

Prom. Nr. 2318

Über die Wasserdampfadsorption an Silikagel in der Wirbelschicht

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
Hanspeter Döttling
von Basel

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Referent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Kilchberg-Zch. 1955
Offsetdruck: Schmidberger & Müller

**MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET**

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,
unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte
ich für seine wertvollen Anregungen und seine Unterstüt-
zung meinen herzlichsten Dank aussprechen.
Besonders möchte ich auch seinen beiden Mitarbeitern
Dr. A. Guyer und Dr. B. A. List
für die vielen Ratschläge und ihre stets bereitwillige Hilfe
herzlich danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S
=====

	Seite
EINLEITUNG	3
THEORETISCHER TEIL	6
A. Theoretische Grundlagen der Sorption	6
1. Adsorption	7
2. Kapillarkondensation	8
B. Herstellung und physikalische Eigenschaften von Silikagel	10
1. Herstellung	10
2. Korngrösse	11
3. Schüttgewicht	12
4. Porosität	13
5. Oberfläche	14
C. Adsorptionsgrössen	14
1. Nomenklatur	14
2. Die Adsorptionsisotherme	15
3. Die Adsorptionswärme	18
4. Die Adsorptionsgeschwindigkeit	20
D. Adsorptionserscheinungen bei dynamischer Adsorption	22
1. Die Adsorptionszone	22
2. Der Durchbruch, resp. die Resistenzzeit	25
E. Physikalische Eigenschaften der Wirbelschicht	27
1. Allgemeines Verhalten einer Wirbelschicht	27
2. Druckabfall in Wirbelschichten	30
3. Massengeschwindigkeit am Wirbelpunkt	33
4. Massenübergang in der Wirbelschicht	35
5. Wärmeübergang in der Wirbelschicht	37
F. Theorie der Adsorption in einer Wirbelschicht	38

	Seite
EXPERIMENTELLER TEIL	41
A. Druckabfallmessungen an der Wirbelschicht	41
1. Apparatives	41
2. Nomenklatur	43
3. Durchführung der Versuche	44
4. Resultate	45
B. Adsorption von Wasserdampf	61
I. Bestimmung der Sorptionskurven auf dynamischem Wege	61
1. Apparatives	61
2. Durchführung der Versuche	63
3. Resultate	63
II. Wasserdampfadsorption in der Wirbelschicht	65
1. Apparatives	65
2. Eichung der Befeuchtungsanlage	70
3. Versuche	71
a) Einfluss der Partikelgrösse	71
b) Versuchsbedingungen zur Variation von Gelmenge, Luftmenge und Wasserdampf- konzentration	72
c) Auswertungsmethode	74
4. Resultate	75
III. Wasserdampfadsorption in einer Schütt- schicht (Festbett)	86
1. Allgemeines	86
2. Durchführung der Versuche	87
3. Resultate	87
IV. Vergleich zwischen Schüttschicht und Wirbelschicht	94
1. Allgemeines	94
2. Einfluss der Luft- und der Gelmenge auf den Filtergrenzwert	96
3. Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf den Filtergrenzwert	100
ZUSAMMENFASSUNG	101
LITERATURZUSAMMENSTELLUNG	103

E I N L E I T U N G

=====

Der Adsorption als Verfahren zur Trennung eines Stoffgemisches kommt immer grössere Bedeutung zu. Ihrer technischen Durchführung stehen zwei Methoden zur Verfügung, die statische und die dynamische. Erstere wird so bezeichnet, weil sich da die Adsorption lediglich unter dem Einfluss der Diffusion abspielt, welche höchstens durch mechanisches Bewegen der flüssigen oder gasförmigen Phase oder durch Temperaturerhöhung verstärkt werden kann. Im Gegensatz dazu strömt bei der dynamischen Methode die flüssige oder gasförmige Phase dem Adsorbenden entlang. Bis kurz vor den ersten Weltkrieg war das statische das gebräuchlichere Verfahren. Es diente den Apothekern schon seit langem zur Klärung von Zuckersäften und zur Reinigung von Flüssigkeiten. Da die dabei zu entfernenden Stoffe meist Verunreinigungen waren, wurde auf eine Aufarbeitung des Adsorptionsmittels verzichtet. In der technischen Anwendung spielt die statische Adsorption auch heute noch in der Zuckerindustrie und im Gärungsgewerbe eine Rolle. Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus gesehen kommt ihr in neuerer Zeit bei den für die Kenntnis katalytischer Vorgänge wichtigen Oberflächenuntersuchungen poröser Stoffe immer mehr Bedeutung zu.

Das dynamische Verfahren dient fast ausschliesslich zur Trennung von Gasen und Dämpfen. Während dem ersten Weltkriege warf die Anwendung von Aktivkohlefiltern als Giftgasschutz eine Menge adsorptionsdynamischer Probleme auf, die vorwiegend empirisch gelöst wurden. Da für den Gasschutz nur hochaktive und damit teure Kohlen in Frage kamen, wurde deren Wiederbelebung zur wirtschaftlichen Notwendigkeit. Die grosse Entwicklung des dynamischen Adsorptionsverfahrens setzte erst ein, als es möglich wurde, die adsorbierten Stoffe wiederzugewinnen und damit das Adsorptionsmittel zu regenerieren. Dies gelang erstmals in den Farbenfabriken vorm. Friedr. BAYER in Leverkusen, die im

Jahre 1916 ein Verfahren schützen liessen, das die Gewinnung von Dämpfen durch Aktivkohle auf dynamischem Wege, und die Wiederbelebung des Adsorptionsmittels durch Wasserdampf zum Gegenstand hatte. Das Verfahren arbeitet in vier Stufen, in denen entweder beladen, desorbiert, getrocknet oder gekühlt wird. Dazu sind bei der praktischen Durchführung vier Türme notwendig, damit die Rückgewinnung der Lösungsmitteldämpfe nicht unterbrochen werden muss. Die ganze Anlage erfordert ein ziemlich kompliziertes Leitungssystem, da die Möglichkeit vorhanden sein muss, jeden Turm zu beladen, auszudämpfen, zu trocknen und zu kühlen. Dieses sogenannte BAYER-Verfahren nahm schnell Eingang in die Technik. Obwohl seine Arbeitsweise diskontinuierlich ist, konnte es durch Versuche zu kontinuierlichen Verfahren nicht verdrängt werden, ja es kam sogar vor, dass kontinuierlich ausgebildete Verfahren auf stufenweises Arbeiten umgestellt wurden, da sich das BAYER-Verfahren in der Technik so gut eingeführt hatte.

In neuerer Zeit aber geht die Entwicklung in der chemischen Grossindustrie in Richtung der kontinuierlichen Arbeitsweise, nicht zuletzt darum, weil die bei der Erdölcrackung anfallenden riesigen Mengen von Gasen und Dämpfen möglichst rationell zerlegt und gewonnen werden müssen. So kommen heute die Patente der Carbo-Norit-Union V.G. aus dem Jahre 1926 und der Bamag-Meguain A.G. aus dem Jahre 1928 wieder zu Ehren. Bei diesen, wie auch beim amerikanischen "Hypersorption"-Verfahren werden Dämpfe und Adsorptionsmittel im Gegenstrom zueinander geführt. Das beladene Adsorptionsmittel gelangt aus dem Adsorptionsturm in den Desorptionsturm und von da, regeneriert in den Adsorber zurück. Bei diesen Verfahren beschränkt sich die Anlage auf zwei Türme, was natürlich gegenüber dem BAYER-Verfahren apparativ eine wesentliche Vereinfachung darstellt. Eine Weiterentwicklung des Hypersorption-Verfahrens ist von BERG in den amerikanischen Patenten 2 575 520, 2 583 352 und 2 594 615 beschrieben worden. Diese Anlagen bestehen aus einem Turm, der in Segmente zu drei Kammern unterteilt ist. In der

ersten Kammer wird adsorbiert, in der zweiten desorbiert und in der dritten wird das Adsorptionsmittel gekühlt. Das Adsorbens fliesst von oben nach unten durch alle Segmente und wird dann vom unteren Ende des Turmes pneumatisch wieder an die Spitze der Anlage befördert. Der Turm besteht aus so vielen Segmenten als Fraktionen gewünscht werden. Die Gase oder Dämpfe strömen dem Adsorptionsmittel entgegen. Da in all diesen Adsorptionstürmen immer irgendwelche Schikanen eingebaut sind, oder, wenn ohne Schikanen gearbeitet wird, nur relativ grobstückige Adsorptionsmittel zur Anwendung gelangen können, war der Gedanke naheliegend, die Adsorption in einer Wirbelschicht zu untersuchen. Eine Wirbelschicht bietet nicht nur den Vorteil, eine kontinuierliche Arbeitsweise einfach zu gestalten, sondern sie lässt auch noch die Verwendung relativ kleiner Adsorbenspartikel zu.

Es soll daher in dieser Arbeit versucht werden, den Einfluss der Feuchtigkeit, Luftgeschwindigkeit und Schichtlänge auf die Beladungshöhe einer Silikagelwirbelschicht bei der Adsorption von Wasserdampf abzuklären. Zur Wahl der Versuchsbedingungen ist in erster Linie die Kenntnis der physikalischen Daten einer Silikagelwirbelschicht notwendig, die in einem ersten Teil bestimmt werden sollen.

Wenn auch die schnelle Wärmeabführung in einer Wirbelschicht für die Adsorption als exothermem Vorgang von grossem Vorteil ist, bildet die intensive Partikeldurchmischung einen nicht zu unterschätzenden Nachteil. In einer Wirbelschicht beladen sich sämtliche Partikel gleichmässig. Es können sich daher keine Zonen vollständiger Beladung neben Zonen mit noch unbeladenem Adsorptionsmittel ausbilden. Dies hat zur Folge, dass die Zeitdauer vollständiger Adsorption in der Wirbelschicht im Gegensatz zu derjenigen in der festangeordneten Schüttschicht viel kürzer ist. Dennoch ist das Studium des Beladungsverlaufes in der Wirbelschicht von Interesse, können doch eventuell daraus Rückschlüsse auf andere Anwendungsgebiete des Wirbelschichtverfahrens gezogen werden.

THEORETISCHER TEIL
=====

A. Theoretische Grundlagen der Sorption

Wird ein Gas oder ein Dampf mit einem festen oder flüssigen Körper in Berührung gebracht, so hat dies immer eine Konzentrationsänderung des Gases oder Dampfes an der Berührungsfläche zur Folge. Die Kräfte, die diese Konzentrationsänderung bewirken, können chemischer oder physikalischer Natur sein. Man unterscheidet deshalb vier Formen der Konzentrationsänderung:

1. Chemosorption
2. Absorption
3. Adsorption
4. Kapillarkondensation

Diese vier Sorptionserscheinungen haben meistens eine Konzentrationserhöhung an der Grenzfläche zur Folge, können aber, speziell im Falle der Adsorption auch das Gegenteil, eine Konzentrationsverminderung nach sich ziehen. Man spricht dann von negativer Adsorption. Die Bezeichnung Chemosorption wird gebraucht, wenn der Konzentrationsänderung chemische Kräfte zu Grunde liegen.

Von Absorption wird dann gesprochen, wenn das Gas oder der Dampf (Sorptiv) unter Bildung einer flüssigen oder festen Lösung in das Innere des absorbierenden Stoffes (Sorbens) dringt. Oberflächenerscheinungen spielen dabei keine wesentliche Rolle.

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung von Teilchen aus der gasförmigen oder flüssigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers. Bei der Adsorption aus der gasförmigen

Phase verdichtet sich der Dampf oder das Gas an der Oberfläche des festen Körpers. Während bei der Absorption die absorbierte Menge dem Volumen des Sorbenden proportional ist, ist im Falle der Adsorption die adsorbierte Menge der Oberfläche (bzw. der Porencharakteristik) des Sorbenden proportional. Ein weiterer Gegensatz zwischen Absorption und Adsorption liegt in der unterschiedlichen Grösse der entsprechenden Sorptionsgeschwindigkeit. Diese wird weitgehend durch das Ausmass der Diffusion beeinflusst. Da die Diffusion in der Gasphase bedeutend intensiver ist als in Flüssigkeiten oder festen Körpern, ist auch die Sorptionsgeschwindigkeit bei der Adsorption grösser, als im Falle der Absorption.

Adsorption tritt allgemein an Oberflächen fester Stoffe auf. Ist dieser Feststoff durch Risse, Spalten und kapillare Hohlräume zerklüftet, dann kann er Dämpfe unter der Erscheinung der Kapillarkondensation aufnehmen. Dieser Vorgang ist streng genommen von der reinen Adsorption zu trennen und kann höchstens mit multimolekularer Beladung verglichen werden.

1. Adsorption

Bei reiner Adsorption, wie sie im Gebiete niederer Dampfdrücken auftritt, erfolgt lediglich eine Verdichtung des Gases oder Dampfes an der Oberfläche des Sorbenden. Bei Beladung der Oberfläche mit einem Gas oberhalb seiner kritischen Temperatur ist höchstens eine monomolekulare Schicht vorhanden. Handelt es sich um eine poröse Grenzfläche, und wird das Gas unterhalb seiner kritischen Temperatur adsorbiert, so ist das Adsorbens mit einer mehrmolekularen Schicht beladen.

Die Erklärung des Adsorptionsvorganges als solchen ist schon von vielen Forschern versucht worden. Wohl am bekanntesten ist die Theorie von H. FREUNDLICH (1). Er begründet den Adsorptionsvorgang ausschliesslich mit der Oberflächenspannung des Adsorbenden, und baut auf dem GIBBS'schen Theorem auf, wonach

Stoffe, die die Oberflächenspannung herabsetzen, sich an der Grenzfläche anreichern.

F. HABER (2) und, dessen Gedanken weiter verfolgend, J. LANGMUIR (3) sind der Ansicht, dass nach innen abgesättigte Atome an der Oberfläche eines Adsorbenden nach aussen wirksame Kräfte besitzen, die hinzutretende Molekeln festzuhalten vermögen.

A. EUCKEN (4) und M. POLANYI (5) sehen als Grund der Adsorption ein Potentialgefälle an der Oberfläche an, so dass jeder Molekel eine Anziehungskraft zukommt.

Der Ursache der Adsorption legen R. LORENZ und A. LANDE (6) den Dipolcharakter des Adsorptivs zu Grunde, wobei das Adsorbens als elektrischer Leiter betrachtet wird. Der Dipol stellt sich zu seinem Leiter so, als ob er von seinem Spiegelbild angezogen würde.

Wie diese unvollständige kurze Zusammenstellung der Adsorptionstheorien zeigt, werden zur Erklärung der Adsorptionserscheinung sämtliche Kräfte herangezogen, die den Zusammenhalt der Materie bewirken. Es ist dies verständlich, da am Auftreten des Adsorptionsphänomens alle diese Kräfte beteiligt sind.

2. Kapillarkondensation

Im Gebiete höherer Belegungsdichte, also höherer Dampfkonzentration des Sorptives, überlagern bei porösen Adsorbentien Kondensationserscheinungen die reine Oberflächenadsorption. Die Bezeichnung Kapillarkondensation deutet schon darauf hin, dass es sich dabei um die Verflüssigung der Dämpfe in den Hohlräumen poröser Stoffe handelt. Diese Eigentümlichkeit wird am besten durch die folgenden physikalischen Gesetzmässigkeiten erklärt. Im Innern einer Flüssigkeit sind Kohäsionskräfte vorhanden, die durch die Molekelattraktion bewirken, dass das Volumen der Flüssigkeit die kleinstmögliche Oberfläche annimmt.

Dadurch wird die Flüssigkeitsoberfläche in einen Spannungszustand versetzt, der sich als Oberflächenspannung auswirkt. Diese Oberflächenspannung ist aber nicht eine spezifische Eigenschaft der Flüssigkeit, sondern sie entsteht durch das Zusammenwirken mit dem sie begrenzenden Stoff. Wird eine Wand von einer Flüssigkeit berührt, so ergeben sich zwei Möglichkeiten. Ist die Adhäsion beider Körper grösser, als die Kohäsion in der Flüssigkeit, so wird der feste Körper benetzt, überwiegt aber die Kohäsion in der Flüssigkeit, so tritt keine Benetzung auf. Im ersten Fall entsteht in einer Kapillare, die in eine Flüssigkeit eintaucht, eine konkave, im zweiten Falle eine konvexe Oberfläche. Durch die Form der Oberfläche ändert sich aber der Dampfdruck in der Flüssigkeit.

Die Molekeln haben einerseits das Bestreben, sich wegen der Kohäsionskräfte zusammenzuschliessen, entfernen sich aber andererseits voneinander infolge der Wärmebewegung. Im Gleichgewichtszustand, bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck treten pro Zeiteinheit gleichviele Molekel aus der Flüssigkeit aus, wie in sie hinein diffundieren. Die austretenden Molekel erzeugen dabei den Dampfdruck. Da nun aber in einer konkaven Oberfläche mehr Molekel vorhanden sind, als in einer ebenen, sind auch die nach innen wirkenden Kohäsionskräfte bei konkaver Oberfläche grösser als bei der ebenen. Die stärkere Kohäsion lässt pro Zeiteinheit weniger Molekel aus der Flüssigkeit austreten (verdampfen) und bewirkt damit eine Herabsetzung des Dampfdruckes. W. THOMSON (7) hat diese Dampfdruckänderung mit folgendem mathematischen Ausdruck erfasst:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2 \sigma M}{d \cdot r \cdot RT} \cos \theta$$

Es bedeuten hier: p_s den Sättigungsdruck der Flüssigkeit, p den Dampfdruck im kapillarkondensierten Zustand (beide bei $T^\circ K$), R die Gaskonstante, σ die Oberflächenspannung, d die Dichte der Flüssigkeit, r den Krümmungsradius der konkaven

Flüssigkeitsoberfläche innerhalb der Kapillare, M das Molekulargewicht der Flüssigkeit und Θ den Benetzungswinkel.

Eine typische Erscheinung der Kapillarkondensation bei Adsorptionsvorgängen ist das Auftreten einer Hysteresis-Schleife. Man versteht darunter die Irreversibilität der Sorptionskurven. Die Gewichtszunahme eines Adsorbenden bei Erreichung der Gleichgewichtsbeladung vom gesättigten Zustande her ist nämlich nicht dieselbe, wie wenn von kleineren Drucken ausgegangen wird. So hat z.B. J.S. ANDERSON (8) bei der Aufnahme von Benzol, Alkohol und Wasser durch Silikagel solche Hysteresiserscheinungen festgestellt, die für ein frühzeitiges Einsetzen der Kapillarkondensation bei zunehmendem Partialdruck sprechen. L.H. COHAN (9) erklärt diesen Unterschied zwischen Adsorption und Desorption damit, dass bei der Adsorption auf Grund der Theorie der Kapillarkondensation die Flüssigkeit sich zuerst an dem Kapillarrande niederschlägt, d.h. einen Hohlzylinder bildet, währenddem die Desorption von der konkaven Flüssigkeitsoberfläche, also gehemmt erfolgt.

Für die Technik haben die Hysteresisschleifen insofern Bedeutung, als sie zeigen, dass für die Desorption mehr Energie aufgewendet werden muss, als bei der Adsorption frei wird.

B. Herstellung und physikalische Eigenschaften von Silikagel

1. Herstellung

Unter dem Namen Kieselsäuregel, oder kurz Silikagel, versteht man die durch Zersetzung von Silikaten, bzw. Hydrolyse bestimmter Siliciumverbindungen erhaltene hydratische Form der Kieselsäure. Die Herstellung eines Silikagels mit aktiven Eigenschaften erfolgt in mehreren Stufen. Durch Einhalten bestimmter Bedingungen kann man Gele mit den verschiedensten Eigenschaften erhalten. Eine gute Zusammenstellung der verschiede-

nen Herstellungsverfahren stammt von F. KRCZIL (10). Ein Silikagel mit weiten Poren eignet sich zur Adsorption von Dämpfen hoher Konzentrationen, währenddem engporiges Gel mehr für die Adsorption von Dämpfen geringen Partialdruckes in Frage kommt. Abgesehen von der Wahl der Ausgangsstoffe kann die Porenweite durch Erteilung von bestimmten p_H -Werten beim Ausfällen und Trocknen beeinflusst werden. So kann man zu einem engporigen Gel gelangen, wenn man einer Kieselsäuregallerte vor und während der Trocknung eine Wasserstoffionenkonzentration erteilt, die zwischen p_H 2 und 6 liegt. Zu einem weitporigen Gel gelangt man, wenn die Wasserstoffionenkonzentration auf p_H 7 bis 10 gestellt wird. Eine mechanische Behandlung der Kieselsäuregallerte führt zu beliebigem Gehalt an größeren Poren. Durch Trocknen bei hohen Temperaturen erhält man weitporiges, bei niedrigen engporiges Gel.

