

Die Bedeutung der Adsorption in der chemischen Technik*

Von HANS J. R. SCHÜTZE

Technisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

In den Vereinigten Staaten von Amerika wurden im Jahre 1943 etwa 200 Millionen kg Äthylalkohol, die einen Wert von rund 160 Millionen Franken darstellen, bei den verschiedensten Fabrikationsprozessen mit Hilfe der Adsorption wieder zurückgewonnen. Diese eine Zahl mag schon zeigen, welch wichtigen Platz die technischen Verfahren der Adsorption heute in der chemischen Industrie, vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht, einnehmen.

Seit einigen Jahren wird das Adsorbieren wie das Filtrieren, Destillieren, Kristallisieren usw. bereits zu den sogenannten Einheitsoperationen, den «Unit Operations», wie die allgemein gebräuchliche englische Bezeichnung lautet, gezählt und ist damit von einem mehr speziellen Arbeitsverfahren zu einem allgemeinen Prinzip der Verfahrenstechnik geworden.

Bei der Adsorption liegen die Verhältnisse ähnlich wie auf zahlreichen anderen Gebieten der Technik: Erscheinung und Anwendung eines bestimmten Phänomens sind schon lange bekannt, ohne daß aber dessen innere Zusammenhänge erforscht sind, d. h. man arbeitet mit einem Prinzip auf rein empirische Weise. Sobald man dann aber auf wissenschaftlichem Wege den tieferen Ursachen der sich dabei abspielenden Vorgänge nachgeht, d. h. Grundlagenforschung betreibt, vervielfältigen sich die Anwendungsmöglichkeiten sofort gewaltig.

Ein besonders eindrückliches Beispiel bietet in dieser Richtung die Kontaktanalyse. Die chemische Industrie hat sich ihrer auf Grund rein empirisch gewonnener Kenntnisse schon seit langem in größtem Ausmaße und mit bestem Erfolg bedient, z. B. zur Herstellung von Ammoniak, Schwefelsäure, Methanol und anderen wichtigen Produkten. Eine systematische Erforschung dieses so wichtigen Gebietes ist aber auch heute noch nicht abgeschlossen und bleibt eine dringende Aufgabe der physikalischen Chemie.

Die Adsorptionsvorgänge gehören zu den sogenannten *Grenzflächenerscheinungen*, d. h. sie spielen sich an den Grenzflächen zweier verschiedener Phasen ab. Unter dem Begriff «Adsorption» versteht man allgemein die Anreicherung von Teilchen aus einer Phase niedrigeren thermodynamischen Ordnungsgrades an eine Phase von höherem thermodynamischen Ordnungsgrad.

Ein Beispiel möge diese allgemein gehaltene Definition etwas veranschaulichen.

Bringt man in einen abgeschlossenen Raum, der feuchte Luft enthält, ein gegenüber Wasserdampf aktives Adsorptionsmittel, z. B. Silikagel, so wird sich allmählich – die Geschwindigkeit dieses Vorganges hängt von verschiedenen Faktoren, wie Gasbewegung, Temperatur usw., ab – der Wasserdampf an dem Gel verdichten und die umgebende Luft wird, falls man genügende Mengen des Adsorptionsmittels verwendet, vollständig getrocknet. Dabei wird eine beträchtliche Wärmemenge, die sogenannte *Adsorptionswärme*, frei.

Auf welche Kräfte diese Erscheinung der Selektion und Konzentration in ihrem Ursprung zurückgehen, darauf kann in diesem Rahmen nicht näher eingegangen werden. Es sei lediglich erwähnt, daß diese sehr komplexer Natur sind und bis heute die tatsächlichen Zusammenhänge noch nicht restlos abgeklärt werden konnten.

Soll das Adsorptionsmittel, d. h. im gewählten Beispiel das Silikagel, für einen neuen Trocknungsprozeß Verwendung finden, so ist dasselbe vorerst wieder in seinen ursprünglichen Zustand überzuführen. Dieser rückläufige Vorgang, die sogenannte «Desorption», erfordert nach dem Obengesagten eine Energiezufuhr. Eine Wiederbelebung ist durch alle solchen Maßnahmen möglich, die ein Konzentrationsgefälle zwischen Adsorbat und umgebender Phase bewirken, z. B. durch Abpumpen, d. h. durch Druckerniedrigung, durch Spülen mit Hilfsgasen oder durch Erhöhung des Desorptionsdruckes durch Erwärmung. In der Praxis wird man diese Verfahren zweckmäßig kombinieren.

Theoretisch sollten die Kurven der beiden Vorgänge, d. h. der Adsorption und der Desorption, zusammenfallen. Praktisch ist dies jedoch nicht der Fall, indem ähnlich wie bei der Magnetisierung und Entmagnetisierung des Eisens eine *Hysteresis* auftritt, deren Ursache zwar nicht völlig aufgeklärt ist, die aber zur Hauptsache in der Kapillarkondensation begründet sein dürfte.

Vom technischen Standpunkt aus können wir prinzipiell zwei Verfahrensarten der Adsorption unterscheiden:

1. die *statische Adsorption* und
2. die *dynamische Adsorption*,

deren charakteristische Merkmale in Tab. I zusammengefaßt sind. Es ist dazu einschränkend zu bemerken, daß, wie bei allen solchen Systematisierungen, diese Aufteilung nur für extreme Fälle Gültigkeit hat, während tatsächlich vielfach Übergänge zwischen beiden Verfahrensarten auftreten.

* Antrittsvorlesung, gehalten am 6. Mai 1950 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

Tab. 1. Verfahrenstechnische Unterschiede zwischen statischer und dynamischer Adsorption

Kennzeichnende Merkmale	Verfahrensart	
	statisch	dynamisch
Zustand der umgebenden Phase	ruhend	bewegt
Vereinigung von Adsorbens und Adsorbat durch	Diffusion	Strömung + Diffusion
Zerteilungsgrad des Adsorptionsmittels	pulverig	körnig
Aktivität	mittel	hoch
Adsorbat	nicht erwünscht	erwünscht
Regenerierung	keine oder geringe	notwendig

Bei der statischen Adsorption verlaufen die Vorgänge in einem System mit ruhenden Phasen, d. h. stationär lediglich unter dem Einfluß der Diffusion, während bei der dynamischen Adsorption sich diese Vorgänge im strömenden Medium abspielen.

Es liegt in der Natur der Sache, daß von diesen beiden Verfahren das statische zuerst zur technischen Anwendung gelangte, obwohl gewisse einfache Ausführungsformen der dynamischen Arbeitsweise schon lange bekannt waren. So findet sich z. B. in einer Sanskrit-Handschrift aus dem Jahre 200 v. Chr. folgende Vorschrift zur Wasserreinigung:

«Man tut gut daran, Trinkwasser in Kupferkesseln aufzubewahren, es dem Sonnenlichte auszusetzen und durch Holzkohle zu filtrieren.»

Das große technische Anwendungsgebiet der statischen Adsorption ist vor allem das der Klärung von Flüssigkeiten, wie es zunächst in der Zuckerindustrie und im Gärungsgewerbe Eingang fand. Die für diesen Zweck verwendeten Adsorptionsmittel, in der Hauptsache aktive Kohlen, gelangten ursprünglich in feiner Verteilung, d. h. als Pulver, zur Verwendung.

Die dynamische Adsorption begann erst in dem Augenblick technisch interessant zu werden, als es gelang, hochaktive Adsorptionsmittel von bestimmter einheitlicher Körnung herzustellen, die gleichzeitig auch eine gewisse mechanische Festigkeit aufwiesen, um z. B. in hoher Schichtung verwendet werden zu können.

