung von Isothermengleichungen auf die Gleichgewichtskurven an imprägnierter Kohle

Da die erweiterte Dubiningleichung (28) für Adsorptivgemische mit Wasser nicht anwendbar ist, wurde versucht, auch die mit feuchtem Trägergas gemessenen Isothermen mit der einfachen Dubiningleichung (11) analytisch zu erfassen. Die physikalische Bedeutung des nach der BET-Theorie (8) bestimmten Wertes für die innere Oberfläche von stark mikroporösen Adsorbentien ist umstritten. Trotzdem wurden die Isothermen der organischen Adsorptive mittels der BET-Gleichung (36) linearisiert, um Hinweise dafür zu erhalten, ob und wie weit die Oberfläche durch mitadsorbiertes Wasser belegt ist.

### 10.1. Dubiningleichung

Die Dubiningleichung (11) wurde auf die Tetrachlorkohlenstoff- und Aethanolisothermen unter Vernachlässigung der Wasserbeladung angewandt. Wie aus der Tabelle 10.1 und der Figur 10.1 hervorgeht, resultiert für Tetrachlorkohlenstoff eine überraschende Gesetzmässigkeit in den Konstanten B und  $W_0$ .

Tab. 10.1: Dubininkonstanten und Mikroporenvolumina aus den Tetrachlorkohlenstoffisothermen (Fig. 9.15)

relative Luftfeuchtigkeit (%)	$10^6 \cdot B^*$ ( $(^{\circ}\text{K})^{-2}$ )	$W_0^p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
0	$1.391 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$0.5131 \pm 0$
30	$1.545 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$	0.5136 0
60	$1.72 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$	0.5094 0
90	1.758 1	0.3778 0.13

\* Standard: Benzol,  $\beta_{\text{CCl}_4} = 1.06$

Während die Dubiningleichung der Tetrachlorkohlenstoffisotherme bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit nicht genügt (Tab. 10.1), erfüllen gemäss Figur 10.1 die übrigen Konstanten B die lineare Gleichung (35). Die ent-

sprechenden Werte für das Mikroporenvolumen bleiben mit ungefähr  $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$  konstant.

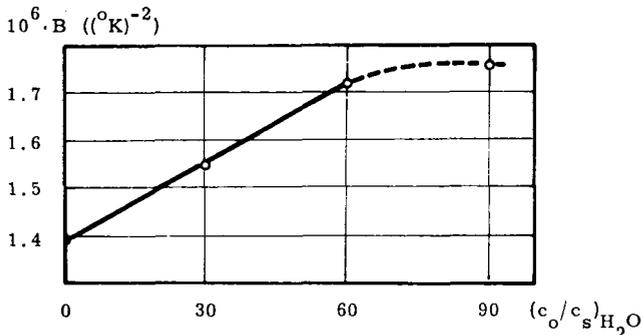


Fig. 10.1: Dubininkonstanten B aus den Tetrachlorkohlenstoffisothermen bei  $20^\circ\text{C}$  und verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

$$B_{\text{rel. Feuchtigkeit}} = B_o + 5.5 \cdot 10^{-7} \cdot ((c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}}) \quad 35)$$

Obwohl sich gemäss Tabelle 10.2 auch die mit feuchtem Trägergas gemessenen Aethanolisothermen mit der Dubiningleichung 11) beschreiben lassen, zeigen die Konstanten erwartungsgemäss keine entsprechende Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Zumindest für Substanzen mit grossen Polaritätsunterschieden scheint es nicht möglich zu sein, eine von der Luftfeuchtigkeit unabhängige, allgemeingültige Isothermengleichung aufzustellen.

Tab. 10.2: Dubininkonstanten und Mikroporenvolumina aus den Aethanolisothermen (Fig. 9.16)

relative Luftfeuchtigkeit (%)	$10^6 \cdot B^*$ $((^\circ\text{K)}^{-2})$	W $(\text{cm}^3/\text{g})$
0	$1.577 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$0.5412 \pm 0$
30	$1.554 \cdot 10^{-3}$	0.5557 0
60	$1.432 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$	0.5041 0
90	$1.828 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$	0.407 0

\* Standard: Benzol,  $\beta_{\text{EtOH}} = 0.61$

## 10.2. BET - Gleichung

Die vorwiegend aus der Oberflächenbestimmung mittels Stickstofftieftemperaturadsorption bekannte Gleichung 36) nach BRUNAUER, EMMETT, TELLER (8) wurde auf die experimentell bestimmten Isothermen der beiden Adsorptive angewandt.

Die Linearform der BET-Gleichung lautet:

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad 36)$$

wobei:  $V$  adsorbiertes Gasvolumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) bei Adsorptionstemperatur  
 $V_m$  adsorbiertes Gasvolumen bei monomolekularer Bedeckung  
 $C$  Konstante

Sowohl für Tetrachlorkohlenstoff als auch für Aethanol bei trockenem Trägergas ist gemäss Figur 10. 2 die Linearität der BET-Gleichung 36) bis weit unter den üblichen Gültigkeitsbereich von  $0.05 < p/p_s < 0.35$  erfüllt. In Tabelle 10. 3 sind die aus den  $V_m$ -Werten und dem Flächenbedarf für die Einzelmolekel berechneten spezifischen Oberflächen der Stickstoffoberfläche (Tab. 7. 1) gegenübergestellt. Auch die mit feuchtem Trägergas gemessenen Tetrachlorkohlenstoffisothermen wurden nach Gleichung 36) linearisiert. Wie Figur 10. 3 zeigt, verlaufen die BET-Geraden für alle Feuchtigkeitswerte ungefähr parallel. Daher sind die errechneten Oberflächen innerhalb der Fehlergrenze identisch (Tab. 10. 4), und der Unterschied in den Isothermen drückt sich lediglich in der Grösse der Konstanten  $C$  aus, welche definiert ist mit:

$$C = A \cdot \exp((E_1 - E_L)/RT) \quad 37)$$

wobei:  $A$  Konstante  
 $E_1$  mittlere Adsorptionswärme der ersten Schicht  
 $E_L$  Kondensationswärme

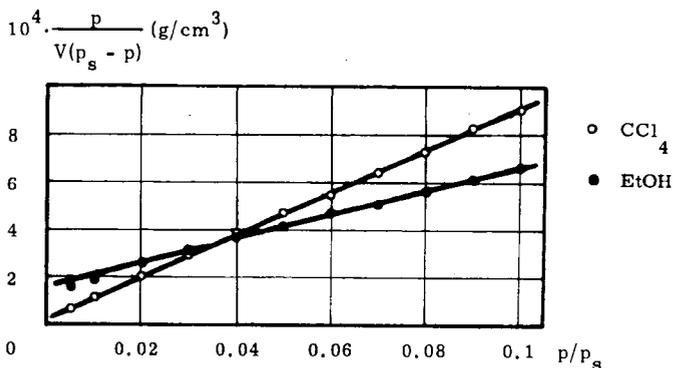


Fig. 10.2: BET-Geraden aus den Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol an imprägnierter Kohle bei 20°C

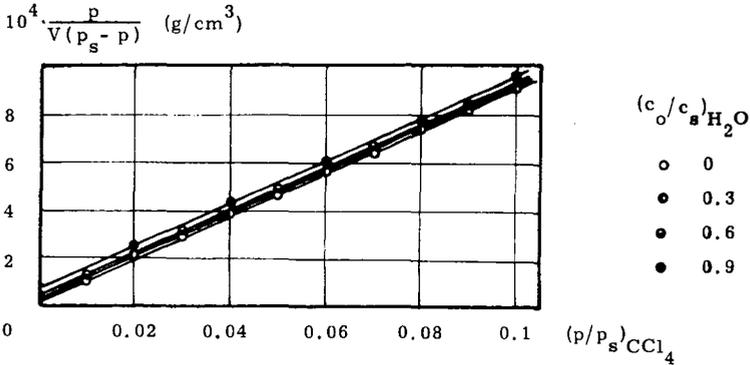
Tab. 10.3: Zusammenstellung der BET-Daten von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol (Fig. 10.2)

Adsorptiv	T (°C)	F* Molekül, T (Å <sup>2</sup> )	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	C (-)	O <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
CCl <sub>4</sub>	20	32.2	115	357	857
EtOH	20	23	206	28	1123
N <sub>2</sub>	-196	16.3			1270

\* aus BOEHLLEN (20)

Tab. 10.4: Zusammenstellung der BET-Daten von Tetrachlorkohlenstoff bei feuchtem Trägergas (Fig. 10.3)

relative Feuchtigkeit (%)	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	C (-)	O <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
0	112	357	857
30	112	297	857
60	111	200	847
90	113	111	867



**Fig. 10.3:** BET-Geraden aus den Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff an imprägnierter Aktivkohle bei 20°C und verschiedenen Werten für die Luftfeuchtigkeit

### 10.3. Vergleich der Daten aus den Berechnungen nach DUBININ und BET

Gemäss Herleitung der Dubiningleichung 11) lassen kleine Werte für die Konstante B auf ein ausgeprägtes Mikroporensystem schliessen. Die lineare Zunahme der B-Werte mit steigender Feuchtigkeit für die Tetrachlorkohlenstoffisothermen (Tab. 10.1 und Fig. 10.1) kann aber kaum bedeuten, dass das mitadsorbierte Wasser die feinsten Mikroporen der Kohle verschliesst, denn sowohl der konstante Wert für das Mikroporenvolumen (Tab. 10.1) als auch die unveränderte BET-Oberfläche (Tab. 10.4) sprechen dagegen. Es scheint vielmehr, dass durch die Feuchtigkeit auf dem Adsorbens lediglich die Adsorptionsenergie reduziert wird. Damit übereinstimmend sinken die Werte für die Konstante C der BET-Gleichung 36) (Tab. 10.4), die nach Gleichung 37) im wesentlichen von der Differenz zwischen Adsorptions- und (konstanter) Kondensationswärme abhängt.

Die relative Differenz zwischen den aus den beiden Reingasisothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol nach BET bestimmten Ober-

flächen ist grösser als jene zwischen den entsprechenden Mikroporenvolumina nach DUBININ:

$$\text{nach Tabelle 10.3: } \frac{O_{\text{EtOH}}}{O_{\text{CCl}_4}} = 1.31$$

$$\text{nach Tabelle 10.1: } \frac{W_{\text{EtOH}}}{W_{\text{CCl}_4}} = 1.06$$

Diese Tatsache deckt sich mit den Ergebnissen in Tabelle 9.7, die aussagen, dass die Adsorption von Aethanol im niedrigen Konzentrationsbereich durch die Imprägnierungsmittel gegenüber Tetrachlorkohlenstoff begünstigt wird.

#### 10.4. Zusammenfassung

Die Isothermengleichungen von DUBININ und von BRUNAUER, EMMETT und TELLER wurden auf die experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitswerten an imprägnierter Kohle angewandt. Die Resultate lassen darauf schliessen, dass der leicht ungünstige Feuchtigkeitseinfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht von Tetrachlorkohlenstoff nicht in einer Belegung des Adsorptionsraumes mit Wasser, sondern in einer allgemeinen Verminderung der Adsorptionsenergie begründet ist. Die Dubininkonstante B zeigt bei der Berechnung aus den Tetrachlorkohlenstoffisothermen eine lineare Abhängigkeit vom Wert der relativen Luftfeuchtigkeit. Falls eine ähnliche Beziehung zwischen der Konstanten B und der Feuchtigkeit auch anderen apolaren organischen Adsorptiven eigen ist, würde dies eine Ausweitung des Anwendungsbereichs der Dubiningleichung bedeuten.

## 11. Dynamische Desorptionsmessungen an vollständig beladenen Schichten bei 20°C

Als Vorstufe zu den Desorptionsversuchen nach vorzeitig abgebrochener Adsorptionsphase (, in denen zu Beginn ein Teil des Adsorbens gegen das Schichtende hin frei von organischem Adsorptiv ist), wurden Desorptionsisoplanen aus vollständig gesättigten Schichten gemessen. Diese Messungen mit den durch das Adsorptionsgleichgewicht genau definierten Anfangsbedingungen sollten darüber Aufschluss geben, ob und wie stark die Feuchtigkeit im Trägergas die Geschwindigkeit der Desorption verändert. Die Versuche wurden mit Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol an imprägnierter und in geringer Zahl an nicht imprägnierter Kohle durchgeführt. Wie bei der Adsorption sind auch hier die Isoplanen einiger ausgewählter Messungen in Diagrammen dargestellt.

Die am Schichtende gemessenen Konzentrationskurven lassen bei der Desorption noch weniger direkt als bei der Adsorption auf den Sorptionsvorgang im Schichtinneren schliessen. Deshalb wurden für die Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft aus verschiedenen Isoplanen ein Bild der Konzentrationsverhältnisse auf der Kohle und im Trägergas entlang der Schicht nach verschiedenen Desorptionszeiten konstruiert. Da sich das Konzentrationsgefälle zwischen Kohle und Gasstrom als gering erwies, schien die Anwendung der Methode von HINSHELWOOD (30) zur Simulation des Desorptionsvorganges gerechtfertigt.

In den Diagrammen mit den Isoplanen gelangen folgende Konzentrationsangaben zur Anwendung:

- $c_o/c_s$  Gleichgewichtskonzentration im Massstab der relativen Sättigung, mit der die Kohle zu Beginn der Desorption im Gleichgewicht ist.
- $c/c_o$  Relative Austrittskonzentration bezogen auf die Eintrittskonzentration während der Adsorption.
- $p/p_s$  Austrittskonzentration im Massstab des relativen Dampfdruckes bei der Temperatur des Thermostatbades um das Adsorptionsrohr.

## 11.1. Messungen mit imprägnierter Kohle

### 11.1.1. Isoplanen der reinen Adsorptive bei der Desorption mit trockener Luft

Wie bei der Adsorption besteht auch im Desorptionsverhalten ein grosser Unterschied zwischen Wasser und den organischen Adsorptiven. Während Wasser innerhalb kürzerer Zeit ausgetrieben wird, erstreckt sich die Desorption von organischen Substanzen über sehr lange Zeiten hinweg. Auffallend bei der Wasseresorption (Fig. 11.1) ist das steile Stück gleich am Anfang der Isoplanen für die anfängliche Gleichgewichtsbeladung mit 60 % und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit, die nach einem scharfen Knick praktisch linear verlaufen.

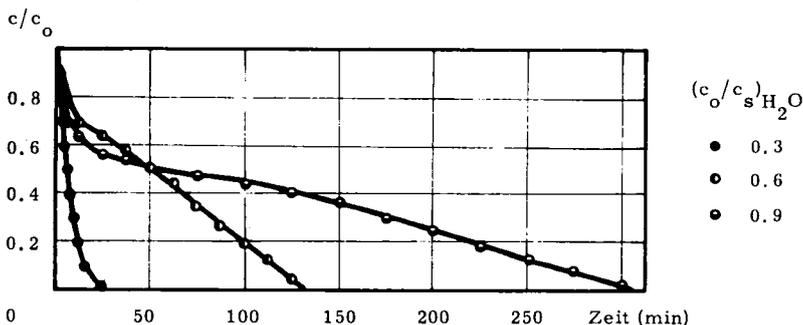


Fig. 11.1: Desorption von Wasser mit trockener Luft bei verschiedener Anfangsbeladung; Schichtlänge: 6.4 cm

Bei gleicher Schichtlänge fallen die Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 11.2) und Aethanol (Fig. 11.3) unabhängig von der Anfangsbeladung nach einer gewissen Anlaufzeit zusammen. Das dürfte mit KRCZILs (27) Beobachtung im Zusammenhang stehen, dass die in einer Kohleschicht zurückgehaltene Adsorbatmenge nach einer bestimmten Desorptionszeit von der Anfangsbeladung unabhängig wird. Die Form der Isoplanen sagt aus, dass die Bruttodesorptionsgeschwindigkeit über die Schicht für Aethanol (Fig. 11.3) grösser ist als für Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 11.2). Das hat seinen Grund in der unterschiedlichen Isothermen-

krümmungen der beiden Adsorptive (Fig. 9.15 und 9.16).

$p/p_{s\text{CCl}_4}$

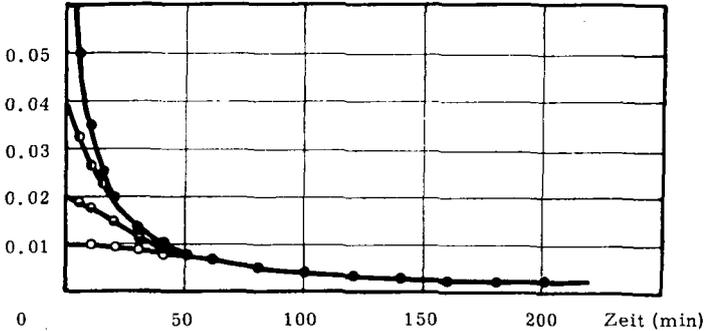


Fig. 11.2: Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft bei verschiedener Anfangsbeladung;

Schichtlänge: 6.4 cm;  $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ○ 0.02  
 ○ 0.01

$p/p_{s\text{EtOH}}$

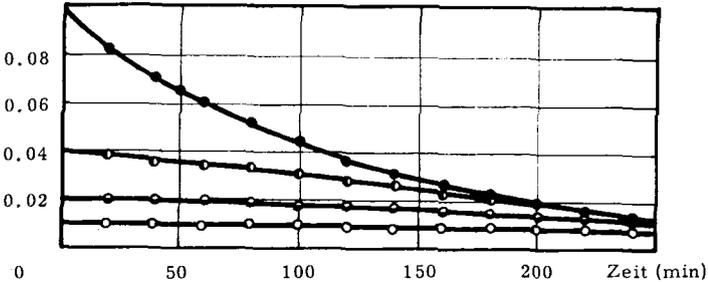


Fig. 11.3: Desorption von Aethanol mit trockener Luft bei verschiedener Anfangsbeladung; Schichtlänge: 9.6 cm;

$(c_o/c_s)_{\text{EtOH}}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ○ 0.02  
 ○ 0.01

Die Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 11.4) zeigen

die in Gleichung 30) beschriebene Abhängigkeit von der Schichtlänge. Die Kurven nähern sich in Form von e-Funktionen asymptotisch der Nulllinie, wobei sich die Austrittskonzentrationen schon nach kurzer Desorptionsdauer praktisch linear zur Schichtlänge verhalten.

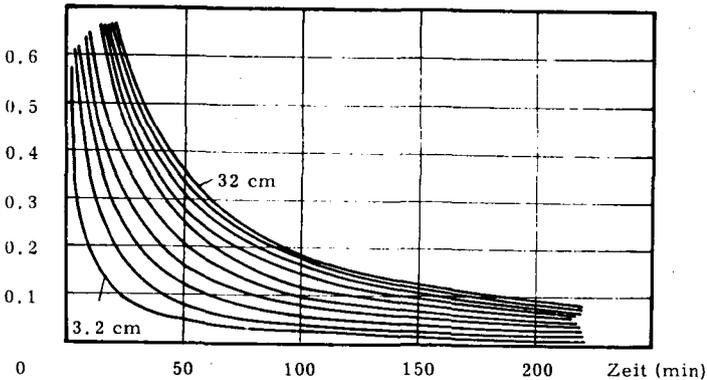


Fig. 11.4: Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft aus Schichten verschiedener Länge: 3.2, 6.4, 9.6, ..., 32 cm;

$$(c_o/c_s)_{CCl_4} = 0.1$$

Die Form der Kurven in Figur 11.4 lässt sich ungefähr beschreiben mit:

$$c/c_o = 1 \cdot k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad 30)$$

#### 11.1.2. Isoplanen bei der Desorption der aus feuchtem Trägergas adsorbierten organischen Adsorptiven

Durch die mit einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit und einer gewissen Konzentration an Tetrachlorkohlenstoff im Gleichgewicht stehenden Kohleschichten wurde sowohl entsprechend feuchte als auch trockene Luft geschickt. Die Messungen mit trockener Luft sollten vor allem darüber Aufschluss geben, ob es sich bei der im Gleichgewicht adsorbierten Feuchtigkeit wenigstens teilweise um das irreversibel an den hydrophilen Imprägnierungsmitteln adsorbierte Wasser (Fig. 9.1) handelte. Da diese Art der Versuchsführung für die Praxis von unter-

geordneter Bedeutung ist, wurden die Messungen mit Aethanol dagegen nur mit feuchter Luft durchgeführt.

In den Diagrammen sind jeweils die Desorptionsisoplanen der organischen Komponenten (im Massstab des relativen Dampfdruckes  $p/p_s$ ) und der zugehörige zeitliche Verlauf der Wasserkonzentration (im Massstab  $c/c_o$ ) festgehalten. Die Anfangskonzentrationen der für die Abbildungen gewählten Versuche entsprechen mit:

$$(c_o/c_s)_{\text{org. Komponente}} : 0.1, 0.04, 0.02$$

denjenigen in Abschnitt 9.1.2, sodass die Desorptionsisoplanen praktisch die Fortsetzung der Adsorptionsversuche darstellen.