2. Korngrösse

Die technischen Adsorptionsstoffe kommen entweder in grobkörniger, feinkörniger oder gemahlener Form zur Anwendung. Die jeweilige Teilchengrösse richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck. So werden z.B. zur Gasadsorption, Lösungsmittelrückgewinnung, Luftkonditionierung und Entfärbung von flüssigen Stoffen oder Lösungen grobgekörnte Adsorbentien verwendet, währenddem zur fraktionierten Adsorption und Desorption von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen bei der FISCHER-TROPSCH-Synthese und der Erdölcrackung, im sog. "Hypersorption-Process" feinkörnige bis pulverförmige Adsorbentien zur Anwendung gelangen. Im Allgemeinen kommen bei technischen Adsorptionsanlagen im dynamischen Verfahren Körner von 2-5 mm Durchmesser zur Verwendung, dagegen werden in Fliessschichten mit pneumatischem Adsorbenstransport solche von 0,1-1 mm Durchmesser eingesetzt. Von der Korngrösse hängt die Adsorptionsgeschwindigkeit und die Resistenzzeit ab und zwar so, dass mit

zunehmender Korngrösse beide kleiner werden. Da natürlich mit kleiner werdendem Korndurchmesser der Druckverlust in durchströmten Schüttichten stark zunimmt, gilt es auf Grund ökonomischer Ueberlegungen die entsprechend wirtschaftlichste Korngrösse zu wählen.

3. Schüttgewicht

Unter Schüttgewicht versteht man das Gewicht eines bestimmten Volumens von Adsorbenskörnern. Es wird vorzugsweise angegeben in g/dl, g/l, g/100 ccm, kg/100 l und kg/m^3 . Die Kenntnis des Schüttgewichtes gestattet, die Resultate von Adsorptionsprüfungen von konstantem Adsorbensgewicht auf konstantes Adsorbensvolumen umzurechnen, welches letzteres für technische Anlagen wichtig ist, da diese mit gegebenen Behältervolumina arbeiten. Die Bestimmung des Schüttgewichtes kann auf verschiedene Arten erfolgen. Entweder rüttelt man die Adsorbenskörner auf ein bestimmtes Volumen zusammen und wägt dieses, oder man schüttet ein bestimmtes Volumen auf, giesst die Menge Adsorbens nochmals aus und schüttet sie wieder auf, ergänzt eventuell auf das bestimmte Volumen und wägt nachher. Sollen Schüttgewichtsbestimmungen vergleichbare Werte ergeben, so müssen sie immer auf dieselbe Art erfolgen. Zugleich mit der Angabe solcher Daten muss daher die Bestimmungsart beschrieben werden, damit die Resultate reproduziert werden können.

Das Schüttgewicht ist abhängig von folgenden Grössen:

1. Art des Adsorbenden
2. Porenvolumen
3. Beladungszustand
4. Korngrösse
5. Form des Bestimmungsgefässes
6. Versuchsmenge

Es ist selbst ein wichtiges Merkmal für die Adsorptionseigenschaften eines Stoffes. Diese Abhängigkeit wurde von H. WYTTENBACH (11) anhand der Wasserdampfisothermen bei 20°C gezeigt. Silikagele mit hohem Schüttgewicht adsorbieren im Gebiete kleinerer Dampfdrucke besser, als solche mit kleinem Schüttgewicht. Bei hohen Partialdrucken sind die Verhältnisse umgekehrt. Im Durchschnitt beträgt das Schüttgewicht für Silikagel 50 - 70 g/100 ccm.

4. Porosität

Mit Porosität wird das relative Porenvolumen, d.h. das Verhältnis des gesamten Porenvolumens zum Adsorbensvolumen bezeichnet. Sie lässt sich demnach aus der wahren und der scheinbaren Dichte berechnen nach der Gleichung

$$p = \frac{dw - ds}{dw} \cdot 100 \%$$

Es bedeuten hier p die Porosität in %, dw die wahre und ds die scheinbare Dichte des Adsorbenden.

Die wahre Dichte (das Gewicht von einem ccm Substanz ohne Porenvolumen) wird nach H.C. HOWARD und G.A. HULETT (12) bestimmt, indem man das gewogene Gel in eine Apparatur von bekanntem Volumen bringt und dann, nach Erhitzen auf 150°C am Hochvakuum Helium einströmen lässt. Durch Subtraktion des Heliumvolumens vom anfänglichen Raumvolumen erhält man das Gerüstvolumen, aus dem sich zusammen mit dem Gewicht der Substanz deren wahre Dichte errechnen lässt. Sie beträgt für Silikagel im Mittel 2 - 2,3 g/ccm. Die scheinbare Dichte umfasst Gerüst und Poren. Sie wird nach H. HERBST (13) mit Quecksilber bestimmt. Zuerst wägt man die mit Quecksilber gefüllte Apparatur und füllt dann an Stelle des Quecksilbers eine gewogene Menge Silikagel ein. Nach Trocknen am Hochvakuum bei 150°C wird die Apparatur wieder mit Quecksilber aufgefüllt. Aus dem durch das Adsorbens ver-

drängten Quecksilbervolumen und dem Gewicht des Gels lässt sich die scheinbare Dichte berechnen. Sie beträgt für Silikagele im Mittel 0,7 - 1,0 g/ccm.

5. Oberfläche

Die Kenntnis der Grösse der Oberfläche eines Stoffes ist für die Beurteilung seiner Adsorptionseigenschaften von grosser Bedeutung. Wie schon früher erwähnt wurde, ist die adsorbierte Menge der zur Verfügung stehenden Oberfläche proportional. Die Bestimmung der Oberfläche poröser Stoffe ist erst in jüngerer Zeit befriedigend gelungen, seitdem S. BRUNAUER und Mitarbeiter (14,15) ihre multimolekulare Adsorptionstheorie mathematisch begründet haben. Aus ihren Gleichungen lässt sich mit Hilfe der Tieftemperatur-Adsorptions-Isothermen die Zahl der monomolekular adsorbierten Gasmolekeln bestimmen. Ist der Flächenbedarf einer solchen Molekel bekannt, so kann daraus auf die Oberflächengrösse eines Adsorbenden geschlossen werden. Andere Methoden stammen von G.F. HUETTIG (16), W.D. HARKINS und G. JURA (17) und S. KISTLER et al. (18). Eine eingehende Behandlung der Methoden zur Bestimmung der Oberflächen poröser Stoffe findet sich in der Dissertation von B.A. LIST (19).

Die von LIST gemessenen Oberflächen betragen im Mittel für engporiges Silikagel $800 \text{ m}^2/\text{g}$, für weitporiges Silikagel $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

C. Adsorptionsgrössen

1. Nomenklatur

Die Beladungshöhe, adsorbierte Menge oder Adsorptionswert wird

angegeben in g/100 g Sorbens, d.h. in Gewichtsprozenten oder in g/100 ccm, also in Volumenprozenten.

Unter Gleichgewichtsbeladung versteht man die Beladungshöhe eines Systems, das sich im Gleichgewicht befindet. Mit Durchbruch wird derjenige Zeitpunkt bezeichnet, bei dem bei der Beladung einer Adsorbensschicht die ersten Spuren Adsorptiv im Austrittsgas auftreten. Die bis zu diesem Zeitpunkt von der Schicht aufgenommene Menge Sorptiv/100 Sorbens heisst Durchbruchs- oder Filtergrenzwert, und die dabei verstrichene Zeit Dienst- oder Resistenzzeit. Der Sättigungswert ist die maximale Menge Sorptiv/100 Sorbens, die adsorbiert werden kann.

2. Die Adsorptionsisotherme

Für einen adsorbierenden Stoff besteht eine Zustandfunktion analog der Zustandsgleichung der Gase, die den Zusammenhang zwischen Volumen, Druck und Temperatur erfasst. Diese Zustandfunktion

$$c = f(p,T)$$

gibt den Zusammenhang zwischen der jeweils adsorbierten Substanzmenge c vom Partialdruck p und der Temperatur T nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Adsorbens und der angrenzenden Phase an.

Die Adsorptionsisotherme stellt die adsorbierte Menge eines Gases als Funktion seines Druckes oder seiner Konzentration bei konstanter Temperatur dar.

Ausser den Isothermen werden oft auch die Adsorptionsisobaren zur Beurteilung der Adsorptionsverhältnisse herangezogen. Sie geben die adsorbierte Menge als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck an.

Schliesslich ist es auch möglich, die Adsorptionsverhältnisse so zu charakterisieren, dass der Partialdruck, resp. die Konzentration des Gases oder Dampfes als Funktion der Temperatur bei Konstanthaltung der Beladung angegeben wird. Diese Darstellungsweise wird Adsorptionsisostere genannt. Zwischen der Isotherme, der Isobare und der Isostere herrscht ein einfacher Zusammenhang auf Grund thermodynamischer Beziehungen, die von E. HUECKEL (20) abgeleitet wurden. Die Isobaren ermöglichen die Ermittlung des Temperatureinflusses bei einem Adsorptionsvorgang, während die Isosteren zur rechnerischen Bestimmung der Adsorptionswärmen zu Hilfe genommen werden können, wie dies von D.F. OTHMER und F.G. SAWYER (21) gezeigt wurde.

Die mathematische Erfassung des Verlaufs der Adsorptionsisotherme ist Anlass zu vielen Untersuchungen gewesen. Experimentell stand fest, dass mit zunehmendem Partialdruck des Adsorptivs die Beladung des Adsorbenden zunimmt. Vielfach wird zur Darstellung der Adsorptionsisotherme die untenstehende von BOEDECKER-FREUNDLICH empirisch abgeleitete Exponentialgleichung verwendet:

$$a = k \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

Hierin bedeuten:

- a = adsorbierte Menge Gas/g Adsorbens
- p = Gleichgewichtsdruck
- k & n = von der Natur des Adsorbenden, des Gases und der Temperatur abhängige Konstanten.

$\frac{1}{n}$ wird als Adsorptionsexponent bezeichnet und ist stets kleiner als 1. Würde er 1, so ergäbe sich als Isotherme eine Gerade, was soviel sagen würde, als dass die Adsorption nach dem HENRY'schen Gesetz verlaufe.

Wird diese Isothermengleichung logarithmiert, so ergibt sich die Gleichung einer Geraden, aus der die Konstanten k und n

bestimmt werden können. Die Isothermengleichung von BOEDECKER-FREUNDLICH eignet sich für den Bereich technisch interessierender Konzentrationen recht gut, jedoch versagt sie im Gebiete niedrigster und höchster Konzentrationen.

Diesen Mangel versuchte J. LANGMUIR (3) durch seine nach kinetischen Gesichtspunkten abgeleitete Formel zu beheben. Seine Gleichung lautet:

$$A = \frac{a \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Es bedeuten hier:

- A = adsorbierte Menge
- p = Gleichgewichtsdruck, resp. -Konzentration
- a und b = Konstanten

Bei sehr kleinen Drucken stellt die Gleichung eine Gerade dar, während sie sich im Gebiete sehr hoher Konzentrationen dem Sättigungswert

$$A = a$$

nähert. Nach LANGMUIR ist die Sättigung bei monomolekularer Bedeckung erreicht. Es ist daher klar, dass die Gleichung der Erscheinung der Kapillarkondensation nicht gerecht werden kann.

S. BRUNAUER und Mitarbeiter (22,14,15) haben unter Berücksichtigung des Einflusses der Kräfte zwischen den Molekeln die kinetischen Ueberlegungen von LANGMUIR verallgemeinert und eine neue Auffassung bezüglich des Sättigungszustandes veröffentlicht. Nach ihrer Auffassung muss man sich bei stärkeren Belegungen des Adsorptionsmittels die Bedeckung in mehreren Schichten vorstellen. Für diese "Mehrschichtenadsorption" haben BRUNAUER und Mitarbeiter eine Isothermengleichung aufgestellt, die auch der Erscheinung der Kapillarkondensation gerecht wird und folgende Form hat:

$$A = \frac{a \cdot C \cdot \frac{p}{p_s}}{1 - \frac{p}{p_s}} \left[\frac{1 - (i+1)\left(\frac{p}{p_s}\right)^i + i\left(\frac{p}{p_s}\right)^{i+1}}{1 + (C-1)\frac{p}{p_s} - C\left(\frac{p}{p_s}\right)^{i+1}} \right]$$

Es bedeuten hier:

- A = adsorbierte Menge
- a = monomolekular adsorbierbare Menge Adsorptiv
- C = Konstante
- p = Partialdruck des Adsorptivs
- p_s = Sättigungsdruck des Adsorptivs
- i = Zahl der Schichten

Mit dieser Gleichung ist es möglich, sämtliche bis heute bekannten Isothermenformen zu beschreiben.

3. Die Adsorptionswärme

Jedes Atom oder jede Molekel des Sorptivs sättigt bei der Adsorption eine der, durch die nach aussen wirkenden freien Oberflächenkräfte gebildeten, aktiven Stellen der Adsorbensoberfläche ab und erniedrigt damit dessen Oberflächenspannung. Da die freie Oberflächenenergie das Produkt aus Oberflächenspannung und Oberfläche darstellt, hat eine Adsorption eine Herabsetzung der freien Energie des Systems zur Folge. Bevor die Gasmoleküle adsorbiert werden, können sie sich frei im Raum bewegen, nach der Adsorption auf der Oberfläche aber höchstens noch in zwei Dimensionen. Daher ist die Adsorption mit einer Verminderung der Entropie verbunden. Die Aenderung des Wärmeinhaltes des Systems ist $\Delta H = \Delta F + T \Delta S$, und da ΔF , sowohl wie ΔS negativ ist, muss folglich ΔH ebenfalls negativ sein. Das bedeutet, dass sämtliche Adsorptions-

prozesse exotherm sein müssen. Die Abnahme des Wärmehaltes eines Adsorptionssystems wird Adsorptionswärme genannt.

Das eben Gesagte gilt für die reine Oberflächenadsorption. Dazu kommt noch im Gebiete hoher Partialdrucke ein freiwerdender Energiebetrag, der der Kondensations-, resp. der Verdampfungswärme des Adsorptivs entspricht.

Da der Adsorptionsvorgang an sich exotherm ist, muss die Beladung bei Gleichgewicht nach dem Prinzip von LE CHATELIER mit steigender Temperatur abnehmen. Deshalb ist die Kenntnis der Adsorptionswärme für technische Anlagen von grosser Bedeutung. Obwohl die Temperaturerhöhung durch die Adsorptionswärme im Verlaufe des Prozesses wieder abklingt, muss mit einer Gleichgewichtstemperatur in der Adsorbenschicht gerechnet werden, die auf jeden Fall höher ist, als die Temperatur des zu adsorbierenden Dampfes oder Gases.

Die Adsorptionswärme kann gemessen oder berechnet werden. In der Praxis beschränkt man sich jedoch auf gewisse Regeln. So hat A. EUCKEN (23) auf Grund molekularkinetischer Ueberlegungen gefunden, dass

$$\frac{q_A}{\sqrt{T_s}} = \text{konstant}$$

$$\begin{aligned} q_A &= \text{Adsorptionswärme/} \\ &\text{Grammol} \\ T_s &= \text{absolute Siedetem-} \\ &\text{peratur des Adsorp-} \\ &\text{tivs} \end{aligned}$$

Nach seiner Ansicht wirken bei Kondensations- und bei Adsorptionsvorgängen dieselben van der Waals'schen Kräfte. Daher muss die Adsorptionswärme gleich dem geometrischen Mittel aus den Verdampfungswärmen des Adsorbenden (l_1) und des Adsorptivs (l_2) sein.

$$q_A = \frac{1}{2} \sqrt{l_1 \cdot l_2}$$

Mit Hilfe der TROUTON'schen Regel können in die Gleichung die absoluten Siedetemperaturen eingeführt werden, wodurch der

Ausdruck für die Adsorptionswärme folgende Form erhält:

$$q_A \cong 11 \sqrt{T_{s_1} \cdot T_{s_2}}$$

Sie beträgt für die Adsorption von Wasserdampf an Silikagel bei 20°C ca. 1240 cal/g.

4. Die Adsorptionsgeschwindigkeit

Technische Adsorbentien werden auf Grund ihres Adsorptionsvermögens und ihrer Adsorptionsgeschwindigkeit beurteilt. Sie sollen nicht nur möglichst viel Adsorptiv aufnehmen können, sondern dies auch in kurzer Zeit tun.

Unter Adsorptionsgeschwindigkeit versteht man die Abhängigkeit der in der Zeiteinheit aufgenommenen Menge Adsorptiv von der Versuchsdauer. Dieser zeitliche Verlauf der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes kann unter folgenden vier Bedingungen verlaufen:

1. an glatten Flächen als normale Adsorption (beruhend auf van der Waals'schen Kräften)
2. an glatten Flächen als aktivierte Adsorption
3. an porösen Adsorbentien als normale Adsorption
4. an porösen Adsorbentien als aktivierte Adsorption.

Vom technischen Standpunkt aus gesehen ist nur die unter 3. genannte Adsorptionsart von Bedeutung.

H. FISCHER (24) weist darauf hin, dass der beobachtete zeitliche Verlauf niemals die wahre Adsorptionsgeschwindigkeit sein kann, sondern eine scheinbare ist. Sie wird nämlich bestimmt durch langsame Diffusionsvorgänge innerhalb der Poren, welche den Transport der Adsorptivmolekel aus der Gasphase zu den Adsorptionszentren besorgen. G. DAMKOEHLER (25) hat als

erster eine Adsorptionsgeschwindigkeitsgleichung unter Berücksichtigung der Diffusionsvorgänge abgeleitet. Aufbauend auf diesen Arbeiten haben E. WICKE und R. KALLENBACH (26) gezeigt, dass die gesamte Diffusion in porösen Adsorbentien durch Ueberlagerung der drei Diffusionsarten - normale gaskinetische Diffusion, KNUDSEN-Diffusion und Oberflächendiffusion - zustande kommt. Da jede Diffusion aber mit steigender Temperatur intensiver wird, ist es klar, dass mit steigender Temperatur die Adsorptionsgeschwindigkeit ebenfalls zunimmt, und damit die Gleichgewichtseinstellung schneller erfolgt. Da aber mit steigender Temperatur das Adsorptionsvermögen abnimmt, kann die Diffusion und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht beliebig durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Es gilt also auch hier, wie bei der Wahl der Korngrösse die wirtschaftlich günstigste Lösung zu finden. Der Geschwindigkeitsverlauf der Gleichgewichtseinstellung kann durch einen Exponentialausdruck dargestellt werden, der nach E. WICKE (26) lautet:

$$\delta = 1 - a \cdot e^{-\rho t}$$

$$\delta = \frac{V_t}{V_g}$$

V_t = die in einem bestimmten Zeitpunkt aufgenommene Gasmenge

V_g = im Gleichgewichtszustand aufgenommene Gasmenge

t = Zeit

a und ρ = Konstanten

Für die exponentielle Form der Adsorptionsgeschwindigkeitsgleichung spricht die experimentelle Tatsache, dass die "Ueberhitzung" der Adsorbenschicht im Laufe des Prozesses abklingt und sich einem Gleichgewichtszustand nähert, so dass die Adsorptionstemperatur und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit stationär werden.

Währenddem J. LANGMUIR (3) die Gleichgewichtseinstellung an glatten Oberflächen als praktisch momentan beobachtet hat, dauert sie nach H. HERBST (27) und H. FISCHER (24) an porösen Adsorbentien grössenordnungsmässig Minuten.