Während bei der statischen Adsorption der adsorbierte Stoff in der Regel nicht die begehrte Komponente darstellt, liegen die Verhältnisse beim dynamischen Verfahren im allgemeinen gerade umgekehrt. Hier ist es das Adsorbat, das als wertvoller Bestandteil eines Gemisches zurückgewonnen werden soll. Dies bedingt wiederum einen Unterschied in der Verfahrensweise und auch in der Qualität, die an das Adsorptionsmittel gestellt werden. Bei der statischen Adsorption, z. B. bei der Klärung von Flüssigkeiten, genügen vielfach relativ geringwertige Adsorbentien, die im Überschuß angewendet und nach kurzem Gebrauch verloren gegeben werden können. Im Gegensatz dazu erfordert die dynamische Adsorption

hochaktive Adsorptionsmittel, die sich praktisch unbeschränkt regenerieren lassen.

Während, wie schon erwähnt wurde, über das Wesen der Adsorptionskräfte noch keine völlige Klarheit herrscht, ist die statische Adsorption als physikalisch-chemische Erscheinung teilweise schon gut erforscht. Noch im Anfangsstadium sind dagegen die theoretischen Erkenntnisse über die dynamische Adsorption, obwohl sich auch hier gewisse Ansätze zu zeigen beginnen.

Die bisherigen technischen Anwendungen der dynamischen Adsorption sind fast rein empirisch entwickelt worden. Es bietet sich daher der Forschung auf diesem Gebiet noch ein reiches, wenn auch nicht gerade einfaches Arbeitsfeld, um einigermaßen Licht in die verwickelten Fragen der Adsorptionsdynamik zu bringen.

Die heute industriell verwendeten Adsorptionsmittel lassen sich, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, in zwei Gruppen einteilen, nämlich in natürliche und künstliche. Zu den natürlichen Adsorbentien gehören die sogenannten Bleicherden, vielfach auch als Fuller-Erden bezeichnet, der Bauxit und die Grünsande, zu den künstlichen die Aktivkohle, das Silikagel, das Aluminogel und die sogenannten Ionenaustauscher.

Tab. 2. Die technisch wichtigsten Adsorptionsmittel

natürliche	künstliche
Bleicherden (Florida-Erde, Fuller-Erde)	Aktivkohle } Silikagel } Gemische Aluminogel }
Bauxit	
Grünsande (Kationenaustauscher)	Ionenaustauscher: Kationenaustauscher (Permutit, Wofatit, Amberlite, Kohle usw.) Anionenaustauscher (Wofatit, Amberlite)

Eine Sonderstellung nehmen die Basenaustauscher ein, da es sich bei den Vorgängen, welche sich an diesen Stoffen abspielen, nicht mehr um rein physikalische Erscheinungen handelt.

Auf die Herstellung der verschiedenen Adsorptionsmittel soll hier nicht näher eingetreten werden, dagegen seien bei der Besprechung der verschiedenen Anwendungen einzelne Hinweise gegeben.

Für eine praktische Behandlung des Stoffes ist es vorteilhaft, das Gebiet der Adsorptionstechnik nach einem anderen Gesichtspunkt einzuteilen, nämlich in die Adsorption aus Lösungen und in die Adsorption aus Gasen bzw. Dämpfen. Im ersten Fall handelt es sich um das Phasensystem fest-flüssig, im zweiten um das Phasenpaar fest-gasförmig.

Es sei zunächst das ältere Gebiet der Adsorption aus Lösungen, was praktisch identisch ist mit der Klärung und Entfärbung von Flüssigkeiten, behandelt.

Die hier verwendeten technisch wichtigsten Adsorptionsmittel, die auch mengenmäßig an der Spitze stehen,

Geruch-, Geschmack- und Farbstoffe zu entfernen, sondern auch Bakterien und Abfallstoffe zu binden. Darüber hinaus hat sie ferner die Fähigkeit, in gewissem Sinne katalytisch wirksam zu sein, z. B. bei der Überführung von elementarem Chlor in Chlorion bei Wässern, die infolge ihres hohen Gehaltes an organischen Stoffen einer Chlorierung unterworfen werden müssen.

Das anzuwendende Verfahren richtet sich nach dem Verschmutzungsgrad des Wassers. Bei relativ sauberen Wässern genügt eine rein adsorptive Behandlung mit Aktivkohle, bei einem Wasser mit viel organischem Ballast wird dasselbe mit Chlor, und zwar, um bei Schwankungen sicher zu gehen, mit einem Überschuss an solchem, versetzt und das restliche Chlor durch eine Nachbehandlung mit Aktivkohle in das unschädliche und geruchlose Chlorion übergeführt.

Die Schönung des Wassers, wie die adsorptive Behandlung von Flüssigkeiten oft auch bezeichnet wird, kann sowohl mit gekörnter wie mit der bedeutend billigeren pulverförmigen Kohle durchgeführt werden, was aber verschiedene apparative Vorrichtungen und Arbeitsweisen erfordert, die analog denen sind, welche in der Zuckerindustrie im Gebrauche stehen.

Ebenso wie für Trinkwasser eignet sich die Aktivkohle naturgemäß auch zur Reinigung von *Nutz- und Gebrauchswasser*, wie z. B. Entölung von Kondenswasser, Abscheidung von Lösungsmittelresten aus Kühlwässern, Entphenolung von Ammoniakwasser usw., wobei vielfach wertvolle Abfallstoffe zurückgewonnen werden können.

Weitere weniger bedeutende Anwendungsgebiete technischer Adsorbentien zur Adsorption aus Lösungen, wie die *Spiritusindustrie*, die *Weinbehandlung*, die *Stärke- und Glycerinindustrie*, die *Regenerierung hochwertiger Schmieröle*, die *Medizin* seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die *chromatographischen Trennmethoden*, die bis jetzt hauptsächlich nur für wissenschaftliche Zwecke im Laboratorium benutzt wurden, dürften bald auch technisches Interesse gewinnen.

Das zweite wichtige technische Anwendungsgebiet der Adsorption, die *Adsorption in Phasensystemen fest-gasförmig*, ist, wie schon erwähnt, jüngeren Datums.

Während bei der Adsorption in Lösung noch relativ wenig-aktive Adsorptionsmittel, z. B. Naturprodukte, gebraucht werden können, kommen für die Adsorption aus der Gasphase nur noch künstlich hergestellte, hoch-aktive Produkte in Frage. Es sind dies die schon genannte Aktivkohle, das Silikagel und das Aluminogel, die fast nur geformt, d. h. in Körnern von 2–8 mm, Verwendung finden.

Über die Herstellung der Aktivkohle wurde bereits kurz das Wesentlichste gesagt. Die Darstellung des *Silikagels*, d. h. einer Form von besonders aktivem Siliciumdioxid, ist prinzipiell recht einfach und besteht in einer Umsetzung von Alkalisilikaten mit Mineralsäuren. Die technische Durchführung des Prozesses ist jedoch, wie wir bei der Entwicklung und Einführung eines solchen

Verfahrens für die schweizerische Industrie selbst feststellen konnten, ziemlich heikel, wenn Produkte von hoher und gleichmäßiger Qualität erzeugt werden sollen. Das Silikagel kommt normalerweise in zwei bis drei Formen in den Handel, als engporiges, mittelporiges und weitporiges Produkt, die adsorptionstechnisch verschiedenen angewandt werden.