#### 11.1.2.1. Messungen mit 30 % relativer Luftfeuchtigkeit

Der Einfluss von 30 % relativer Luftfeuchtigkeit auf die Isoplanenformen der organischen Adsorptive erweist sich in allen drei Fällen gering. Im Verlauf der Wasserisoplanen ist jedoch zwischen der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol mit feuchter Luft ein Unterschied festzustellen. Bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff und Wasser (Fig. 11.5) mit trockener Luft wird alles Wasser gleich zu Beginn aus-

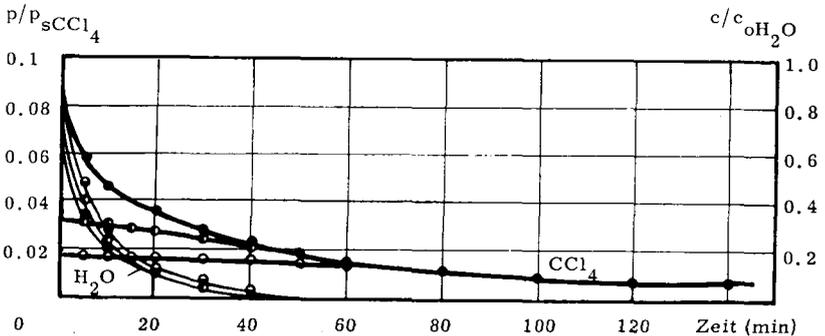


Fig. 11.5: Isoplanen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft; Schichtlänge: 6.4 cm;

$$(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3; (c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} : \begin{array}{l} \bullet 0.1 \\ \circ 0.04 \\ \circ 0.02 \end{array}$$

getrieben. Auffallend bei dieser Art der Versuchsführung ist, dass die Isoplanen der organischen Komponente praktisch unter  $c/c_o = 1$  beginnen.

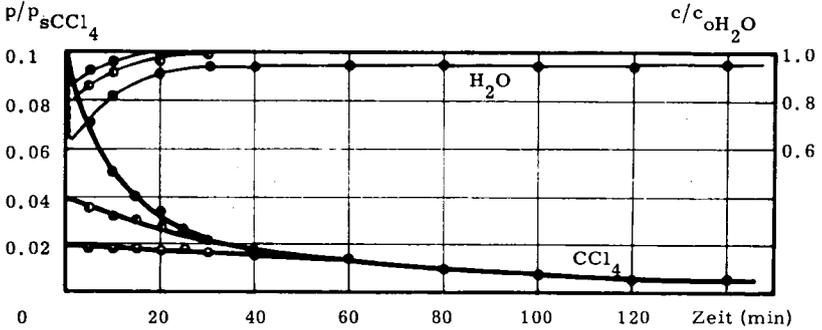


Fig. 11.6: Isoplanen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit feuchter Luft; Schichtlänge: 6.4 cm;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.3$ ;  $(c_o/c_s)_{CCl_4}$  : ● 0.1  
○ 0.04  
○ 0.02

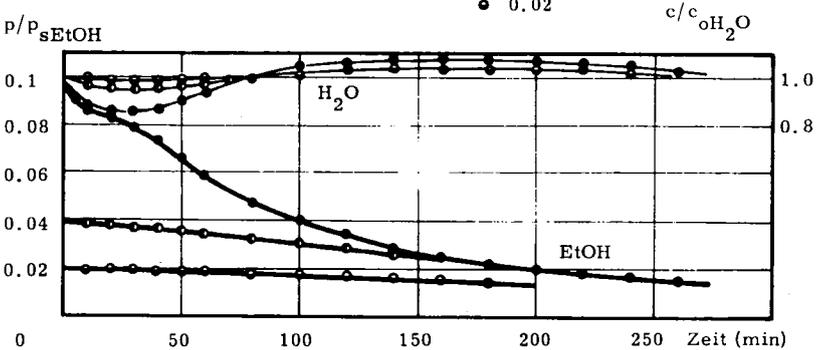


Fig. 11.7: Isoplanen bei der Desorption von Aethanol mit feuchter Luft; Schichtlänge: 9.6 cm;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.3$ ;  $(c_o/c_s)_{EtOH}$  : ● 0.1  
○ 0.04  
○ 0.02

Bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit feuchter Luft (Fig. 11.6) wird zumindest am Anfang der Messung Feuchtigkeit adsorbiert. Die

Wasserisoplanen sollten mit  $c/c_o = 1$  beginnen; sie erreichen bereits vor Ablauf der ersten zwei Minuten das Konzentrationsminimum. Bei der Desorption von Aethanol mit feuchter Luft (Fig. 11.7) wird nach Beginn etwas Wasser adsorbiert, nachher desorbiert. Mit Abnahme des Aethanolgehalts der Kohle wird offenbar der Ueberschuss an Wasser gegenüber der reinen Wasserisotherme (Fig. 9.18) abgebaut.

#### 11.1.2.2. Messungen mit 60 % relativer Feuchtigkeit

Bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff und Wasser mit trockener Luft nach Beladung mit Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit (Fig. 11.8) beeinflusst wiederum die gleich am Anfang auftretende Wasserdesorption die Form der Tetrachlorkohlenstoffisoplanen. Am besten sichtbar ist dies bei der Kurve für  $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.02$ , die zuerst ein Konzentrationsminimum, dann zeitlich ungefähr  $\frac{1}{4}$  am Ende der Wasserisoplanen ein -maximum durchläuft.

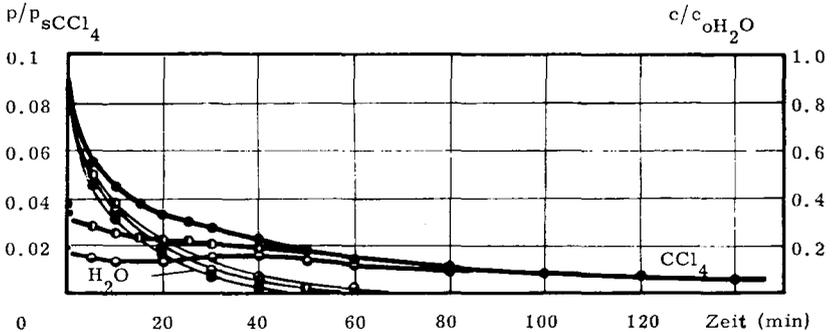


Fig. 11.8: Isoplanen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft; Schichtlänge: 6.4 cm;

$$(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6; (c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} : \begin{array}{l} \bullet 0.1 \\ \circ 0.04 \\ \ominus 0.02 \end{array}$$

Die Isoplanen von Tetrachlorkohlenstoff und von Wasser bei der Desorption mit Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit (Fig. 11.9) entsprechen in der Form jenen bei 30 % relativer Feuchtigkeit (Fig. 11.6). Nicht nur die

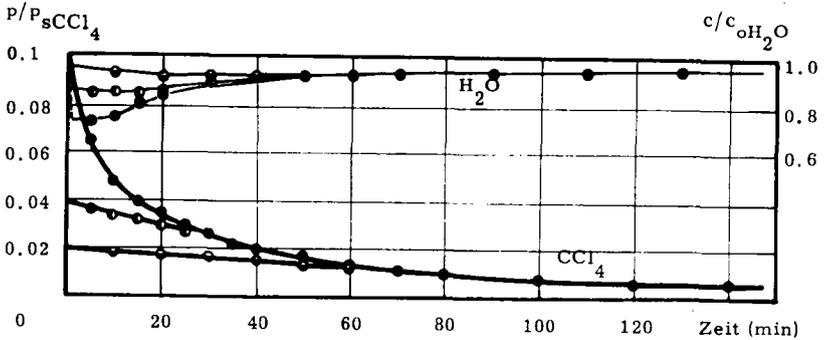


Fig. 11.9: Isoplanen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit feuchter Luft; Schichtlänge: 6.4 cm;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.6$ ;  $(c_o/c_s)_{CCl_4}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ◐ 0.02

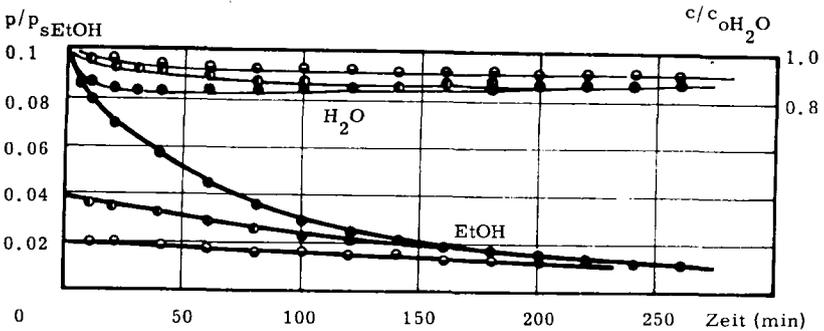


Fig. 11.10: Isoplanen bei der Desorption von Aethanol mit feuchter Luft;

Schichtlänge: 9.6 cm;  $(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.6$ ;  $(c_o/c_s)_{EtOH}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ◐ 0.02

Konzentrationskurven der organischen Komponente, sondern auch die Wasserisoplanen nehmen nach einer bestimmten Desorptionszeit einen von der Anfangsbeladung unabhängigen Verlauf. Die Desorption von Aethanol mit feuchter Luft (Fig. 11.10) ist - den Wasserisothermen (Fig. 9.18) entsprechend - von Feuchtigkeitsadsorption begleitet.

### 11.1.2.3. Messungen mit 90 % relativer Luftfeuchtigkeit

Bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff und Wasser mit trockener Luft nach Beladung mit Luft von 90 % relativer Feuchtigkeit (Fig. 11.11) weichen die Kurven für die organische Komponente infolge der Wasserdesorption noch stärker als bei 60 % relativer Feuchtigkeit (Fig. 11.8) von der Form der reinen Tetrachlorkohlenstoffisoplanen ab. Die Wasserisoplanen gleichen denjenigen bei der Desorption von reinem Wasser (Fig. 11.1), wobei wiederum das steile Anfangsstück auffällt.

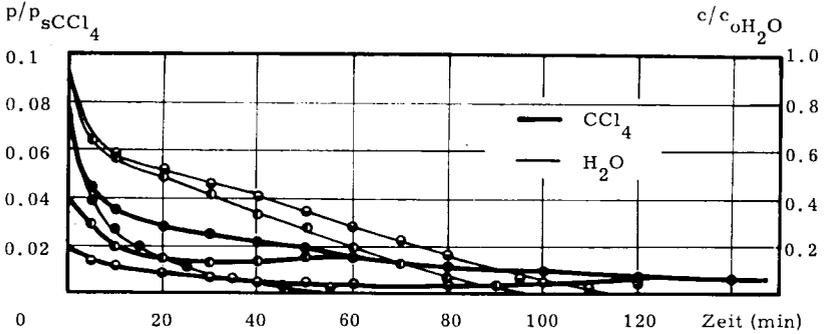


Fig. 11.11: Isoplanen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft; Schichtlänge: 6.4 cm;

$$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.9; (c_o/c_s)_{CCl_4} : \begin{array}{l} \bullet \quad 0.1 \\ \circ \quad 0.04 \\ \bullet \quad 0.02 \end{array}$$

Die Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff bei der Messung mit Luft von 90 % relativer Feuchtigkeit sind wegen der grossen Versuchsstreuung nicht zuverlässig genug, um hier aufgeführt zu werden. Sie entsprechen in ihrer Form aber ungefähr jenen bei 60 % Feuchtigkeit (Fig. 11.9). Die Aethanolisoplanen bei der Desorption mit feuchter Luft (Fig. 11.12) liegen etwas tiefer, die Wasserdesorption ist ausgeprägter sichtbar als bei 60 % relativer Feuchtigkeit (Fig. 11.10).

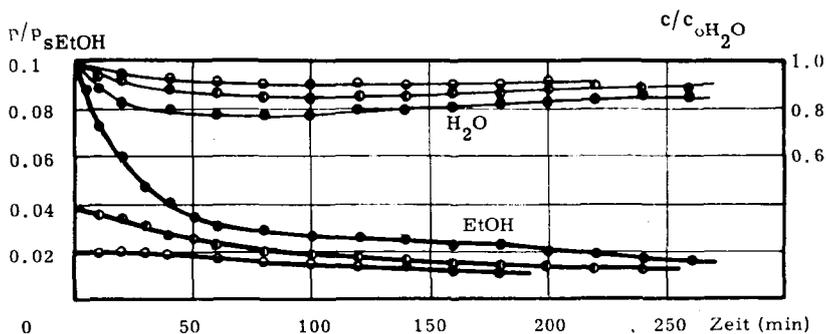


Fig. 11.12: Isoplanen bei der Desorption von Aethanol mit feuchter Luft;

Schichtlänge: 9.6 cm;

$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.9$ ;  $(c_o/c_s)_{EtOH}$ : ● 0.1  
 ● 0.04  
 ● 0.02

### 11.1.3. Zusammenfassung der Resultate aus Desorptionsversuchen an imprägnierter Kohle

Die Desorptionsmessungen erlauben folgende Aussagen:

Unabhängig von der Höhe der Anfangsbeladung und der Feuchtigkeit von Kohle und Trägergas werden die Isoplanen organischer Adsorptive aus Schichten gleicher Länge nach gewisser Desorptionszeit identisch.

Ist das Adsorbens vor Desorptionsbeginn mit einer bestimmten Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht, wird bei der Desorption mit feuchtem Trägergas entsprechend der Lage der Wasserisothermen in den meisten Fällen Feuchtigkeit adsorbiert. Bei der Desorption mit trockener Luft ist der Abtransport von Wasser gegenüber jenem von Tetrachlorkohlenstoff bevorzugt; dabei wird praktisch alles Wasser desorbiert. Die Isoplanen von Tetrachlorkohlenstoff unterscheiden sich nach Adsorption mit gleicher Konzentration, aber verschieden hoher Luftfeuchtigkeit bei der Desorption mit entsprechend feuchter Luft (Fig. 11.13) nicht wesentlich voneinander. Im Gegensatz dazu liegen die Isoplanen von Aethanol bei analogen Messungen (Fig. 11.14) mit 60 % und 90 %

relativer Luftfeuchtigkeit im höheren Konzentrationsbereich anfänglich unterhalb derjenigen von 0 % und 30 %, was mit dem Isothermenverlauf (Fig. 9.16) vereinbar ist.

$p/p_{s\text{CCl}_4}$

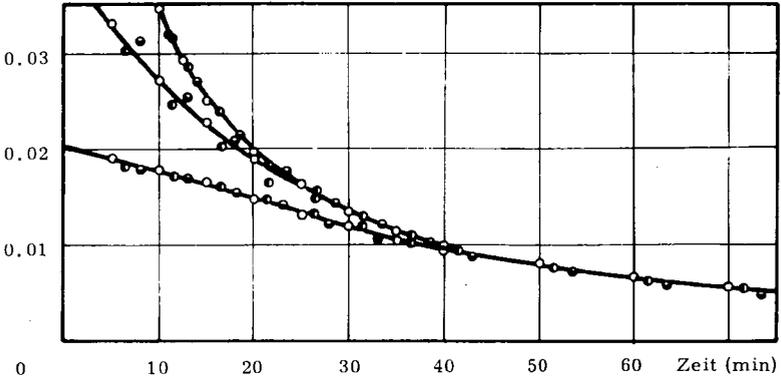


Fig. 11.13: Isoplanen von Tetrachlorkohlenstoff bei der Desorption mit Luft verschiedener Feuchtigkeit; Schichtlänge: 6.4 cm;

$(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4}$ : 0.1, 0.04, 0.02;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}}$ : ○ 0  
● 0.3  
● 0.6

$p/p_{s\text{EtOH}}$

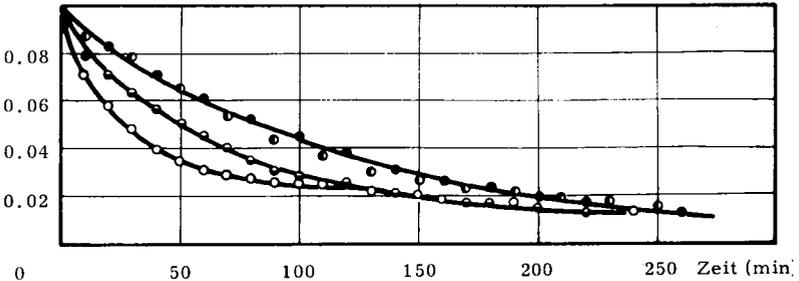


Fig. 11.14: Isoplanen von Aethanol bei der Desorption mit Luft verschiedener Feuchtigkeit; Schichtlänge: 9.6 cm;

$(c_o/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.1$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}}$ : ● 0  
● 0.3  
● 0.6  
○ 0.9

## 11.2. Messungen an nicht imprägnierter Kohle

Zu Vergleichszwecken wurden auch einige wenige Desorptionsmessungen an nicht imprägnierter Aktivkohle durchgeführt. Bei der dynamischen Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an nicht imprägnierter Aktivkohle ist der Feuchtigkeitseinfluss zwar gemäss dem niedrigeren Wert für die reine Wasserisotherme geringer, entspricht jedoch in der Art demjenigen beim imprägnierten Adsorbens (Fig. 9.23 bzw. 9.10). Da bei der Desorption ebenfalls ein ähnliches Verhalten erwartet werden darf, wurden nur Desorptionsversuche mit Aethanol durchgeführt.

In Figur 11.15 sind die Isoplanen von drei Versuchen mit Aethanol dargestellt. Wie bei der imprägnierten Kohle (Fig. 11.14) liegt die Isoplane bei der Desorption mit Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit unterhalb derjenigen bei der reinen Aethanoldesorption mit trockener Luft. Obwohl im Gleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit von 60 % zusammen mit Aethanol schon weit mehr Wasser adsorbiert ist, als gemäss Tabelle 9.6 dem Wert der reinen Wasserisotherme an nicht imprägnierter Kohle entspricht, ist die Aethanoldesorption von Wasseradsorption begleitet. Das bestätigt die Vermutung, dass die nicht imprägnierte Kohle bei einem bestimmten niedrigen Aethanolgehalt ein Maximum an Wasser aufnehmen

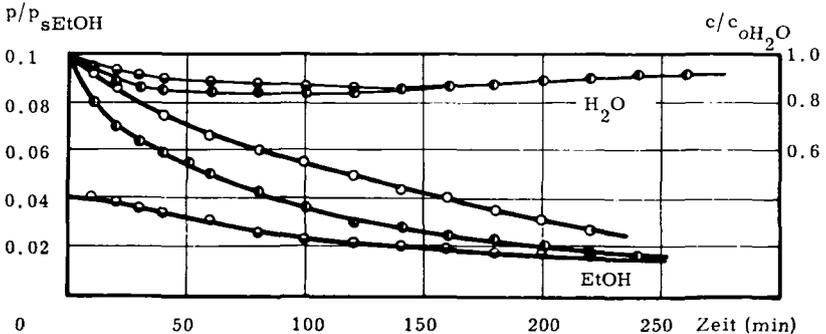


Fig. 11.15: Desorptionsisoplanen von Aethanol an nicht imprägnierter

Kohle; Schichtlänge: 11 cm;

○	$(c_o/c_s)_{H_2O} = 0$	;	$(c_o/c_s)_{EtOH} = 0.1$
●	0.6		0.1
●	0.6		0.04

kann. Es ist zu erwarten, dass nach sehr langer Desorptionszeit der Wasserüberschuss wieder abgebaut wird.

### 11.3. Änderung der Adsorbatverteilung in der Kohleschicht während der Desorption

Aufgrund der Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff aus Schichten verschiedener Länge aber einheitlicher Anfangsbeladung in Figur 11.4 wurde versucht, mittels Materialbilanzen über Zeitabschnitte und Volumelemente die Adsorbatverteilung längs der Schicht nach verschiedenen Desorptionsperioden zu berechnen.

Dem unten in einem Beispiel durchgeführten Rechnungsgang lagen folgende Überlegungen zugrunde:

Die Flächen unter den Desorptionsisoplanen stellen ein Mass für die aus der entsprechenden Schicht desorbierte Substanzmenge dar. Unterscheiden sich die Dimensionen zweier Adsorbenschichten um die Länge  $\Delta l = l_2 - l_1$ , so entspricht die Differenz der Flächen unter den beiden resultierenden Isoplanen der Desorbatmenge aus dem Schichtelement mit der Länge  $\Delta l$ . Auf diese Weise ist es möglich, zu verschiedenen Zeitpunkten der Desorption die Desorbatmenge und über die Anfangsbeladung die durchschnittliche Restbeladung von einzelnen Schichtteilen zu ermitteln.