D. Adsorptionserscheinungen bei dynamischer Adsorption

Währenddem all das bisher Gesagte für Adsorption ganz allgemein gilt, wobei die theoretischen und experimentellen Untersuchungen vor allem an statischen Systemen ausgeführt wurden, soll im folgenden Abschnitt auf einige Erscheinungen und Probleme der dynamischen Adsorption näher eingegangen werden.

1. Die Adsorptionszone

Wird ein Dampf aus einem Gasstrom adsorbiert, so bildet sich, da die Adsorptionsgeschwindigkeit einen endlichen Wert hat, eine sogenannte Adsorptionszone aus. Unter Adsorptionszone versteht man diejenige Schichtlänge, innerhalb deren die Konzentration des zur Adsorption gelangenden Stoffes von ihrer ursprünglichen Höhe auf den Wert Null absinkt. Da sie eine unvollständige Ausnützung der zur Verfügung stehenden Adsorbenschicht darstellt, wurde ihr mehr und mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Ihre Gestalt und Ausdehnung - sie kann bei 1 m Schichtlänge bis zu 40 cm betragen - hängt von folgenden Grössen ab:

1. Art des Adsorbenden
2. Art des Adsorptivs
3. Temperatur
4. Gasströmungsgeschwindigkeit

Den Einfluss dieser Grössen auf die Adsorption von Wasserdampf an Silikagel hat J. AHLBERG (28) untersucht und dabei gefunden, dass je nach der Wahl der Betriebsbedingungen grosse Unterschiede in der Adsorptionsfähigkeit von Silikagel auftreten. Die ersten Ansätze zu einer mathematischen Erfassung der Adsorptionszone stammen von W. MECKLENBURG (29), der sie mit "toter Schicht" bezeichnete. Nach ihm ist die Adsorptionszone der Gasströmungsgeschwindigkeit direkt, der Oberfläche des Adsorbenden und dem Querschnitt der Adsorbenschicht indirekt proportional. Der Einfluss der Adsorbensbeschaffenheit wurde von R. RAHLFS (30) untersucht, der bei gleichen Versuchsbedingungen keine Abhängigkeit von Adsorbenseigenschaften, wie Schüttgewicht und Benzolisothermenwert, fand.

Einen weiteren Schritt zur Abklärung des Zusammenhangs zwischen der Adsorptionszone und der sie beeinflussenden Grössen verdankt man E. WICKE (31,32,33). Er geht von der Ueberlegung aus, dass der Konzentrationsabfall in der Schicht eine Funktion der Schichtlänge und der Zeit sei. Es gilt also:

$$c = f(l,t)$$

c = Konzentration

l = Schichtlänge

t = Zeit

Betrachtet man demnach den Konzentrationsverlauf zu einem bestimmten Zeitpunkt entlang der Schicht, so erhält man eine S-förmige Kurve, die WICKE mit Adsorptionsisochrone bezeichnet.

Der Konzentrationsabfall an einer bestimmten Stelle der Schicht als Funktion der Zeit verläuft ebenfalls S-förmig und wird mit Adsorptionsisoplane bezeichnet.

Verfolgt man eine bestimmte Konzentration entlang der Schicht während einer bestimmten Zeit, so gelangt man zur Adsorptionsisobare, die aber nicht zu verwechseln ist mit der Isobare, die die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichtes darstellt.

Der Verlauf der Adsorptionsisoplane, bekannter unter dem Namen "Durchbruchskurve", ist ein Mass für die Ausdehnung der Adsorptionszone; denn erfolgt der Durchbruch langsam ansteigend, so muss die Konzentration durch die Schicht in einer flachen Kurve abfallen. Ein flacher, langgestreckter Konzentrationsabfall hat eine grosse Adsorptionszone zur Folge. Steigt die Isoplane steil an, so weist dies auf eine kleine Adsorptionszone hin. Demnach sind die Faktoren, welche die Isoplane beeinflussen dieselben, welche die Form der Adsorptionszone bestimmen.

Am Zustandekommen der Isoplane sind beteiligt:

1. Sorptionsgeschwindigkeit im Korninnern
2. Gasströmungsgeschwindigkeit
3. Isothermenkrümmung
4. Längsdurchmischung in den Kornzwischenräumen und in Richtung des Gasstromes
5. Adsorptionswärme
6. Adsorptionsverdrängung

Mit sinkender Sorptionsgeschwindigkeit wird die Adsorptionszone aus naheliegenden Gründen grösser. Dieselbe Erscheinung tritt auf bei steigender Strömungsgeschwindigkeit; denn eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit kommt einer Verminderung der Sorptionsgeschwindigkeit gleich. Der Einfluss der Isothermenkrümmung lässt sich durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$u_c = \frac{v}{S_g \cdot c'(c)}$$

- u_c = Fortbewegungsgeschwindigkeit der Konzentration c in der Schicht
 v = Gasströmungsgeschwindigkeit
 S_g = Schüttgewicht des Adsorbenden
 c' = Ableitung der Isotherme nach der Gleichgewichtskonzentration.

Da bei der Adsorption die Dampfkonzentration entlang der Schicht stets abnimmt, folgen die Gebiete hoher Konzentrationen denjenigen niederer Konzentrationen nach. Nach obiger Gleichung aber bewegen sich hohe Konzentrationen schneller durch die Schicht als niedere. Das hat zur Folge, dass die Adsorptionszone beim Arbeiten mit hohen Konzentrationen gegenüber demjenigen mit niederen Konzentrationen zusammengedrängt wird.

Da die Längsdurchmischung mit zunehmender Gasgeschwindigkeit zunimmt, bewirkt ihre Erhöhung ebenfalls eine Verbreiterung der Adsorptionszone.

Die Adsorptionswärme beeinflusst, wie schon früher erwähnt wurde, die Diffusion und dadurch die Sorptionsgeschwindigkeit, womit ihr Einfluss auf die Adsorptionszone erklärt ist. Die Sorptionsverdrängung fängt erst bei grossen Schichtlängen an die Isoplanen zu beeinflussen.

Schon E. WICKE (31,32,33) hat versucht, alle diese Faktoren mathematisch zu erfassen. Neuere Ansätze stammen von I. KLOTZ (34) und von S.H. JURY und W. LICHT (35). Ihre Differentialgleichungen sind im Aufbau ziemlich kompliziert und lassen sich daher nicht ohne weiteres anwenden.

2. Der Durchbruch, resp. die Resistenzzeit

W. PONNDORF und H.W. KNIPPING (36) haben als erste die Faktoren zusammengestellt, die die Aufnahme eines Dampfes aus einem strömenden Gas bis zum Durchbruch durch die Adsorbenschicht beeinflussen. Es sind dies:

1. Art, Sorte und Menge des Adsorbenden
2. Art und Partialdruck des Adsorptivs
3. Art und Druck des Trägergases
4. Adsorptionstemperatur
5. Form der Adsorbenschicht
6. Strömungsgeschwindigkeit des Gas-Dampfgemisches.

Sie stellten zur Berechnung des Filtergrenzwertes eine Gleichung auf, die folgendes Aussehen hat:

$$FGW = G \cdot C_0 \cdot RZ$$

Darin bedeuten FGW den Filtergrenzwert, G die Gasgeschwindigkeit, C_0 die Dampfkonzentration im Trägergas und RZ die Resistenzzeit.

Nach W. MECKLENBURG (37) lässt sich die Resistenzzeit nach untenstehender Gleichung berechnen:

$$RZ = k_0 \cdot (V - Qh)$$

Es sind RZ die Resistenzzeit, k_0 eine Konstante, V das Kohlevolumen, Q der Querschnitt der Adsorbenschicht und h die Ausdehnung der toten Schicht. Der Zusammenhang zwischen toter Schicht (Adsorptionszone) und Resistenzzeit zeigt sich hier klar.

Nach obiger Gleichung ist die Resistenzzeit nicht dem Adsorbensvolumen direkt, sondern einem um das Produkt $Q \cdot h$ verminderten Anteil proportional. MECKLENBURG weist die Gültigkeit dieser Beziehung anhand von Chlorpikrin und Aktivkohle nach. Eine ebenfalls lineare Abhängigkeit der Resistenzzeit von der Schichtlänge finden C.J. DANBY und Mitarbeiter (38) auf theoretischem und experimentellem Wege für Tetrachlorkohlenstoff und Aktivkohle, sowie S.H. JURY und W. LICHT (35) für Wasserdampf und Kalziumsulfat.

H. WYTENBACH (11) untersuchte anhand der Adsorption von Wasserdampf an Silikagel den Einfluss der Korngröße auf die Resistenzzeit und kam zum Schluss, dass mit steigendem Korndurchmesser die Resistenzzeit kleiner wird.

Eine lineare Abhängigkeit der Resistenzzeit von der reziproken Dampfkonzentration finden S.G. DAVIS et al. (39) und C.J. DANBY (38) für kleine Dampfkonzentrationen, währenddem

H. WYTTENBACH (11) eine hyperbolische Abnahme der Resistenzzeit mit steigender Dampfkonzentration feststellte.

Ebenfalls linear nimmt die Resistenzzeit mit dem reziproken Wert der Gasströmungsgeschwindigkeit zu, wie dies S.G. DAVIS und Mitarbeiter (39) gezeigt haben. Nach C.J. DANBY (38) ist die Abhängigkeit des Durchbruchpunktes von der Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls linear, währenddem S.H. JURY und W. LICHT eine solche von dem Quotienten aus Schichtlänge und Strömungsgeschwindigkeit erhalten.

S. CRESPI (40) führt bei seinen Untersuchungen über die Adsorption von Wasserdampf an Silikagel den Begriff der "Wirksamkeit" ein, unter welcher er den Quotienten aus der adsorbierten und der total zugeführten Wassermenge versteht. Diese "Wirksamkeit" nimmt ab mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Sie beträgt 100 % bis zu einer unteren und nimmt dann entlang einer konkaven Kurve ab bis zu einer oberen Grenzgeschwindigkeit, oberhalb welcher die Wirksamkeit einen konstanten Wert von 35 % aufweist. Die 100-prozentige Wirksamkeit dauert solange an, als die aus dem Gasstrom aufgenommene Wassermenge kleiner ist, als die Menge, die auf den Grund der Poren diffundiert.

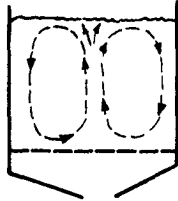
E. Physikalische Eigenschaften der Wirbelschicht

1. Allgemeines Verhalten einer Wirbelschicht

Strömt ein Gas oder eine Flüssigkeit von unten nach oben durch eine Schicht gekörnten Schüttgutes, so ist das Verhalten dieser Schicht von der Geschwindigkeit des strömenden Mediums abhängig. Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ändert die Schicht ihr Aussehen nicht, die Partikel bleiben eng gepackt

und ihre Abstände untereinander sind dieselben, wie wenn kein Gas strömte. Diese Schichtform wird Schüttschicht genannt.

Vergrössert man die Strömungsgeschwindigkeit des Gases oder der Flüssigkeit, so beginnt die Schicht sich auszudehnen, die Partikel lösen sich voneinander und beginnen sich innerhalb der Schicht zu bewegen. Sie steigen mit dem Strömungsmittel in der Mitte der Schicht nach oben und wandern an den Gefässwandungen nach unten. Dabei bleibt aber die Schicht an sich homogen, die Verteilung zwischen fester und gasförmiger (flüssiger) Phase ist gleichmässig. Figur 1 soll die Partikelbewegung in einer sogenannten Wirbelschicht schematisch veranschaulichen.



Figur 1

Wird nun die Strömungsgeschwindigkeit weiter gesteigert, so können in der Schicht drei Arten von Inhomogenitäten auftreten; die Phasenverteilung zwischen fest und gasförmig ist nicht mehr gleichmässig. Eine erste Inhomogenitätserscheinung ist die sogenannte Kanalbildung. Sie tritt vor allem in Schichten aus sehr feinkörnigen Partikeln und in Rohren kleinen Durchmessers auf. Das Gas strömt dabei vornehmlich an den Gefässwandungen in Kanälen nach oben. Eine weitere Erscheinung ist die Blasenbildung. Dabei tritt das Gas oder die Flüssigkeit in mehr oder weniger grossen Blasen durch die Schicht. Die Wirbelschicht zerfällt in zwei oder mehr durch unterschiedlichen Festkörpergehalt gekennzeichnete Phasen. Die Ausbildung solcher Ungleichmässigkeiten ist ausser vom strömenden Medium auch vom Korndurchmesser, von der Kornform, dem Querschnitt und der Höhe der Schicht abhängig. Die Tendenz zur Blasenbildung nimmt mit zunehmendem Korndurchmesser zu.

Werden die Blasen so gross, dass sie den ganzen Schichtquerschnitt ausfüllen, so nennt man den Zustand "Stossen". Dabei

werden ganze Pfropfen von Festmaterial in die Höhe gehoben, fallen erst nach einer gewissen Zeit wieder in sich zusammen, um dann von neuem emporgehoben zu werden. Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit des Gases noch mehr, so werden die Partikel aus der Schicht weggetragen. Diese Erscheinungsform wird Fliess-Schicht genannt und ist eigentlich mit einer pneumatischen Feststoffförderung identisch. Soll bei einer Fliess-Schicht für eine möglichst homogene Partikelverteilung gesorgt werden, so muss der Schicht pro Zeiteinheit ebensoviel Frischmaterial zugeführt werden, wie mit dem Gasstrom weggetragen wird. Eine kontinuierlich arbeitende Wirbelschicht ist die Kombination einer Fliess- mit einer Wirbelschicht.

Drosselt man nach Erreichung des "Stossens" die Gasgeschwindigkeit allmählich, so treten die oben beschriebenen Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge wieder auf. Eine einzige Ausnahme bildet das sich jetzt einstellende Schüttvolumen. Dieses ist um 5 - 10 % grösser, als vor Beginn der Gasaufströmung.

Die Vorteile des Wirbelschicht- gegenüber dem Schüttschichtverfahren hat unter anderen auch J.C. KALBACH (41) zusammengestellt. Vor allem wird durch die sowohl in axialer, wie in radialer Richtung gleichmässige Temperaturverteilung die Temperaturkontrolle bei exothermen Vorgängen erleichtert. Die Aufrechterhaltung von Reaktionsbedingungen über ein grosses Festvolumen bietet im Gegensatz zu Schüttschichten, in denen je nach Verlauf der Reaktion Stellen hoher mit solchen niedriger Temperatur wechseln, keine Schwierigkeiten.

Im weitem ist der Umsatz in einer Wirbelschicht bedeutend grösser, als in einer Schüttschicht, da dort, abgesehen von der viel grösseren nutzbaren Oberfläche der Partikel, durch deren Durchwirbelung die Bildung eines Gasfilms praktisch vermöglicht wird. Die Möglichkeit zu einfachem Transport sehr grosser Festkörpermengen wurde oben schon erwähnt.

KALBACH gibt aber auch gewisse Nachteile des Wirbelschichtverfahrens an. Die schnelle Durchmischung von Festkörper und Strömungsmedium verhindert die manchmal sehr günstige Rückmischung, oder lässt sie doch, wie das E.R. GILLILAND und E.A. MASON (42) gezeigt haben, doch sehr klein werden. Da es ausserdem vorkommen kann, dass Gas durch die Schicht streicht ohne nennenswerten Kontakt mit dem Festkörper zu haben (z.B. Kanalbildung), nehmen die Reaktionsgefässe bei Ein-Stufen-Betrieb häufig unwirtschaftliche Ausmasse an.

2. Druckabfall in Wirbelschichten

Wird eine körnige Schüttschicht von einem Gas durchströmt, so steigt dessen Druckverlust mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit an. Am Anfang steigt der Druckabfall linear an, erreicht ein Maximum und bleibt dann konstant. Trägt man auf doppelt logarithmischen Papier den Druckverlust als Funktion der auf das Partikel bezogenen REYNOLDS'schen Zahl

$$Re = \frac{D_p \cdot v \cdot \gamma_g}{\mu_g}$$

D_p = Partikeldurchmesser

v = Gasgeschwindigkeit auf das leere Rohr bezogen

γ_g = Dichte des Gases

μ_g = Viskosität des Gases

auf, so ergibt sich folgendes Bild

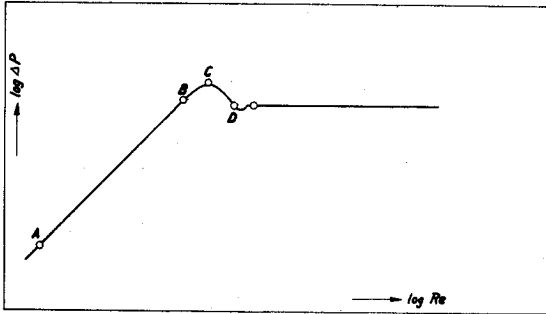


Fig. 2 Druckverlust als Funktion der REYNOLDS'schen Zahl.

Der Kurventeil AB entspricht dem Druckabfall in der ruhigen Schütttschicht und hat entsprechend den laminaren Strömungsverhältnissen die Steigung 1. Bei Punkt C hat der Druckabfall seinen Maximalwert erreicht, die Schicht befindet sich in losester noch kompakter Schüttung. Von C nach D nimmt der Druckverlust meistens etwas ab, um nach D konstant zu bleiben. Im Gebiete des konstanten Druckabfalles, dem Gebiete der Wirbelschicht, dehnt sich die Schicht mit zunehmender Gasgeschwindigkeit aus. Dabei auftretende Inhomogenitäten in der Schicht werden als Schwankungen des Druckabfalles ersichtlich.

Der Druckverlust ΔP ist in der Wirbelschicht gleich dem auf die Querschnittseinheit des Rohres bezogenen Gewicht des Schüttgutes. Ist die Länge der Schicht L , das Kornzwischenraumvolumen ε , auch Schichtporosität genannt, das spezifische Gewicht des Strömungsmittels γ_g , und dasjenige der Partikel γ_f , so gilt

$$\frac{\Delta P}{L} = (1 - \varepsilon)(\gamma_f - \gamma_g) \quad (1)$$

Da sich ε nach der folgenden Gleichung berechnet,

$$\xi = 1 - \frac{w}{L \cdot q \cdot \tilde{\gamma}_r} \quad (2)$$

und werden als Strömungsmittel nur Gase verwendet, deren spezifisches Gewicht gegenüber demjenigen der Partikel vernachlässigt werden kann, reduziert sich Gleichung (1) zu

$$\Delta P = \frac{w}{q} \quad (3)$$

wobei w das Gewicht der Partikel und q den Rohrquerschnitt bedeuten.

Die Gültigkeit dieser Formeln wurde von verschiedenen Forschern untersucht. So führten J.D. PARENT und Mitarbeiter (43), R.H. WILHELM und M. KWAUK (44), M. LEVA und Mitarbeiter (45,46) und E. GRAF (47) solche Messungen aus. Dabei zeigte sich, dass die Anfangsschichtporosität von Einfluss auf den Druckabfall sein kann. Wird nämlich dasselbe Gut, dessen Charakteristik in Fig. 2 dargestellt ist, vom selben Gas, aber in loserer Aufschüttung durchströmt, so verschieben sich die Gerade und der Punkt C nach höheren REYNOLDS-Zahlen. LEVA und Mitarbeiter definierten ein zur Ausbildung einer Wirbelschicht minimal nötiges Kornzwischenraumvolumen, welches bei sehr dichter Packung nur durch eine erheblichere Expansion erreicht werden kann, als bei loser Packung der Schüttschicht.

Verschiedene Autoren haben Abweichungen des berechneten vom gemessenen Druckabfall gefunden. GRAF konnte aber anhand von Messungen an verschiedenen Substanzen zeigen, dass mit zunehmender Anfangsschichthöhe der Quotient $\frac{\Delta P_{\text{gem.}}}{\Delta P_{\text{ber.}}}$ bald 1 wird. Sind die gemessenen Druckverluste kleiner, als die berechneten, so kann dies mit elektrostatischer Aufladung der Partikel erklärt werden; als Grund für höhere Druckverluste betrachtet W. BROETZ (48) Reibung der Teilchen untereinander und an der Gefäßwand.