Während das Silikagel fast in allen Industriestaaten fabriziert wird, erfolgt die Herstellung von *Aluminogel* sozusagen nur in Amerika, wo das Produkt unter der Bezeichnung «Activated Alumina» in den Handel kommt. Das angewandte Verfahren geht vom Trihydrat der Tonerde aus, das entweder als Nebenprodukt in Form der Krusten in den Ausrührkesseln beim *BAEYER-Tonerde-Verfahren* anfällt oder speziell dargestellt und anschließend durch eine saure Wäsche aktiviert wird. Derartige aktivierte Aluminiumoxydhydrate zeigen nicht den eigentlichen Gelcharakter, d. h. glasiges oder opakes Aussehen, muscheligen Bruch usw., wie z. B. das Silikagel. Solche Produkte lassen sich nur, und auch dann nicht leicht, durch Fällung aus Aluminiumsalzlösungen erhalten, was für eine großtechnische Produktion natürlich nicht tragbar ist. Sie könnten auf keinen Fall mit den auf dem ersterwähnten Wege hergestellten Sorten, deren Preis vergleichsweise unter demjenigen des Silikagels liegt, in Wettbewerb treten.

Auch *Kombinationen dieser drei Adsorptionsmittel* haben seit einiger Zeit Eingang in die Technik gefunden. Es sind dies meist Gemische von aktiver Kohle mit Silikagel, z. B. *Carbogel*, *Silicarbon*, oder von aktiver Kohle und Aluminogel, z. B. *Carboaluminogel*. Der besondere Vorteil dieser Produkte, die sich speziell zur Lösungsmittelrückgewinnung eignen, soll darin bestehen, daß eine Selbstentzündung der Kohle, wie sie möglicherweise bei Verwendung von reiner Aktivkohle als Folge von Wärmestauungen bei der Adsorption eintreten könnte, verhindert wird. Die im Gel stets enthaltene Feuchtigkeitsreserve gelangt in diesem Falle zur Verdampfung und bewirkt damit eine Herabsetzung der Temperatur. Außerdem soll der Gelanteil die Widerstandsfähigkeit der relativ weichen Aktivkohle gegen Abrieb wesentlich erhöhen.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Adsorption in gasförmiger Phase sind

1. die Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Lösungsmitteln,
2. die Trocknung von Gasen und
3. die Reinigung von Gasen.

In quantitativer Hinsicht weniger bedeutend sind noch zu nennen: die Anreicherung von Gasen mit Hilfe der Adsorption, die Gasspeicherung und die Kälteerzeugung.

Für die Konzentrierung bzw. die *Gewinnung dampfförmiger Lösungsmittel* stehen in der Industrie prinzipiell vier Methoden zur Verfügung: Tiefkühlung, Kompression, Absorption und Adsorption. Von diesen vier Verfahren, deren Anwendung naturgemäß von verschie-

sind die sogenannten *Bleicherden*. Diese in der Natur in verschiedenen Lagerstätten in großen Mengen vorkommenden Erden, die zur Hauptsache aus Magnesium/Aluminium-Silikaten bestehen, können u. U. direkt als Roherde ohne irgendwelche Aufbereitung gebraucht werden. In der Regel wird man dieselben jedoch veredeln, z. B. durch Waschen, Schlämmen, Sichten usw., oder auch durch eine thermische oder chemische Behandlung, z. B. mit Mineralsäuren, sogar aktivieren.

Das Hauptverwendungsgebiet für die Bleicherden ist die *Industrie der Öle und Fette*, wo sie sozusagen als Universalmittel zum Bleichen, Klären, Entwässern, Desodorisieren und Neutralisieren mineralischer, animalischer und vegetabilischer Fette und Öle gebraucht werden. Ihre Anwendung kann nach dem sogenannten *Kontaktprinzip*, d. h. statisch, oder nach dem dynamischen *Perkolationsverfahren* erfolgen. Beim ersteren wird das zu reinigende Gut mit der pulverförmigen Bleicherde durch Rühren eventuell bei erhöhter Temperatur in innigen Kontakt gebracht und nach der Behandlung abfiltriert. Beim zweiten Verfahren durchläuft das Öl eine Schicht des gekörnten Adsorptionsmittels, was verfahrenstechnisch wesentlich einfacher ist. Für die zweite Methode lassen sich jedoch nur die nicht aktivierten Produkte, die allein körnig hergestellt werden können, verwenden.

Die Bleicherden sind relativ billig und lassen sich 10–20mal regenerieren, meist durch eine thermische Behandlung oder auch durch Ausziehen mit Lösungsmitteln. Die aktivierten Erden, die nur in feinzerteiltem Zustand hergestellt werden können, sind etwa 4mal aktiver als die natürlichen Produkte, dafür aber auch bedeutend teurer, und haben außerdem den großen Nachteil, daß praktisch keine Möglichkeit besteht, dieselben zu regenerieren. In den Vereinigten Staaten wandern etwa 90 % der erzeugten Bleicherden in die Petroleumindustrie und etwa 10 % in die Industrie der Fette und vegetabilischen Öle.

Ebenfalls in großen Mengen, und zwar in ständig steigendem Maße, wird in der Petroleumindustrie, neuerdings auch in der Zuckerindustrie, ein weiteres Mineral, der *Bauxit*, gebraucht. Das thermisch aktivierte Produkt wird nach dem Perkolationsverfahren, d. h. nach dem dynamischen Prinzip, verwendet und übertrifft in gewissen Beziehungen sogar die Bleicherden, indem es z. B. dank seines Gehaltes an Eisenoxiden auch entscheidende Eigenschaften aufweist.

In der *Zuckerindustrie* werden seit über hundertfünfzig Jahren technische Adsorptionsstoffe, und zwar vor allem Kohle, zur Reinigung der Säfte angewandt. Die ursprünglich benutzte *Holzkohle* wurde um 1800 durch die weit wirksamere *Knochenkohle* verdrängt und diese seit 1910 noch durch die *Aktivkohle* ergänzt.

Die Knochenkohle, die, wie schon der Name sagt, aus Knochen fabriziert wird, kommt heute fast ausschließlich nur in gekörnter Form – bis Haselnußgröße – zur Anwendung, und zwar nach dem Perkolationsver-

fahren, d. h. die zu reinigende Lösung durchläuft eine etwa 4–9 m hohe Schicht des Adsorptionsmittels. Die Knochenkohle hat nicht nur die Fähigkeit, den Zuckerslösungen Farbstoffe zu entziehen, sondern entfernt gleichzeitig auch andere Stoffe, wie Salze anorganischer und organischer Natur. Während man früher bis 40 % Kohle, bezogen auf den eingeführten Zucker, benötigte, ist dieser Wert heute auf die Hälfte gesunken, was aber immer noch eine relativ große Menge darstellt.

Die Kohlen lassen sich etwa 200mal einer Regenerierung, die in einem Auswaschen, einer chemischen und anschließend einer thermischen Behandlung besteht, unterwerfen, doch sinkt die Aktivität naturgemäß ständig ab.

Die Knochenkohle wird durch einen einfachen Verkohlungsprozeß in Retorten aus entfetteten Knochen hergestellt und enthält demzufolge neben Kohlenstoff noch wesentliche Mengen an Calciumcarbonat und vor allem an Calciumphosphat.

Die vor ungefähr vierzig Jahren zum erstenmal entwickelten *Aktivkohlen* werden durch Erhitzen von verkohlter oder vorverkohlter organischer Substanz in Gegenwart von Aktivierungsmitteln hergestellt. Je nach Wahl des Ausgangsmaterials, des aktivierenden Prinzips, der allgemeinen Reaktionsbedingungen lassen sich heute Kohlen verschiedenster Qualität herstellen. Es können dabei vor allem zwei große Gruppen von Verfahren unterschieden werden:

1. solche, die feste oder flüssige Chemikalien bzw. ihre wäßrigen Lösungen zur Aktivierung verwenden, wie Zinkchlorid, Phosphorsäure usw., und
2. solche, die die Aktivierung mit Gasen oder Dämpfen, z. B. Wasserdampf, durchführen.