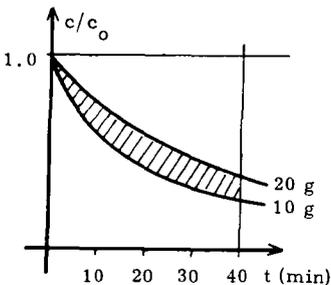


Fig. 11.16:

Die schraffierte Fläche entspricht der Adsorbatmenge, die in den ersten 40 min aus dem Schichtelement 10 g - 20 g desorbiert wird. Die Isoplanen stammen von zwei unabhängigen Desorptionsversuchen mit Schichtlängen von 3.2 cm (10 g) und 6.4 cm (20 g).

Die Flächen unter den Isoplanen wurden durch grafische Integration

bestimmt:

$$F = \int_0^{40} c/c_o(t) dt \quad (37)$$

und mittels der Eintrittskonzentration  $c_o$  und dem Gasdurchsatz  $\dot{V}$  die nach 40 min aus den Schichten mit 20 g und 10 g Kohle stammende Desorbatmenge berechnet:

$$\Delta n = F \cdot \dot{V} \cdot c_o / m \quad (38)$$

wobei:  $c_o$  Eintrittskonzentration während der Adsorption (mg/l)  
 $m$  Einwaage an Aktivkohle (g)

Die Differenz  $\Delta n_{20\text{ g}} - \Delta n_{10\text{ g}}$  entspricht der in Figur 11.16 durch die schraffierte Fläche dargestellten Desorbatmenge aus dem Schichtelement 10 g - 20 g. Subtraktion dieses Wertes von der Anfangsbeladung ergibt die Restadsorbatmenge, die der Schichttiefe 15 g zugeordnet wurde.

Auf diese Weise wurde die Rechnung für die Isoplanen in Fig. 11.4 bis zu einer Totalzeit von 180 min mit Zeitintervallen von 10 min und mit Schichtelementen von 10 g Kohle durchgeführt. In Figur 11.17 sind die Kurven für die Adsorbatverteilung in der Schicht zu vier verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Zu den errechneten Beladungen können für verschiedene Schichttiefen über die Isotherme die Gleichgewichtskonzentrationen in der Gasphase (ideale Isochronen) bestimmt

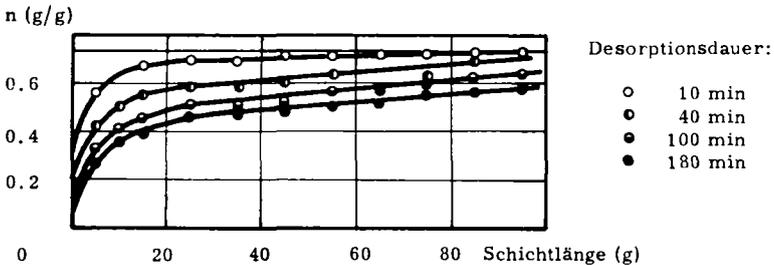


Fig. 11.17: Verteilung von adsorbiertem Tetrachlorkohlenstoff während der Desorption mit trockener Luft;  $(c_o/c_s)_{CCl_4} = 0.1$

werden. Ein Vergleich mit den effektiv gemessenen Konzentrationen (reale Isochronen) in Figur 11.18 zeigt, dass zumindest zu Beginn der Desorption das Gleichgewicht nicht eingestellt ist. Die Abweichungen sind in Wirklichkeit allerdings etwas geringer, denn die Werte für die errechnete Adsorbatmenge wurden willkürlich der Mitte des entsprechenden Schichtelementes zugeordnet. Damit ist besonders bei kurzen Desorptionszeiten ein gewisser Fehler verbunden.

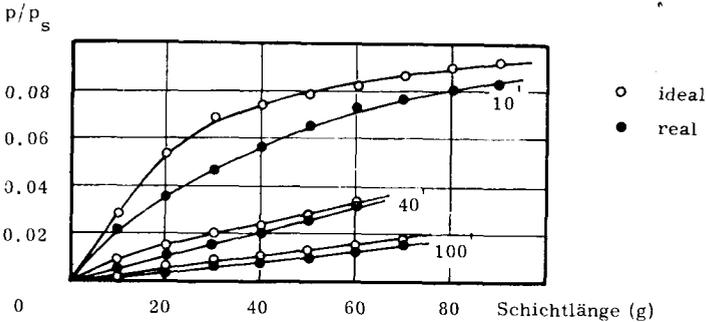


Fig. 11.18: Ideale und reale Desorptionsisochronen von Tetrachloroethan

#### 11.4. Berechnung der Desorptionsisoplanen nach der Methode von HINSHELWOOD

Voraussetzung für die Berechnung von Desorptionsisoplanen nach HINSHELWOOD (30) ist, dass sich während des Sorptionsprozesses in jedem Punkt der Schicht das isotherme Gleichgewicht unmittelbar einstellt. Obschon die Resultate in Abschnitt 11.3 zeigen, dass diese Bedingung auch bei der Desorption nicht genau erfüllt ist, wurde dennoch ein Berechnungsversuch unternommen.

### 11.4.1. Rechnungsgang

Eine Kohleschicht, die mit einer bestimmten Adsorptivkonzentration im Gleichgewicht steht, wird in  $g$  Elemente  $E_i$  eingeteilt. Unter der Annahme, dass zur Zeit  $t=0$  die Adsorptivzufuhr gestoppt wird, das reine Trägergas aber weiterhin durch die Schicht fliesst, wird in kleinen Zeitintervallen die Abnahme der Beladung schrittweise über die ganze Schichtlänge berechnet. Dabei ist gemäss Figur 11.19 vorausgesetzt, dass Beladung und Gaskonzentration über je ein Schichtelement konstant sind, und dass die Beladung im Gleichgewicht mit dem Strom steht, der das Element verlässt. Es muss also die Gleichgewichtsbedingung mit der Massenbilanz in Uebereinstimmung gebracht werden.

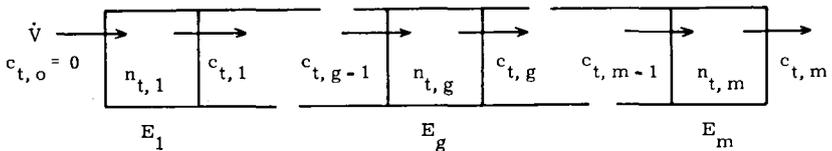


Fig. 11.19: Beladung und Konzentration in der Schicht zur Zeit  $t$

Für eine Computerauswertung ist das Näherungsverfahren von DANBY, BARROW und HINSHELWOOD (30) nicht geeignet. Im leicht geänderten Rechnungsgang gemäss Flussdiagramm in Figur 11.20 wurde als analytische Funktion der Isotherme die Dubiningleichung (11) eingesetzt. Wenn sämtliche Beladungs- und Konzentrationswerte gespeichert werden, ergibt Festhalten des Zeitparameters die Adsorbatverteilung zur Zeit  $t$ , Fixieren des Längenparameters die Desorptionsisoplanen nach einer Schicht von  $g$  gr Kohle.

### 11.4.2. Vergleich der Resultate

Die gute Uebereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Isoplanen geht aus den Figuren 11.21 und 11.22 hervor. Die berechneten Isoplanen sind in der Anfangsphase etwas zu hoch, kreuzen dann die experimentellen Kurven, denen sie sich langsam von unten her wieder nähern. Damit übereinstimmend ist die resultierende Beladung für



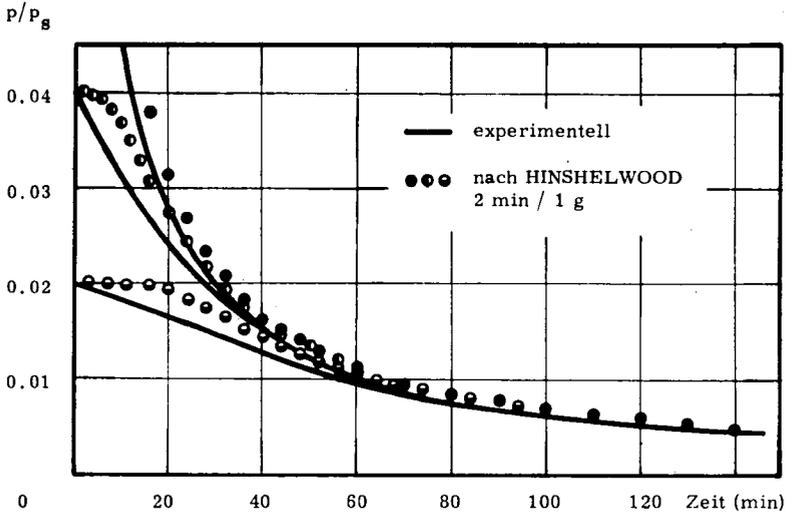


Fig. 11.21: Experimentelle und berechnete Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff; Schichtlänge: 9.6 cm;

$(c_o/c_s)_{CCl_4}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ○ 0.02

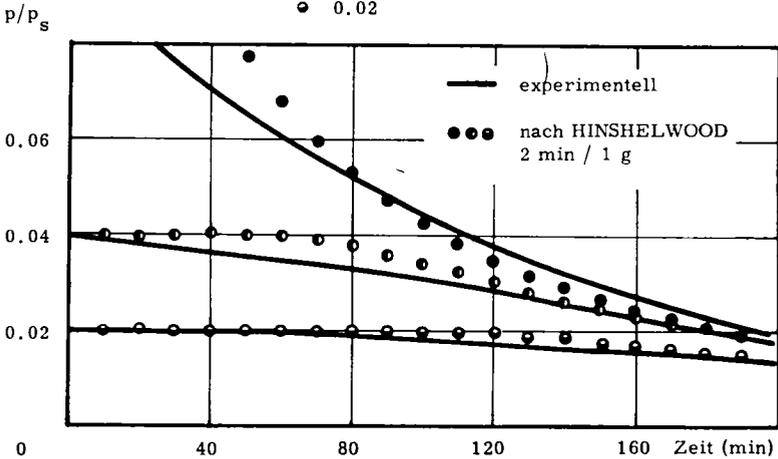
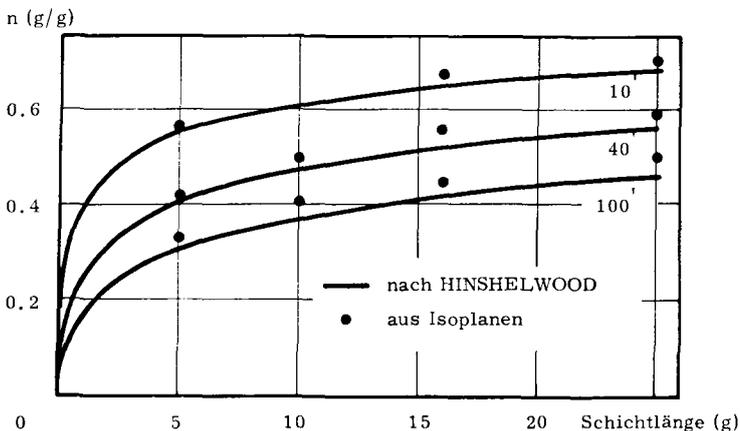


Fig. 11.22: Experimentelle und berechnete Desorptionsisoplanen von

Aethanol; Schichtlänge: 9.6 cm;  $(c_o/c_s)_{EtOH}$  : ● 0.1  
 ○ 0.04  
 ○ 0.02

Tetrachlorkohlenstoff gegenüber den aus den experimentellen Isoplanen ermittelten Werten (Fig. 11. 23) etwas zu tief. Die Grössenordnung der Abweichungen erlaubt aber den Schluss, dass - wenigstens für die eingehaltenen Messbedingungen - das Konzentrationsgefälle zwischen Adsorbens und Gasphase bei der dynamischen Desorption von reinen organischen Adsorptiven praktisch vernachlässigt werden darf. Weiter wird die oben geäusserte Vermutung bestätigt, dass sich von verschiedenen Anfangsbeladungen ausgehend im Verlauf der Desorption die gleiche Adsorbatverteilung über die Schicht einstellt. Das ist nämlich unbedingte Voraussetzung dafür, dass die berechneten Kurven nach einer gewissen Desorptionsdauer identisch werden.

Das Rechenverfahren von HINSHELWOOD liefert wohl recht gute Resultate für die Einkomponentendesorption. Bei einem Adsorbatgemisch wird der Aufwand selbst für einen leistungsfähigen Rechner viel zu gross.



**Fig. 11. 23:** Verteilung von Tetrachlorkohlenstoff auf der Kohle, berechnet nach HINSHELWOOD und aus den Desorptionsisoplanen

### 11.5. Zusammenfassung

Die Resultate der Desorptionsmessungen mit adsorptivfreiem Trägergas an Kohleschichten, die zu Beginn auf der ganzen Länge mit einer bestimmten Adsorptivkonzentration im Gleichgewicht stehen, zeigen nur einen unbedeutenden Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Desorptionsgeschwindigkeit, etwas beschleunigend für Tetrachlorkohlenstoff, verlangsamt für Aethanol. Die Versuche bestätigen die Vermutung, dass für den Wassergehalt der Kohle im Gleichgewicht mit dem polaren Aethanol das Lösungsgleichgewicht Wasser/Aethanol wesentlich mitbestimmend ist.

Unabhängig von der Höhe der Anfangsbeladung stellen sich bei der Desorption längs den Kohleschichten auf dem Adsorbens und in der Gasphase nach einer gewissen Anlaufzeit gleiche Konzentrationsverhältnisse ein. Das äussert sich darin, dass die Desorptionsisoplanen aus Schichten gleicher Länge nach besagter Anlaufzeit identisch werden. Für Messungen ohne Feuchtigkeit kann dieser Vorgang mit einem halbempirischen Verfahren rechnerisch simuliert werden. Da dabei stets eingestelltes Gleichgewicht vorausgesetzt wird, lässt die gute Uebereinstimmung von experimentellen und berechneten Desorptionsisoplanen den Schluss zu, dass während der Desorption das Konzentrationsgefälle zwischen Kohle und Gasphase sehr klein ist.

## 12. Desorption aus unvollständig beladenen Schichten

Wird die Adsorptivzufuhr im Trägergas unterbrochen, bevor die Adsorptionsfront das Schichtende erreicht hat, bewirkt der Trägergasstrom den Weitertransport von Adsorbat in den noch unbeladenen Schichtteil. Sobald das Adsorptiv auf diese Weise das Schichtende erreicht hat, ist die Restkapazität des Filters erschöpft. Beim Transport von Adsorbat durch das Trägergas sind Ad- und Desorptionsvorgänge beteiligt. Es ist deshalb zu erwarten, dass sich vor allem der bei der Adsorption in Abschnitt 9 festgestellte Einfluss der Feuchtigkeit auch auf die Durchbruchzeiten bei der Desorption aus unvollständig beladenen Schichten auswirkt.

Messungen in zwei Versuchsreihen a) und b) an imprägnierter Kohle sollten darüber Aufschluss geben, wie die Adsorptivkonzentration in der vorausgehenden Adsorptionsphase und deren Dauer bzw. die resultierende Verteilung des Adsorbats über die Schicht bei Desorptionsbeginn sowie der Feuchtigkeitseinfluss sich auf die Durchbruchzeiten bei der Desorption auswirken. Dabei wurde der Idealfall angenommen, dass für die Adsorption bis zum Unterbruch der Adsorptivzufuhr eine konstante Eintrittskonzentration eingehalten wird, und der mit Desorption aus unvollständig beladener Schicht bezeichnete Ausspülvorgang nach einem apparativ bedingten Unterbruch von 10 min mit adsorptivfreiem Trägergas beginnt. Für die Messungen mit feuchtem Trägergas wurde die Eintrittskonzentration an Wasser während des ganzen Versuchs konstant gehalten. Weil je nach Messbedingungen die Austrittskonzentrationen unter Umständen sehr klein bleiben, kann für den Durchbruch nicht mehr jener Zeitpunkt angenommen werden, bei dem die Austrittskonzentration den Wert  $c/c_0 = 0.05$  erreicht. Als Durchbruch gelte daher jener Zeitpunkt, bei dem das erste Abweichen der Austrittskonzentration von Null festgestellt wird.

Für die beiden Versuchsreihen wurden bei der Adsorption folgende Bedingungen eingehalten:

- a) Einheitliche Adsorptivkonzentration,  
verschiedene Adsorptionsdauer.
  - b) Unterschiedliche Adsorptivkonzentration,  
gewichtsmässig einheitliche Beladung, d. h. Adsorption so lange,  
bis absolut gesehen gleichviel Adsorptiv in die Schicht eingeströmt ist.
- Die Schichtlänge betrug für Messungen mit Tetrachlorkohlenstoff 19,2 cm, für jene mit Aethanol 9,6 cm.

### 12.1. Messungen mit trockenem Trägergas

Ein Rechenverfahren von BOEHLEN (20), (21) erlaubt es, die Lage der Adsorptionsfront bzw. die entsprechende Adsorbatverteilung in der Schicht zu beliebigen Zeiten der Adsorptionsphase zu berechnen. Da stationäre Zonenwanderung vorausgesetzt wird, versagt die Methode bei feuchtem Trägergas.

#### 12.1.1. Berechnung der Lage der Adsorptionsfront

Aus einer Massenbilanz über die Adsorptionszone kann die Bestimmungsgleichung für die konstante Geschwindigkeit  $v_z$  hergeleitet werden, mit der sich jeder Konzentrationspunkt in der Gasphase längs der Schicht bewegt:

$$v_z = \dot{V} \cdot c_o / Q \cdot \rho_b \cdot n_o \quad 39)$$

wobei:  $v_z$  Zonengeschwindigkeit (cm/min)  
 $\rho_b$  Schüttgewicht (g/cm<sup>3</sup>)  
 $n_o$  Adsorbatkonzentration im Gleichgewicht mit  $c_o$  (g/g)  
 $Q$  Rohrquerschnitt (cm<sup>2</sup>)

Der Durchbruchskurve kann entnommen werden, zu welcher Zeit  $t(c)$  die Austrittskonzentration aus der Schicht mit der Länge  $l$  den Wert  $c$  erreicht. Den Uebergang von der Isoplane auf die Lage der Adsorptions-

front zu der Zeit  $t'$  erlaubt somit folgende Gleichung:

$$x(c, t') = 1 - (t(c) - t') \cdot v_z \quad (40)$$

wobei:  $x(c, t')$  Schichttiefe, in der zur Zeit  $t'$  die Gaskonzentration  $c$  beträgt (cm)

Mit Materialbilanzen über kleine Abschnitte der Adsorptionszone kann gezeigt werden, dass es mit Gleichung 41) möglich ist, jeder Gaskonzentration den realen Wert für die Adsorbatkonzentration auf der Kohle zuzuordnen:

$$n(x) = c(x) \cdot n_0 / c_0 \quad (41)$$

### 12.1.2. Resultate

In den Figuren 12.1 bis 12.4 sind für Tetrachlorkohlenstoff je für die beiden Versuchsreihen a) und b) die Kurven für die Adsorbatverteilung nach Beendigung der Adsorptionsphase den entsprechenden Durchbruchkurven gegenübergestellt. Bei übereinstimmender Adsorptivkonzentration, aber unterschiedlicher Adsorptionsdauer (Fig. 12.1 und 12.2) durchlaufen die Durchbruchkurven ein Konzentrationsmaximum, wonach sie sich mit der Desorptionsisoplane aus der vollständig beladenen Schicht vereinigen. Je näher dem Schichtende die Beladungsfront (Fig. 12.1) zu Beginn der Desorption liegt, desto kleiner wird die Differenz zwischen den Durchbruchzeiten, und desto ausgeprägter sichtbar ist ein Wendepunkt im Verlauf der Isoplanen zwischen Durchbruchspunkt und Konzentrationsmaximum. Obwohl die Konzentrationsspitzen der Beladungsfront für die kleineren Adsorptivkonzentrationen bei gleicher Totalbeladung (Fig. 12.3) unterschiedlich weit vom Schichtende entfernt sind, erweisen sich die Differenzen in den Durchbruchzeiten (Fig. 12.4) als gering, und die Isoplanen scheinen sich wieder mit der Kurve aus der vollständig beladenen Schicht zu vereinigen.