Einen allgemein gültigen Ausdruck für die Berechnung der Druckverluste in Schüttschichten bis zu einer REYNOLDS-Zahl 10 liefert M. LEVA (45).

$$\Delta P = \frac{200 \cdot G \cdot L \cdot \lambda^2 (1 - \xi)^2 \mu}{D_p^2 \cdot g \cdot \gamma_g \cdot \xi^3} \quad (4)$$

- G = Massengeschwindigkeit des Strömungsmittels
L = Schichthöhe
 λ = Faktor zur Charakterisierung der Partikelform
 D_p = Partikeldurchmesser
g = Erdbeschleunigung
 μ = Viskosität des Strömungsmittels
 γ_g = Dichte des Strömungsmittels
 ξ = Kornzwischenraumvolumen

Die Absolutwerte des Druckabfalles sind auf kleine Aenderungen in der Schichtporosität sehr empfindlich. Mit der Beziehung

$$\Delta P \text{ proport. } \frac{(1 - \xi)^2}{\xi^3} \quad (5)$$

die ja auch für den Ausdruck (4) gilt, können aber sämtliche Werte auf ein bestimmt gewähltes Anfangszwischenkornvolumen korrigiert werden. Diese Beziehung wurde erstmals von J. KOZENY (49) erwähnt.

3. Massengeschwindigkeit am Wirbelpunkt

Die Kenntnis der Gasgeschwindigkeit am Wirbelpunkt ist für die Beurteilung der Wirbelcharakteristik einer Substanz von grosser Wichtigkeit. Gelingt es nämlich, die Gasgeschwindigkeit am Wirbelpunkt für irgend eine Substanz nach einer allgemein gültigen Formel zu berechnen, so wird die Wahl der Versuchsbedingungen für irgend eine Reaktion ausserordentlich erleichtert.

Unter der Geschwindigkeit am Wirbelpunkt versteht man jene Gasgeschwindigkeit, bei der der maximale Druckabfall in der

Schicht erreicht ist, und eine kleine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit genügt, um die Schüttschicht in eine Wirbelschicht überzuführen.

W. BROETZ (48) definiert den Wirbelpunkt als Schnittpunkt der zwei Geraden, wenn man auf doppelt logarithmisches Papier den Druckabfall gegen die Gasgeschwindigkeit aufträgt (vgl. Fig.2).

Zur Berechnung der Gasgeschwindigkeit am Wirbelpunkt können Gleichung (4) und Gleichung (1) kombiniert werden und man erhält:

$$G_{WP} = v_{WP} \cdot \gamma_g = \frac{0,005 \cdot D_p^2 \cdot g \cdot \gamma_g (\gamma_f - \gamma_g) \epsilon_{WP}^3}{\mu \lambda^2 \cdot (1 - \epsilon_{WP})} \quad (6)$$

M. LEVA et al. (50) haben gefunden, dass der Ausdruck

$$\frac{\epsilon_{WP}^3}{(1 - \epsilon_{WP}) \lambda^2}$$

der in Gleichung (6) erscheint, in gewissen Fällen eine Konstante sein kann.

Ansätze zur Berechnung der Massengeschwindigkeit am Wirbelpunkt stammen von R.H. WILHELM und M. KWAUK (44) und C.O. MILLER und A.K. LOGWINUK (51), doch tritt in diesen Angaben je ein Faktor zur Charakterisierung der Packungsdichte und der Partikelform auf, die die Berechnung der Massengeschwindigkeit erschweren.

E. GRAF (47) konnte die Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit am Wirbelpunkt von der Partikelgröße für sämtliche untersuchten Materialien durch eine Gerade darstellen, wenn er den Quotienten aus der Gasgeschwindigkeit und der Dichte des untersuchten Stoffes (bei porösen Stoffen die scheinbare Dichte) gegen den Partikeldurchmesser auf doppelt logarithmisches Papier auftrug.

Aus Gleichung (6) und der oben beschriebenen Tatsache geht hervor, dass

$$\frac{\xi_{WP}^3}{(1 - \xi_{WP}) \lambda^2}$$

für alle Substanzen eine Konstante sein muss. Für Glaskugeln, deren Formfaktor definitionsgemäss 1 und deren ξ_{WP} nach Messungen von C. van HEERDEN und Mitarbeiter (52) 0,406 beträgt, folgt, dass

$$\frac{\xi_{WP}^3}{(1 - \xi_{WP}) \lambda^2} = 0,113$$

Dass dieser Ausdruck für alle Substanzen eine Konstante ist, bestätigen S. YAGI und T. SHIRAI (53).

Mit dieser Konstanten kombiniert reduziert sich Gleichung (6) zu dem Ausdruck (gültig für REYNOLDS-Zahl ≤ 10)

$$G_{WP} = v_{WP} \cdot \gamma_g = 0,00056 \frac{g \cdot \gamma_g (\gamma_f - \gamma_g)}{\mu_g} D_p^2 \quad (7)$$

der erlaubt, ohne Kenntnis der Kornform und des Kornzwischenraumvolumens, für beliebige Substanzen und Strömungsmedien die Gasgeschwindigkeit am Wirbelpunkt zu berechnen.

4. Massenübergang in der Wirbelschicht

Da der Stoff- oder Massenübergang die Reaktionsgeschwindigkeit und häufig die Reaktionsrichtung beeinflusst, ist seine Kenntnis für die chemische Technik von grosser Bedeutung. In einer Wirbelschicht tritt immer eine Durchmischung der Festkörper-

teilchen auf, was ja schon optisch an der Bewegung der Partikel erkannt werden kann. Aber nicht nur die Partikel werden durchmischt, sondern auch das Strömungsmedium selbst. Für den Fall, dass Gas strömendes Medium ist, haben E.R. GILLILAND und E.A. MASON (42) gezeigt, dass eine solche Durchmischung stattfindet, indem sie an einer bestimmten Stelle der Schicht Helium als Spürgas einbliesen. Sie konnten nach kurzer Zeit Helium unterhalb des Einlasspunktes feststellen. E. WICKE und H. TRAWINSKI (54) stellten zur Berechnung eines Durchmischungskoeffizienten eine Gleichung auf, nach der dieser mit Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit linear und mit zunehmendem Partikeldurchmesser mit 0,85 ter Potenz grösser wird.

Die Stoffübergangszahl k ist definiert durch die Gleichung

$$n = k \cdot A \cdot \Delta C$$

in der n die pro Zeiteinheit und pro Volumeneinheit übergehende Stoffmenge, A die austauschende Oberfläche pro Volumeneinheit und ΔC die Differenz zwischen der mittleren Konzentration des Strömungsmediums und der des festen Stoffes bedeuten.

A.P. COLBURN (55) definierte eine dimensionslose Grösse j_k , die erlaubt, Stoffübergangskoeffizienten, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen gemessen worden waren, durch eine Kurve darzustellen, wenn diese j_k -Werte gegen die REYNOLDS'sche Zahl auf log-log Papier aufgetragen werden. B.W. GAMSON (56) zeigte, dass diese Darstellungsart auch auf Wirbelschichten anwendbar ist, wenn

$$\frac{j_k}{(1 - \xi)^{0,2}} \quad \text{als Funktion von} \quad \frac{Re}{(1 - \xi)}$$

doppelt logarithmisch aufgetragen wird. Da j_k proportional der Stoffübergangszahl, und das ξ der Wirbelschicht kleiner ist, als das der Schüttschicht, folgt, dass auch die Stoffübergangszahlen in der Wirbelschicht kleiner sein müssen. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass die effektive

Gasgeschwindigkeit zwischen den Partikeln in der Wirbelschicht kleiner ist, als in der Schütttschicht. Im Allgemeinen sind aber die Massen-Übergangszahlen den effektiven Strömungsgeschwindigkeiten proportional.

W. RESNICK und R.R. WHITE (57) und L.K. McCUNE und H. WILHELM (58) haben Stoffübergangszahlen von Naphthalinkörnern auf Wasser bestimmt, während K.N. KETTENRING und Mitarbeiter (59) solche bei der Wasserdampfdesorption von Silikagel mit trockener Luft gemessen haben. Sie kommen zum Schluss, dass wegen der grossen zur Verfügung stehenden Austauschfläche in einer Wirbelschicht die pro Zeiteinheit übertragene Stoffmenge gross sein kann, auch wenn die Massenübergangszahlen klein sind. Eine äusserst interessante Beobachtung machten P.M. HEERTJES und Mitarbeiter (60). Sie stellten bei der Trocknung einer feuchten Silikagel-Wirbelschicht fest, dass der gesamte Massentransport, unabhängig von der Schichthöhe, in einer kleinen Zone von 4 - 6 mm Höhe oberhalb der Auflagefläche der Wirbelschicht vor sich geht.

5. Wärmeübergang in der Wirbelschicht

Der totale Wärmeübergang in einer Wirbelschicht erfolgt auf vier Transportarten:

1. Wärmeleitung innerhalb jedes Partikels
2. Effektive Wärmeleitung durch die Wirbelschicht
3. Wärmeleitung von jedem Partikel auf das umgebende strömende Medium
4. Wärmeübergang von der Wirbelschicht auf die Gefässwand.

C. van HEERDEN und Mitarbeiter (61) vergleichen die Wirbelschicht mit einer intensiv gerührten Flüssigkeit. Dabei hat das Gas nur die Aufgabe, die Festteilchen zu durchmischen und stellt ein strömendes Medium mit normaler thermischer

Leitfähigkeit dar. Der schnelle Wärmeaustausch in der Schicht ist nur durch die turbulente Bewegung der Partikel möglich, die absolut gleich ist der turbulenten Diffusivität einer gut gerührten Flüssigkeit. Die turbulente Leitfähigkeit ist größenordnungsmässig gleich der thermalen Leitfähigkeit von Kupfer.

K.N. KETTENRING und Mitarbeiter (59) beobachteten, dass die Wärmeübergangskoeffizienten in einer Wirbelschicht kleiner sind, als in einer Schüttschicht. Für die ausgetauschte Wärmemenge gilt dasselbe wie beim Massenübergang.

W. BROETZ (48) bestätigt diese Angaben. M. LEVA und Mitarbeiter konnten zeigen (62), dass Schichthöhe, Expansionszustand, Dichte der Partikel und Schichtquerschnitt einer Wirbelschicht ohne Einfluss auf den Wärmeübergang sind.

Nach den Versuchen von P.M. HEERTJES und Mitarbeiter (60) ist die Temperatur in einer Ebene senkrecht zum Luftstrom unabhängig vom Ort in der Schicht. Sie stellten ferner fest, dass die Temperatur der Partikel unabhängig vom Ort in der Schicht und gleich der Temperatur des austretenden Gases ist. Aehnlich wie beim Massentransport spielt sich auch hier der gesamte Wärmeübergang in einer schmalen Zone am unteren Ende der Schicht ab.

F. Theorie der Adsorption in einer Wirbelschicht

Adsorption an Wirbelschichten ist wohl in einigen Patenten beschrieben, doch befasste sich bis heute erst eine Veröffentlichung mit deren theoretischen Grundlagen. Diese Arbeit stammt von P.R. KASTEN und N.R. AMUNDSON (63) aus dem Jahre 1950. Die beiden Forscher entwickeln eine Theorie ohne experimentelle Beweise. Dabei wird angenommen, dass das Adsorptionsmittel dem Reaktionsgefäß kontinuierlich zu- und abgeführt werde. Damit

die mathematische Behandlung des Problems nicht allzu kompliziert wird, werden einschränkende Annahmen gemacht. So wird zum Beispiel auch ein linearer Verlauf der Isotherme vorausgesetzt.

Auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über die Verweilzeit eines Adsorbenspartikels in der Schicht gelangen die beiden Forscher zu dem Ausdruck

$$V_{\text{Des.}} = \frac{3 \cdot D_v \cdot \xi \cdot w}{R \cdot \gamma_f} \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial c}{\partial R} \right)_R \cdot e^{-\frac{t w}{W}} \cdot dt$$

der die Desorptionsgeschwindigkeit auf die ganze Schicht bezogen angibt. Es bedeuten:

- D_v = Diffusionskoeffizient
- ξ = Schichtporosität mit Einschluss der Partikel-Eigenporosität
- R = Partikelradius
- w = pro Zeiteinheit zugeführte Menge Adsorbens
- γ_f = Dichte der Partikel
- W = Menge Adsorbens in der Schicht
- c = Konzentration des Adsorptivs im Gasstrom
- t = Zeit

Im weiteren werden zwei Fälle des Adsorptionsmechanismus unterschieden. Entweder geht die Adsorption nach einer Gleichgewichts- oder einer kinetischen Beziehung vor sich. Für beide Möglichkeiten entwickeln KASTEN und AMUNDSON Gleichungen, die erlauben sollen, die pro Zeiteinheit zuzuführende Adsorbensmenge, die Menge Adsorbens in der Schicht und die Gefäßausmasse zu berechnen. An einem Beispiel werden die Berechnungen durchgeführt, doch geht der letzte Schritt über eine Wirtschaftlichkeitsbilanz, so dass sich die Methode nur schwer auf diskontinuierlich arbeitende Wirbelschichten anwenden lässt.

Auf Grund ihrer theoretischen Betrachtungen kommen die beiden Forscher zum Schluss, dass die Anwendung des Wirbelschichtverfahrens für Adsorptionszwecke nicht unbedingt vorteilhaft ist. Die Voraussetzung einer gleichmässigen Konzentration im Strömungsmedium bedeutet nichts anderes, als dass die Austrittskonzentration im Gas dieselbe ist, wie bei dem Durchlaufen der Schicht. Dadurch wird die treibende Kraft zur Diffusion klein und damit auch die pro Mengeneinheit Adsorbens aufgenommene Menge Adsorptiv.

EXPERIMENTELLER TEIL

=====

A. Druckabfallmessungen an der Wirbelschicht

1. Apparatives

Die Apparatur zur Bestimmung der physikalischen Daten der Wirbelschicht bestand aus einem Plexiglasrohr von 1300 mm Länge (1) und 2 1/2" lichter Weite, das nach Bedarf gegen ein solches von 4" lichter Weite ausgewechselt werden konnte. Als Auflagefläche für das aufzuwirbelnde Gut diente eine in das Rohr eingeleimte Plexiglasplatte (2). Diese war mit runden Öffnungen von 2 mm Durchmesser versehen, welche unter sich einen Abstand von 1 mm aufwiesen. Zur Verhinderung des Durchtritts von Wirbelgut diente ein feines Kupferdrahtnetz, welches auf die Scheibe (2) aufgebracht war. Zur Erreichung einer möglichst homogenen Aufströmung waren die beiden Rohre mit einem konischen Lufteinlass (3) versehen, der zur Hälfte mit Glaskugeln von 4 mm Durchmesser gefüllt war. Eventuell auftretende elektrostatische Aufladung der Wirbelschicht wurde durch Aufbringen von radioaktiver Substanz auf diese Glaskugeln vermieden.

Ein mit Bypass, Staubfilter und gekühltem Oelabscheider versehenes Gebläse lieferte die als Trägergas verwendete Luft. Die Messung der Luftmenge bis zu 1 m³/h erfolgte mit dem eingebauten Rotameter (8), während grössere Luftmengen mit Hilfe des Staurandes (7) gemessen werden konnten. Die an der Stauscheibe auftretende Druckdifferenz wurde am Schräghrohrmanometer (10) angezeigt. Die Regelung des Luftstromes erfolgte mit den Reiberhahnen (4)(5)(6), seine Temperatur konnte am Thermometer (13) gemessen werden. Eventuell aus der Wirbelschicht

mitgerissene Partikel wurden in einem Zyklonabscheider (14) aus dem Luftstrom abgetrennt. Zur Messung des Druckabfalles waren in die Wand des Plexiglasrohres Messingröhrchen (12) von 5 mm Durchmesser im Abstände von 150 mm eingepresst, die zur Verhinderung des Eindringens von Staub in die Manometer mit feinen Sieben versehen waren. Diese Messtellen konnten wahlweise mit einem Quecksilber- oder einem Wassermanometer (11) verbunden werden. Die unterste dieser Messtellen befand sich 20 mm unterhalb der Plexiglasscheibe (2).

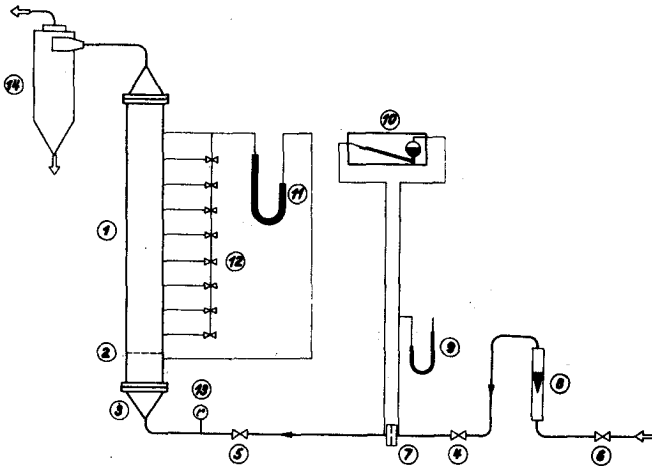


Fig. 3 Apparatur für physikalische Untersuchungen an Wirbelschichten

Legende zu Fig. 3:

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| (1) Plexiglasrohr | (8) Rotameter |
| (2) Plexiglasplatte | (9) Quecksilbermanometer |
| (3) Lufteinlass | (10) Schrägröhrmanometer |
| (4) | (11) Wassermanometer |
| (5) Reiberhahnen | (12) Druckmesstellen |
| (6) | (13) Thermometer |
| (7) Staurand | (14) Zyklonabscheider |

2. Nomenklatur

Die bei den Angaben der Versuchsergebnisse immer wiederkehrenden Bezeichnungen von Messgrößen und Stoffeigenschaften, sowie deren Dimensionen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

D	Rohrdurchmesser		cm
D _p	Partikeldurchmesser		cm
G	Massengeschwindigkeit		g/cm ² sec
g	Fallbeschleunigung	981	cm/sec ²
k	beliebige Konstante		
L	Schichthöhe		cm
l _e	Expansionsverhältnis		
Δ P	Druckabfall		g/cm ²
p	Absolutdruck		g/cm ²
q	Rohrquerschnitt		cm ²
Re	REYNOLDS'sche Zahl		
t	Zeit		sec
v	Gasgeschwindigkeit		cm/sec
w	Gewicht der Festsubstanz		g
γ _g	Dichte des Gases		g/cm ³
γ _f	Dichte des Feststoffes		g/cm ³
γ _{sf}	scheinbare Dichte des Feststoffes		g/cm ³
ε	Kornzwischenraumvolumen		
λ	Formfaktor		
μ	Viskosität des Gases		g/cm sec

Indices:

o	ruhige Schüttschicht
e	expandierte Schicht
w	Wirbelschicht
WP	am Wirbelpunkt
c	korrigiert

3. Durchführung der Versuche

Die verwendeten weitporigen Silikagelpartikel wurden durch Brechen von grobstückigen Körnern in einer Schlagmühle erhalten. Sämtliche Fraktionen wurden in ein und demselben Zerkleinerungsvorgang erhalten, wodurch ihnen derselbe Formfaktor zugeordnet werden konnte. Zur Bestimmung des Formfaktors wurde wie folgt vorgegangen: Aus dem gebrochenen Material wurden einzelne Fraktionen ausgesiebt. Von jeder Fraktion wurde hierauf eine Mikroaufnahme hergestellt, die dann zum Vergleich mit Aufnahmen von Substanzen mit bekanntem Formfaktor, wie sie von LEVA (45) zu diesem Zwecke veröffentlicht worden sind, herangezogen werden konnten. Die Berechnung von Formfaktoren poröser Substanzen ist sonst nur schwer möglich. Unter anderen befand sich in dieser Veröffentlichung eine Aufnahme von Katalysatorpartikeln, denen LEVA einen Faktor von 1,73 zugeordnet hatte. Da die Form der hier verwendeten Silikagelteilchen eine grosse Aehnlichkeit mit der Form der von LEVA abgebildeten Katalysatorpartikel aufwies, wurde zur Charakterisierung der Silikagelkornform derselbe Faktor von 1,73 gewählt.