Der Nachteil des relativ hohen Verbrauchs an Knochenkohle beim Klären von Zuckersäften wurde durch die Einführung von Aktivkohle, was sich allerdings nur unter großen Widerständen vollzog, behoben. Für die Praxis ergaben sich zwei Verfahrensarten, das sogenannte *Einrühr- oder Einmischverfahren* mit gasaktivierten Kohlen und das *Schichtenverfahren* speziell mit Chlorzinkkohlen, die in ihrer Ausführung dem Kontakt- bzw. dem Perkolationsverfahren in der Erdölindustrie entsprechen.

Auch die Aktivkohlen lassen sich innerhalb gewisser Grenzen regenerieren, doch werden dabei nie mehr die ursprünglichen Aktivitätswerte erreicht. Die Frage der Wiederbelebung erschöpfter Kohle ist daher vor allem eine wirtschaftliche, und man trifft deshalb in der Zuckerindustrie vielfach auch eine Kombination der beiden Verfahren, d. h. Knochenkohle und Aktivkohle, an.

Ein ständig wachsender Verbraucher für Aktivkohle ist heute die *adsorptive Wasserreinigung*. Vor allem in Amerika hat in dieser Richtung eine rapide Entwicklung eingesetzt. Dank des universellen Adsorptionsvermögens der Kohle, das von keinem anderen Adsorptionsmittel erreicht wird, ist diese nicht nur fähig,

Geruch-, Geschmack- und Farbstoffe zu entfernen, sondern auch Bakterien und Abfallstoffe zu binden. Darüber hinaus hat sie ferner die Fähigkeit, in gewissem Sinne katalytisch wirksam zu sein, z. B. bei der Überführung von elementarem Chlor in Chlorion bei Wässern, die infolge ihres hohen Gehaltes an organischen Stoffen einer Chlorierung unterworfen werden müssen.

Das anzuwendende Verfahren richtet sich nach dem Verschmutzungsgrad des Wassers. Bei relativ sauberen Wässern genügt eine rein adsorptive Behandlung mit Aktivkohle, bei einem Wasser mit viel organischem Ballast wird dasselbe mit Chlor, und zwar, um bei Schwankungen sicher zu gehen, mit einem Überschuß an solchem, versetzt und das restliche Chlor durch eine Nachbehandlung mit Aktivkohle in das unschädliche und geruchlose Chlorion übergeführt.

Die Schönung des Wassers, wie die adsorptive Behandlung von Flüssigkeiten oft auch bezeichnet wird, kann sowohl mit gekörnter wie mit der bedeutend billigeren pulverförmigen Kohle durchgeführt werden, was aber verschiedene apparative Vorrichtungen und Arbeitsweisen erfordert, die analog denen sind, welche in der Zuckerindustrie im Gebrauche stehen.

Ebenso wie für Trinkwasser eignet sich die Aktivkohle naturgemäß auch zur Reinigung von *Nutz- und Gebrauchswasser*, wie z. B. Entölung von Kondenswasser, Abscheidung von Lösungsmittelresten aus Kühlwässern, Entphenolung von Ammoniakwasser usw., wobei vielfach wertvolle Abfallstoffe zurückgewonnen werden können.

Weitere weniger bedeutende Anwendungsgebiete technischer Adsorbentien zur Adsorption aus Lösungen, wie die *Spiritusindustrie*, die *Weinbehandlung*, die *Stärke- und Glycerinindustrie*, die *Regenerierung hochwertiger Schmieröle*, die *Medizin* seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die *chromatographischen Trennmethode*n, die bis jetzt hauptsächlich nur für wissenschaftliche Zwecke im Laboratorium benutzt wurden, dürften bald auch technisches Interesse gewinnen.

Das zweite wichtige technische Anwendungsgebiet der Adsorption, die *Adsorption in Phasensystemen fest-gasförmig*, ist, wie schon erwähnt, jüngeren Datums.

Während bei der Adsorption in Lösung noch relativ wenig-aktive Adsorptionsmittel, z. B. Naturprodukte, gebraucht werden können, kommen für die Adsorption aus der Gasphase nur noch künstlich hergestellte, hochaktive Produkte in Frage. Es sind dies die schon genannte Aktivkohle, das Silikagel und das Aluminogel, die fast nur geformt, d. h. in Körnern von 2–8 mm, Verwendung finden.

Über die Herstellung der Aktivkohle wurde bereits kurz das Wesentlichste gesagt. Die Darstellung des *Silikagels*, d. h. einer Form von besonders aktivem Siliciumdioxid, ist prinzipiell recht einfach und besteht in einer Umsetzung von Alkalisilikaten mit Mineralsäuren. Die technische Durchführung des Prozesses ist jedoch, wie wir bei der Entwicklung und Einführung eines solchen

Verfahrens für die schweizerische Industrie selbst feststellen konnten, ziemlich heikel, wenn Produkte von hoher und gleichmäßiger Qualität erzeugt werden sollen. Das Silikagel kommt normalerweise in zwei bis drei Formen in den Handel, als engporiges, mittelporiges und weitporiges Produkt, die adsorptionstechnisch verschieden angewandt werden.

Während das Silikagel fast in allen Industriestaaten fabriziert wird, erfolgt die Herstellung von *Aluminogel* sozusagen nur in Amerika, wo das Produkt unter der Bezeichnung «Activated Alumina» in den Handel kommt. Das angewandte Verfahren geht vom Trihydrat der Tonerde aus, das entweder als Nebenprodukt in Form der Krusten in den Ausrührkesseln beim BAEYER-Tonerd-Verfahren anfällt oder speziell dargestellt und anschließend durch eine saure Wäsche aktiviert wird. Derartige aktivierte Aluminiumoxydhydrate zeigen nicht den eigentlichen Gelecharakter, d. h. glasiges oder opakes Aussehen, muscheligen Bruch usw., wie z. B. das Silikagel. Solche Produkte lassen sich nur, und auch dann nicht leicht, durch Fällung aus Aluminiumsalzlösungen erhalten, was für eine großtechnische Produktion natürlich nicht tragbar ist. Sie könnten auf keinen Fall mit den auf dem ersterwähnten Wege hergestellten Sorten, deren Preis vergleichsweise unter demjenigen des Silikagels liegt, in Wettbewerb treten.

Auch *Kombinationen dieser drei Adsorptionsmittel* haben seit einiger Zeit Eingang in die Technik gefunden. Es sind dies meist Gemische von aktiver Kohle mit Silikagel, z. B. *Carbogel*, *Silicarbon*, oder von aktiver Kohle und Aluminogel, z. B. *Carboaluminogel*. Der besondere Vorteil dieser Produkte, die sich speziell zur Lösungsmittelrückgewinnung eignen, soll darin bestehen, daß eine Selbstentzündung der Kohle, wie sie möglicherweise bei Verwendung von reiner Aktivkohle als Folge von Wärmestauungen bei der Adsorption eintreten könnte, verhindert wird. Die im Gel stets enthaltene Feuchtigkeitsreserve gelangt in diesem Falle zur Verdampfung und bewirkt damit eine Herabsetzung der Temperatur. Außerdem soll der Gelanteil die Widerstandsfähigkeit der relativ weichen Aktivkohle gegen Abrieb wesentlich erhöhen.

Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Adsorption in gasförmiger Phase sind

1. die Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Lösungsmitteln,
2. die Trocknung von Gasen und
3. die Reinigung von Gasen.

In quantitativer Hinsicht weniger bedeutend sind noch zu nennen: die Anreicherung von Gasen mit Hilfe der Adsorption, die Gasspeicherung und die Kälteerzeugung.