Aehnliche Beobachtungen können bei den Isoplanen von Aethanol (Fig. 12.5 und 12.6) gemacht werden. Im Unterschied zu Tetrachlor-

Fig. 12.1: Beladungsfront von Tetrachlorkohlenstoff nach verschieden langer Adsorptionsdauer; ( $c_0/c_s \text{CCl}_4 = 0.1$ ; (Parameter siehe Fig. 12.2)

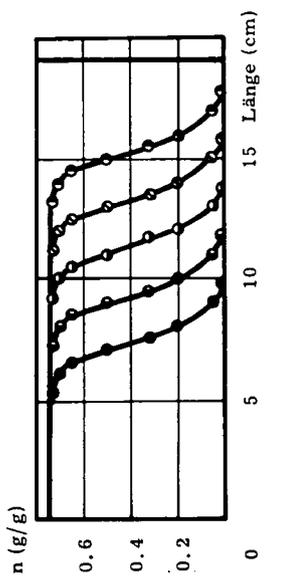
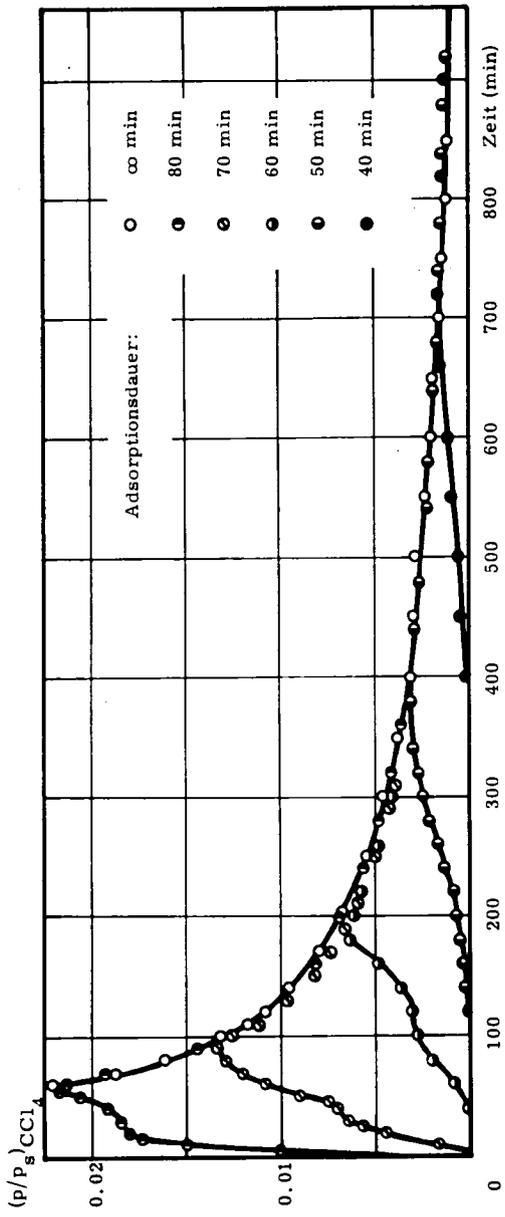


Fig. 12.2: Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff nach verschieden langer Adsorptionsdauer (unten)



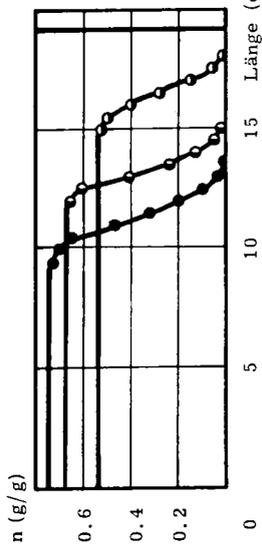
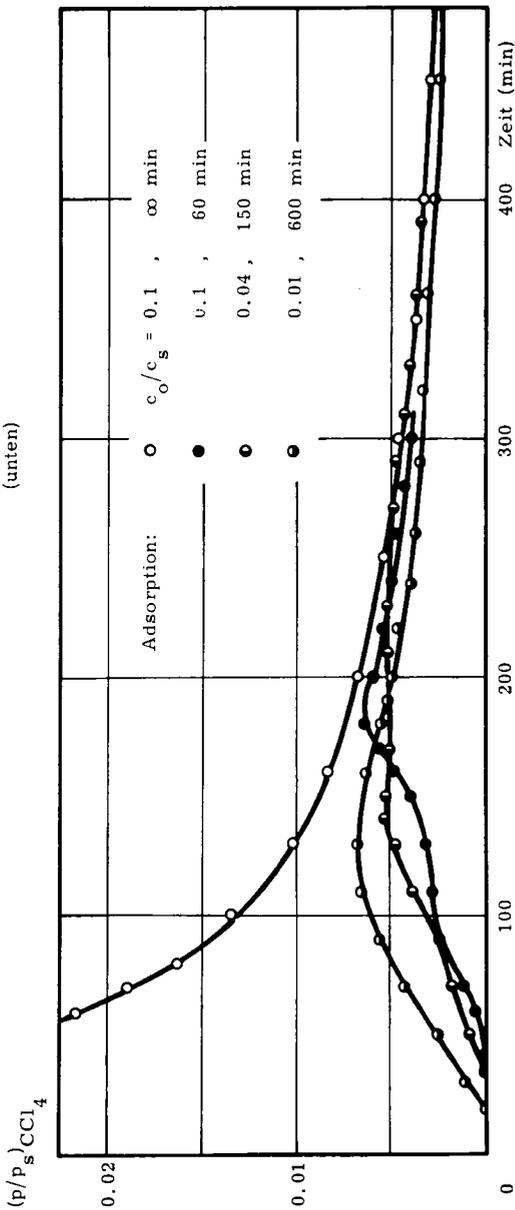


Fig. 12.3: Beladungsfront nach Adsorption mit unterschiedlichen Konzentrationen an Tetrachlorkohlenstoff bis zu einer Gesamtbeladung von 45.8 Gew.-%; (Parameter siehe Fig. 12.4)

(unten)

Fig. 12.4: Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff nach vorzeitig abgebrochener Adsorption mit unterschiedlichen Konzentrationen



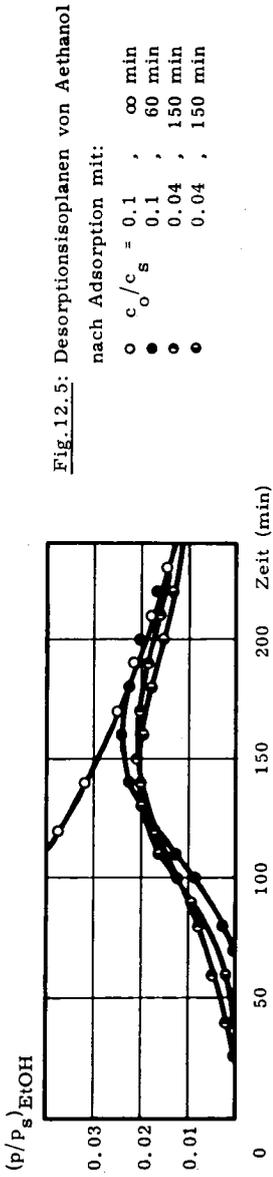


Fig. 12.5: Desorptionsisoplanen von Aethanol

nach Adsorption mit:

- c/c<sub>s</sub> = 0.1 , ∞ min
- 0.1 , 60 min
- 0.04 , 150 min
- 0.04 , 150 min

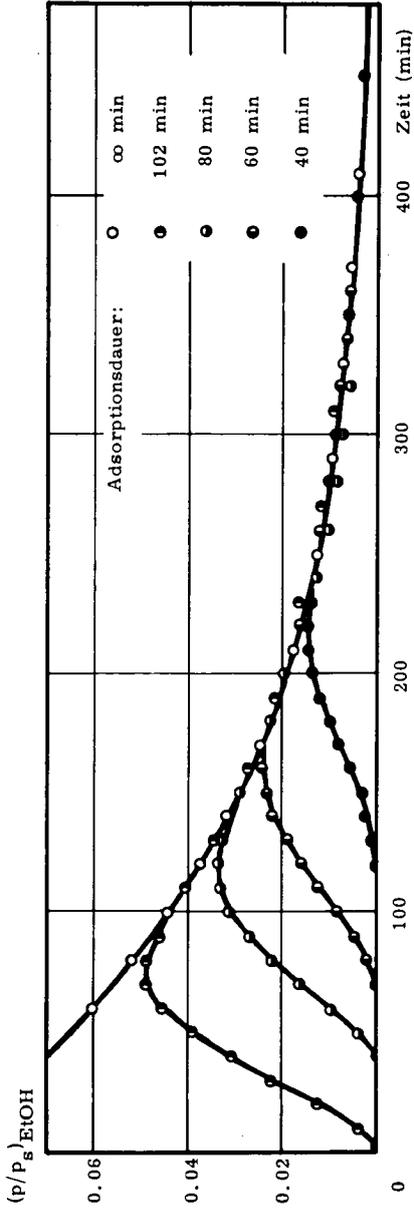


Fig. 12.6: Desorptionsisoplanen von Aethanol nach unterschiedlicher Adsorptionsdauer mit c<sub>0</sub>/c<sub>s</sub> = 0.1

kohlenstoff (Fig. 12.2) zeigen die Durchbruchskurven von Aethanol in Figur 12.6 keine entsprechende Wendepunkte, und die Durchbruchzeiten verhalten sich ungefähr direkt proportional zum Abstand der Beladungsfront vom Schichtende bei Desorptionsbeginn.

Die wichtigsten Versuchsdaten sind in den Tabellen 12.2 und 12.3 zusammengestellt.

### 12.2. Messungen mit Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit

An vorbefeuchteter Kohle wurde aus Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit während verschieden langer Zeit Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol von konstanter Konzentration  $c_o/c_s = 0.1$  adsorbiert. Die bei der Desorption mit feuchter Luft resultierenden Isoplanen sind in den Figuren 12.7 und 12.8 dargestellt. Bei einem Vergleich der beiden Diagramme ist das unterschiedliche Verhalten der zwei Adsorptive sofort ersichtlich. In den Messungen mit Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 12.7) wird die Wasserdesorption während der Austreibungsphase fortgesetzt; bei Aethanol (Fig. 12.8) hingegen findet nach kurzer Anlaufzeit Wasseradsorption statt. Die Tetrachlorkohlenstoffisoplanen vereinigen sich wohl untereinander, nicht aber nach vergleichbarer Zeit mit der Kurve aus der anfänglich vollständig beladenen Schicht. Dagegen treffen die Aethanolisoplanen (auch die Kurven für den Verlauf der Wasserkonzentration) jene aus der vollständig gesättigten Schicht.

Die Versuchsdaten sind in den Tabellen 12.2 und 12.3 zusammengestellt.

### 12.3. Vergleich der Messergebnisse mit und ohne Feuchtigkeit

In Tabelle 12.1 werden die Resultate von Versuchen mit und ohne Feuchtigkeit miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass bei gleicher Adsorptionsdauer und Adsorptivkonzentration die Durchbruchzeiten für Tetrachlorkohlenstoff wegen der Feuchtigkeit im Trägergas und auf der Kohle

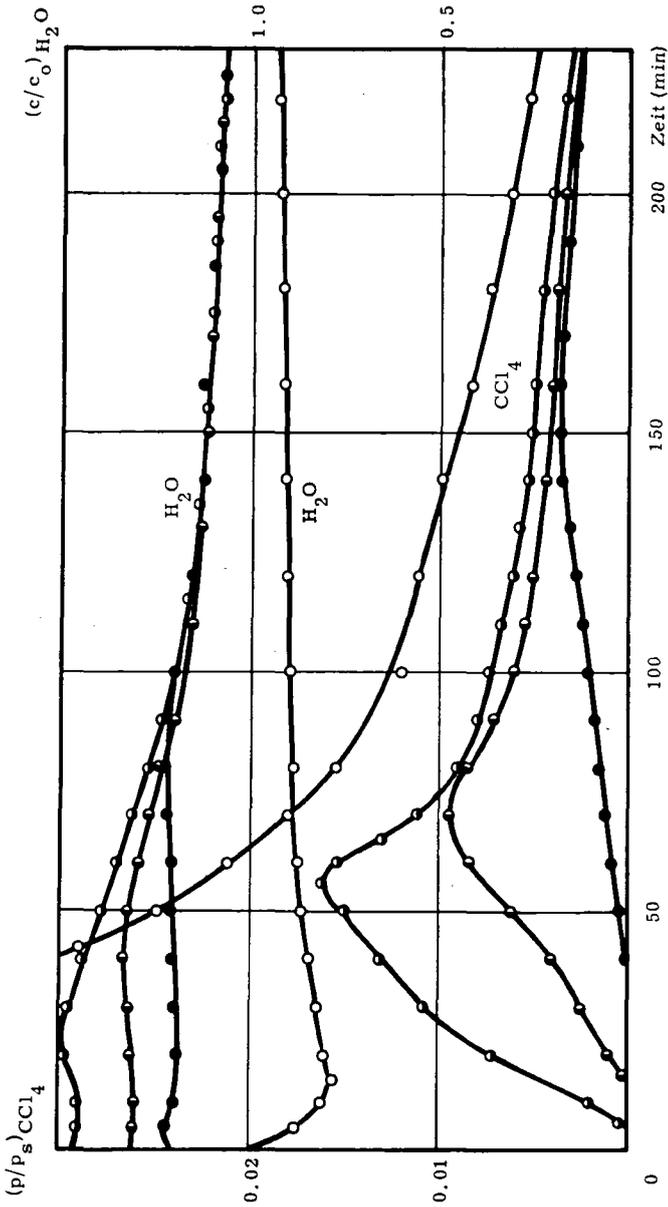


Fig. 12.7: Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff nach unterschiedlicher Adsorptionsdauer

mit  $(c_0/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ ; Adsorptionsdauer: ○ 60 min

○ 50 min

● 40 min

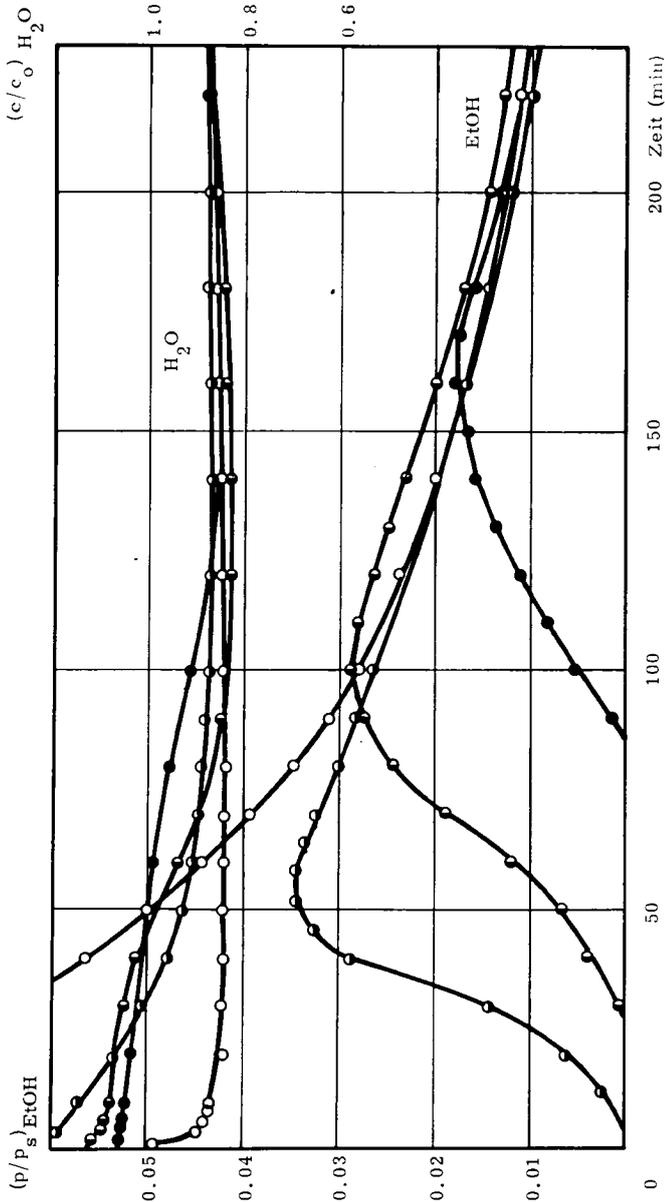


Fig. 12.8: Desorptionsisoplanen von Aethanol nach unterschiedlicher Adsorptionsdauer mit  $(c_0/s)_{\text{EtOH}} = 0.1$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ ; Adsorptionsdauer:  $\circ$   $\infty$  min,  $\odot$  98 min,  $\ominus$  80 min,  $\bullet$  60 min

**Tab. 12.1:** Vergleichende Zusammenstellung von Durchbruchzeiten nach gleicher Adsorptionsdauer  $t_{\text{ads}}$  mit 0 % und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit;  $(c_o/c_s)_{\text{org. Komponente}} = 0.1$

Adsorptiv	Schichtlänge (cm)	$t_{\text{ads}}$ (min)	Durchbruchzeit $t_b$ (min)	
			0 % r. F.	60 % r. F.
CCl <sub>4</sub>	19.2	60	40	6
		50	120	16
		40	400	40
EtOH	9.6	100	2	9
		80	40	27
		60	68	86

**Tab. 12.2:** Zusammenstellung der Versuchsdaten mit Aethanol

No.	$c_o/c_s$ H <sub>2</sub> O	Adsorption			Desorption			$t_{\text{des}}$ (min)
		$c_o/c_s$	$t_{\text{ads}}$ (min)	$\Delta n^*$ org. Massen- bilanz (g/g)	$\Delta$ Gewicht (gravim.) (g/g)	berechnet aus Isoplanen $\Delta n_{\text{org.}}$ (g/g)	$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/g)	
230	0	0.04	150	0.133	-0.118	-0.092		700
245	0	0.04	150	0.133	-0.103	-0.105		680
226	0	0.1	40	0.089	-0.072	-0.068		660
224	0	0.1	60	0.133	-0.106	-0.094		420
227	0	0.1	80	0.177	-0.133	-0.114		330
223	0	0.1	100	0.226	-0.177	-0.175		300
229	0.6	0.1	60	0.133	-0.019	-0.062	+0.057	320
228	0.6	0.1	80	0.177	-0.051	-0.113	+0.081	380
225	0.6	0.1	100	0.217	-0.082	-0.122	+0.071	400

$$* \Delta n = t_{\text{ads}} \cdot \dot{V} \cdot c_o / m$$

Tab. 12.3: Zusammenstellung der Versuchsdaten mit Tetrachlorkohlenstoff

No.	$c_o/c_s$ H <sub>2</sub> O	Adsorption			Desorption			$t_{des}$ (min)
		$c_o/c_s$	$t_{ads}$ (min)	$\Delta n_{org}^*$ Massen- bilanz (g/g)	$\Delta$ Gewicht (gravim.) (g/g)	berechnet aus Isoplanen		
					$\Delta n_{org.}$ (g/g)	$\Delta n_{H_2O}$ (g/g)		
170	0	0.01	400	0.306	-0.046	-0.04		920
169	0	0.01	600	0.458	-0.167	-0.168		660
172	0	0.04	100	0.306	-0.067	-0.055		1100
171	0	0.04	150	0.458	-0.204	-0.253		950
153	0	0.04	150	0.458	-0.106	-0.106		360
146	0	0.1	40	0.306	-0.047	-0.075		1300
165	0	0.1	50	0.382	-0.159	-0.14		1300
163	0	0.1	60	0.458	-0.048	-0.063		200
166	0	0.1	70	0.536	-0.164	-0.171		300
167	0	0.1	80	0.611	-0.256	-0.262		360
183	0.6	0.1	40	0.306	-0.095	-0.049	-0.04	300
182	0.6	0.1	40	0.306	-0.074	-0.037	-0.044	300
184	0.6	0.1	50	0.382	-0.153	-0.1	-0.046	300
154	0.6	0.1	60	0.458	-0.204	-0.133	-0.055	300

$$* \Delta n = t_{ads} \cdot \dot{V} \cdot c_o / m$$

um rund 90 % reduziert werden. Dagegen bleiben die Durchbruchzeiten für Aethanol mit und ohne Feuchtigkeit ungefähr gleich.

Wenn berücksichtigt wird, dass Flächen unter Kurven mit sehr kleinen Konzentrationen über extrem lange Zeiten hinweg (in einzelnen Fällen bis über 20 h) integriert wurden, sind die Differenzen in den Tabellen 12.2 und 12.3 erstaunlich gering.

#### 12.4. Zusammenfassung

In dynamischen Adsorptionsversuchen wurde die Adsorptivzufuhr unterbrochen, bevor der Durchbruch erreicht war, und durch die unvollständig beladenen Kohleschichten adsorptivfreies Trägergas geleitet. Bei gleicher Schichtlänge nehmen die resultierenden Desorptionsisoplanen nach einer gewissen Anlaufzeit sowohl für Tetrachlorkohlenstoff als auch für Aethanol den gleichen Verlauf, unabhängig von der Dauer der vorausgehenden Adsorptionsphase und der Eintrittskonzentration bei der Adsorption. Die Durchbruchzeiten von Tetrachlorkohlenstoff werden - im Gegensatz zu jenen von Aethanol - durch die Luftfeuchtigkeit noch bedeutend ungünstiger beeinflusst als bei der reinen Adsorption. Das ist einmal darauf zurückzuführen, dass beim Transport von Adsorbat durch reines Trägergas die Gaskonzentration gegen das Schichtende hin auf sehr kleine Werte absinkt, was sich auf die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle ungünstig auswirkt. Zudem ist das Wassergleichgewicht im Anfangsteil der Schicht bei Desorptionsbeginn noch nicht eingestellt, wodurch die Wasseresorption gegen das Schichtende hin zusätzlich erschwert wird.