Zur Ausführung einer Druckabfallmessung wurde folgendermassen vorgegangen:

Eine abgewogene Menge Silikagel wurde in das Versuchsrohr gebracht und die Höhe der von ihr gebildeten Schüttschicht gemessen. Darauf wurde Luft, deren Menge mittels eines Staurandes gemessen werden konnte, durch die Schicht geleitet. Die Luftmenge wurde dann solange gesteigert, bis in der Wirbelschicht das sog. "Stossen" einsetzte. Für jede Strömungsgeschwindigkeit v wurde der Druckabfall ΔP durch die Schicht bestimmt und die Schichthöhe gemessen. Aus der jeweiligen Schichthöhe, dem Gewicht und der scheinbaren Dichte des Gels sowie dem Rohrquerschnitt konnte das Kornzwischenraumvolumen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\xi = 1 - \frac{w}{L \cdot q \cdot \gamma_{sf}}$$

Die REYNOLDS'sche Zahl zur Charakterisierung der Strömungsverhältnisse in der Schicht ergab sich aus der Gasgeschwindigkeit, dem Partikeldurchmesser, der Dichte und der Viskosität des Gases nach dem bekannten Ausdruck

$$Re = \frac{D_p \cdot v \cdot \gamma_g}{\mu_g}$$

Da als Strömungsmedium ausschliesslich Luft verwendet wurde, war der Ausdruck γ_g/μ_g eine Konstante und betrug 6,4. Wie auf Seite 31 ausgeführt wurde, sind die Absolutwerte für den Druckabfall auf kleine Änderungen in der Schichtporosität sehr empfindlich. Aus dem Kornzwischenraumvolumen ergab sich die Grösse $\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$, mit deren Hilfe sämtliche gemessenen ΔP -Werte auf ein Anfangsporenvolumen von 0,450 korrigiert werden konnten.

Der maximale Druckabfall in der Wirbelschicht wurde nach Formel (3) aus dem Gelgewicht und dem Rohrquerschnitt berechnet

$$\Delta P = \frac{W}{q}$$

4. Resultate

In der nachfolgenden tabellarischen Zusammenstellung der gemessenen und der berechneten Daten beziehen sich die Angaben von Gasgeschwindigkeiten und REYNOLDS-Zahlen auf 20°C und einen Atmosphärendruck von 720 mm Hg. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, und Druckschwankungen waren bei den angewandten Messmethoden vernachlässigbar.

Da sich die Oberfläche einer Wirbelschicht immer auf und ab bewegt, wurden für die Bezeichnung der Schichtlänge zwei Ausdrücke gewählt: L_{\min} bedeutet die untere und L_{\max} die obere

Grenze der entsprechenden Schwankung.

Die Berechnung des Expansionsverhältnisses l_e erfolgte durch Division des Mittelwertes aus L_{\min} und L_{\max} durch die Länge der ruhenden Schüttschicht L_0 .

Die physikalischen Daten des untersuchten Materials waren die folgenden:

w e i t poriges Silikagel

Wahre Dichte : 2,28 g/cm³
Scheinbare Dichte : 0,94 g/cm³
Formfaktor : 1,73

Korngrößen:

Siebgrenzen mm	D _p mm
0,12 - 0,2	0,16
0,2 - 0,4	0,3
0,4 - 0,49	0,445
0,49 - 0,6	0,545

Die Versuche 1 - 6 wurden im 2 1/2" Rohr, die Versuche 7 - 11 im 4" Rohr durchgeführt. Die Variation der Versuchsbedingungen bestand in der Aenderung der Schichthöhe bei verschiedenen Partikeldurchmessern.

Versuch No. 1

Rohrdurchmesser: 2 1/2"

q = 31,7 cm²

D_p = 0,545 mm

w = 270 g

L₀ = 15,2 cm

ΔP_{max} = 8,5 g/cm²

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
1,2	0,42	3,4	0,415	4,75	2,4	15,5		
2,5	0,88	5,6	0,419	4,6	4,1	15,6		
5,6	1,96	8,3	0,464	2,9	9,6	16,2	17,5	1,15
6,4	2,24	8,3	0,473	2,65	10,5	16,5	18,0	1,18
6,8	2,38	8,2	0,473	2,65	10,4	16,5	18,0	1,18
7,1	2,48	8,0	0,473	2,65	10,1	16,5	18,0	1,18
7,4	2,59	const.	0,473	2,65	const.	16,5	18,0	1,18
7,6	2,66		0,473	2,65		16,5	18,0	1,18
7,9	2,77		0,473	2,65		16,5	18,0	1,18
8,1	2,84		0,482	2,4		16,5	18,5	1,22
8,4	2,94		0,482	2,4		16,5	18,5	1,22
8,7	3,03		0,482	2,4		16,5	18,5	1,22
8,8	3,08		0,488	2,25		17,0	18,5	1,22
9,0	3,15		0,504	1,92		17,0	19,5	1,28
10,6	3,71		0,504	1,92		17,0	19,5	1,28
12,2	4,27		0,504	1,92		17,0	19,5	1,28
13,7	4,80		0,523	1,59		18,0	20,0	1,31
14,1	4,94		0,525	1,57		18,0	20,0	1,31

Versuch No. 2

Rohrdurchmesser: 2 1/2"

$q = 31,7 \text{ cm}^2$

$D_p = 0,545 \text{ mm}$

$w = 400 \text{ g}$

$L_o = 22,5 \text{ cm}$

$\Delta P_{\max} = 12,6 \text{ g/cm}^2$

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP_c	L_{\min}	L_{\max}	l_e
2,5	0,88	11,1	0,429	4,1	9,1	23,5		
3,3	1,16	11,8	0,434	3,9	10,1	23,7		
4,0	1,40	13,2	0,441	3,7	12,0	24,0		
4,8	1,68	13,5	0,452	3,3	13,7	24,5		
5,2	1,82	13,5	0,454	3,2	14,1	24,6		
5,6	1,96	13,6	0,463	2,95	15,4	25,0		
6,4	2,24	13,5	0,474	2,6	const.	25,5		
6,8	2,38	const.	0,474	2,6		25,5	26,7	1,16
7,1	2,48		0,486	2,3		25,7	27,1	1,17
7,4	2,59		0,489	2,2		25,8	27,0	1,17
7,6	2,66		0,493	2,15		25,8	27,3	1,18
8,1	2,84		0,493	2,15		26,0	27,3	1,18
8,4	2,94		0,498	2,05		26,0	27,5	1,19
8,7	3,03		0,498	2,05		26,5	27,5	1,19
9,0	3,15		0,506	1,9		27,0	28,0	1,21
10,4	3,64		0,520	1,6		28,3	29,0	1,24
11,8	4,13		0,539	1,2		28,3	30,0	1,29
12,7	4,44		0,555	1,1		28,5	32,0	1,35

Versuch No. 3

Rohrdurchmesser: 2 1/2"

q = 31,7 cm²

D_p = 0,545 mm

w = 575 g

L₀ = 33,5 cm

ΔP_{max} = 18,2 g/cm²

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
4,0	1,40	19,4	0,456	3,1	20,9	35,5		
5,2	1,82	19,4	0,468	2,8	23,2	36,3		
6,0	2,10	19,5	0,484	2,4	const.	37,0	37,8	1,12
6,4	2,24	19,4	0,496	2,1		37,5	39,0	1,14
6,8	2,38	const.	0,496	2,1		37,5	39,0	1,14
7,1	2,48		0,500	2,0		37,7	39,5	1,15
7,4	2,59		0,500	2,0		37,7	39,5	1,15
7,6	2,66		0,504	1,9		37,8	40,0	1,16
8,1	2,84	0,504	1,9	37,8		40,0	1,16	
8,4	2,94	0,512	1,8	38,0		41,0	1,18	
8,7	3,03	0,514	1,8	38,5		41,0	1,19	
10,0	3,50	0,526	1,5	39,5		42,0	1,22	
10,6	3,71	0,526	1,5	39,5	42,0	1,22		
11,6	4,06	0,535	1,4	41,0	42,0	1,24		
13,1	4,59	0,537	1,4	41,2	42,1	1,25		

Versuch No. 4

Rohrdurchmesser: 2 1/2"

q = 31,7 cm²

D_p = 0,445 mm

w = 200 g

L₀ = 11 cm

ΔP_{max} = 6,3 g/cm²

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
2,5	0,71	4,8	0,460	3,0	5,3	12,4		
3,3	0,94	5,2	0,460	3,0	5,8	12,4		
4,0	1,14	6,2	0,460	3,0	6,9	12,4		
4,8	1,37	6,2	0,465	2,85	7,3	12,5		
5,2	1,48	6,4	0,465	2,85	7,5	12,5		
5,6	1,59	6,4	0,465	2,85	7,5	12,5		
6,4	1,82	const.	0,495	2,1	const.	12,5	14,0	1,20
6,8	1,94		0,495	2,1		12,5	14,0	1,20
7,4	2,11		0,509	1,83		12,8	14,5	1,24
7,6	2,16		0,509	1,83		12,8	14,5	1,24
7,9	2,25		0,509	1,83		12,8	14,5	1,24
8,1	2,31		0,513	1,76		13,0	14,5	1,25
8,7	2,48		0,521	1,62		13,0	15,0	1,27
8,8	2,51		0,525	1,56		13,2	15,0	1,28
9,4	2,68		0,525	1,56		13,2	15,0	1,28
9,8	2,79		0,538	1,37		13,5	15,5	1,32
10,4	2,96		0,549	1,23		13,7	16,0	1,35
11,4	3,25		0,549	1,23		13,7	16,0	1,35
12,4	3,54		0,572	0,97		14,3	17,0	1,42
13,5	3,85		0,579	0,91		14,8	17,0	1,44

Versuch No. 5

Rohrdurchmesser: 2 1/2"

q = 31,7 cm²

D_p = 0,445 mm

w = 350 g

L₀ = 21,5 cm

ΔP_{max} = 11,0 g/cm²

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
2,5	0,71	7,0	0,454	3,2	7,3	21,5		
4,0	1,14	10,8	0,454	3,2	11,3	21,5		
4,8	1,37	11,0	0,454	3,2	11,5	21,5		
5,2	1,48	11,0	0,456	3,15	11,5	21,6		
5,6	1,59	const.	0,466	2,85	const.	22,0	23,0	1,05
6,0	1,71		0,479	2,45		22,0	23,0	1,05
6,4	1,82		0,479	2,45		22,0	23,0	1,05
7,6	2,16		0,495	2,10		22,5	24,0	1,08
8,1	2,31		0,498	2,05		22,8	24,0	1,09
8,7	2,48		0,515	1,72		23,5	25,0	1,13
9,4	2,68		0,529	1,50		23,8	26,0	1,16
9,8	2,79		0,530	1,48		24,0	26,0	1,16
10,0	2,85		0,535	1,41		24,0	26,5	1,17
10,6	3,02		0,552	1,19		25,0	27,5	1,22
13,2	3,76		0,574	0,95		26,0	29,0	1,23

Versuch No. 6

Rohrquerschnitt: 2 1/2"

$q = 31,7 \text{ cm}^2$

$D_p = 0,445 \text{ mm}$

$w = 450 \text{ g}$

$L_0 = 27,6 \text{ cm}$

$\Delta P_{\max} = 14,2 \text{ g/cm}^2$

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP_c	L_{\min}	L_{\max}	l_e
2,5	0,71	8,2	0,454	3,2	8,6	27,6		
4,8	1,31	13,6	0,455	3,15	14,5	27,7		
5,2	1,48	14,4	0,455	3,15	15,3	27,7		
5,6	1,59	const.	0,464	2,9	const.	28,1		
6,0	1,71		0,476	2,55		28,2	29,5	1,05
6,4	1,82		0,480	2,45		28,5	29,5	1,05
7,1	2,02		0,499	2,05		29,2	31,0	1,09
7,4	2,11		0,501	1,98		29,5	31,0	1,10
7,9	2,25		0,513	1,76		30,0	32,0	1,12
8,9	2,54		0,525	1,56		31,0	32,5	1,15
10,4	2,96		0,535	1,41		31,5	33,5	1,18
11,6	3,30		0,559	1,10		33,0	35,5	1,24

Versuch No. 7

Rohrdurchmesser: 4"

q = 81,2 cm²

D_p = 0,545 mm

w = 765 g

L_o = 15,5 cm

ΔP_{max} = 9,4 g/cm²

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
2,1	0,75	4,4	0,396	5,85	2,5	16,6		
3,0	1,05	5,4	0,400	5,65	3,2	16,7		
4,6	1,61	8,2	0,413	4,9	5,6	17,1		
5,6	1,96	8,9	0,413	4,9	6,1	17,1		
6,4	2,24	8,9	0,422	4,45	const.	17,3	17,4	1,12
7,0	2,45	const.	0,413	4,9		17,1	17,4	1,11
7,4	2,59		0,420	4,5		17,1	17,4	1,11
7,7	2,69		0,437	3,8		17,4	18,1	1,15
8,4	2,96		0,437	3,8		17,4	18,4	1,16
8,9	3,12		0,437	3,8		17,1	18,4	1,15
9,7	3,39		0,437	3,8		17,0	18,5	1,15
9,9	3,46		0,445	3,5		17,0	18,5	1,15
10,6	3,71		0,445	3,5		17,4	18,7	1,16
11,7	4,09		0,452	3,25		17,5	19,0	1,18
13,9	4,86		0,462	2,95		17,7	19,5	1,20
16,0	5,60		0,478	2,5		17,8	20,5	1,23

Versuch No. 8

Rohrdurchmesser: 4"

q = 81,2 cm²

D_p = 0,445 mm

w = 595 g

L₀ = 12,0 cm

ΔP_{max} = 7,3 g/cm²

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
3,3	0,94	6,4	0,402	5,5	3,9	13,0		
5,2	1,48	6,2	0,426	4,25	4,9	13,5		
6,3	1,80	6,1	0,435	3,85	const.	13,8		
6,8	1,94	const.	0,435	2,55		13,8		
7,4	2,11		0,476	2,55		14,2	15,7	1,24
7,7	2,19		0,476	2,55		13,8	16,0	1,24
8,8	2,51		0,485	2,35		13,9	16,3	1,26
9,7	2,76		0,491	2,2		14,0	16,7	1,27
10,4	2,96		0,495	2,1		14,0	16,9	1,29
11,2	3,19		0,501	1,98		14,1	17,1	1,30
11,6	3,30		0,517	1,69		14,8	17,7	1,35
13,2	3,76		0,529	1,5		14,1	18,3	1,29
13,7	3,91		0,529	1,5		14,4	18,7	1,38
15,2	4,35		0,535	1,41		14,2	19,6	1,40
16,9	4,81		0,541	1,33		14,4	19,7	1,41

Versuch No. 9

Rohrdurchmesser: 4"

$q = 81,2 \text{ cm}^2$

$D_p = 0,3 \text{ mm}$

$w = 500 \text{ g}$

$L_o = 10,3 \text{ cm}$

$\Delta P_{\max} = 6,2 \text{ g/cm}^2$

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP_c	L_{\min}	L_{\max}	l_e
0,8	0,15	4,4	0,410	5,05	2,3	11,1		
1,2	0,23	4,9	0,410	5,05	3,2	11,1		
1,9	0,37	6,3	0,440	3,7	5,7	11,0		
2,1	0,40	5,4	0,440	3,7	4,9	11,0	12,2	1,12
2,5	0,48	const.	0,458	3,1	const.	11,1	12,3	1,13
2,8	0,54		0,473	2,65		11,3	13,1	1,17
3,1	0,59		0,480	2,45		11,1	13,6	1,21
3,3	0,64		0,472	2,65		11,2	14,1	1,22
3,7	0,71		0,480	2,45		11,2	13,7	1,21
4,0	0,77		0,480	2,45		11,4	13,7	1,21
4,2	0,81		0,480	2,45		11,4	13,7	1,22
4,5	0,86		0,480	2,45		11,3	13,8	1,22
4,9	0,94		0,480	2,45		11,3	13,8	1,22
5,4	1,04		0,489	2,25		11,5	13,9	1,22
5,8	1,11		0,489	2,25		11,2	14,1	1,24

Versuch No. 10

Rohrdurchmesser: 4"

q = 81,2 cm²

D_p = 0,3 mm

w = 1007 g

L_o = 22,2 cm

ΔP_{max} = 12,4 g/cm²

v	Re	ΔP	ξ	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
1,17	0,22	8,7	0,420	4,55	6,4	22,7		
1,44	0,28	11,3	0,417	4,65	8,2	22,6		
1,57	0,30	11,4	0,420	4,55	8,4	22,4	23,1	1,03
1,87	0,36	11,2	0,425	4,3	8,1	22,4	23,5	1,03
2,06	0,40	11,4	0,430	4,05	const.	22,6	23,6	1,04
2,24	0,43	const.	0,435	3,9		22,6	24,1	1,05
2,46	0,47		0,435	3,85		22,4	24,4	1,05
2,70	0,52		0,436	3,9		22,2	24,3	1,04
2,93	0,56		0,447	3,45		23,0	24,8	1,08
3,29	0,63		0,454	3,2		23,0	25,1	1,08
3,84	0,74		0,456	3,15		23,0	25,6	1,10
4,14	0,80		0,462	2,95		23,0	26,0	1,10
4,44	0,85		0,466	2,85		23,0	26,1	1,11
4,77	0,92		0,466	2,85		23,4	26,1	1,12
5,14	0,98		0,475	2,60		23,5	26,7	1,13
5,48	1,05		0,475	2,60		23,4	26,9	1,14
5,82	1,12		0,480	2,45		23,4	27,4	1,14

Versuch No. 11

Rohrdurchmesser: 4"

q = 81,2 cm²

D_p = 0,16 mm

w = 412 g

L₀ = 8,8 cm

ΔP_{max} = 5,1 g/cm²

v	Re	ΔP	ε	$\frac{(1-\xi)^2}{\xi^3}$	ΔP _c	L _{min}	L _{max}	l _e
0,15	0,02	2,9	0,414	4,85	2,9	9,2		
0,46	0,05	4,3	0,465	2,85	5,05	9,5		
0,77	0,08	4,2	0,470	2,75	5,1	9,3	11,1	1,16
1,40	0,14	const.	0,485	2,35	const.	9,5	11,5	1,19
1,90	0,19		0,485	2,35		9,4	11,5	1,21
2,10	0,22		0,491	2,2		9,4	11,8	1,22
2,50	0,26		0,495	2,1		9,3	12,1	1,23
2,60	0,26		0,500	2,0		9,4	12,1	1,23
2,90	0,30		0,498	2,05		9,5	12,1	1,24
3,20	0,33		0,505	1,91		9,5	12,3	1,25
3,40	0,35		0,509	1,83		9,6	12,5	1,28
3,60	0,37		0,522	1,60		9,5	13,0	1,30
3,80	0,39		0,526	1,54		9,6	13,3	1,29
4,10	0,42		0,522	1,60		9,7	13,0	1,32
4,30	0,44		0,535	1,41		9,3	13,5	1,31
4,60	0,47		0,525	1,56		9,5	13,5	1,33
4,80	0,49		0,539	1,35		9,7	13,9	1,35
5,10	0,52		0,545	1,21		9,7	14,3	1,36
5,30	0,54		0,550	1,21		9,5	14,3	1,36
5,80	0,60		0,550	1,21		9,5	14,4	1,35

Aus den oben angeführten Zahlentabellen wurde nun zur Bestimmung des Wirbelpunktes die REYNOLDS'sche Zahl gegenüber dem Druckverlust auf doppelt logarithmisches Papier aufgetragen. Der Wirbelpunkt ist nach der Definition von W. BROETZ (48) der Schnittpunkt der beiden Geraden, die in den nachfolgenden Figuren 4 - 7 ersichtlich sind.