Für die Konzentrierung bzw. die *Gewinnung dampfförmiger Lösungsmittel* stehen in der Industrie prinzipiell vier Methoden zur Verfügung: Tiefkühlung, Kompression, Absorption und Adsorption. Von diesen vier Verfahren, deren Anwendung naturgemäß von verschie-

denen Faktoren technischer und wirtschaftlicher Art abhängt, beginnt sich das jüngste Glied, die Adsorption, immer weitere Gebiete zu erobern und ältere Verfahren zu verdrängen.

Für die Lösungsmittelgewinnung wird als adsorbierendes Agens vorzugsweise die Aktivkohle verwendet, obwohl sich auch die beiden anderen Adsorptionsmittel, vor allem aber Silikagel, für bestimmte Sonderzwecke eignen.

Die Verfahrensweise besteht in der Regel in einem Zyklus von vier Operationen:

1. Adsorption des Lösungsmitteldampfes,
2. Desorption des Lösungsmittels, z. B. durch Ausdampfen,
3. Trocknung des Adsorptionsmittels,
4. Kühlung des Adsorptionsmittels.

Dieser Zyklus kann auf drei Operationen reduziert werden, wenn statt der Desorption mit überhitztem Wasserdampf eine solche mit einem erhitzten Gas, und zwar wegen der Explosionsgefahr mit einem Inertgas, das im Kreislauf geführt wird, erfolgt, wie z. B. bei einem schweizerischen Verfahren zur Gewinnung von Benzol aus rohem Stadtgas.

Verfahrenstechnisch ist es ferner von Bedeutung, ob der Prozeß ein- oder zweistufig durchgeführt wird. Es geht dies am besten aus dem Diagramm in Abb. 1 hervor.

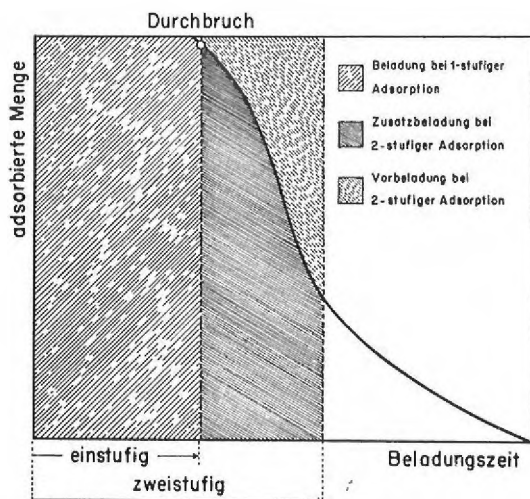


Abb. 1. Verlauf der Beladung bei ein- und zweistufiger Adsorption

Der in das Adsorptionsmittel eingeleitete Lösungsmitteldampf wird bis zu einem bestimmten Zeitpunkt, dem sogenannten Durchbruch, vollständig zurückgehalten. Dann tritt ein allmähliches Nachlassen der Wirkung ein. Die Fläche, die unterhalb der Kurve liegt, entspricht der tatsächlichen Beladung, die Werte über der Kurve geben den nicht aufgenommenen Lösungsmittelanteil wieder. Bei nur einstufiger Adsorption muß zur Vermeidung von Verlusten die Beladung beim Durchbruchpunkt abgebrochen werden, so daß das Aufnahmevermögen des Adsorptionsmittels daher nur schlecht

ausgenützt wird. Bei zweistufiger Adsorption kann die Beladung dagegen erheblich über den Durchbruch fortgesetzt werden. Die abgehenden Lösungsmitteldämpfe werden vom nachgeschalteten zweiten Adsorber aufgenommen und bilden dessen Vorbeladung.

Die Kapazität des Adsorbens ist um so günstiger, je tiefer die Temperatur bei der Adsorption gehalten wird. Bei sehr unreinen Gemischen, d. h. wenn in dem zu verarbeitenden Gas feste Verunreinigungen wie Schweröle, Staub usw. vorhanden sind, empfiehlt sich eine Vorreinigung durch Filter oder Abscheider, um die Lebensdauer des Adsorptionsmittels, die an und für sich sehr hoch ist, nicht unnötig zu verkürzen. Die Betriebskosten einer solchen Anlage sind als sehr niedrig anzusprechen. So betragen beispielsweise der Verbrauch für eine größere Aktivkohle-Anlage pro kg wiedergewonnenes Lösungsmittel

Dampf	2-3 kg
elektrische Kraft	0,1-0,2 kWh
Kühlwasser	70-80 Liter
Aktivkohle	1-2 g

Die Zahl der Industrien, die Lösungsmittel verarbeiten, ist in ständigem Wachsen begriffen, und so wird auch die adsorptive Lösungsmittelrückgewinnung eine fortwährende Zunahme erfahren. Weitgehend eingeführt ist das Verfahren in der Lackindustrie, bei der Fabrikation plastischer Massen, von Kunstseide, Kautschuk, Sprengstoffen, Farbstoffen, Arzneimitteln, organischen Zwischenprodukten usw.

Die früher durch Kompression oder durch Waschung mit Ölen durchgeführte Gewinnung von Gasolin aus Erdgas erfolgt heute fast ausschließlich mit Hilfe des Adsorptionsverfahrens. Die technische Durchführung der Benzinsynthese nach FISCHER-TROPSCH wäre wirtschaftlich kaum denkbar ohne die adsorptive Kondensation der leichten Kohlenwasserstoffanteile.

Für die Trocknung von Gasen eignen sich vorzugsweise die beiden anorganischen hydrophilen Adsorptionsmittel, Silikagel und Aluminogel. Gegenüber den alten bekannten chemischen Trocknungsmitteln haben diese Produkte zahlreiche Vorzüge: sie sind chemisch indifferent, sie besitzen eine große mechanische Festigkeit – vor allem Silikagel –, die sich bei der Adsorption und bei der Desorption nicht verändert und daher die Anwendung des Mittels in hohen Schichten gestattet. Sie sind mit einfachen Mitteln praktisch beliebig regenerierbar und nicht zuletzt besitzen sie ein ganz ausgezeichnetes Trocknungsvermögen.

Dank diesen bemerkenswerten Eigenschaften hat sich die adsorptive Gastrocknung rasch einführen können und wird heute in den verschiedensten Gebieten und Industrien angewendet.

Die Verfahrensweise der adsorptiven Trocknung ist ähnlich derjenigen der Lösungsmittelrückgewinnung, bzw. etwas einfacher, indem nur ein Zyklus von drei Operationen notwendig ist und das Adsorbat nicht zurückgewonnen werden muß. Er reduziert sich somit auf

1. Beladung (Adsorption),
2. Regenerierung (Desorption),
3. Kühlung.

Die Regenerierung erfolgt durch einfaches Erhitzen auf 150–250°, z. B. durch Heißluft, heiße Abgase oder Verbrennungsgase.

Neben ihrer Einfachheit zeichnet sich die adsorptive Gastrocknung durch ihre Wirtschaftlichkeit aus. Um z. B. 100 m³ Luft mit einem Gehalt von 17,3 g Wasser/m³, was beispielsweise einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% bei 20° entspricht, auf 0,2 g/m³ zu trocknen, sind erforderlich

beim Tiefkühlverfahren	150 PS, d. h. 635 000 cal,
beim Adsorptionsverfahren nur	170 000 cal.

Dabei ist beim Tiefkühlverfahren eine Abkühlung auf – 35° notwendig.

Da festgestellt wurde, daß sich das engporige Silikagel insbesondere zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsreste eignet, das weitporige Gel dagegen bei hohen Wasserdampfgehalten leistungsfähiger ist, ergeben sich für den praktischen Gebrauch gewisse Kombinationsmöglichkeiten.