### 13. Temperaturmessungen in der Kohleschicht während der Sorptionsvorgänge

Die Adsorptionswärme für Tetrachlorkohlenstoff und für Aethanol liegt in der Grössenordnung von 12 - 15 kcal/mol, wenn sie als isostere Adsorptionswärme aus den Isothermen bestimmt wird. Bei einem Durchsatz von 6 l/min und einer Konzentration  $c_o/c_s$  von 0.1 werden pro min rund 3 mmol Tetrachlorkohlenstoff und 1.5 mmol Aethanol (20°C) adsorbiert, was einer Wärmeproduktion von ca. 45 bzw. 23 cal/min entspricht. Wenn diese Wärme allein durch die strömende Luft abgeführt werden müsste, ergäben sich Lufttemperaturerhöhungen um 26° bzw. 13°C ( $c_p$  von Luft: 0.241 cal/g°C (37)). Da die spezifische Wärme von Aktivkohle mit ungefähr 0.2 - 0.3 cal/g°C (37) recht klein ist, dürfte auch eine merkbare Erwärmung des Adsorbens resultieren. Die Vermutung liegt nahe, dass weder bei der Ad- noch bei der Desorption das Thermostatwasser um das Adsorptionsrohr eine ideal isotherme Arbeitsweise garantieren kann.

Bei den besprochenen Resultaten gibt es denn auch gewisse Anzeichen dafür, dass Temperatureffekte auftreten. Für die Unregelmässigkeiten in den Isoplanen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff und Wasser mit trockener Luft (Fig. 11.9 und 11.11) und die Wendepunkte in den Tetrachlorkohlenstoffisoplanen der unvollständig beladenen Schichten sowie den steilen Verlauf der Wasserdesorptionsisoplanen gleich nach Messbeginn (Fig. 11.1 und 11.11) findet sich kaum eine andere Erklärung.

Um über den Wärmehaushalt während der Sorptionsvorgänge näher Aufschluss zu erhalten, wurde für ausgewählte Versuchsbedingungen der zeitliche Verlauf der Temperatur an verschiedenen Punkten der Kohleschicht gemessen. Der Vergleich der Temperaturkurven mit den gleichzeitig am Schichtende gemessenen Isoplanen ergab wertvolle Hinweise auf den Ablauf der Sorptionsprozesse im Schichtinneren. Des weiteren konnten gewisse Fragen im Zusammenhang mit dem Konzentrationsgefälle zwischen Adsorbens und Gasphase geklärt werden.

### 13.1. Praktische Durchführung der Temperaturmessung

In ein Adsorptionsrohr mit den üblichen Abmessungen gemäss Figur 13.1 wurden in die Rohrwand Eisen/Konstantan-Thermoelemente mit Araldit eingegossen, und zwar so, dass die Messstellen ins Rohrzentrum zu liegen kamen.

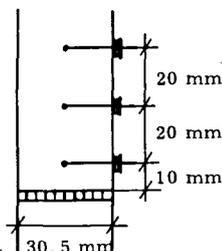


Fig. 13.1: Adsorptionsrohr mit Thermoelementen

Die Spannungswerte an den Thermoelementen wurden auf einem "Philips"-12-Punktschreiber registriert. Mit einem Printintervall von 5 sec war es möglich, innerhalb einer Minute das Temperaturprofil über die ganze Schicht aufzunehmen.

Die Messungen wurden mit 60 g imprägnierter Kohle durchgeführt, was bei dem wegen der Thermoelemente leicht grösseren Schüttvolumen eine Schichtlänge von ca. 20 cm ergab. Die 10 Messstellen lagen somit 1, 3, 5, ..., 19 cm vom Schichtanfang entfernt. Die Temperatur des Thermostatbades betrug bei allen Messungen 20°C, die relative Feuchtigkeit entweder 0 % oder 60 %.

### 13.2. Ergebnisse der Temperaturmessungen

Zum besseren Verständnis der Temperaturkurven bei der Mischadsorption werden die Ergebnisse der Temperaturmessungen bei der Adsorption und Desorption von reinem Wasser zuerst diskutiert. Darauf folgt die Gegenüberstellung der Resultate aus Adsorptionsmessungen mit Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol mit trockenem und feuchtem Trägergas.

Für die Desorption von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol zeigten die Messergebnisse den gleichen Temperaturverlauf; deshalb sind nur die Resultate aus den Versuchen mit Tetrachlorkohlenstoff dargestellt.

### 13.2.1. Temperaturverlauf bei der Ad- und Desorption von Wasser

Durch eine zu Beginn trockene Kohleschicht wurde ein Luftstrom von 60 % relativer Feuchtigkeit geschickt (Fig. 13.2). An allen Messstellen stellt sich das Temperaturmaximum von  $35^{\circ}\text{C}$  nach kurzer Zeit ein, bei jener im Abstand von 1 cm vom Schichtende ungefähr im Zeitpunkt des frühen Durchbruchs. Nachher nimmt die Temperatur in der ganzen Schicht dem Verlauf einer e-Kurve entsprechend ab. Die Eintritts- bzw. Thermostattemperatur wird an allen Messstellen erst dann erreicht, wenn gemäss Isoplane mit  $c/c_0 = 1$  in der ganzen Schicht das Gleichgewicht zwischen der Wasserbeladung auf der Kohle und der Luftfeuchtigkeit eingestellt ist, was - wie in Abschnitt 9.1.1 beschrieben - sehr viel Zeit erfordert. Der Temperaturverlauf in Figur 13.2 bedeutet denn auch ein rasches Sinken der Adsorptionsgeschwindigkeit nach einem relativ hohen Anfangswert (Temperaturmaximum) mit zunehmender Wasserbeladung der Kohle.

Das mit 60 % relativer Luftfeuchtigkeit im Gleichgewicht stehende Adsorbens wurde mit trockener Luft gespült (Fig. 13.3). An allen Messstellen fällt die Temperatur sofort um einen mit Entfernung vom Schichtanfang abnehmenden Betrag. Dieser rasche Temperatursturz entspricht - wie vorher vermutet - dem steilen Anfangsstück der Wasserisoplane. Darauf stellt sich eine Art stationärer Desorptionsvorgang ein. In regelmässigen Abständen steigt die Temperatur an aufeinanderfolgenden Messstellen steil auf die Eintritts- bzw. Thermostatbadtemperatur an, nachdem sie auf das für alle Schichtteile einheitliche Temperaturminimum von  $10^{\circ}\text{C}$  gefallen ist. Der Temperatenausgleich zwischen Kohleschicht und eintretendem Luftstrom an einer Messstelle bedeutet, dass der Desorptionsvorgang im Schichtteil zwischen der Messstelle

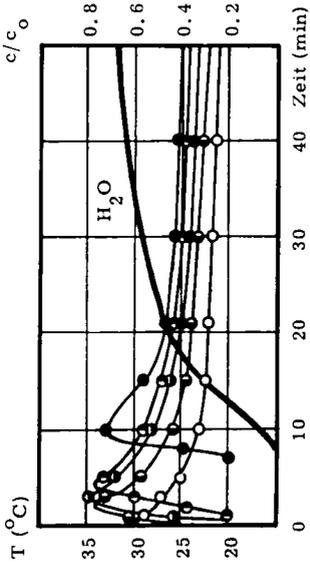


Fig. 13.2: Temperaturverlauf bei Beginn der Wasseradsorption mit  $(c_0/c_s)_{H_2O} = 0.6$ ;

Distanz Schichtanfang-Messstelle: ○ 1 cm  
 ○ 3 cm  
 ○ 5 cm  
 ○ 7 cm  
 ● 19 cm

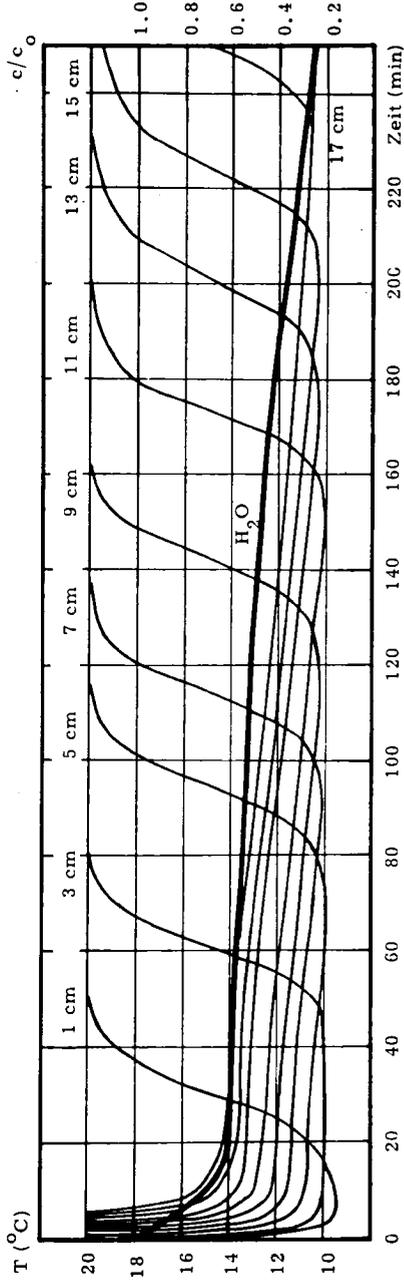


Fig. 13.3: Temperaturverlauf bei der Wasserdesorption mit trockener Luft nach Adsorption mit  $(c_0/c_s)_{H_2O} = 0.6$ ;  
 Distanzangaben: Entfernung der Messstelle vom Schichtanfang

und dem Schichtanfang vollständig abgeschlossen ist. Die Geschwindigkeit des Stoffaustausches scheint bei der Desorption sehr hoch und von der Wasserbelastung der Kohle im Gegensatz zur Adsorption praktisch unabhängig zu sein.

### 13.2.2. Temperaturverlauf bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol

Für Tetrachlorkohlenstoff wie für Aethanol wurde aufgrund der Isoplanenformen und der Durchbruchzeiten bei verschiedener Schichtlänge stationäre Zonenwanderung angenommen. Wie die Figuren 13.4 und 13.6 zeigen, ist diese Annahme richtig, obwohl die Sorptionsvorgänge bei weitem nicht isotherm verlaufen. Der Wärmehaushalt pendelt sich nach einer Anfangsphase (Zonenformationszeit) so ein, dass an der Spitze der Adsorptionsfront in jedem Teil der Schicht ungefähr die gleiche Temperatur herrscht. Während des Durchganges der Adsorptionszone fällt die Temperatur nach kurzem Anstieg auf das Maximum wieder auf den Anfangswert. Obschon die aufgrund von Adsorptionswärme und Massenbilanz *grob* vorausgerechneten *Temperaturspitzen nicht ganz* erreicht werden, muss die Sorption im Rohrinneeren somit praktisch adiabatisch verlaufen.

Parallel zur Adsorption der organischen Komponente aus Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit an zu Beginn wasserbeladener Kohle (Fig. 13.5 und 13.7) wird Wasser desorbiert, was einen Teil der entstehenden Adsorptionswärme verbraucht. Zudem erhöht der Wassergehalt die Wärmekapazität sowohl der Kohle als auch der durchströmenden Luft. Das hat zur Folge, dass die ganze Schicht rascher erwärmt wird, und das Temperaturmaximum bedeutend tiefer liegt als bei der Adsorption ohne Feuchtigkeit. Bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 13.5) lassen die Temperaturkurven deutlich erkennen, dass noch Wasser desorbiert wird, nachdem die Adsorptionszone der organischen Komponente die Messstelle längst passiert hat. Dem Temperaturverlauf ist zu entnehmen, dass für die Feuchtigkeitsdesorption ähnliche Gesetzmässigkeiten

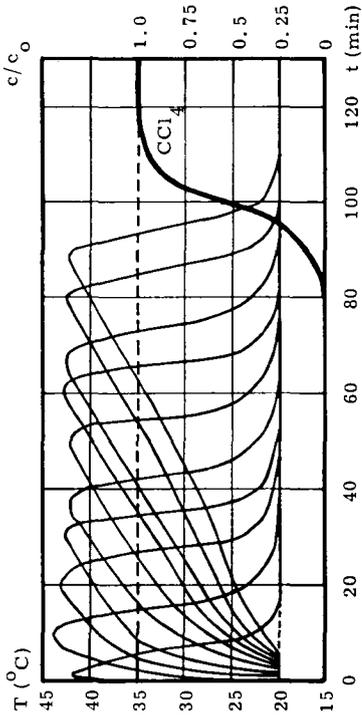


Fig. 13.4: Temperaturverlauf bei Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an trockener Kohle;  $(c_o/c_s)_{CCl_4} = 0.1$

Temperaturkurven  
 ↑  
 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 cm  
 nach dem Schichtenanfang

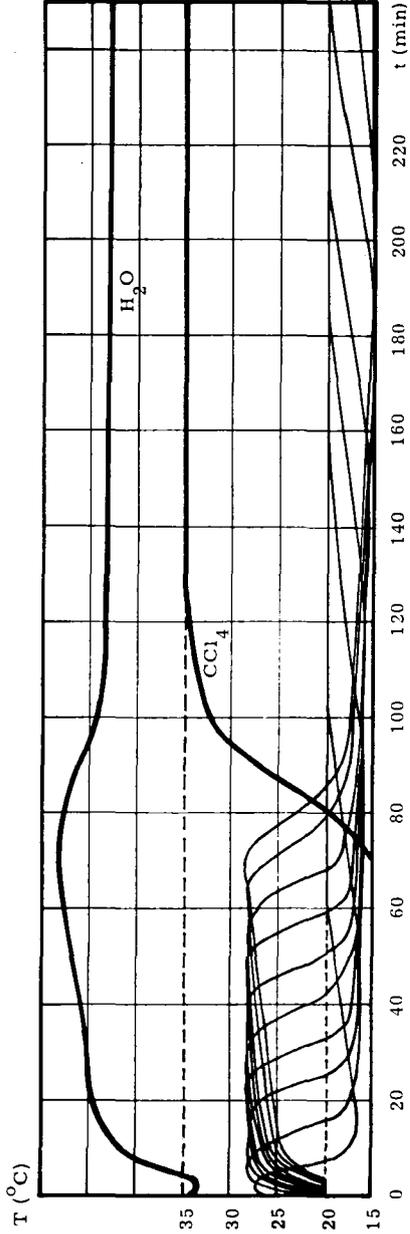


Fig. 13.3: Temperaturverlauf bei Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle;

$$(c_o/c_s)_{CCl_4} = 0.1; (c_o/c_s)_{H_2O} = 0.6$$

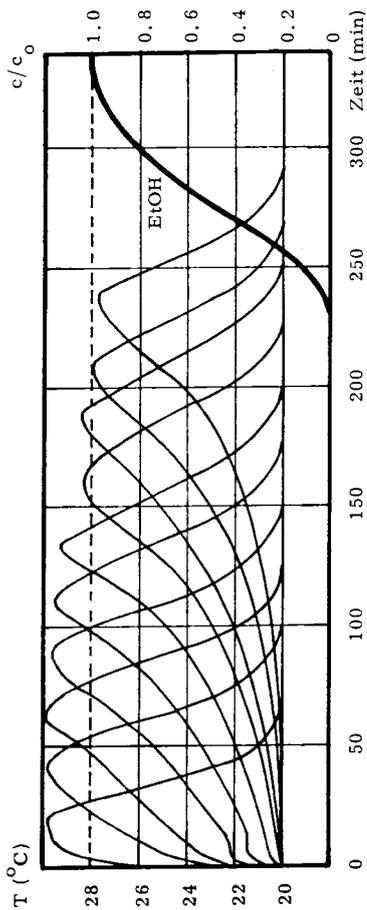


Fig. 13.6: Temperaturverlauf bei Adsorption von Aethanol an trockener Kohle;  $(c_0/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.1$

Temperaturverlauf  
 ↑  
 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 cm  
 nach dem Schichtanfang

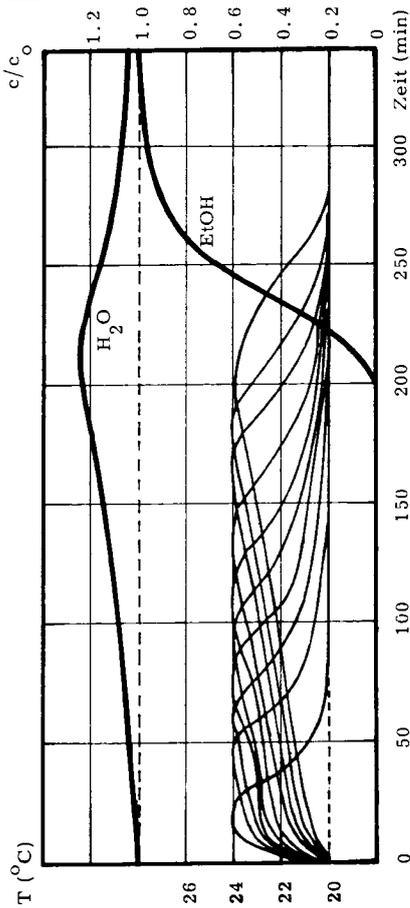


Fig. 13.7: Temperaturverlauf bei Adsorption von Aethanol an feuchter Kohle;  $(c_0/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.1$ ;  $(c_0/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$

keiten gelten wie bei der reinen Wasserdesorption mit trockener Luft (Fig. 13.1). Auch hier steigt die Temperatur nach Erreichen ihres minimalen Wertes an aufeinanderfolgenden Messstellen in regelmässigen Zeitabständen auf die Solltemperatur an. Bei der Adsorption von Aethanol (Fig. 13.3) ist der Wärmehaushalt ausgeglichener. Wohl liegt auch hier das Maximum der Temperaturerhöhung mit  $4^{\circ}\text{C}$  nur etwas weniger als halb so hoch wie bei der Adsorption an trockener Kohle; die Geschwindigkeit der Wasserdesorption stimmt aber offenbar mit derjenigen der Aethanoladsorption so gut überein, dass die Schichttemperatur nie unter die Badtemperatur fällt.

Anschaulicher als die Darstellung des zeitlichen Temperaturverlaufs an verschiedenen Messstellen sind Temperaturprofile über die ganze Schichtlänge. Für Tetrachlorkohlenstoff wurden für die Messungen mit und ohne Feuchtigkeit aus den Temperaturkurven (Fig. 13.4 und 13.5) die entsprechenden Temperaturprofile konstruiert.

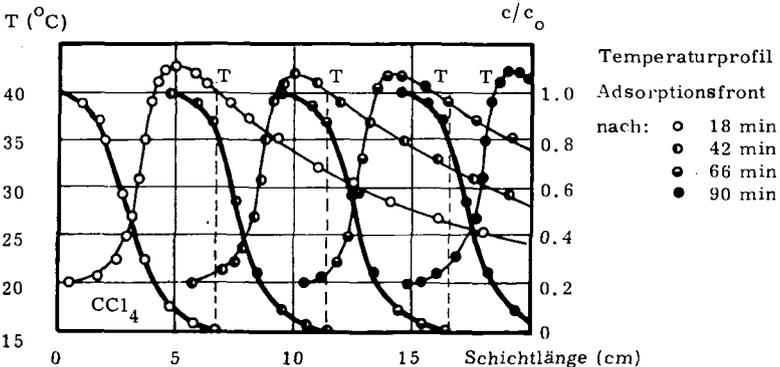


Fig. 13.8: Temperaturprofile bei Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an trockener Kohle mit entsprechender Lage der Adsorptionsfront;  $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$

Die nach der Methode von BOEHLER (21) (siehe Abschnitt 12.1.1) aus der Durchbruchisoplane berechneten Adsorptionsfronten stimmen ausgezeichnet mit den Temperaturprofilen überein. Gemäss Figur 13.8 werden

die noch adsorbatfreien Schichtteile durch konvektiven Wärmetransport auf eine Temperatur wenig unter der Maximaltemperatur erwärmt, bis die Spitze der Adsorptionsfront sie erreicht (in Fig. 13.8 durch die gestrichelten Linien angedeutet). Nach kurzem Anstieg auf den Maximalwert sinkt die Temperatur rasch ab und erreicht beim Ende der Adsorptionsfront die Solltemperatur.

Obwohl in Anwesenheit von Wasser die Adsorptionsfront der organischen Komponente nicht berechnet werden kann, darf doch angenommen werden, dass ihre Lage ungefähr mit dem steilen Temperaturabfall übereinstimmt. Das Diagramm mit den Temperaturprofilen (Fig. 13.9) zeigt, dass die Adsorptionsfront von Tetrachlorkohlenstoff dem kleineren Temperaturanstieg, hinter dem die Wasserdessorption als abgeschlossen gelten darf, davoneilt.