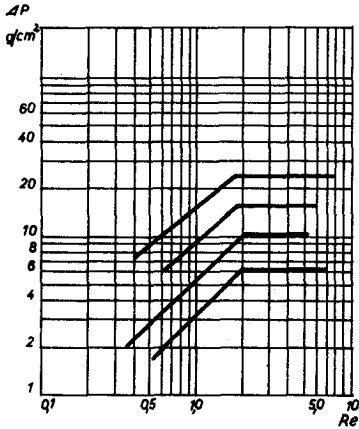


Fig. 4 $D_p = 0,545$

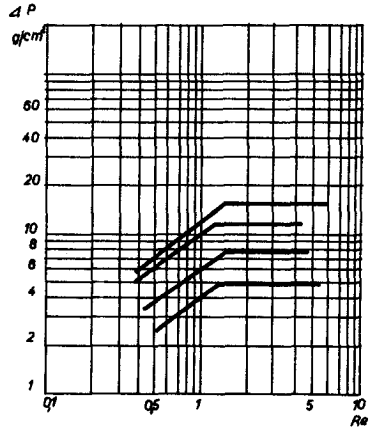


Fig. 5 $D_p = 0,445$

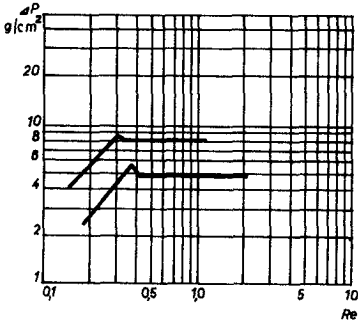


Fig. 6 $D_p = 0,3$

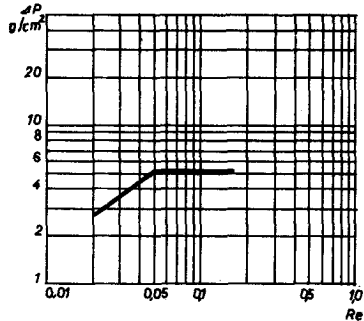


Fig. 7 $D_p = 0,16$

Aus diesen Figuren geht einerseits hervor, dass der Druckabfall mit steigender Schichthöhe zunimmt, dass aber andererseits die REYNOLDS'sche Zahl am Wirbelpunkt von der Schichthöhe unabhängig ist; sie ist jedoch abhängig von der Partikelgrösse, und zwar nimmt sie mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser ab.

In der nachfolgenden Tabelle wurden die Messgrössen am Wirbelpunkt aus den Figuren 4 - 7 und den entsprechenden Versuchstabellen entnommen und zusammengestellt.

Zusammenstellung der Messgrössen am Wirbelpunkt

No.	D_p	w	L_{WP}	ξ_{WP}	v_{WP}	Re_{WP}	$\frac{\Delta P \text{ gem.}}{\Delta P \text{ ber.}}$
1	0,545	270	16,9	0,464	6,0	2,0	0,94
2	0,545	400	24,6	0,463	5,6	1,96	1,07
3	0,545	575	35,0	0,468	5,2	1,82	1,06
4	0,445	200	12,5	0,465	4,6	1,35	1,01
5	0,445	350	21,5	0,454	4,4	1,30	0,98
6	0,445	450	27,7	0,455	5,2	1,50	1,00
7	0,545	765	17,3	0,422	6,0	2,0	0,94
8	0,445	595	13,8	0,423	4,8	1,4	0,93
9	0,300	500	12,0	0,440	1,7	0,35	0,88
10	0,300	1007	22,9	0,420	1,5	0,30	0,92
11	0,160	412	10,1	0,465	0,46	0,05	0,83

Diese Zusammenstellung der Messgrössen am Wirbelpunkt zeigt die Abhängigkeit der Gas- resp. Massengeschwindigkeit von der Partikelgrösse. Das zur Bildung einer Wirbelschicht minimal notwendige Kornzwischenraumvolumen ist von der Partikelgrösse und der Schichthöhe unabhängig und wird nur vom Rohrdurchmesser etwas beeinflusst. Dies rührt von Reibungseffekten an der Gefässwand her, die notgedrungen bei grösseren Rohrquer-

schnitten weniger ins Gewicht fallen. Die Reibung an der Gefässwand behindert die Bewegung der einzelnen Teilchen. Zur Ausbildung einer Wirbelschicht ist daher eine grössere Expansion der Schüttschicht bei engen Rohren Voraussetzung.

In einer weiteren Tabelle sind die berechneten und die gemessenen Gasgeschwindigkeiten am Wirbelpunkt einander gegenübergestellt, wobei auch die in Zusammenarbeit mit E. GRAF (47) gemessenen Werte berücksichtigt wurden.

Gemessene und berechnete Gasgeschwindigkeiten

D_p	v_{WP} (mittel) gemessen	v_{WP} berechnet	v_{WP} GRAF
0,545	5,7	7,6	8,06
0,443	4,75	5,08	5,74
0,300	1,6	2,3	2,32
0,160	0,46	0,67	-

Aus dieser Zusammenstellung ist klar ersichtlich, dass es für die experimentelle Bestimmung der Strömungsgrössen am Wirbelpunkt nicht bedeutungslos ist, ob der Wirbelpunkt im abnehmenden oder im intensiver werdenden Luftstrom gemessen wird. Mit GRAF zusammen wurde der Wirbelpunkt im abgedrosselten, in dieser Arbeit aber im zunehmenden Gasstrom bestimmt. Die von GRAF publizierten Werte liegen höher, die hier gemessenen aber etwas tiefer als die berechneten. Da aber die Werte nur im Gebiete der Ablesefehler, resp. der visuellen Beurteilung des Schichtzustandes schwanken, kann die nachfolgende Gleichung für die Berechnung der Massengeschwindigkeit am Wirbelpunkt als gute Näherung angenommen werden

$$G_{WP} = 0,00056 \frac{\rho \cdot \gamma_g (\gamma_f - \gamma_g)}{\mu_g} D_p^2$$

B. Adsorption von Wasserdampf

I. Bestimmung der Sorptionskurven auf dynamischem Wege

Die Bestimmung der Sorptionskurven wurde zur Charakterisierung der verwendeten Gele ausgeführt. Das Schüttgewicht derselben wurde wie folgt bestimmt:

Ein Messzylinder von 100 cm^3 Inhalt wurde mit der entsprechenden Gelsorte bis zur Marke aufgefüllt. Darauf wurde diese Menge Gel auf ein Papier ausgeschüttet und anschliessend von dort wieder in den Zylinder eingefüllt. Erreichte das Gelvolumen die Marke wieder, so wurde die Gelmenge gewogen. War dies nicht der Fall, so ergänzte man auf das vorgeschriebene Volumen und ging wie oben beschrieben so lange vor, bis das Gelvolumen bei zweimaliger Aufschüttung konstant blieb. Anschliessend wurde die so ermittelte Gelmenge gewogen. Die weiter unten angegebenen Schüttgewichte sind das Mittel aus fünf Bestimmungen.

1. Apparatives

Die Apparatur, in welcher die Sorptionskurven bestimmt wurden, ist in Figur 8 dargestellt. Die von der Institutsleitung gelieferte Pressluft wurde im Trockenturm (1) über Silikagel getrocknet. Mit den beiden Nadelventilen (2) und den Strömungsmessern (3) konnten zwei Luftmengen kontrolliert werden. Der eine Luftstrom wurde in einem Sättigungsturm (4) mit Wasser beladen und anschliessend im oberen Teil des Sättigers mit dem andern, trockenen, Luftstrom gemischt. Der Sättigungsturm bestand aus einem doppelwandigen Glasgefäss, das zur Hälfte mit Raschigringen und Wasser gefüllt war. Im durch die Doppelwand geschaffenen Mantel zirkulierte zur Aufrechterhaltung

isothermer Verhältnisse Wasser von bestimmter Temperatur. Die beiden Luftströme konnten zur Erzielung beliebiger Feuchtigkeitsgrade beliebig gegeneinander variiert werden. Die nun feuchte Luft strömte durch die Silikagelschicht im Adsorptionsgefäß (5), welches sich in einem Behälter mit Wasser von konstant 20⁰C befand. Das vom Silikagel aus dem Luftstrom nicht adsorbierte Wasser wurde in einem "Foxboro-Dewcel-Dynalog"-Gerät bestimmt, dessen Arbeitsweise bei der Beschreibung der Wirbelschicht-Adsorptions-Apparatur näher besprochen wird.

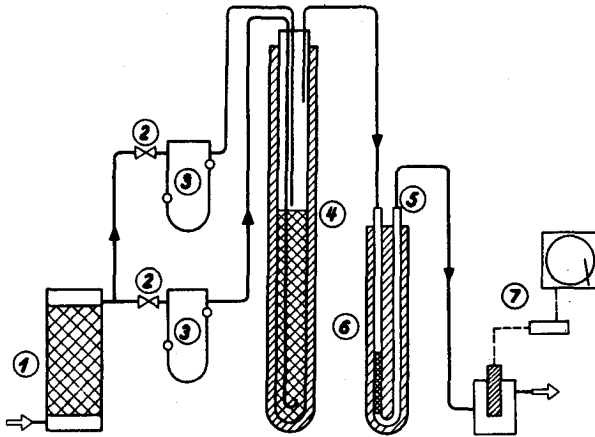


Fig. 8 Dynamische Adsorptionsapparatur

Legende zu Fig. 8:

- | | |
|---------------------|------------------------------------|
| (1) Trockenturm | (5) Adsorptionsgefäß |
| (2) Nadelventile | (6) Wasserbehälter |
| (3) Strömungsmesser | (7) "Foxboro-Dewcel-Dynalog"-Gerät |
| (4) Sättigungsturm | |

2. Durchführung der Versuche

Eine abgewogene, bei 150°C vorgetrocknete, Menge Silikagel wurde in das Adsorptionsgefäss eingefüllt. Anschliessend wurde das Gel in steigender Reihenfolge der relativen Feuchtigkeit bis zum Gleichgewicht beladen, und die jeweilige Gleichgewichtsbeladungshöhe gravimetrisch bestimmt. Diese Messungen wurden an einem weit- und einem engporigen Gel durchgeführt.

Ausser der jeweiligen Aenderung der Wasserdampfkonzentration galten für alle Versuche die nachfolgenden Daten:

weitporiges Silikagel: Schüttgewicht 53 g/100 cm³
engporiges Silikagel : Schüttgewicht 62 g/100 cm³
Partikelgrösse : 0,3 mm
Schichtlänge : 15 cm
Adsorptionsgefäss : 2 cm Durchmesser
Luftgeschwindigkeit : 120 l/h
Adsorptionstemperatur : 20°C

3. Resultate

Die Beladungshöhen bei Gleichgewicht wurden für eng- und weitporiges Silikagel in der folgenden Tabelle den entsprechenden relativen Feuchtigkeiten gegenübergestellt:

rel. F. bei 20°C %	Beladungshöhe in g H ₂ O / 100 g Gel	
	weitporig	engporig
10	2,5	7,9
20	6,1	13,2
30	9,8	17,5
40	16,2	21,3
50	26,5	24,3
60	49,6	27,0
70	53,8	29,1
80	57,0	30,7
90	60,0	32,2

In Figur 9 sind die Gleichgewichtsbeladungen gegenüber den entsprechenden relativen Feuchtigkeiten graphisch aufgetragen.

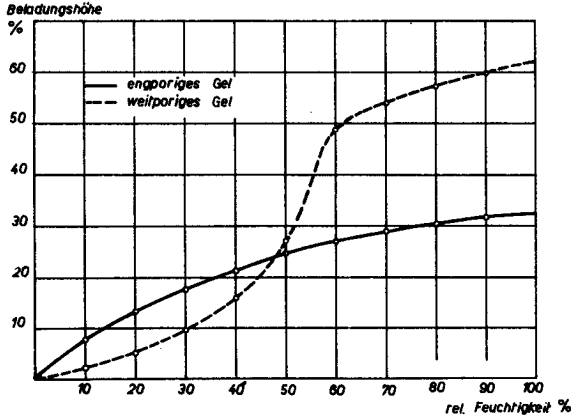


Fig. 9 Sorptionskurven für eng- und weitporiges Silikagel (20°C)

Die beiden Kurven lassen deutlich erkennen, dass in Bezug auf das Wasseraufnahmevermögen bei niederen Wasserdampftensionen das engporige Silikagel dem weitporigen überlegen ist. Im Gebiete der hohen Wasserdampfpartialdrucke aber ändern sich die Verhältnisse zugunsten des weitporigen Gels.

II. Wasserdampfadsorption in der Wirbelschicht

1. Apparatives

Die Apparatur, in der die Adsorptionsmessungen ausgeführt wurden, bestand aus drei Teilen:

- a. der Luftbefeuchtungsanlage
- b. der Adsorptionsanlage und
- c. der Messanlage.

Figur 10 stellt ein Gesamtschema dieser Apparatur dar.

a. Die Befeuchtungsanlage

Die Luft, mit der das Gebläse ($25 \text{ m}^3/\text{h}$; 7 m WS) die Anlage beschickte, wurde an den Hahnen (2) in zwei Teile geteilt, die zur Erreichung verschiedener Feuchtigkeitsgrade beliebig gegeneinander variiert und deren Mengen an den Staurändern (4) gemessen werden konnten.

Der eine Luftstrom wurde im Trockenturm (7) über grobstückigem Silikagel getrocknet. Dieser Trockenturm bestand aus einem Glasrohr von 5 cm Durchmesser und 100 cm Länge. Er war elektrisch durch eine Widerstandswicklung heizbar und nach aussen mit Asbestschnur isoliert. Die Regeneration des Trocknungsmittels erfolgte durch indirekte Erhitzung der Turmwände und Durchblasen von Luft.

Der andere Luftstrom wurde in einem Rieselturm (8) befeuchtet. Dieser bestand aus einem Glasrohr von 8 cm Durchmesser und 150 cm Länge und war mit Raschigringen gefüllt, die unten auf einem Kupferdrahtnetz ruhten. Oben und unten war der Turm mit durchlochtem Gummistopfen verschlossen. Das zur Befeuchtung notwendige Wasser wurde aus dem Vorratsgefäß (9) von der Thermostatummwälzpumpe (10) angesogen, auf 25°C erwärmt und oben in den Rieselturm hineingepumpt, von wo es

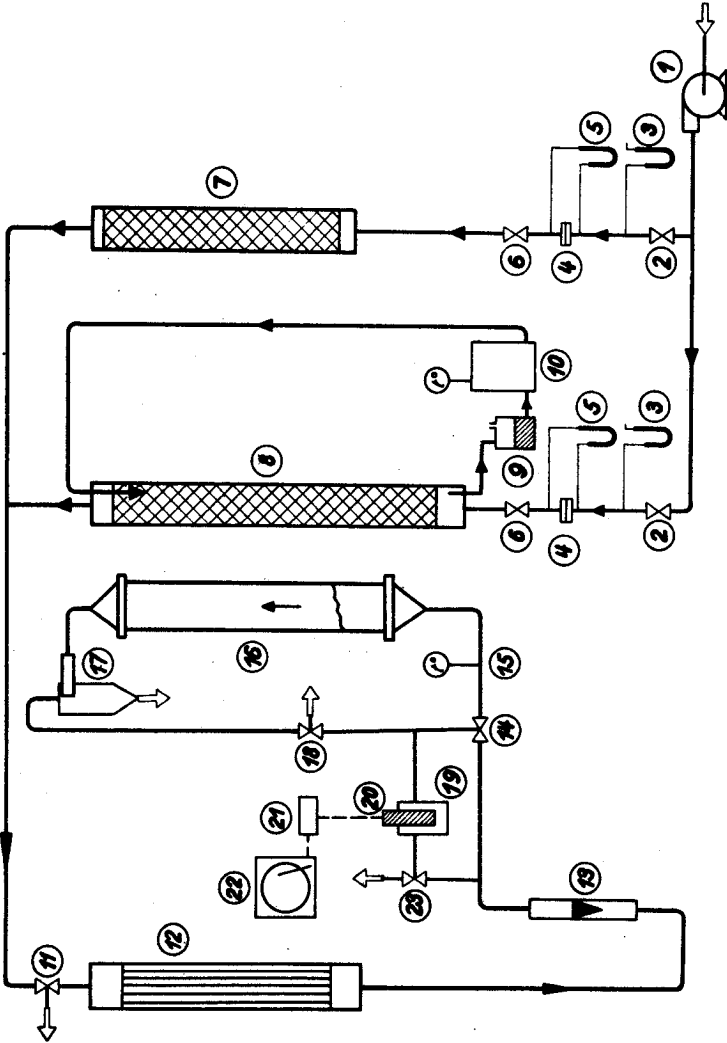


Fig. 10 Wirbelschicht-Adsorptions-Apparatur

Legende zu Figur 10:

- 1 Gebläse
- 2 Zweiweghähnen
- 3 Quecksilbermanometer
- 4 Stauränder
- 5 Schrägrohrmanometer
- 6 Zweiweghähnen
- 7 Trockenturm
- 8 Rieselturm
- 9 Wasservorratsgefäß
- 10 Thermostatumwälzpumpe
- 11 Dreiweghahn
- 12 Wärmeaustauscher
- 13 Rotameter
- 14 Dreiweghahn
- 15 Thermometer
- 16 Adsorptionsturm
- 17 Zyklonabscheider
- 18 Dreiweghahn
- 19 Kupfergefäß
- 20 Taupunktmesszelle (Dewcel)
- 21 Steuerungsgerät
- 22 Registriergerät (Dynalog recorder)
- 23 Dreiweghahn

über die Raschigringe herunterrieselte und in das Vorratsgefäß zurückfloss. Der Auslauf des Wassers in den Rieselturm befand sich 10 cm unterhalb der oberen Grenze der Raschigringfüllung, damit eventuell von der Luft mitgerissene Wassertröpfchen an den trockenen Raschigringen abgestreift werden konnten.

b. Die Adsorptionsanlage

Die aus der Befeuchtungsanlage austretende Luft wurde mit der getrockneten oberhalb des Rieselturmes gemischt und strömte dann durch den Hahn (11) in den Wärmeaustauscher (12). Dieser bestand aus einem Plexiglasrohr von 120 cm Länge und einem Durchmesser von 10 cm. 19 Messingrohre von 1 cm lichter Weite und 100 cm Länge waren in zwei Plexiglasplatten von 1 cm Dicke eingepresst. Das ganze Rohrbündel war in das Plexiglasrohr eingeleimt, welches oben und unten mit je einer Scheibe aus dem gleichen Material verschlossen wurde. Zur Intensivierung der Flüssigkeitsströmung um das Rohrbündel herum, war dieses mit drei Schikanen versehen. Als Austauschflüssigkeit diente Wasser von 25°C, welches vom Thermostaten (10) umgewälzt wurde. Im Rotameter (13) konnte das Gesamtvolumen der Luft, bevor diese in den Adsorptionsturm (16) eintrat, gemessen werden.

Durch das Hahnsystem (14,18,23) war es möglich, die Luft unter Umgehung des Adsorptionsturmes direkt in die Messanlage zu schicken oder ins Freie zu leiten. Als Adsorptionsturm diente ein Rohr aus Plexiglas, von 10 cm Durchmesser und 120 cm Länge. Unten und oben waren als konische Lufteintritts- resp. -Austrittsstutzen Messingtrichter angeflanscht, deren unterer zur besseren Verteilung der eintretenden Luft mit Glaskugeln gefüllt war, die zudem als Auflagefläche für das Adsorptionsmittel dienten. Am oberen Ende war der Adsorptionsturm mit einem Zyklonabscheider versehen, der mitgerissene Silikagelpartikel aus dem Luftstrom niederschlug und so eine Verstaubung der Messanlage verhinderte.

c. Die Messanlage

Die aus dem Adsorptionsturm austretende Luft gelangte über den Hahn (18) in das Kupfergefäß (19) und umströmte dort die Taupunktmesszelle (20). Die Feuchtigkeitsmessung geschah mit einem Dewcel-Dynalog-Gerät der Firma FOXBORO, welches nach folgender Methode arbeitet:

Auf der Taupunktmesszelle, einem dünnwandigen Metallrohr, sind zwei von einander unabhängige Silberdrähte in Glaswolle eingewickelt. Diese Glaswolle ist mit einer gesättigten Lithiumchloridlösung getränkt. Als hygroskopische Substanz hat dieses das Bestreben, sich mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit ins Gleichgewicht zu stellen. Ist der Feuchtigkeitsgehalt der Luft grösser als er bei der herrschenden Temperatur dem Gleichgewicht im Lithiumchlorid entspricht, so nimmt dieses Wasser auf, wodurch seine Leitfähigkeit erhöht wird. Das hat zur Folge, dass durch die beiden Silberdrähte ein Strom fließen kann, der das Metallrohr auf die Gleichgewichtstemperatur aufheizt. Diese Temperaturerhöhungen oder gegebenenfalls -Erniedrigungen werden durch ein in das Metallrohr eingebautes Widerstandsthermometer gemessen und auf einen Schreiber übertragen. Eine Eichentabelle gestattet die aufgetragenen Temperaturen in Prozente relativer Feuchtigkeit oder in absolute Feuchtigkeiten ($\text{g Wasser/m}^3 \text{ Luft}$) umzurechnen. Der Messbereich des Gerätes erstreckt sich für beliebige Temperaturen von 15 - 100 % rel. Feuchtigkeit. Sollen Wasserdampfgehalte unter 15 % rel. Feuchtigkeit bei 20°C gemessen werden, so kann dies dadurch erfolgen, dass die Luft, welche die Messzelle umströmt, auf z.B. 0°C abgekühlt wird. Die Folge davon ist eine Verschiebung des Messbereiches von 15 - 100 % rel. Feuchtigkeit in das Gebiet der nun herrschenden tieferen Temperatur. Diese Messanlage muss für die Bestimmung ganz kleiner Wasserdampfkonzentrationen versagen, weil aus obenerwähntem Grunde die Umrechnungskurve keinen Nullpunkt aufweisen kann, sondern sich nur asymptotisch der Konzentrationsachse nähert.