Von den zahlreichen industriellen Anwendungen seien als die wichtigsten genannt:

Trocknung des Gebläsewindes von Hochöfen, womit eine Verbesserung der Roheisenausbeute erzielt wird, Bewetterung von Gruben, Trocknung der Preßluft für pneumatische Werkzeuge in Gruben, Trocknung bzw. Konditionierung von Luft in öffentlichen Gebäuden, in Anlagen der Nahrungsmittelindustrie, der Tabakindustrie, der Filmindustrie, in Lagerräumen für Kunstdünger usw.

Bei der *Reinigung von Gasen*, dem dritten wichtigen Anwendungsgebiet der hochaktiven Adsorptionsmittel, sind folgende zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. die Reinigung von technischen Gasen und
2. der Gasschutz.

Während im ersten Falle meist eine Wiederbelebung des erschöpften Adsorptionsmittels vorgenommen wird, ist dies beim Gasschutz, besonders beim individuellen Schutzmittel der Gasmaske, nicht möglich.

Die Verfahrensweise für die *Reinigung technischer Gase* ist wiederum im Prinzip sehr einfach. Das zu behandelnde Gas wird durch eine Schicht des körnigen Adsorbens geleitet, wobei sich die vorhandenen Verunreinigungen an der Oberfläche desselben anreichern. Nach Erschöpfung der Masse wird dieselbe ausgewechselt oder wenn möglich regeneriert, z. B. durch Ausdämpfen, Ausglühen oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln. Als universelles Adsorptionsmittel wird hier meist Aktivkohle verwendet, obwohl sich auch Silikagel für gewisse Spezialzwecke sehr gut eignet.

Als Beispiele der technischen Gasreinigung seien genannt: Entfernung von Amylalkohol aus Gärungskohlensäure, von Arsenverbindungen aus Salzsäuregas, von

Schmierölresten aus komprimierten Gasen, Beseitigung übler Gerüche aus Luft, aus Nahrungsmitteln, Entdampfung von Getreidegut usw.

Auf das Gebiet des *Gasschutzes* kann im Rahmen dieser Ausführungen nicht im einzelnen eingegangen werden. Die verwendeten Adsorptionsmittel sind hauptsächlich Aktivkohle und Silikagel, das erstere meist imprägniert mit verschiedenen Metallsalzen zur Bindung der Giftstoffe, das letztere als Vorfilter zur Trocknung der Luft, da die mitgeführte Feuchtigkeit vielfach schädlich wirkt, d. h. die Aktivität der Kohle herabsetzt, wenn nicht gar vernichtet.

Die Anreicherung von Gasen beruht auf der Eigenschaft oberflächenaktiver Stoffe, aus einem Gasgemisch unter sonst gleichen Bedingungen den Anteil mit dem größeren Molekulargewicht bzw. mit dem höheren Siedepunkt stärker zu adsorbieren. Da diese Unterschiede vielfach nur gering sind, bedarf es meist einer mehrmaligen Adsorption und Desorption, um eine Zerlegung bzw. Trennung des Gemisches zu bewerkstelligen.

Ein Beispiel für eine solche Konzentrierung eines Gasbestandteiles in der Technik ist die Anreicherung von Schwefeldioxyd aus Industrieabgasen oder aus niedrigprozentigen Röstgasen mit Hilfe von Silikagel.

Die *Wasseraufbereitung* mittels *Ionenaustauschern* gehört streng genommen nicht mehr in das eigentliche Gebiet der Adsorption, doch findet man sie im Schrifttum meist den Adsorptionsmitteln zugeordnet, weshalb sie hier auch kurz besprochen werden sollen. Es handelt sich um eine sogenannte Austauschadsorption, bei der ein in der Lösung befindliches Ion nur unter Abgabe eines anderen von dem betreffenden Adsorber adsorbiert wird. Dieser Vorgang vollzieht sich in der Natur in ganz großem Maßstabe bei den meisten Tonmineralien, d. h. in unseren Böden.

Die zur Wasserenthärtung gebrauchten Ionenaustauscher besitzen, obwohl sie selbst in Wasser unlöslich sind, abspaltbare Ionen, die sie gegen im Wasser vorhandene andersartige Ionen auszutauschen vermögen. Durch Behandlung mit einer regenerierenden Lösung kann nach Erschöpfung der Masse wieder der ursprüngliche Zustand hergestellt werden.

Die ersten zur Wasserenthärtung verwendeten Ionenaustauscher waren die natürlichen Grünsande und die in ihrer Wirksamkeit verbesserten synthetischen Zeolithe. Es sind dies sogenannte Kationenaustauscher, welche ihre Natriumionen gegen die Calcium- oder Magnesiumionen der Härtebildner auszutauschen vermögen und hauptsächlich unter dem Namen Permutit bekannt wurden.

Eine zweite Gruppe bilden die Kohleaustauscher, die relativ jüngeren Datums sind. Die aus Kohle, Lignin usw. durch einen Aktivierungsprozeß beispielsweise mit Schwefeltrioxyd hergestellten Produkte besitzen die Eigenschaft, daß ihre aktiven Gruppen durch Säurebehandlung mit Wasserstoffionen ersetzbar sind, d. h. es gelingt die Metallionen aus einer Lösung vollständig

zu entfernen. Die Anwendung von Kohle austauschern wird vor allem dann vorteilhaft sein, wenn es sich darum handelt, die Alkalität eines Wassers herabzusetzen.

Die modernsten Produkte sind die Kunstharzaustauscher, die sowohl als Kationenaustauscher wie auch erstmals als Anionenaustauscher hergestellt werden. Durch eine Kombination der beiden Massen ist somit eine Totalentsalzung des Wassers möglich geworden.

Eine sehr bedeutende Rolle spielen die Adsorptionsmittel in der *Katalyse*, insbesondere in der heterogenen Gaskatalyse, indem sie vielfach als Träger für Kontakte dienen oder sogar selbst als Katalysatoren wirken können.

Im ersteren Fall haben sie vor allem zwei wichtige Funktionen zu erfüllen: Anreicherung der in Reaktion tretenden Komponenten an der Katalysatoroberfläche und Auflockerung, d. h. Vergrößerung der Kontaktfläche, dank ihrer porösen Struktur.

Daß *Adsorbentien* selbst als *Katalysatoren* wirken können, ist schon lange bekannt und wird auch technisch verwendet. Neben der schon erwähnten Entchlorung von Wässern sind es insbesondere verschiedene Verfahren zur Reinigung technischer Gase, wie z. B. das Entschwefeln von Gasen durch katalytische Oxydation von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff zu Schwefel und Wasser an Aktivkohle, wobei der gebildete Schwefel in verkaufsfähiger Form anfällt. Auch das Entchloren von Gasen kann in Gegenwart von Wasser katalytisch mit Aktivkohle durchgeführt werden. Ferner sei erwähnt die dehydratisierende Wirkung von aktiver Tonerde, wie sie z. B. für die technische Darstellung von Olefinen aus den entsprechenden Alkoholen angewandt wird.

Unter gewissen Umständen ist aber die katalytische Wirksamkeit eines Adsorptionsmittels auch nicht erwünscht. So konnten wir beispielsweise bei Sorptionsversuchen von Äthanol an Silikagel bei der Desorption mit Luft die Bildung von Essigsäure und Acetaldehyd feststellen, d. h. es tritt eine Reaktion ein, die üblicherweise nur in Anwesenheit von Vanadinkatalysatoren vor sich geht.