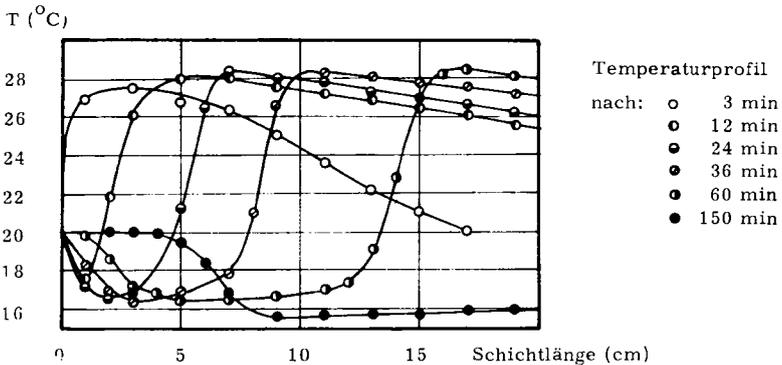


Fig. 13.9: Temperaturprofile bei Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle;  $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$

Zur Zeit des Durchbruchs nach 20 cm Schichtlänge ist die Wasserdessorption in einem Element von ungefähr 2 cm Länge am Schichtenanfang abgeschlossen.

Dass die Temperaturerhöhung in der Schicht direkt vom Moldurchsatz abhängt, zeigten Parallelversuche mit Tetrachlorkohlenstoff  $c_o/c_s = 0.01$

und Aethanol  $c_o/c_g = 0.0207$  (diese Konzentrationen ergeben einen Molverhältnis von rund 0.3 mmol/min). Bei beiden Messungen wurde ein Maximum der Temperaturerhöhung gegenüber der Thermostatbadtemperatur von  $2.4^\circ\text{C}$  registriert, was ziemlich genau 10 % bzw. 20 % der Werte bei  $c/c_o = 0.1$  entspricht.

### 13.2.3. Temperaturmessungen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff

Die Temperaturmessungen bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff wurden unter drei verschiedenen Bedingungen durchgeführt:

- Desorption von Tetrachlorkohlenstoff im Gleichgewicht mit Wasser mit feuchter Luft.
- Desorption von Tetrachlorkohlenstoff ohne Beteiligung von Feuchtigkeit.
- Desorption von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft.

In dieser Reihenfolge sind in den Diagrammen (Fig. 13.10, 13.11, 13.12) die Temperaturkurven mit den entsprechenden Desorptionsisoplanen dargestellt.

Im Verlauf sehen sich die Temperaturkurven in allen drei Fällen ähnlich. Die ganze Schicht wird gleich zu Versuchsbeginn auf ein Temperaturminimum abgekühlt, das umso weniger tief liegt, je weiter die Messstelle vom Schichtanfang entfernt ist. Mit fortschreitender Versuchsdauer nähern sich die Temperaturkurven, vom Schichteintritt her beginnend, zuerst in steilem Anstieg, dann in einer Art e-Kurve asymptotisch der Badtemperatur. So stellt sich nach gewisser Zeit ein Zustand ein, in dem die Temperatur über die ganze Schicht vom Eintritt bis zum Ende monoton abfällt, wie es das Temperaturprofil (Fig. 13.13) zeigt.

Klar ersichtlich ist die Abstufung im Temperaturminimum zwischen den drei Arten der Versuchsführung. Bei der Desorption mit feuchter Luft (Fig. 13.10) wird Wasser adsorbiert. Die entstehende Adsorptionswärme gleicht einen Teil der verbrauchten Desorptionswärme auf, sodass das Temperaturminimum bei  $15^\circ\text{C}$  liegt gegenüber  $12^\circ\text{C}$  bei der Desorption ohne Feuchtigkeitsbeteiligung (Fig. 13.11). Das während

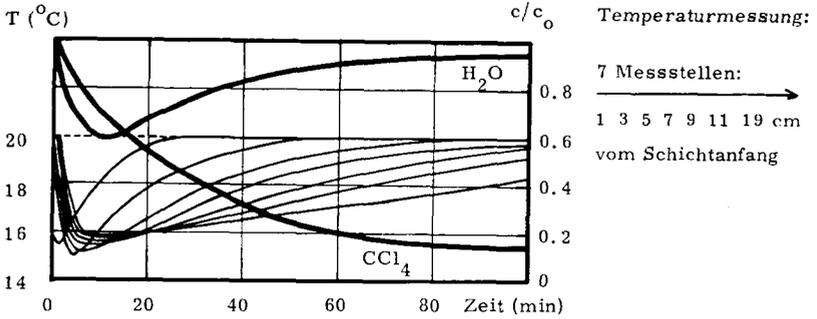


Fig. 13.10: Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit feuchter Luft

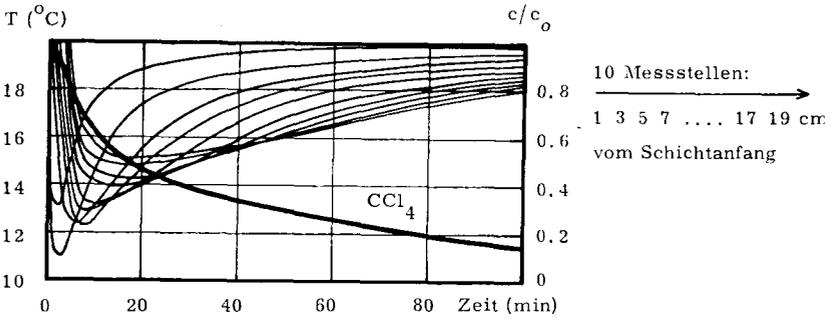


Fig. 13.11: Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft

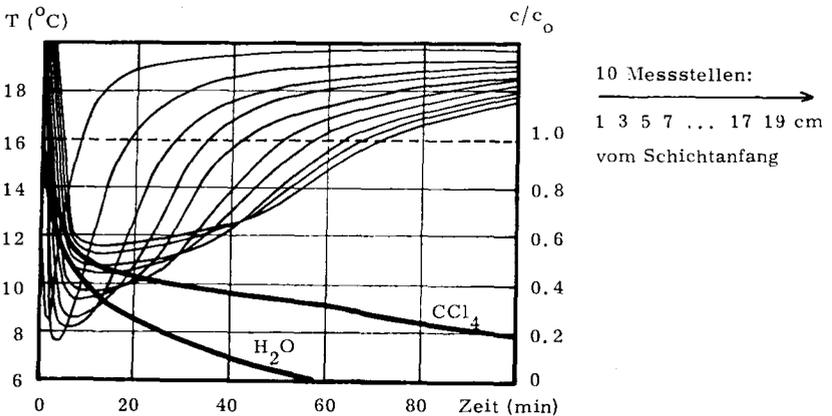


Fig. 13.12: Gleichzeitige Desorption von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft

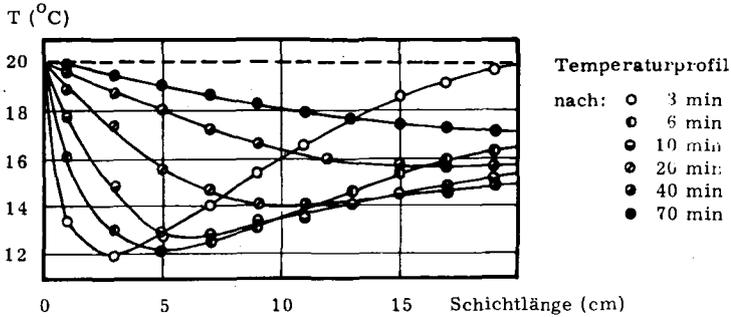


Fig. 13.13: Temperaturprofile bei Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit reiner Luft;  $(c_o/c_s)CCl_4 = 0.1$

des ganzen Versuches höhere Temperaturniveau dürfte mit ein Grund dafür sein, dass die Desorptionsisoplane zu Beginn trotz des bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit niedrigeren Isothermenwertes (Fig. 9.15) eher höher liegt als die Kurve bei der reinen Tetrachlorkohlenstoffdesorption. Bei der Desorption von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff mit trockener Luft (Fig. 13.12) addieren sich die Desorptionswärmen der beiden Komponenten; das Temperaturminimum liegt bei 8°C. Da die Wasserdesorption relativ rasch und vollständig gleich zu Beginn des Desorptionsvorganges abläuft, wird die Isoplane des organischen Adsorptivs nur im Anfangsteil wesentlich beeinflusst, was im Extremfall zur beobachteten Bildung eines Konzentrationsminimums und eines -maximums (Fig. 11.9 und 11.11) führen kann.

#### 13.2.4. Temperaturmessungen bei der Desorption aus unvollständig beladenen Schichten

Ein Vergleich der Tabellen 9.4 und 12.1 zeigt, dass der Feuchtigkeitseinfluss auf die Durchbruchzeiten bei der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff aus unvollständig beladenen Schichten bedeutend grösser ist als bei der Adsorption (für 60 % relative Luftfeuchtigkeit 90 % bzw. nur rund 30 % Reduktion der Durchbruchzeiten gegenüber entsprechenden

Messungen ohne Feuchtigkeit). Da gemäss Messungen an vollständig beladenen Schichten (Fig. 11.13) der Desorptionsprozess von Tetrachlorkohlenstoff praktisch nicht feuchtigkeitsabhängig ist, war zu vermuten, dass für diesen Unterschied ebenfalls Wärmeeffekte verantwortlich sind. Es wurden deshalb Temperaturmessungen bei entsprechenden Desorptionsversuchen aus vollständig gesättigten Schichten durchgeführt.

An einer trockenen Kohleschicht wurde während 60 min Tetrachlorkohlenstoff mit einer Konzentration von  $c_o/c_s = 0.1$  aus trockenem Luftstrom adsorbiert (Fig. 13.14). Die mit der Figur 13.4 übereinstimmenden Temperaturkurven sind im linken Teil der Figur 13.14 dargestellt. Bei der darauf folgenden Desorption mit trockener Luft verlaufen die Temperaturkurven für jene Messstellen, welche die Adsorptionszone bei Adsorptionsabbruch bereits passiert hat, genau gleich wie im Falle der vollständig beladenen Schicht (Fig. 13.11). Die entsprechend abgekühlte Luft senkt auch die Temperatur in der noch unbeladenen Kohle gegen das Schichtende hin, an welcher der am Schichtanfang desorbierte Tetrachlorkohlenstoff adsorbiert und somit noch Wärme produziert wird. Vom Gleichgewicht her ist die Adsorption durch die Abkühlung zwar begünstigt, doch dürfte sich das Sinken der Temperatur dafür auf den Stoffaustausch verlangsamend auswirken. Die Temperaturkurven gegen das Schichtende hin weisen denn auch entsprechend komplexe Formen auf. Die Temperatur in der Schicht wird erst dann einheitlich abfallend (vergleiche Temperaturprofil in Figur 13.13), nachdem das Konzentrationsmaximum in der Desorptionsisoplane überschritten worden ist. Das ist gemäss Fig. 12.2 der Zeitpunkt, in dem sich die Kurve mit derjenigen aus der anfangs vollständig beladenen Schicht vereinigt.

An einer wasserbeladenen Kohleschicht wurde während 50 min Tetrachlorkohlenstoff mit einer Konzentration  $c_o/c_s = 0.1$  aus Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit adsorbiert. Die entsprechenden Temperaturkurven sind im linken Teil der Figur 13.15 festgehalten. Bei der nachfolgenden Desorption von Tetrachlorkohlenstoff mit feuchter Luft sind im Temperaturverlauf entscheidende Unterschiede gegenüber der anfangs vollständig

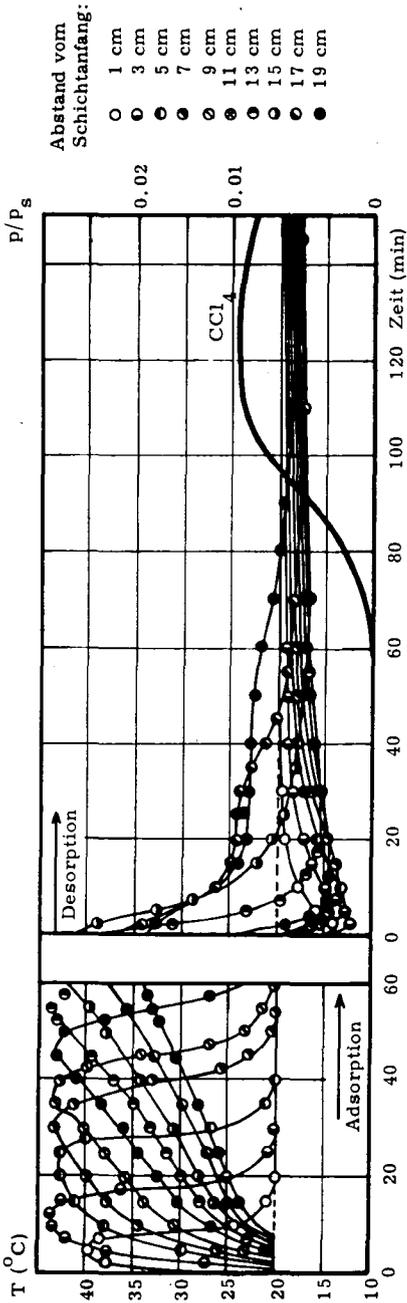
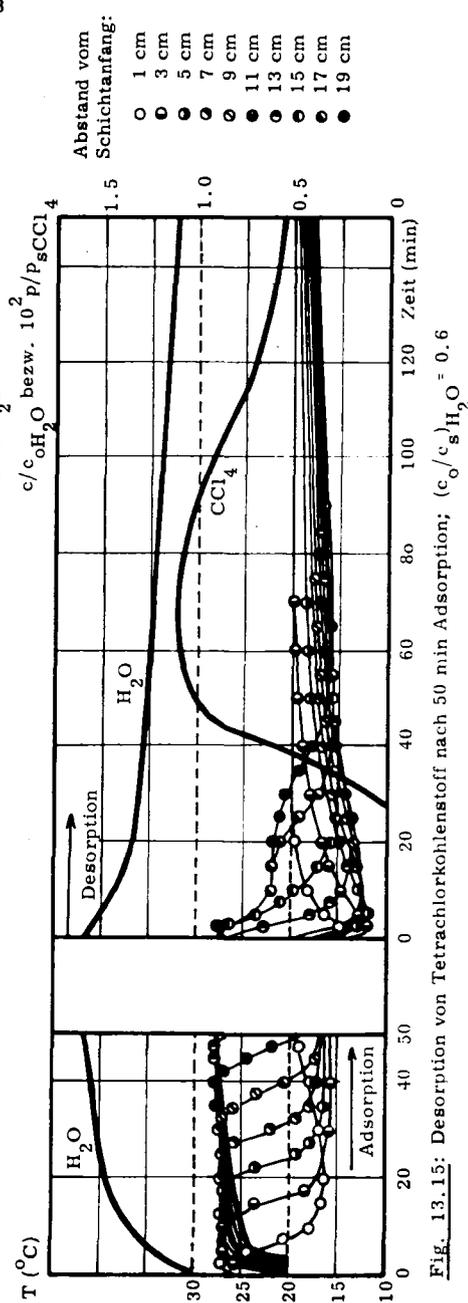


Fig. 13.14: Desorption von Tetrachlorkohlenstoff nach 60 min Adsorption;  $(c_o/c_s)_{H_2O} = 0$



$c/c_o H_2O$  bzw.  $10^2 P/P_s CCl_4$

Fig. 13.15: Desorption von Tetrachlorkohlenstoff nach 50 min Adsorption;  $(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.6$

beladenen Schicht (Fig. 13.10) festzustellen. Gemeinsame Desorption von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff von der Kohle am Schichtanfang führen zu einer bedeutend stärkeren Abkühlung mit dem Temperaturminimum von  $11.5^{\circ}\text{C}$  statt  $15^{\circ}\text{C}$  wie bei der Desorption aus der zu Beginn vollständig beladenen Schicht (Fig. 13.10) oder  $13.5^{\circ}\text{C}$  bei der analogen Messung ohne Feuchtigkeit (Fig. 13.14). Wie schon oben gesagt wurde, wirkt sich die Abkühlung hinsichtlich des Gleichgewichts für die Adsorption der organischen Komponente im noch adsorbatfreien Schichtteil günstig aus. Gleichzeitig wird aber durch die ebenfalls temperaturbedingte Verschiebung des Wassergleichgewichts und die relativ hohe Feuchtigkeit der anströmenden Luft (wegen des Abtransportes von Wasser aus den Schichtteilen, welche von der Adsorptionszone bereits passiert worden sind) die Wasserdesorption am Schichtende stark behindert. Somit wird verständlich, weshalb sich die Isoplanen aus unvollständig beladenen Schichten bei feuchtem Trägergas nicht mit der Kurve aus der vollständig gesättigten Schicht vereinigen (Fig. 12.7), und weshalb der Feuchtigkeitseinfluss auf die Durchbruchzeiten bei der Desorption aus unvollständig gesättigten Schichten um soviel grösser ist als bei der Adsorption (Tab. 12.1).

Aethanol verhält sich deshalb anders (Fig. 12.8), weil die Wasserbeladung während der Adsorptionsphase rascher mit der organischen Komponente ins Gleichgewicht kommt, sodass wie bei der anfangs vollständig beladenen Schicht im vorderen Teil der Schicht bereits zu Beginn der Desorption Wasseradsorption stattfindet.

### 13.3. Gleichgewichtsbetrachtungen unter Berücksichtigung der Temperatur

Es ist bekannt, dass bei Stoffaustauschprozessen sich das Gleichgewicht zwischen den Phasen nur mit endlicher Geschwindigkeit einstellt. Bei der Analyse von dynamischen Ad- und Desorptionsvorgängen wird das entstehende Konzentrationsgefälle zwischen Adsorbens und Gasphase entweder vernachlässigt, oder für dessen Berechnung ein ideal isothermer

Sorptionsablauf vorausgesetzt. Die Konzentrationsverhältnisse bei der Ad- und Desorption wurden unter Berücksichtigung der realen (experimentell bestimmten) Schichttemperatur untersucht, was besonders hinsichtlich der Desorptionsvorgänge einige interessante neue Aufschlüsse ergab. Im gleichen Zusammenhang konnte nachgewiesen werden, dass sich bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an vorbefeuchteter Kohle die Wasserdesorption am Schichtanfang nicht auf den Wert der Wasserbeladung der Kohle zwischen vorrückender Adsorptionsfront und dem Schichtende auswirkt (vergleiche Abschnitt 9.1.5).

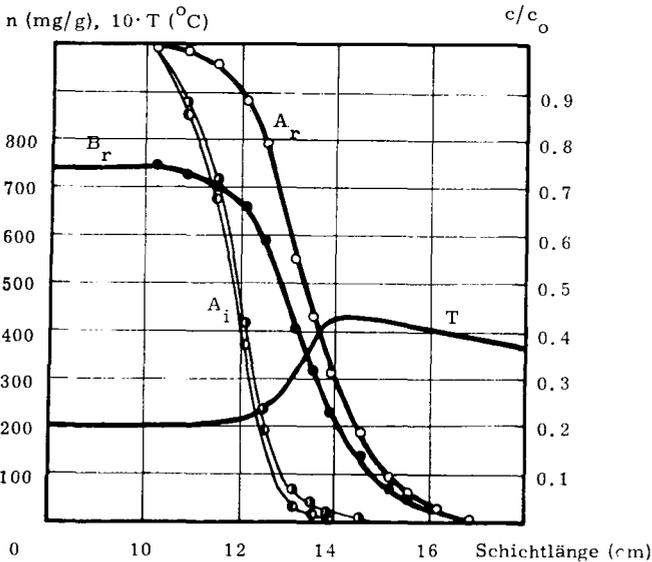
### 13.3.1. Konzentrationsgefälle zwischen Adsorbens und Gasphase bei der Ad- und Desorption von reinem Tetrachlorkohlenstoff

BOEHLEN (21) beschreibt ein Verfahren, mit dem das treibende Konzentrationsgefälle innerhalb der Adsorptionszone ermittelt werden kann. Mit der in Abschnitt 12.1.1 angewandten Methode werden aus S-förmigen Durchbruchisoplanen zu verschiedenen Zeiten die reale Adsorptionsfront in der Gasphase  $A_r$  und die zugehörige reale Adsorbatverteilung  $B_r$  auf dem Adsorbens berechnet. Ueber die experimentell bestimmte Isotherme ist es möglich, aus  $B_r$  die ideale Adsorptionszone  $A_i$  und aus  $A_r$  die ideale Beladungszone  $B_i$  zu ermitteln. Als anschauliche Kenngrösse für das Konzentrationsgefälle kann nach BOEHLEN die Differenz zwischen den Halbwertszeiten  $t_h$  der idealen und der realen Adsorptionszone als Relaxationszeit  $t_r$  definiert werden.