2. Eichung der Befeuchtungsanlage

Die gewünschten Feuchtigkeitsgehalte wurden durch Mischen von trockener mit feuchter Luft erreicht. Um eine Basis zur Berechnung der Mischungsverhältnisse zu erhalten, wurde der Wassergehalt eines Luftstromes, der sich aus einem Volumenteil feuchter und einem Volumenteil trockener Luft zusammensetzte, bestimmt. Diese Mischung hatte einen Wassergehalt von $13,4 \text{ g/m}^3$ Luft, was einer relativen Feuchtigkeit von 70 % bei 20°C entspricht. Aus diesem Ergebnis liess sich die Zusammensetzung für andere Feuchtigkeitsgehalte berechnen.

Beispiel:

Teile Luft		Umrechnung	% rel. F.
trocken	feucht		
1	1	$\frac{140}{2}$	70
2	1	$\frac{140}{3}$	46,7
1	2	$\frac{280}{3}$	93,3

Die berechneten Werte wurden experimentell überprüft. Dabei ergab sich folgende Eichtablette:

Eichtablette

Teile Luft		% rel. Feuchtigkeit	
trocken	feucht	gemessen	berechnet
1,11	2	90	90
1,5	2	82	80
1	1	70	70
1,3	1	61	60
1,8	1	52	50
2,5	1	42	40
3,7	1	30	30
7	1	21	20

3. Versuche

Eine abgewogene Probe Silikagel, die während 15 h bei 150°C getrocknet worden war, wurde in das Adsorptionsgefäss gebracht. Darauf stellte man den gewünschten Luftstrom von bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt ein und liess während 210 min an der nun ausgebildeten Wirbelschicht adsorbieren. Die Menge Wasser, die von der Wirbelschicht nicht adsorbiert worden war, wurde als Durchbruchskurve vom Registriergerät aufgezeichnet und konnte nachher ausgewertet werden.

a. Einfluss der Partikelgrösse

Als Vorversuch wurde der Einfluss der Partikelgrösse auf die Adsorptionswerte abgeklärt. Aus Veröffentlichungen über dynamische Adsorptionsmessungen war bekannt, dass der Filtergrenzwert im Schüttschichtverfahren mit grösser werdendem Partikeldurchmesser abnimmt. Es war daher von Interesse zu wissen, ob die Partikelgrösse im Wirbelschichtverfahren die Adsorptionswerte im gleichen Sinne beeinflusst. Dass dies der Fall ist, zeigt untenstehende Tabelle.

Die Versuche wurden mit einem weitporigen Silikagel von 0,545, 0,445 und 0,3 mm Partikeldurchmesser, einer Luftmenge von 3,6 m³/h bei 70, 50 und 30 % rel. Feuchtigkeiten bei 20°C und Gelmengen von 1000 und 1500 g durchgeführt. Die Filtergrenzwerte, die aus den Durchbruchskurven in Figur 11 entnommen worden sind, sind in Tabelle 1 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser zusammengestellt.

Tabelle 1

D _p mm		0,545	0,445	0,300
Gelmenge g	rel. F. %	Filtergrenzwert %		
1000	70	1,05	1,2	1,13
	50	1,69	2,26	2,37
	30	2,34	2,24	2,42
1500	70	1,23	1,61	1,82
	50	1,12	1,69	2,52
	30	1,45	1,92	2,80

b. Versuchsbedingungen zur Variation von Gelmenge, Luftmenge und Wasserdampfkonzentration

Auf Grund des beschriebenen Vorversuches und der Tatsache, dass von den zur Verfügung stehenden Partikelgrößen die Teilchen von 0,3 mm Durchmesser den grössten homogenen Wirbelbereich aufwiesen, wurden die nachfolgenden Versuche an einem weit- und einem engporigen Silikagel von 0,3 mm Partikeldurchmesser ausgeführt.

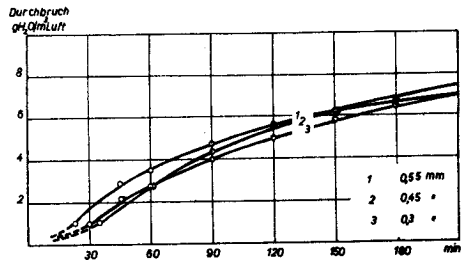
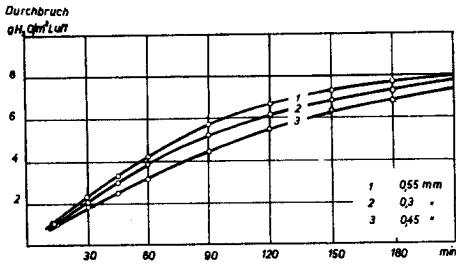
Die Wahl der Luftmenge war gegeben durch das physikalische Verhalten der Wirbelschicht. Bei einer Luftmenge von 1,3 m³/h begann das Silikagel eben homogen zu wirbeln, und bei 3,7 m³/h traten die ersten Inhomogenitäten in der Schicht auf. Die verwendeten vier verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten waren demnach 1,3, 2,0, 3,0 und 3,6 m³/h.

Zur Variation der Wasserdampfkonzentrationen wurden 30, 50, 70 und 90 % relativer Feuchtigkeit bei 20°C gewählt, währenddem 500, 750, 1000 und 1500 g Silikagel als Adsorbensmengen zur Anwendung kamen. Für jede Gelmenge wurden sämtliche Feuchtigkeiten und Luftmengen variiert und das sowohl beim weit- wie beim engporigen Gel.

Die Eintrittstemperatur des Luft-Wasserdampfstromes betrug 25±2°C.

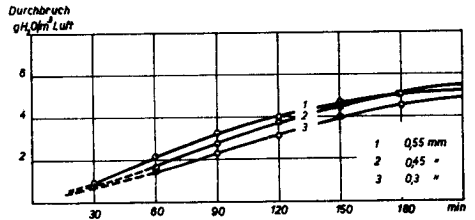
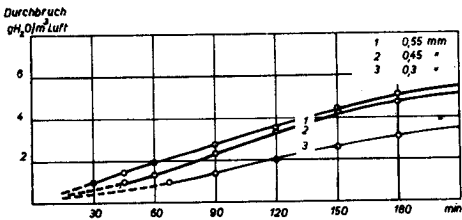
1000 g; 70 %

1500 g; 70 %



1000 g; 50 %

1500 g; 50 %



1000 g; 30 %

1500 g; 30 %

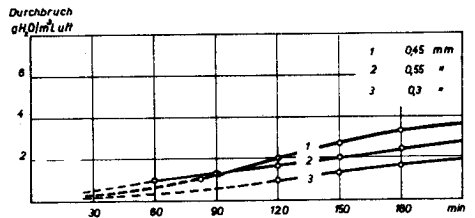
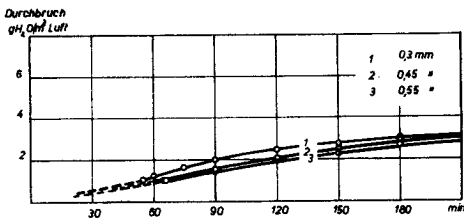


Fig. 11 Durchbruchkurven bei variablem Partikeldurchmesser

c. Auswertungsmethode

Nach Beendigung jedes Versuches wurde der vom Registriergerät aufgezeichnete Temperaturverlauf als Funktion der Zeit mit Hilfe einer Eichkurve umgerechnet, und die Durchbruchswerte in g durchgebrochenes Wasser pro m^3 Luft in Abhängigkeit der Versuchsdauer in ein rechtwinkliges Koordinatennetz eingetragen.

Durch stufenweise, mit Hilfe eines Planimeters graphisch durchgeführte Integration der Durchbruchskurven konnten die Beladungswerte erhalten werden. Diese wurden als Funktion der Versuchsdauer graphisch aufgetragen und ergaben so die Beladungskurven, aus welchen die Beziehungen zwischen den variierten Versuchsgrößen abgeleitet werden konnten.

4. Resultate

a.) Abhängigkeit der Beladung von der Gelmenge

Zur Abklärung des Zusammenhangs zwischen Beladung und Gelmengen wurden an vier verschiedenen Gelmengen Durchbruchskurven aufgenommen, welche in den Figuren 12 und 14 dargestellt sind. Die entsprechenden Beladungskurven finden sich in den Figuren 13 und 15.

I. weitporiges Gel

Versuchsbedingungen:

Gelmengen : 500, 750, 1000 und 1500 g

Luftmenge : 3,0 m³/h

Luftfeuchtigkeit: 70 % rel. Feuchtigkeit

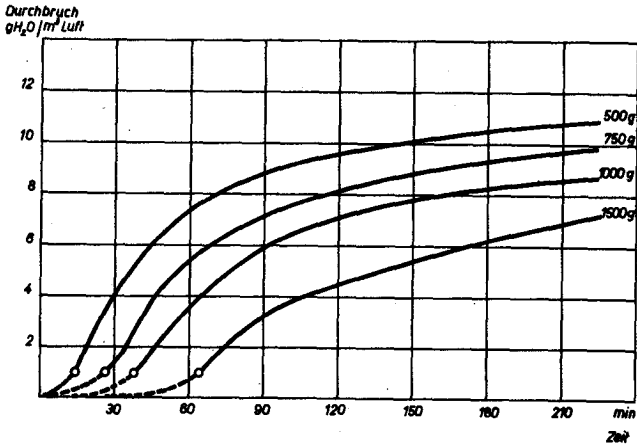


Fig. 12 Durchbruchkurven bei variabler Gelmenge

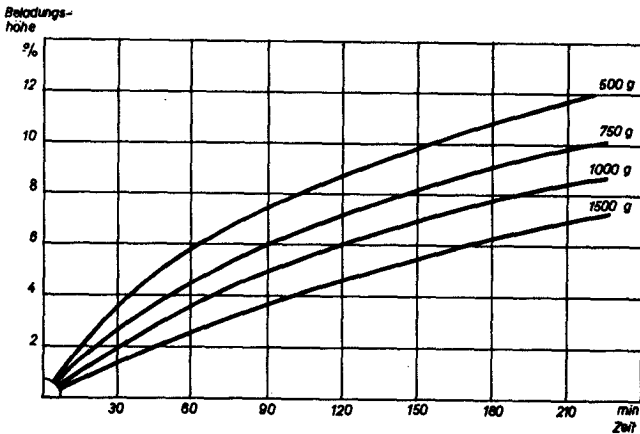


Fig. 13 Beladungskurven bei variabler Gelmenge

II. engporiges Gel

Versuchsbedingungen:

Gelmengen : 500, 750, 1000 und 1500 g

Luftmenge : 3,6 m³/h

Luftfeuchtigkeit: 70 % rel. Feuchtigkeit

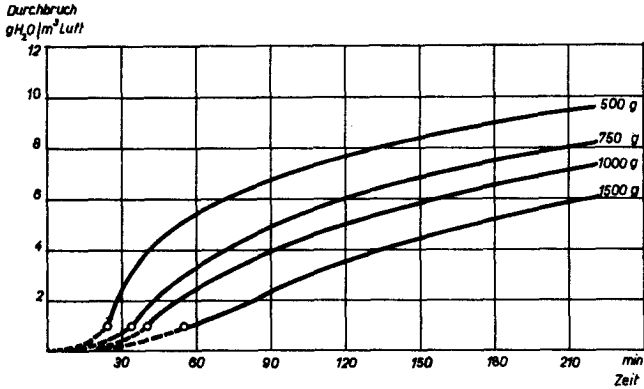


Fig. 14 Durchbruchkurven bei variabler Gelmenge

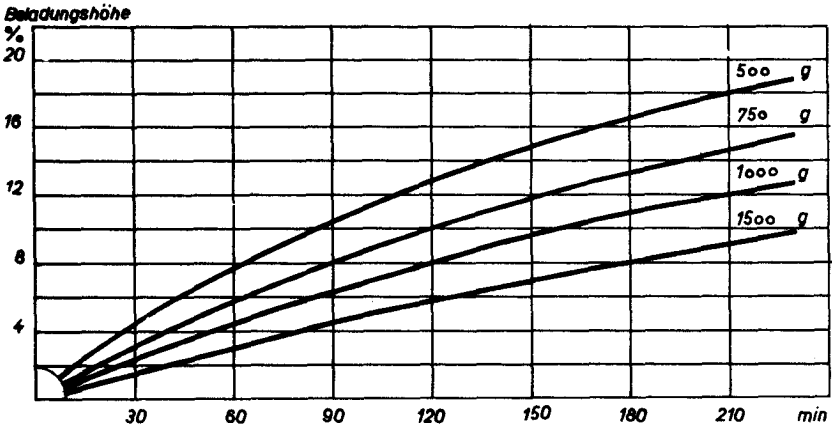


Fig. 15 Beladungskurven bei variabler Gelmenge

III. Diskussion der Ergebnisse

Die Beladungskurven sowohl des weit- wie des engporigen Gels zeigen in Bezug auf die angewandten Gelmengen eine bestimmte Gesetzmässigkeit.

Trägt man für bestimmte Beladungshöhen die Menge Gel gegenüber der zu ihrer Beladung benötigten Zeit auf, so ergibt sich für jede Beladungshöhe eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht (Fig. 16 und 17). Dies bedeutet, dass die bei konstanter Luftmenge und rel. Feuchtigkeit zur Erreichung einer bestimmten Beladungshöhe benötigte Zeit direkt proportional der angewandten Gelmenge ist.

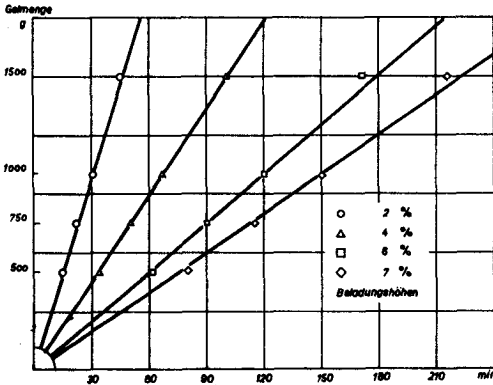


Fig. 16 Beladungszeit in Abhängigkeit der angewandten Gelmenge (weitporig)

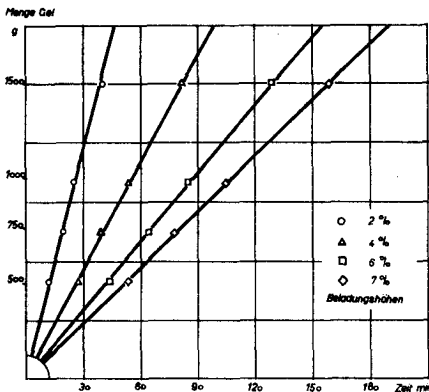


Fig. 17 Beladungszeit in Abhängigkeit der angewandten Gelmenge (engporig)

b.) Abhängigkeit der Beladung von der Luftmenge

In den beiden folgenden Versuchsreihen wurden an weit- und engporigem Gel die Durchbruchkurven für vier verschiedene Luftmengen bestimmt. Diese Durchbruchkurven sind in den Figuren 18 und 20 enthalten. Die Figuren 19 und 21 stellen wieder die entsprechenden Beladungskurven dar.

I. weitporiges Gel

Versuchsbedingungen:

Gelmenge : 750 g
Luftmengen : 3,6 3,0, 2,0 und 1,3 m³/h
Luftfeuchtigkeit: 70 % rel. Feuchtigkeit

Durchbruch
gH₂O/m³Luft

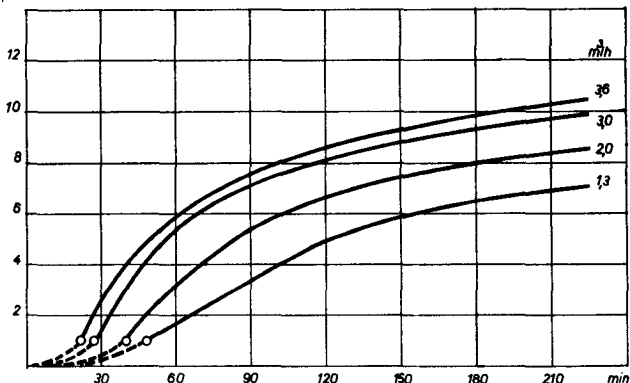


Fig. 18 Durchbruchkurven bei variabler Luftmenge

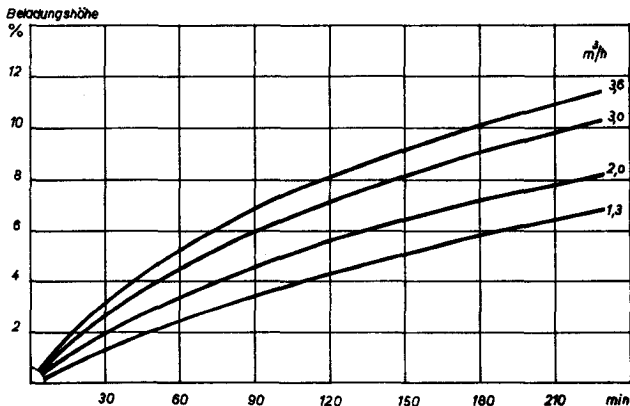


Fig. 19 Beladungskurven bei variabler Luftmenge

II. engporiges Gel

Versuchsbedingungen:

Gelmenge : 750 g

Luftmengen : 3,6, 3,0, 2,0 und 1,3 m³/h

Luftfeuchtigkeit: 70 % rel. Feuchtigkeit

Durchbruch
gH₂O/m³Luft

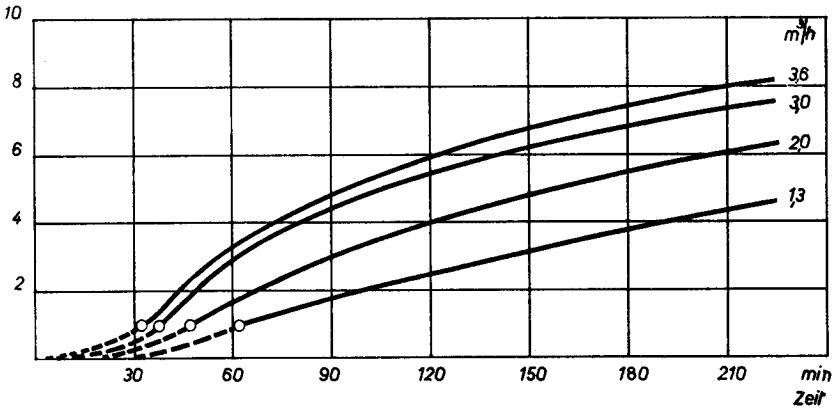


Fig. 20 Durchbruchkurven bei variabler
Luftmenge

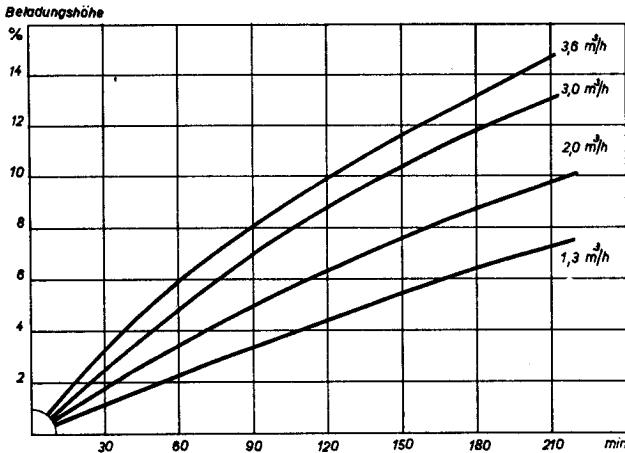


Fig. 21 Beladungskurven bei variabler
Luftmenge

III. Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die Beladungskurven in den Figuren 19 und 21, so wird ersichtlich, dass sowohl bei weit- wie bei engporigem Gel ein Zusammenhang zwischen der erreichten Beladungshöhe und der Menge der strömenden Luft besteht. Es zeigt sich, dass das Produkt aus der Luftmenge und der zur Erreichung eines bestimmten Beladungszustandes aufgewendeten Zeit für diese Beladungshöhe eine Konstante ist. Ausgehend von den Arbeiten, die DAVIS (39) über dynamische Adsorption von Ammoniak und Butan an Aktivkohle veröffentlicht und dabei eine lineare Abhängigkeit sowohl der Resistenzzeit, als auch der Sättigungszeit von der angewendeten Strömungsgeschwindigkeit gefunden hatte, wurde hier eine ähnliche Darstellung der Versuchsergebnisse angewandt. Trägt man nämlich die reziproken Luftmengen für bestimmte Beladungshöhen gegen die Versuchsdauer auf, so ergibt sich für jede dieser Beladungshöhen eine Gerade. Diese Geradenscharen sind für weitporiges Gel in Figur 22 und für engporiges Gel in Figur 23 dargestellt.