Überblickt man zusammenfassend die aufgezählten technischen Anwendungen der Adsorption, so erhält man den Eindruck, daß hier ein Verfahren vorliegt, das scheinbar vollständig erforscht und durchgebildet ist. Tatsächlich befindet sich jedoch das ganze Gebiet noch in voller Entwicklung. Es bietet sich somit der Forschung ein reiches Wirkungsfeld, indem noch zahlreiche Probleme – auf einige davon möchte ich im folgenden kurz hinweisen – ihrer Lösung harren.

Schon bei den *Methoden zur Beurteilung eines Adsorptionsmittels* zeigt es sich, daß diese noch keineswegs so ausgebaut und einheitlich sind, daß wirklich einwandfreie Vergleiche verschiedener Adsorbentien gezogen werden können. Wegen des großen Einflusses der Adsorptionsmittelbeschaffenheit auf den Verlauf des Adsorptionsprozesses sollte man diese genau kennen. Der sicherste Weg dazu ist natürlich der, das Adsorbens im Betrieb praktisch zu erproben. Er wird jedoch nur in den wenig-

sten Fällen gangbar sein, und zwar hauptsächlich aus wirtschaftlichen Gründen gemäß dem amerikanischen Leitspruch: «Make your mistakes on a small scale.» Es ist demzufolge notwendig, durch Untersuchungen im Laboratorium, die zum Teil recht umfangreich sein können, eine größere Zahl von Kenngrößen zu bestimmen, die das geprüfte Adsorptionsmittel möglichst vollständig charakterisieren und die vor allem auch gut reproduzierbar sein müssen. Diese Untersuchungen, die sich vor allem auf Adsorptionsmittel für die Verwendung in der Gasphase beziehen, sollten umfassen:

1. *Bestimmung physikalischer Daten* der Adsorbentien, wie Korngröße, Kornform, Kornzusammensetzung, Rütteldichte (Schüttgewicht), Härte, Hohlraumvolumen, wahre und scheinbare Dichte, eventuell pH-Wert und Benetzungswärme.

2. *Dynamische Bestimmung* der Adsorptionskapazität, der Adsorptionsgeschwindigkeit, des Rückhaltevermögens und der Resistenzzeit mit dem betreffenden Adsorbat.

3. *Statische Bestimmung* der Adsorptions- und Desorptionisotherme zur Ermittlung von Oberfläche, Porengröße, Porenzahl, Porenverteilung und Elementarkristallgröße.

4. Für *Sonderfälle* empfiehlt sich die Durchführung einer Röntgenanalyse oder eine elektronenmikroskopische Untersuchung.

Während die unter 1 und 2 aufgeführten Daten sich schon ziemlich allgemein zur Bewertung eingeführt haben, beginnt die Bestimmung der unter 3 genannten Kenngrößen erst in neuerer Zeit Eingang in die Adsorptionstechnik zu finden. Durch die *multimolekulare Adsorptionstheorie* von BRUNAUER, EMMETT und TELLER, die verschiedentlich modifiziert und ausgebaut wurde, ist uns heute ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand gegeben, den Feinbau von Adsorptionsmitteln exakt zu erfassen. BRUNAUER und Mitarbeiter nehmen an, daß die der Adsorption und der Kondensation zugrunde liegenden Kräfte identisch, d. h. VAN DER WAALSsche Kräfte, sind und erweitern auf Grund dieser Hypothese die für monomolekulare Adsorption gültige LANGMUIRSche Gleichung unter vereinfachenden Voraussetzungen auf multimolekulare Adsorption. Die BET-Theorie, wie sie allgemein kurz genannt wird, gestattet alle fünf möglichen Isothermentypen (siehe Diagramme, Abb. 2) mathematisch zu erfassen, d. h. monomolekulare und multimolekulare Adsorption sowie Kapillarkondensation. Die bisherigen Theorien lieferten dagegen Gleichungen, die nur mit einem Typ übereinstimmen. Die Multimolekularadsorptionstheorie entspricht den tatsächlichen Verhältnissen am besten in mittleren Adsorptionsgebieten, d. h. vor und nach der Bildung einer einmolekularen Adsorptionsschicht. Sie wird in den Vereinigten Staaten bereits in ausgedehntem Maße zur Oberflächenbestimmung von Gelen, aktiven Kohlen, Gläsern, Pigmenten, Zementen usw. verwendet, um daraus Rückschlüsse auf Qualität, Aktivität usw. ziehen zu können.

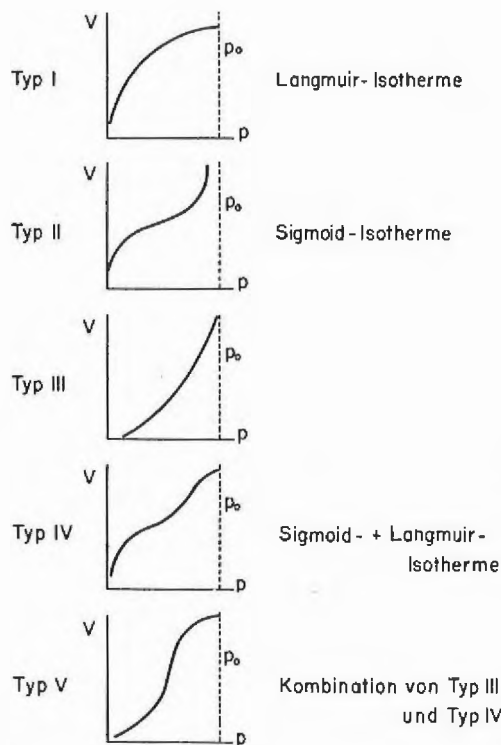


Abb. 2. Die fünf Isothermentypen der physikalischen Adsorption

Isothermengleichung für multimolekulare Adsorption nach
BRUNAUER, EMMETT und TELLER

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

V = adsorbiertes Gasvolumen

V_m = Gasvolumen für einmolekulare Bedeckung

p = Adsorptionsdruck

p_0 = Sättigungs- bzw. Kondensationsdruck

c = Konstante

Ein weiteres wichtiges Problem, das für die Adsorptionstechnik von großer Bedeutung ist, besteht in der Übertragung des dynamischen Kleinversuches auf Betriebsgröße. Infolge der verwickelten Verhältnisse, bedingt durch Strömung und Adsorptionswärme, konnte bisher noch keine allgemeine theoretische Lösung dieser Aufgabe gefunden werden.

Dieses Problem der Übertragung eines Vorganges vom Kleinen ins Große ist für das Gebiet der chemischen Technik von ganz allgemeinem Interesse. Es drängt sich ganz automatisch die Frage auf, ob sich nicht auf Grund theoretischer Überlegungen gewisse Gesetzmäßigkeiten finden lassen, welche erlauben, bei dieser Übertragung bestimmte Voraussagen zu machen. Auf anderen Gebieten, z. B. in der Elektrotechnik, in der Strömungslehre usw., sind derartige Wachstumsgesetze bereits entwickelt worden.

DAMKÖHLER hat erstmals auf dieses Problem aufmerksam gemacht. Auf Grund ausgedehnter Untersuchungen kommt er unter Berücksichtigung der Einflüsse von Diffusion, Strömung und Wärmeübertragung zur Aufstellung von dimensionslosen Kenngrößen ähnlich der REY-

NOLDSSchen Zahl, die bei der Übertragung von Modellversuchen eines chemischen Prozesses auf großtechnische Verhältnisse verwendet werden können. WICKE hat auf Grund dieser Arbeiten versucht, solche Kenngrößen für die Adsorption aufzustellen, allerdings unter der einschränkenden Annahme des isothermen Verlaufes des Adsorptionsvorganges. Trotzdem dies natürlich nicht realisierbar ist, geben die im Kleinversuch ermittelten Werte doch brauchbare technische Hinweise für eine Übertragung ins Große.