Die eigenen Messungen zeigten, dass die Adsorptionsvorgänge in den wenigsten Fällen auch nur annähernd isotherm verlaufen. Somit ist die Konstruktion der idealen Adsorptionszone aufgrund der Isotherme bei der Solltemperatur fehlerbehaftet. Um die Grössenordnung des temperaturbedingten Fehlers zu ermitteln, wurde in einem Beispiel jedem Punkt der realen Beladung  $B_r$  die experimentell gemessene Temperatur zugeordnet, und dann über die mit der Dubinggleichung 11) bei der effektiven Temperatur definierten Isotherme die ideale Adsorptionszone  $A_i$  berechnet. Wie die Figur 13.16 zeigt, ist die Differenz

zwischen den beiden auf verschiedene Arten ermittelten Adsorptionszonen gering. Der Fehler dürfte allerdings für höhere Adsorptivkonzentrationen grösser werden.

Der Vergleich zwischen experimentellen und über das Verfahren von HINSHELWOOD (29) berechneten Desorptionsisoplanen (Abschnitt 11.4) zeigte, dass während der Desorption zwischen den Konzentrationen in der Gasphase und auf der Kohle praktisch stets Gleichgewicht eingestellt ist, ganz im Gegensatz zur Adsorption. Die Vermutung lag nahe, dass die kleinen Differenzen von den Temperaturabweichungen herrühren. An einer Desorptionsisoplane wurde der Zusammenhang zwischen Beladung, Gaskonzentration und Temperatur überprüft.



**Fig. 13.16:** Ideale Adsorptionszone von Tetrachlorkohlenstoff mit und ohne Berücksichtigung der effektiven Temperatur; Adsorptionsdauer: 66 min;  $(c_0/c_s)_{CCl_4} = 0.1$   
 ●  $A_i$  bei realer Temperatur; ○  $A_i$  wenn isotherm

Zur Kurve für die zeitliche Beladungsänderung während der Desorption von Tetrachlorkohlenstoff in einer Schichttiefe von 9,6 cm (siehe Abschnitt 11.3) wurde die Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase mittels der Isotherme bei der Solltemperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  sowie über die nach DUBININ berechnete Isotherme bei der realen Temperatur ermittelt. Wie die Figur 13.17 zeigt, entspricht die mit der realen Temperatur aus der Adsorbatkonzentration der Kohle berechnete Desorptionsisoplane weitgehend der experimentellen Kurve. Die kleine Abweichung kann mit der Vernachlässigung des radialen Temperaturprofils erklärt werden, da die Temperatur nur in der Rohrmitte gemessen wurde. Somit steht fest, dass bei der Desorption organischer Adsorptive - zumindest für die eingehaltenen Messbedingungen - zwischen Kohle und Gasphase jederzeit das Gleichgewicht bei der realen Temperatur eingestellt ist.

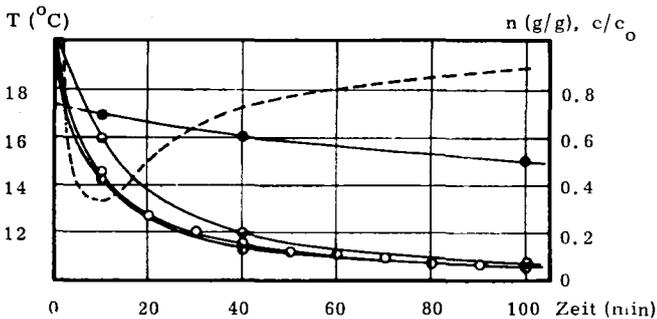
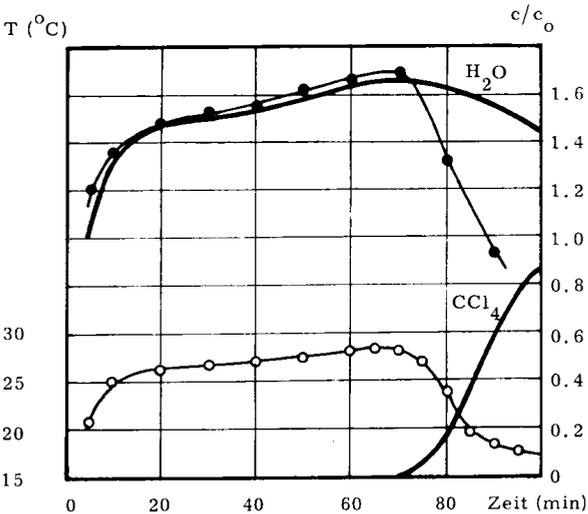


Fig. 13.17: Vergleich der experimentellen mit den über die Isotherme aus der Beladungskurve berechneten Desorptionsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff; Schichtlänge: 9,6 cm;  $(c_0/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$

- Adsorbatkonzentration (g/g) aus den Materialbilanzen über die Desorptionsisoplanen verschieden langer Kohleschichten nach 9,6 cm
- Desorptionsisoplane experimentell
- Temperaturverlauf experimentell
- Desorptionsisoplane aus Beladung über Isotherme
  - bei  $20^{\circ}\text{C}$ ; ● bei der effektiven Temperatur

### 13.3.2. Temperatur und Wasserbeladung bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle

Wie die Figur 9.22 zeigt, weicht die Durchbruchsisoplane bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle mit Zunahme der Schichtlänge immer stärker von der idealen S-Form ab. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Wasserbeladung in den von der Adsorptionsfront noch nicht erreichten Schichtteilen ständig ansteigt. Mit Hinweis auf die kleine Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasser an Aktivkohle wurde diese Möglichkeit in Abschnitt 9.1.5.2 als wenig wahrscheinlich beurteilt. Unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufs kann gezeigt werden, dass die Wasserbeladung mit grosser Wahrscheinlichkeit zwischen der Adsorptionsfront und dem Schichtende nicht wesentlich über den Anfangswert hinaus steigt, und dass das Wassergleichgewicht zwischen Adsorbens



**Fig. 13.8:** Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an feuchter Kohle;  
 Schichtlänge: 20 cm;  $(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4} = 0.1$ ;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$   
 ○ Temperatur am Schichtende  
 ● Wasserkonzentration im Gleichgewicht mit  
 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \text{ g/g}$  bei der realen Temperatur

und Gasstrom stets ungefähr eingestellt bleibt. Wohl wächst im Verlauf der Adsorption die absolute Wasserkonzentration in der Gasphase; die für die Wasserisotherme auf der Kohle massgebende relative Feuchtigkeit bei der realen Temperatur bleibt hingegen konstant.

Aus der Figur 13.5 wurde der Temperaturverlauf am Ende einer 20 cm langen Kohleschicht extrapoliert. Die Temperaturkurve ist zusammen mit den Isoplanen für Tetrachlorkohlenstoff und Wasser in der Figur 13.8 festgehalten. Unter der Voraussetzung, dass die Wasserbeladung auf der Kohle konstant bleibt, bis die Adsorptionsfront des organischen Adsorptivs die Schichtstelle erreicht, wurde die entsprechende Gleichgewichtskonzentration am Schichtende bei der mit der Zeit sich ändernden Temperatur aufgezeichnet. Wie sich zeigt, entspricht die so ermittelte Konzentrationskurve bis zum Durchbruch der organischen Komponente ziemlich genau der experimentellen Wasserisoplane. Somit ist die Verflachung der Durchbruchisoplanen an deren Ende bei der Adsorption an vorbefeuchteter Kohle nicht auf eine mit der Schichtlänge zunehmende Wasserbeladung zurückzuführen.

#### 13.4. Zusammenfassung

Temperaturmessungen in der Kohleschicht zeigten, dass die dynamischen Sorptionsprozesse trotz des Thermostatbades um das Adsorptionsrohr praktisch adiabatisch verlaufen. Die Temperaturkurven an verschiedenen Schichtstellen ergaben in Verbindung mit den Isoplanen am Schichtende wertvolle Hinweise auf die Sorptionsvorgänge im Schichtinneren. Das Zusammenspiel von Adsorptions- und Desorptionswärme bei Mischsorptionsprozessen ist deutlich zu erkennen. So verursachen z.B. gemäss Temperaturverlauf hohe Feuchtigkeitswerte deshalb kurze Durchbruchzeiten bei der Tetrachlorkohlenstoffadsorption, weil die Wasserdesorption mit der Adsorptionsfront der organischen Komponente nicht Schritt hält, bzw. weil durch die Adsorption der organischen Komponente nicht genügend Wärme produziert wird, um pro Zeiteinheit die durch das Gleichgewicht festgelegte Wassermenge zu desorbieren.

#### 14. Adsorptionsmessungen unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichts

Im praktischen Gebrauch von Luftfiltern muss mit Spitzenwerten für die relative Feuchtigkeit bis nahe an 100 % heran gerechnet werden. Die dynamischen Adsorptionsmessungen bei 20°C und 90 % relativer Feuchtigkeit an wasserbeladener imprägnierter Kohle haben gezeigt, dass der Durchbruch von Tetrachlorkohlenstoff für alle Konzentrationen ( $0.01 \leq c_o/c_s \leq 0.1$ ) unmittelbar nach Versuchsbeginn erfolgt (Fig. 9.12), und auch die Nutzkapazität für Aethanol um rund 50 % reduziert wird (Tab. 9.4). Die Ursache dafür liegt in der hohen Wasserbeladung der Kohle zu Beginn, die mit 0.54 g/g praktisch das ganze Mikroporenvolumen von rund  $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$  (siehe Abschnitt 10.1) ausfüllt. Wohl wird ein grosser Teil des Wassers desorbiert; der Stoffaustausch benötigt jedoch eine gewisse Zeit. Zudem ist das Wasseraufnahmevermögen der bereits vor Schichteintritt zu 90 % gesättigten Luft gering, denn mit einer wesentlichen Temperaturerhöhung kann wegen der niedrigen Adsorptionsschwindigkeit nicht gerechnet werden. Die Dynamik der Adsorption von Aethanol wird wahrscheinlich durch hohe Luftfeuchtigkeitswerte deshalb weniger stark beeinflusst als jene von Tetrachlorkohlenstoff, weil die Adsorption von Aethanol im gebundenen Wasser gewissermassen als Puffer wirken kann.

Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Dynamik der Adsorption zu verringern, muss der durch die Isotherme bestimmte Wassergehalt auf der Kohle herabgesetzt werden, möglichst ohne die Kapazität für organische Adsorptive dadurch wesentlich zu reduzieren. Eine Art "Imprägnierung" der Kohle mit hochsiedenden organischen Substanzen, wie sie in anderem Zusammenhang von DUBININ und ZAVERINA (36) angewandt worden ist, kommt wegen des zu grossen Verlustes an wertvollem Adsorptionsraum nicht in Frage. Bedeutend eleganter ist die Methode, welche den charakteristischen Unterschied der Isothermenformen von organischen Adsorptiven gegenüber Wasser ausnützt. Eine kleine

Erhöhung der Kohletemperatur bewirkt eine gegenüber den organischen Adsorptiven um ein Vielfaches grössere Reduktion der Wasserbeladung. Ausserdem wird dabei die Kapazität der Luft für den Abtransport des desorbierten Wassers vergrössert.

Sowohl mit Tetrachlorkohlenstoff als auch mit Aethanol wurden Adsorptionsmessungen bei einer Kohletemperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Dabei galt es, zwei entgegengesetzte Effekte gegeneinander abzuwägen, einerseits die temperaturbedingte Kapazitätsverminderung der Kohle für die organischen Adsorptive, andererseits die günstige Beeinflussung des Adsorptionsverlaufs wegen der ebenfalls durch die Temperaturerhöhung verursachten Verschiebung des Wassergleichgewichts. Die Absolutkonzentrationen  $c_o$  (mg/l) für die organischen Komponenten und Wasser im eintretenden Strom wurden gleich wie bei den Messungen bei  $20^{\circ}\text{C}$  gehalten. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden relativen Dampfdrücke  $p/p_g$  bzw.  $c_o/c_g$ -Werte bei  $20^{\circ}\text{C}$  und  $30^{\circ}\text{C}$  für bestimmte Absolutkonzentrationen (mg/l) einander gegenübergestellt.

Tab. 14.1: Zusammenstellung der relativen Dampfdrücke bei  $20^{\circ}\text{C}$  und  $30^{\circ}\text{C}$  bei gleicher Absolutkonzentration

	$c_o$ (mg/l)	$p/p_g$ ( $20^{\circ}\text{C}$ )	$p/p_g$ ( $30^{\circ}\text{C}$ )
Wasser	15.5	0.9	0.51
Tetrachlor- kohlenstoff	76.4	0.1	0.064
	30.6	0.04	0.026
	7.6	0.01	0.006
Aethanol	11.1	0.1	0.056
	4.4	0.04	0.023
	1.1	0.01	0.006

## 14.1. Adsorption der reinen Adsorptive

Während gemäss Tabelle 14.2 durch die Temperaturerhöhung von 20°C auf 30°C die Wasserkapazität um 80 % ihres Wertes bei 20°C reduziert wird, nimmt die Beladung an Tetrachlorkohlenstoff nur um rund 10 % bzw. jene an Aethanol um 20 - 40 % ab. Wie ebenfalls aus der Tabelle 14.2 hervorgeht, lassen sich die Gleichgewichtswerte bei 30°C über die Dubingleichung 11) sehr genau aus der Isotherme bei 20°C vorausberechnen. Die Durchbruchzeiten liegen wohl wegen der niedrigeren Isothermenwerte bei 30°C etwas tiefer; die Isoplanen gleichen aber doch in Form und Steigung gemäss den Figuren 14.1 und 14.3 weitgehend jenen bei 20°C.

Tab. 14.2: Isotherme Beladung bei 20°C und 30°C bei gleicher absoluter Konzentration

Adsorptiv	$p/p_s, 20^\circ$	$n_{o, 20^\circ}$ (g/g)	$n_{o, 30^\circ}$	
			exp.	ber.*
Tetrachlor- kohlenstoff	0.1	0.741	0.69	0.695
	0.04	0.66	0.61	0.616
	0.01	0.535	0.47	0.47
Aethanol	0.1	0.306	0.24	0.23
	0.04	0.208	0.147	0.147
	0.01	0.099	0.059	0.059
Wasser	0.9	0.54	0.11**	

\* Berechnung mit Dubingleichung aus der Isotherme bei 20°C

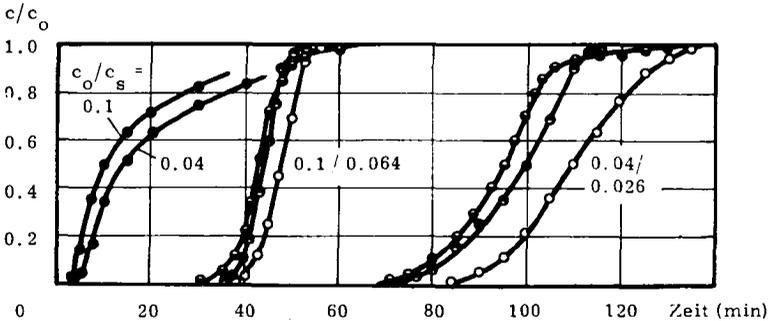
\*\* Entspricht genau dem Wert der Wasserisotherme bei  $p/p_s, 20^\circ = 0.51$

## 14.2. Dynamische Adsorptionsmessungen bei 30°C mit feuchtem Trägergas

Die Kohle wurde bei 30°C mit Luft von 51 % relativer Feuchtigkeit (was nach Tab. 14.1 hinsichtlich der Gaskonzentration gleichbedeutend ist mit 90 % relativer Feuchtigkeit bei 20°C) mit Wasser vorbeladen, und durch die Schichten entsprechend feuchte Luft mit verschiedenen Konzentrationen an organischem Adsorptiv geleitet.

### 14.2.1. Messergebnisse mit Tetrachlorkohlenstoff

Ein Vergleich der Durchbruchskurven von Tetrachlorkohlenstoff bei identischen Absolutkonzentrationen, aber verschiedenen Solltemperaturen (Thermostatbad) für die Kohleschicht in Fig. 14.1 zeigt, wie günstig das dynamische Verhalten bei der Adsorption durch die Temperaturer-



**Fig. 14.1:** Durchbruchsisoplanen von Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C und 30°C mit und ohne Feuchtigkeit; Schichtlänge: 9.6 cm;  $(c_o/c_s)_{CCl_4} = 0.1, 0.04$  (20°C) = 0.064, 0.026 (30°C);

- T = 20°C } ohne Feuchtigkeit
- T = 30°C }
- T = 20°C,  $(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.9$
- T = 30°C,  $(c_o/c_s)_{H_2O} = 0.9$  (20°C) = 0.51 (30°C)

höhung verändert wird. Während der Durchbruch bei feuchter Kohle und  $20^{\circ}\text{C}$  für alle Konzentrationen rasch erfolgt, besteht zwischen den Isoplanen bei  $30^{\circ}\text{C}$  mit und ohne Feuchtigkeit praktisch kein Unterschied, und die Durchbruchzeiten sind nur um wenig kürzer als bei den Versuchen mit reinem organischem Adsorptiv bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Die Isoplanen mit feuchter Luft bei  $30^{\circ}\text{C}$  (Fig. 14.2) gleichen mit ihrem abgeflachten Schwanz ungefähr jenen bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit mit der Kohletemperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  (Fig. 9.9). In der Tabelle 14.3 sind die Durchbruchzeiten aus Versuchen mit identischen absoluten Gaskonzentrationen, aber verschiedenen Kohletemperaturen einander gegenübergestellt.

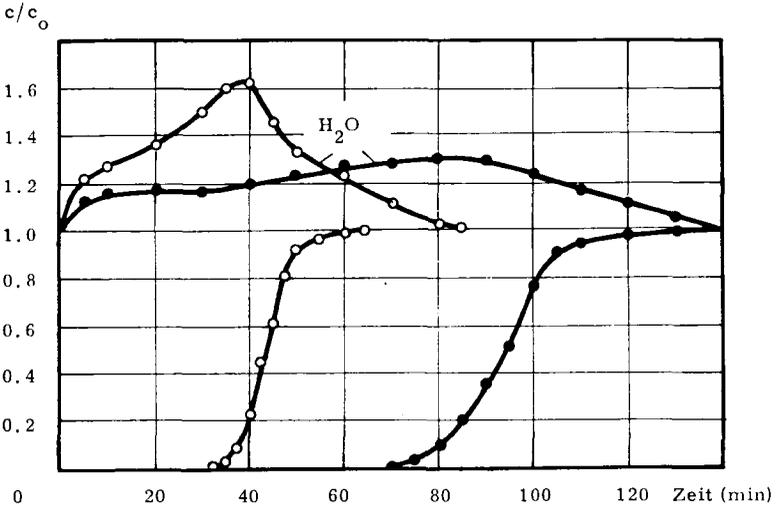


Fig. 14.2: Isoplanen bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff

bei  $30^{\circ}\text{C}$ ; Schichtlänge: 9.6 cm;

$(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}}, 30^{\circ} = 0.51$ ;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.11 \text{ g/g}$ ;

$(c_o/c_s)_{\text{CCl}_4}, 30^{\circ} = \circ 0.064$   
 $\bullet 0.026$

**Tab. 14.3:** Vergleich der Durchbruchzeiten von Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C und bei 30°C mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 % (20°C)

$c_{\text{CCl}_4}$ (mg/l)	$t_{b, 20^\circ\text{C}}$ (min)	$t_{b, 30^\circ\text{C}}$ (min)
76.4	3	36
30.6	4	77
15.4	6	152
7.6	9	243

#### 14.2.2. Messergebnisse mit Aethanol

Wie vom Gleichgewicht her zu erwarten war (Tab. 14.2), wirkt sich die Temperaturerhöhung bei Aethanol auf die Adsorption der organischen Komponente nicht so eindeutig günstig aus wie bei Tetrachlorkohlenstoff. Zwar wird gemäss Figur 14.3 auch bei 30°C durch nicht zu hohen Wassergehalt die Kapazität der Kohle für Aethanol gegenüber dem trockenen Adsorbens etwas verbessert; die isotherme Beladung ist aber wegen der Temperaturerhöhung um 10°C recht stark nach unten verschoben. Die Durchbruchzeiten für die Aethanoladsorption (Fig. 14.3) liegen bei 30°C für beide Konzentrationen etwas unterhalb des Mittelwerts für die entsprechenden Durchbruchzeiten bei 20°C. Die Form der Isoplanen bei 30°C (Fig. 14.4) dürfte - dem Verlauf der Wasserisoplanen entsprechend - etwa derjenigen bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 30 % und 60 % (Fig. 9.8 und 9.11) ähnlich sehen.

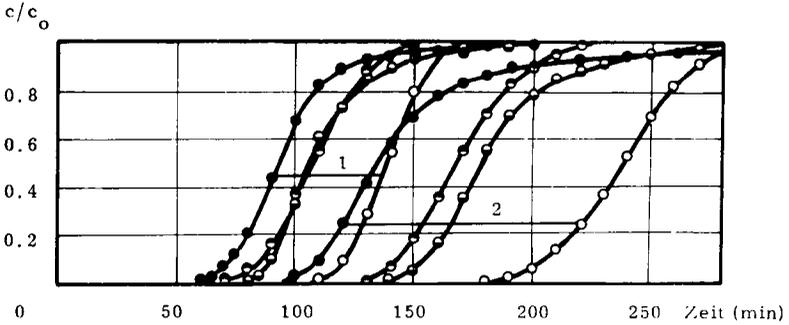


Fig. 14.3: Durchbruchisoplanen von Aethanol bei 20°C und 30°C mit und ohne Feuchtigkeit; Schichtlänge: 9.6 cm;

1  $(c_o/c_s)_{\text{EtOH}} = 0.1$  (20°C) = 0.056 (30°C)

2 = 0.04 (20°C) = 0.023 (30°C)

— Strich verbindet Isoplanen der gleichen Konzentration

○ T = 20°C } ohne Feuchtigkeit  
● T = 30°C }

● T = 20°C,  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9$

● T = 30°C,  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}} = 0.51$  (20°C) = 0.51 (30°C)

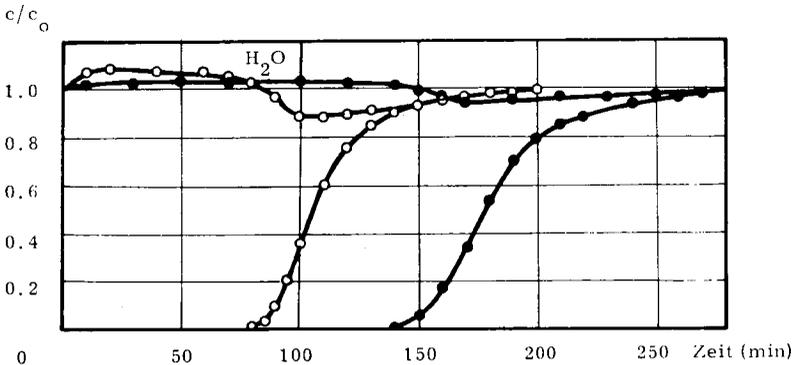


Fig. 14.4: Isoplanen bei der Adsorption von Aethanol bei 30°C; Schichtlänge: 9.6 cm;  $(c_o/c_s)_{\text{H}_2\text{O}, 30^\circ\text{C}} = 0.51$ ;  $n_{\text{oH}_2\text{O}} = 0.11$  g/g;

$(c_o/c_s)_{\text{EtOH}, 30^\circ\text{C}}$ : ○ 0.056  
● 0.023

### 14. 2. 3. Vergleich der Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol bei 30°C mit und ohne Feuchtigkeit

Der Isothermenverlauf für Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol im Gleichgewicht mit Wasser scheint bei 30°C den gleichen Gesetzmässigkeiten zu unterliegen wie bei 20°C, wobei der Wert der relativen Feuchtigkeit bei der Adsorptionstemperatur massgebend ist.

#### 14. 2. 3. 1. Tetrachlorkohlenstoffisothermen bei 30°C

Die Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff an imprägnierter Kohle im Gleichgewicht mit 0 % und 51 % relativer Luftfeuchtigkeit bei 30°C sind in Figur 14. 5 dargestellt. Die Kapazitätseinbusse durch den Wassergehalt der Kohle ist für die relative Feuchtigkeit von 51 % (30°C) etwa vergleichbar jener bei 60 % relativer Feuchtigkeit und einer Adsorptionstemperatur von 20°C. Der Gleichgewichtswert für die Wasserbeladung beträgt für alle Konzentrationen etwa 0.04 g/g.

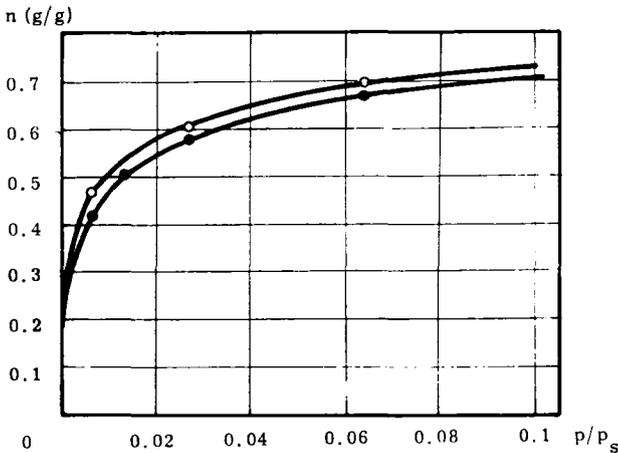


Fig. 14. 5: Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff bei 30°C;  
 relative Feuchtigkeit: ○ 0 %; — nach DUBININ berechnet  
 ● 51 %

In Abschnitt 10.1 wurden aus den Tetrachlorkohlenstoffisothermen bei 20°C und verschiedenen Wasserkonzentrationen die Werte der Dubinin-konstanten B errechnet. Es ergab sich dabei über einen weiten Bereich eine lineare Abhängigkeit des B-Wertes von der relativen Luftfeuchtigkeit (Tab. 10.1 und Fig. 10.1). Mittels der Dubiningleichung 11) wurde aus der Reingasisotherme von Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C nicht nur die Reingasisotherme bei 30°C, sondern auch die Gleichgewichtskurve bei 30°C und 51 % relativer Luftfeuchtigkeit über die Beziehung für die Feuchtigkeitsabhängigkeit der Dubininkonstante 35) berechnet. Wie die Figur 14.5 zeigt, ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten Kurven und den experimentellen Messdaten ausgezeichnet.

#### 14.2.3.3. Aethanolisothermen bei 30°C

Die Aethanolisotherme bei der Temperatur von 30°C ist neben zwei Messwerten für das Gleichgewicht bei 51 % relativer Feuchtigkeit zusammen mit entsprechenden Messdaten bei 20°C in Figur 14.6 dargestellt. Die Beeinflussung der Aethanolkapazität durch die relative Feuchtigkeit erweist sich bei 30°C als ungefähr gleich wie bei 20°C. Der Wassergehalt der Kohle im Gleichgewicht liegt bei 30°C mit rund 0.12 g/g für beide Konzentrationen über dem Wert der reinen Wasserisotherme (0.11 g/g).

Die wenigen Resultate stehen im krassen Widerspruch zu Daten, die von ROBELL (5) veröffentlicht wurden. Der Autor führte ähnliche Adsorptionsmessungen an Aktivkohle mit n-Butan und Aethanol in Gegenwart von Feuchtigkeit durch. Allerdings arbeitete er mit erheblich niedrigeren Konzentrationen (im Bereich von einigen ppm). Bei der Adsorptionstemperatur von 25°C stellte er bei der relativen Feuchtigkeit von 42 - 89 % eine Kapazitätsverminderung von 28 - 95 % für n-Butan und von 5 - 65 % für Aethanol fest. Bei der Temperatur von 65°C war die Feuchtigkeit ohne Einfluss auf die Adsorption von n-Butan, verursachte aber bei den sehr niedrigen relativen Feuchtigkeitswerten von 5 - 11 % (gleiche absolute Wasserkonzentration wie bei den Messungen mit 25°C) eine Kapazitätsverminderung um 56 - 70 % für Aethanol.

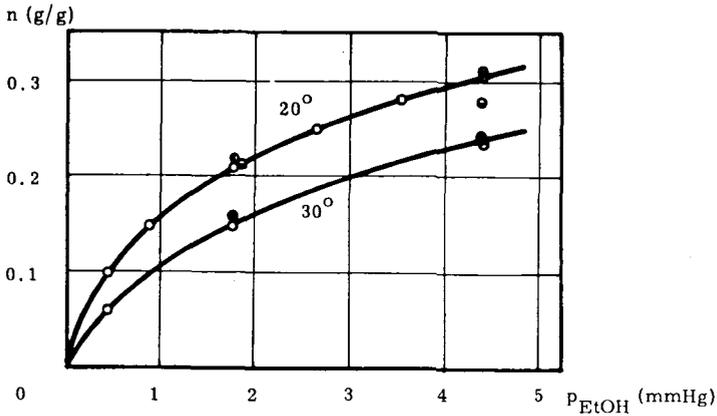


Fig. 14.6: Adsorptionsisothermen von Aethanol bei 30°C im Vergleich zu den Kurven bei 20°C;

- 0 % relative Feuchtigkeit bei 20°C bzw. 30°C
- 30 % 20°C
- 60 % 20°C
- 51 % 30°C

### 14.3. Zusammenfassung

Durch Erhöhen der Kohletemperatur ist es möglich, den ungünstigen Einfluss hoher Feuchtigkeitswerte auf die dynamische Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff zu vermindern. Dabei wird der Unterschied in den Isothermenformen zwischen Wasser und den organischen Adsorptiven ausgenützt. Da die Temperaturerhöhung auch mit einer Verschiebung des Gleichgewichtswertes für die organische Komponente verbunden ist, wird die richtige Temperaturwahl zu einer Optimierungsfrage.

## 15. Schlussbemerkungen

Wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, muss bei Dimensionierung und Betrieb von Luftfilteranlagen auf Aktivkohlebasis der Luftfeuchtigkeit vermehrt Beachtung geschenkt werden. Die recht gut entwickelten Modelle und empirischen Berechnungsmethoden zur Ermittlung von dynamischen Sorptionsdaten für Einkomponentensysteme sind bei relativen Feuchtigkeitswerten von über 40 % nur noch eingeschränkt anwendbar; unter gewissen Bedingungen versagen sie überhaupt.

Die Fülle der vorliegenden Resultate über das Sorptionsverhalten von polarem Tetrachlorkohlenstoff bzw. polarem Aethanol in Gegenwart von feuchter Luft vermag zwar einen Einblick in den sehr komplexen Ablauf der dynamischen Ad- und Desorptionsprozesse zu geben; der Weg zu einem mechanistisch-mathematischen Modell entsprechender Mischsorptionsvorgänge ist aber zweifellos noch weit. Zusätzliche Untersuchungen sind vor allem in Richtung kleinerer absoluter Adsorptivkonzentrationen nötig. Dabei muss jedoch mit einem erheblich grösseren zeitlichen und apparativen Aufwand gerechnet werden.

Gemäss den Ergebnissen der Temperaturmessungen muss der Begriff der isothermen dynamischen Sorptionsführung fallengelassen werden, wie dies schon verschiedentlich in der Literatur angedeutet wurde. Während bei Einkomponentensystemen die Adsorption dank der sich einstellenden stationären Zustände noch relativ gut mittels Massenbilanzen und kinetischem Ansatz für den Stofftransport beschrieben werden kann, dürfte es aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit unumgänglich sein, in die mathematische Formulierung dynamischer Mischsorptionsprozesse die Energiebilanz miteinzubeziehen.

Dass eine isotherme Adsorptionsführung zumindest bei feuchtem Trägergas gar nicht wünschenswert ist, zeigen Versuche mit wasserbeladener Kohle. Je mehr Adsorptionswärme freigesetzt wird, desto rascher kann die durch das Gleichgewicht definierte Wassermenge desorbiert und aus der Schicht abtransportiert werden. Bei Adsorptiven mit Isothermen vom

Langmuirtyp wird bei der Adsorption aus Gasströmen mit kleiner Konzentration im Vergleich zu grossen Konzentrationen auch ohne Feuchtigkeit wesentlich weniger Adsorptionswärme produziert. Dies ist vermutlich der Hauptgrund dafür, dass der ungünstige Feuchtigkeitseinfluss auf die Durchbruchzeiten mit Abnahme der Tetrachlorkohlenstoffkonzentration wächst.

## 16. Zusammenfassung

Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit wurde bisher bei der Ermittlung und Berechnung von Ad- und Desorptionsdaten an Aktivkohle meist vernachlässigt. Die Grundlagenstudien im Rahmen der vorliegenden Arbeit geben Einblick in den Ablauf dynamischer Mischad- und -desorptionsvorgänge von Wasserdampf und organischen Adsorptiven bei Normaltemperatur und erlauben es, den Feuchtigkeitseinfluss auf die physikalischen Sorptionsprozesse an Aktivkohle abzuschätzen.

1. Es wurde eine Analysemethode entwickelt, die es ermöglichte, in einem Luftstrom nebeneinander die zeitliche Änderung der absoluten Feuchtigkeit sowie der Konzentration einer organischen Komponente zu bestimmen.
2. In dynamischen Adsorptionsversuchen an imprägnierter Aktivkohle mit Tetrachlorkohlenstoff bzw. Aethanol als Modellsubstanzen konnte gezeigt werden, dass sich die Feuchtigkeit im Trägergas und auf dem Adsorbens nicht so sehr auf das Adsorptionsgleichgewicht als vielmehr auf die Adsorptionskinetik für die organischen Adsorptive auswirkt.
3. Zwischen Kohle und Trägergas bildet sich ein Mischadsorptionsgleichgewicht mit organischen Adsorptiven und Wasser, wobei die Adsorbatzusammensetzung einerseits durch das Lösungsgleichgewicht (bei zumindest teilweise wasserlöslichen organischen Substanzen), andererseits von hydrophilen Imprägnierungsmitteln auf dem Adsorbens wesentlich mitbestimmt wird. Der Wassergehalt der Kohle liegt im Gleichgewicht mit apolaren organischen Adsorptiven bedeutend tiefer unter dem Wert der reinen Wasserisotherme als mit polaren Substanzen.
4. Die Durchbruchzeiten für die organischen Komponenten (massgebend für die Nutzkapazität der Kohle) sind umso kürzer, je mehr Wasser während des Adsorptionsprozesses gleichgewichtsbedingt desorbiert werden muss. Der Wassergehalt von Kohle und Trägergas wirkt sich als Folge der besonderen Isothermenform erst bei Werten der

relativen Luftfeuchtigkeit von über 40 % spürbar auf die Adsorptionsdynamik aus.

5. Der Feuchtigkeitseinfluss auf die Adsorption organischer Adsorptive wächst mit abnehmender Eintrittskonzentration und zunehmender Schichtlänge.
6. Sodann wurde festgestellt, dass sich die Adsorptionsisothermen von Tetrachlorkohlenstoff und Aethanol auch in Gegenwart von feuchtem Trägergas mit der einfachen Dubingleichung beschreiben lassen. Für den apolaren Tetrachlorkohlenstoff ergab sich dabei eine temperaturunabhängige lineare Beziehung zwischen der Dubininkonstanten  $B$  und der relativen Luftfeuchtigkeit.
7. Im weiteren wurden dynamische Desorptionsmessungen mit vollständig beladenen Kohleschichten durchgeführt. Es zeigte sich nur ein unbedeutender Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Desorptionsgeschwindigkeit.
8. Mit einer numerischen Methode konnte nachgewiesen werden, dass während der ganzen Desorptionsphase in jedem Punkt der Schicht praktisch das Gleichgewicht zwischen Adsorbat- und Gaskonzentration eingestellt ist.
9. Bei der Desorption von hydrophobem Tetrachlorkohlenstoff aus unvollständig beladenen Kohleschichten erwies sich demgegenüber der Feuchtigkeitseinfluss als wesentlich und sogar bedeutend stärker als bei der Adsorption. Die Ursachen dieser Erscheinung konnten weitgehend abgeklärt werden.
10. Sodann zeigten Temperaturmessungen in der Schicht, dass die Sorptionsvorgänge trotz thermostiertem Adsorptionsrohr praktisch adiabatisch verlaufen.
11. In Verbindung mit den experimentellen Ad- und Desorptionsisoplanen ergaben die in verschiedenen Schichttiefen gemessenen Temperaturverteilungskurven wertvolle Hinweise auf den Sorptionsablauf im Schichtinneren.

12. Eingehende Temperaturmessungen lieferten den Beweis dafür, dass die Adsorption von organischen Adsorptiven durch Feuchtigkeit dann behindert wird, wenn die durch das Gleichgewicht definierte Wassermenge nicht rechtzeitig abtransportiert werden kann.
13. Im weiteren wurde eine Möglichkeit zur Herabsetzung des Feuchtigkeitseinflusses auf die Sorptionsdynamik aufgezeigt. Dabei werden die unterschiedlichen Isothermenformen zwischen Wasser und organischen Adsorptiven ausgenützt, und zwar in dem Sinne, dass eine Erhöhung der Kohletemperatur den Wassergehalt des Adsorbens bedeutend mehr reduziert als die Adsorptionskapazität für die organischen Komponenten. Die Wahl der richtigen Adsorptionstemperatur bei vorgegebenen Konzentrationswerten ist eine Optimierungsfrage.

## 17. Literaturverzeichnis

- 1) BARDAN D., SCARLATESCU N., Mem.Soc.Chim.Fr., 5, 46 (1939)
- 2) DOLE M., KLOTZ I.M., Ind.Eng.Chem., 38, 1289 (1946)
- 3) VOLMAN D.H., DOYLE G.J., J.Phys.Chem., 56, 182 (1952)
- 4) ROBELL A.J., BORGARDT F.G., BALLOU E.V., Chem.Eng.Progr. Symp.Ser., 62, (63), 76 (1966)
- 5) ROBELL A.J., ARNOLD C.R., WHEELER A., KERSELS G.J., MERRILL R.P., Trace Contaminant Adsorption and Sorbent Regeneration, NASA CR-1582 (1970)
- 6) LANGMUIR J., J.Amer.Chem.Soc., 40, 1361 (1918)
- 7) FREUNDLICH J., Colloid and Capillary Chem., (1926)
- 8) BRUNAUER S., Adsorption of Gases and Vapours, (1945)
- 9) HUETTIG G.F., Monatsh.Chem., 78, 177 (1948)
- 10) HARKINS W.D., JURA G., J.Chem.Phys., 11, 430 (1943)
- 11) GOLDMANN F., POLANYI M., Z.Phys.Chem.Abt.A, 132, 313 (1928)
- 12) DUBININ M.M., Chem.Rev., 60, 235 (1960)
- 13) LEWIS W.K., GILLILAND E.R., CHERTOW B., CADOGAN W.P., Ind.Eng.Chem., 42, 1326 (1950)
- 14) MYERS A.L., Ind.Eng.Chem., 60(5), 45 (1968)
- 15) MYERS A.L., PRAUSNITZ J.M., A.I.Ch.E.J., 11, 121 (1965)
- 16) KIDNAY A.J., MYERS A.L., A.I.Ch.E.J., 12, 981 (1966)
- 17) GRANT R.J., MANES M., Ind.Eng.Chem.Fundam., 5(4), 490 (1966)
- 18) BERING B.P., SERPINSKII V.V., SURINOVA S.I., Dokl.Akad. Nauk.SSSR, 153, 949 (1963)
- 19) BERING B.P., SERPINSKII V.V., Izv.Akad.Nauk.SSSR Ser.Khim., 5, 769 (1965)
- 20) BOEHLEN B., Diss.ETH, Nr. 2771 (1960)
- 21) BOEHLEN B., GUYER A., Helv.Chim.Acta, 42, 2679 (1959)
- 22) BOEHLEN B., GUYER A., Helv.Chim.Acta, 43, 255 (1960)
- 23) CARTER J.W., Brit.Chem.Eng., 472, 552, 625 (1960)
- 24) KAUFMANN M.R., Diss.ETH, Nr. 4701 (1971)

- 25) NEEDHAM R. B., CAMPBELL J. M., Mc LEOD H. O., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 5(2), 122 (1966)
- 26) LEAVITT F. W., *Chem. Eng. Progr.*, 58(8), 54 (1962)
- 27) KRCZIL F., WEJROCH H., *Kolloid Z.*, 66, 155 (1934)  
67, 161, 163, 277 (1934)  
68, 29 (1934)
- 28) WICKE E., *Kolloid Z.*, 93, 9 (1940)
- 29) BARROW R. F., DANBY C. J., DAVOUD J. G., HINSHELWOOD C. N., STAVELEY L. A. K., *J. Chem. Soc. London*, 401 (1947)
- 30) TIMOFEJEV D. P., *Adsorptionskinetik*, (1967)
- 31) SCOTT R. B., *Technology and Uses of Liquid Hydrogen*, (1964)
- 32) KIDNAY A. J., HIZA M. J., *A. I. Ch. E. J.*, 16, 949 (1970)
- 33) DALE G. H., HASKELL D. M., KEELING H. E., WARZEL L. A., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 34, (57), 42 (1961)
- 34) TYURIN V. M., *Kinet. Catal. USSR*, 9, 577 (1968)
- 35) GARIEPY R. L., ZWIEBEL I., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 117, (67), 17 (1971)
- 36) DUBININ M. M., ZAVERINA E. D., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 61, 79 (1948)
- 37) *Crit. Tables*, 2, 303 (1927)

## Lebenslauf

Ich wurde am 13. April 1945 in Romanshorn geboren. Dort besuchte ich die Primarschule und die Sekundarschule und trat dann ins Gymnasium Frauenfeld über, wo ich im Herbst 1964 die Maturitätsprüfung (Typus B) bestand. Ein Jahr später immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erwarb das Diplom als Ingenieur-Chemiker im Herbst 1969. Anschliessend arbeitete ich am Technisch-chemischen Laboratorium der ETH unter Leitung von Herrn PD Dr. B. Böhlen an der vorliegenden Promotionsarbeit, die ich im Juli 1972 zu Ende führte.

Zürich, im August 1972