Die Transponierung der Gleichung von NUSSELT für den Wärmeübergang zwischen festen Körpern und Flüssigkeitsströmen auf die Adsorption hat THIELE versucht und es scheint, daß in Bälde einige allgemein gültige Regeln aufgestellt werden können.

Es sei in diesem Zusammenhang auch hingewiesen auf die sogenannte *Adsorptionszone*, d. h. diejenige Adsorbenschichtlänge, innerhalb deren die Konzentration des Adsorbates von ihrem ursprünglichen Wert auf Null absinkt. Die Adsorptionszone, die übrigens von möglichst kleiner linearer Ausdehnung sein soll, und die Schichthöhe stehen zueinander in einer gewissen Beziehung, die sich vor allem hinsichtlich der Betriebskosten auswirkt. Auch hier ist es bisher nicht gelungen, die günstigsten Verhältnisse auf Grund von Regeln und Berechnungen vorauszubestimmen.

Ein weiteres verfahrenstechnisches Problem dürfte mit der Zeit ebenfalls aktuell werden, nämlich die *kontinuierliche Gestaltung des Adsorptionsprozesses*, der heute noch einen Chargenbetrieb darstellt. Eine gewisse Kontinuität kann allerdings schon durch eine Erhöhung der Zahl der Adsorptionseinheiten erzielt werden. In den Vereinigten Staaten sind in dieser Richtung bereits gewisse Versuche durchgeführt worden. Im sogenannten *Hypersorptionsverfahren* werden kohlenwasserstoffarme Naturgase mit einem bewegten Bett von Aktivkohle behandelt. Man gibt die vorgekühlte Kohle in den Gasstrom, beläßt sie darin während einer optimalen Kontaktzeit, dann erfolgt Abscheidung, Ausdämpfung, Trocknung, Kühlung und die regenerierte Kohle kehrt in den Kreislauf zurück. Ein Analogon dieser Arbeitsmethode existiert bereits auf katalytischem Gebiete, nämlich in den Verfahren mit schwebendem Katalysator.

Viele ungelöste Fragen stellen sich auf dem Gebiete der *Mischadsorption*. Auch hier bietet eine theoretische Behandlung des Problems große Schwierigkeiten. Bisher wurden hauptsächlich nur binäre Gemische, wie z. B. Wasser/organische Lösungsmittel, zyklische Kohlenwasserstoffe/paraffinische Kohlenwasserstoffe usw., untersucht und nur einige wenige Dreistoffsysteme einer näheren Betrachtung unterzogen. Auf Grund dieser nicht sehr zahlreichen Arbeiten ergeben sich wohl einige allgemeine Regeln, doch ist man noch weit davon entfernt, genaue Angaben über die Adsorptionsverhältnisse machen zu können. So wird beispielsweise die Adsorption organophiler Dämpfe durch Anwesenheit von Wasser in ungünstigem Sinne beeinflusst, bei Aktivkohle werden

hydrophobe Verbindungen stärker angereichert als hydrophile, organische Verbindungen mit größerer Kettenlänge bevorzugt adsorbiert usw.

Kompliziert werden diese Erscheinungen noch dadurch, daß sich die Verhältnisse beim Übergang von der statischen zur dynamischen Adsorption meist verändern, wobei es u. U. zur sogenannten *Sorptionverdrängung* kommen kann. Unter dem letzteren Phänomen versteht man die Verdrängung eines Adsorbates durch einen Überschuß eines leichter adsorbierbaren Stoffes, eine Erscheinung, die kein Analogon bei anderen Stofftrennungsvorfahren besitzt. Sie kann sich in günstigem oder ungünstigem Sinne auswirken. Ein Beispiel für den letzteren Fall ist die Rückgewinnung von Benzol mit Silikagel aus feuchten Gasen. Hier kann das adsorbierte Lösungsmittel durch das im Laufe des Adsorptionsvorganges aufgenommene Wasser allmählich ausgetrieben werden. — Nachdem man von diesem Prinzip in der Chromatographie und in der Ad- und Desorptionsanalyse von Kohlenwasserstoffen im Laboratorium bereits Gebrauch gemacht hat, versucht man es neuerdings auch in der Destillationstechnik anzuwenden, wobei die Adsorptionsschicht analog einer Füllkörpersäule wirken soll.

Die zunehmende Anwendung der Adsorptionstechnik auf immer weiteren Gebieten bringt es mit sich, daß man in vermehrtem Maße, und zwar vor allem aus wirtschaftlichen Gründen, auch der Beständigkeit der Adsorptionsmittel besondere Beachtung schenkt. Die *Alterung der Adsorbentien*, die in der Regel mit einer Verminderung der adsorptionstechnischen Qualitäten einhergeht und über die bis jetzt noch wenig bekannt ist, kann auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Sie wird möglicherweise bedingt durch eine Abnahme der aktiven Oberfläche, durch Änderung der Porengröße, der Porenverteilung, der Porenzahl, durch Zunahme der Elementarkristallgröße usw. Die Lösung dieser Fragen dürfte einerseits Hinweise zur Herstellung besonders aktiver und resistenter Produkte geben, andererseits aber auch unsere Kenntnisse über das Wesen der Adsorption vermehren.

Ein Gebiet, das von seiten der Adsorption besonders befruchtet werden dürfte, ist das der *Katalyse*. Es ist

schon einmal kurz auf den engen Zusammenhang zwischen diesen beiden Gebieten hingewiesen worden. Neuere, zum Teil eigene Untersuchungen über die Prüfung der Wirksamkeit von Katalysatoren mittels Methoden zur Prüfung von Adsorbentien haben eine überraschende Parallelität zwischen Aktivität und Oberflächenentwicklung gezeigt. Es hat demnach den Anschein, daß die BET-Methode, mit welcher sich auf Grund der gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisotherme exakte und reproduzierbare Werte über den Feinbau berechnen lassen, ein besonders geeignetes Verfahren ist, um speziell ähnlich aufgebaute Kontakte miteinander zu vergleichen. Falls die bisherigen vielversprechenden Ergebnisse bestätigt und vor allem erweitert werden können, so ist uns hier ein Mittel in die Hand gegeben, das auf die Erforschung der Katalyse sehr befruchtend wirken dürfte.

EUCKEN hat unlängst in einem umfassenden Vortrag über die Kontaktkatalyse ebenfalls auf die Bedeutung der genauen Bestimmung der Oberfläche der Katalysatoren hingewiesen und die eigentlich erstaunliche Feststellung gemacht, daß in dieser Richtung noch relativ wenig Untersuchungen ausgeführt worden sind. Es scheint, als ob auch hier, ähnlich wie auf dem Gebiete der Adsorption, bisher nicht alle zur Erforschung möglichen experimentellen Methoden ausgeschöpft und vor allem genügend systematisch angewandt worden seien.

Die aufgeführten Beispiele ließen sich leicht vermehren. Es ist auf alle Fälle mit Bestimmtheit anzunehmen, daß eine verfeinerte Adsorptionstechnik sich auch sofort weitere Anwendungsgebiete erobern wird, u. U. sogar solche, die jetzt noch ganz abseits zu liegen scheinen.

Ich hoffe, mit meinen Ausführungen dargetan zu haben, wie eine ursprünglich sozusagen handwerksmäßige Arbeitsmethode, die zunächst fast ausschließlich zur Reinigung von Flüssigkeiten gebraucht, dann in der Folge zur Abtrennung und Rückgewinnung wirtschaftlich wertvoller Stoffe verwendet wurde, heute dank ihren universellen Anwendungsmöglichkeiten zu einem wichtigen Forschungsmittel der physikalischen Chemie und zu einem bedeutenden Verfahrensprinzip der chemischen Technik geworden ist.