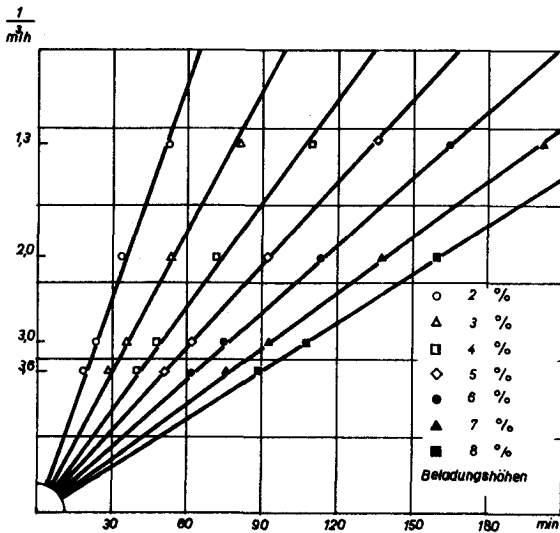


Fig. 22 Beladungszeit in Abhängigkeit der angewandten Luftmenge (weitporig)

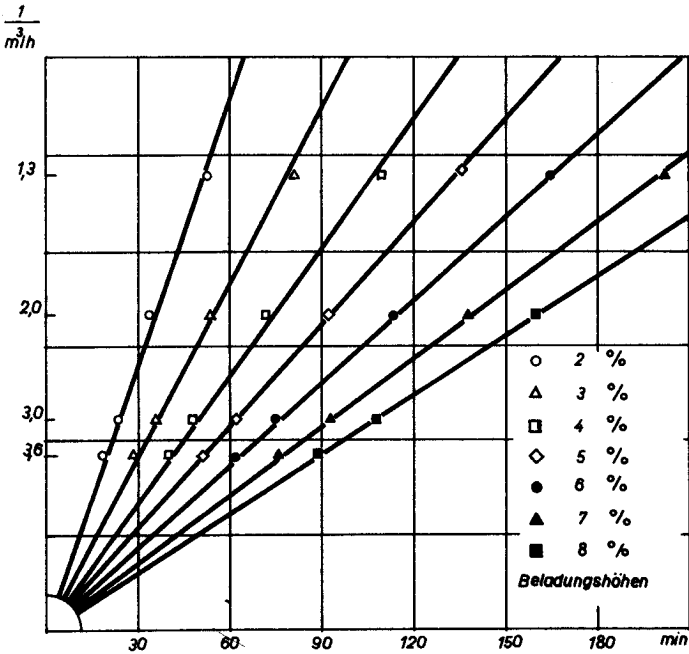


Fig. 23 Beladungszeit in Abhängigkeit der angewandten Luftmenge (engporig)

Diese Geraden sagen aus, dass zur Erreichung einer bestimmten Beladungshöhe nur die total in die Schicht hineingeschickte Wasserdampfmenge massgebend ist. Die Geschwindigkeit, mit der diese Wasserdampfmenge aufgegeben wird, hat somit keinen Einfluss auf die erreichte Beladungshöhe.

c.) Abhängigkeit der Beladung von der Wasserdampfkonzentration

Der Einfluss der Wasserdampfkonzentration wurde ebenfalls an eng- und weitporigem Silikagel untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Durchbruchkurven für verschiedene Wasserdampfkonzentrationen aufgenommen und in den Figuren 24 und 26 dargestellt. Der Beladungsverlauf der entsprechenden Gelle als Funktion der Versuchsdauer ist in den Figuren 23 und 25 aufgezeichnet.

I. weitporiges Gel

Versuchsbedingungen:

Gelmenge : 750 g
Luftmenge : 3,0 m³/h
Luftfeuchtigkeit: 17,3, 13,4 9,4 und 5,75 g/m³ Luft

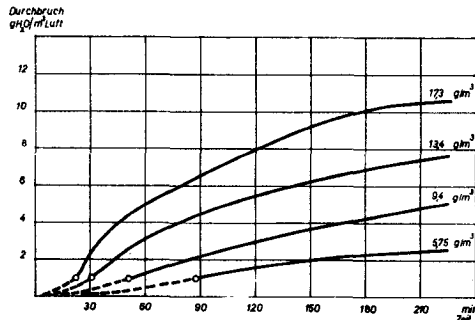


Fig. 24 Durchbruchkurven bei variabler Wasserdampfkonzentration

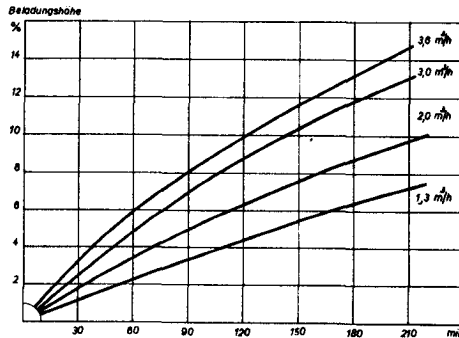


Fig. 25 Beladungskurven bei variabler Wasserdampfkonzentration

II. engporiges Gel

Versuchsbedingungen:

Gelmenge : 750 g

Luftmenge : 3,0 m³/h

Luftfeuchtigkeiten: 17,3 13,4 9,4 und 5,75 g/m³ Luft

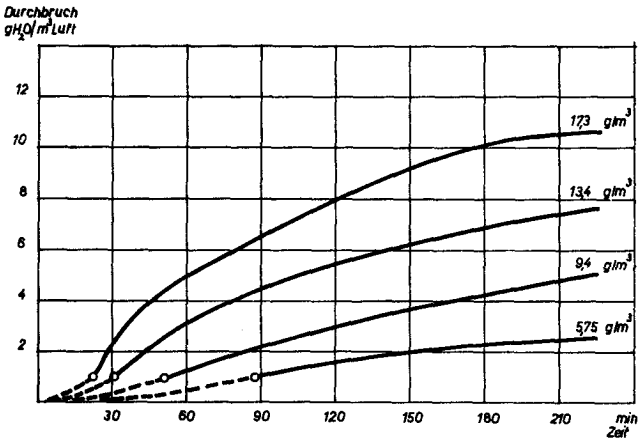


Fig. 26 Durchbruchkurven bei variabler
Wasserdampfkonzentration



Fig. 27 Beladungskurven bei variabler
Wasserdampfkonzentration

III. Diskussion der Ergebnisse

Der Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die zur Erreichung einer bestimmten Beladungshöhe benötigte Zeit wird beherrscht von der Isothermenform (resp. Form der Sorptionskurven) der betreffenden Gele. Zerlegt man die Isotherme des weitporigen Gels in zwei Aeste, die sich bei ca. 60 % rel. Feuchtigkeit schneiden (s. Fig. 9), so können diese beiden Teile, sowie die Isotherme des engporigen Gels grob betrachtet als Geraden angesprochen werden. Daraus ergibt sich, dass für weitporiges Gel die Abhängigkeit der Beladungszeit von der Wasserdampfkonzentration für das Gebiet der hohen, wie für das Gebiet der niederen Konzentrationen, und für engporiges Gel über das ganze Konzentrationsgebiet zum mindesten in erster Näherung linear verlaufen sollte. Dies gilt für kleine Beladungshöhen, wie die Figuren 28 und 29 zeigen. In diesen Figuren ist die reziproke Wasserdampfkonzentration gegenüber der Beladungszeit mit verschiedenen Beladungshöhen als Parameter aufgetragen.

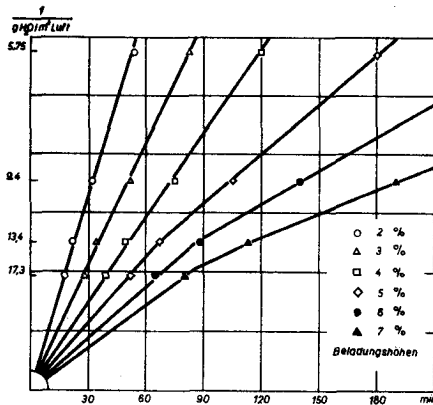


Fig. 28 Beladungszeit in Abhängigkeit der angewandten Wasserdampfkonzentration (weitporig)

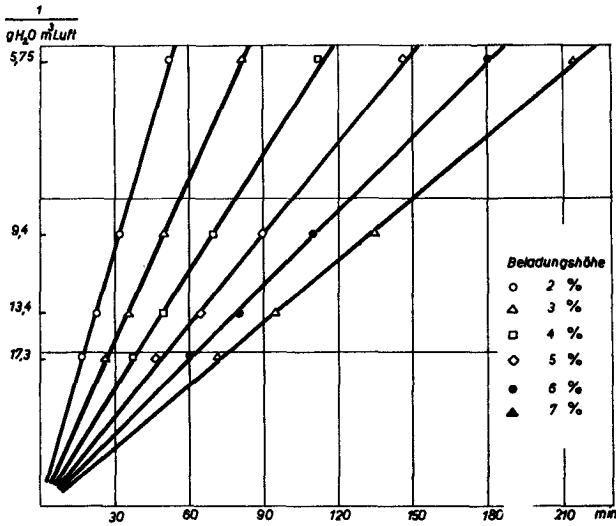


Fig. 29 Beladungszeit in Abhängigkeit der angewandten Wasserdampfkonzentration (engporig)

Bis zu einer Beladungshöhe von 4 % kann bei beiden Gelsorten kaum von einem Einfluss der Isothermenkrümmung gesprochen werden. Bei weitporigem Gel setzt dieser Einfluss bei 5 % Beladung deutlich ein, währenddem die Abhängigkeit der Beladungszeit von der Wasserdampfkonzentration im Gebiete der untersuchten Beladungshöhen bei engporigem Gel linear bleibt; der Einfluss der Isothermenkrümmung kommt bei engporigem Gel erst bei höheren Beladungen zum Ausdruck.

III. Wasserdampfadsorption in einer Schüttschicht (Festbett)

1. Allgemeines

Um die Beziehungen und Adsorptionswerte bei der Adsorption in einer Wirbelschicht mit denjenigen der Schüttschicht vergleichen zu können, wurden noch einige Messungen in einer Silikagelschüttschicht vorgenommen. Dabei wurde das Hauptaugenmerk ebenfalls auf den Einfluss der Gelmenge, Luftmenge und Luftfeuchtigkeit auf die Adsorptionswerte gerichtet. Damit die gemessenen Werte mit den Wirbelschichtwerten vergleichbar wurden, konnte nur dasselbe Gel von derselben Korngrösse, wie es in den vorhergehenden Versuchen zur Anwendung gekommen war, verwendet werden. Im Interesse der Abkürzung der jeweiligen Versuchsdauer wurden relativ hohe Luftgeschwindigkeiten gewählt. Dies bedingte aber, um die Ausbildung einer Wirbelschicht zu verhindern, ein Durchleiten des Luftstromes von oben nach unten.

Die Apparatur, die zur Ausführung dieser Versuche diente, war dieselbe, wie sie schon zur Bestimmung der Sorptionskurven Verwendung fand. Das Adsorptionsgefäss bestand aus einem Glasrohr von 2 cm Durchmesser, das an seiner unteren Seite mit einem dünnmaschigen Netz aus V_4A -Stahl versehen war. Das Gefäss ruhte in einem Wasserbade, welches zur Schaffung isothermer Verhältnisse konstant $20^{\circ}C$ aufwies. Zur Anwendung kam das en g porige Gel, dessen physikalische Daten schon im vorhergehenden Abschnitt angegeben worden sind.

2. Durchführung der Versuche

Im Adsorptionsgefäss wurde eine bestimmte Schichthöhe (oder -Länge) mit Silikagel, welches während 15 h bei 150⁰C vorge-trocknet worden war, aufgeschüttet. Anschliessend wurde das Gewicht dieser Schicht bestimmt.-

Im Allgemeinen werden Adsorptionsschichten nicht durch ihr Gewicht, sondern durch ihre Länge und ihren Querschnitt charakterisiert. Bei den Wirbelschicht-Versuchen war, um vergleichbare Messgrössen zu erhalten, die Grösse der Adsorbenschichten durch das Gewicht des verwendeten Gels angegeben, da bei den verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Expansionszustand und damit die Länge der Wirbelschicht differierten.-

Darauf wurde ein bekanntes Wasserdampf-Luftgemisch durch das Adsorbens geleitet, und die aus der Schicht austretende Wasserdampfkonzentration mit der Taupunktmesszelle bestimmt. Die durchbrechende Wasserdampfkonzentration wurde als Funktion der Versuchsdauer vom Dynalog-Registriergerät aufgezeichnet.

Die Auswertung der Versuche geschah auf dieselbe Art, wie sie schon bei den Wirbelschicht-Messungen beschrieben wurde.

3. Resultate

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuche, die zur Abklärung obenerwähnter Zusammenhänge ausgeführt wurden, in Kurvenbildern dargestellt. Die Figuren 30, 33 und 36 enthalten die Durchbruchkurven, währenddem in den Figuren 31, 34 und 37 die entsprechenden Beladungskurven eingezeichnet sind.

a.) Abhängigkeit der Beladung von der Schichtlänge

I. Versuchsbedingungen:

Schichtlängen : 5, 10 und 15 cm

Luftmenge : 300 l/h

Luftfeuchtigkeit: 70 % rel. Feuchtigkeit

Durchbruch
g_{H₂O}/m³Luft

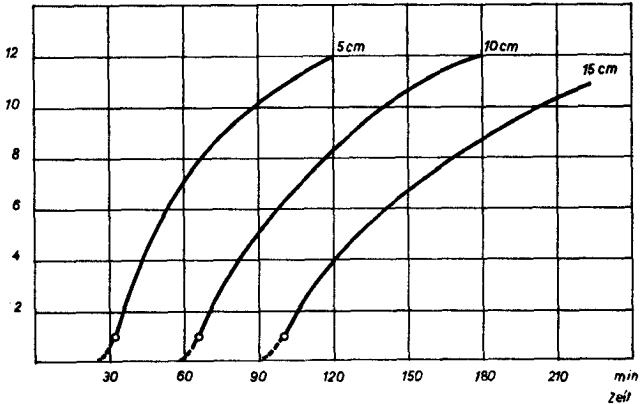


Fig. 30 Durchbruchkurven bei variabler Schichtlänge

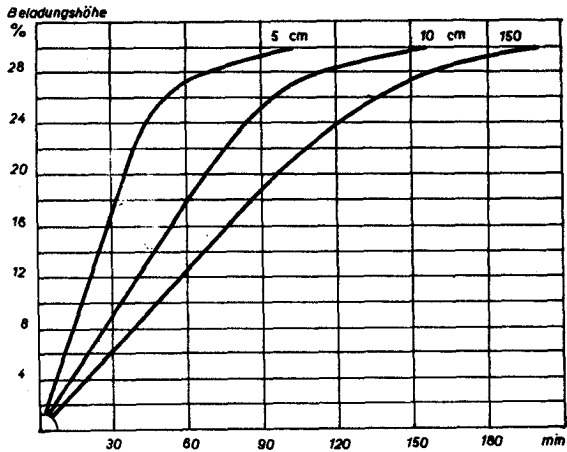


Fig. 31 Beladungskurven bei variabler Schichtlänge

II. Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die Beladungskurven (Fig.31), so fällt vor allem der ziemlich lange gerade Kurvenast auf. Dieser Kurven-
teil stellt die Beladungszunahme während der Resistenzzeit dar. Wird aus dem durchgeleiteten Luftstrom sämtlicher Wasserdampf adsorbiert, so muss der Anstieg der Beladungskurve linear sein, da in der Zeiteinheit immer dieselbe Menge Wasserdampf adsorbiert wird.

Trägt man für verschiedene Beladungshöhen die zu deren Erreichung benötigte Zeit als Funktion der Schichtlänge auf, so ergibt sich eine Geradenschar, die aber im Gegensatz zu den Messungen in der Wirbelschicht, nicht durch den Nullpunkt geht.

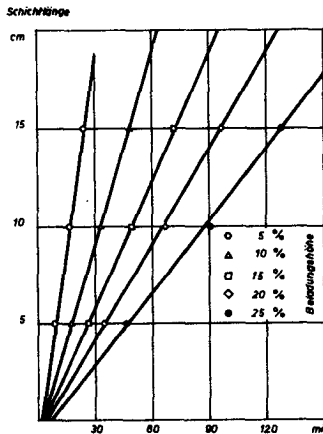


Fig. 32 Beladungszeit in Abhängigkeit der Schichtlänge

Dies bedeutet, dass zur Erreichung eines bestimmten Beladungszustandes für längere Schichten entsprechend weniger Zeit benötigt wird, als es bei kürzeren Schichten der Fall ist. Es ist offenbar so, dass der Schichtanteil in Gleichgewichtsbeladung bei einer bestimmten Beladungshöhe bei längeren Schichten etwas grösser ist, als bei kürzeren. Dies bestätigt auch die Tatsache, dass mit zunehmender Schichtlänge der Filtergrenzwert grösser wird, wie später noch gezeigt werden soll.

b.) Abhängigkeit der Beladung von
der Luftmenge

I. Versuchsbedingungen:

Schichthöhe : 10 cm

Luftmengen : 300, 240, 180 und 120 l/h

Luftfeuchtigkeit: 70 % rel. Feuchtigkeit

Durchbruch
 $\text{gH}_2\text{O}/\text{m}^3 \text{Luft}$

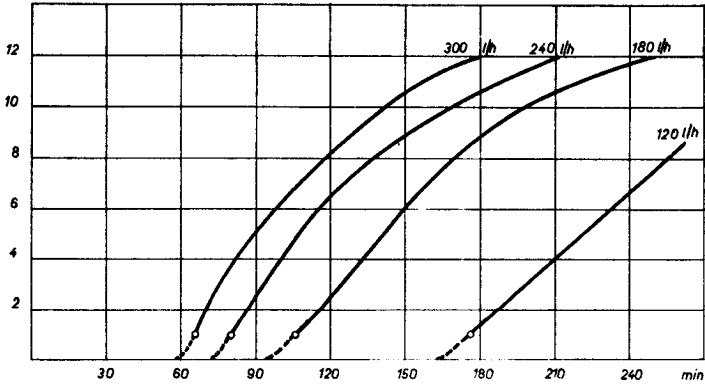


Fig. 33 Durchbruchkurven bei variabler
Luftmenge

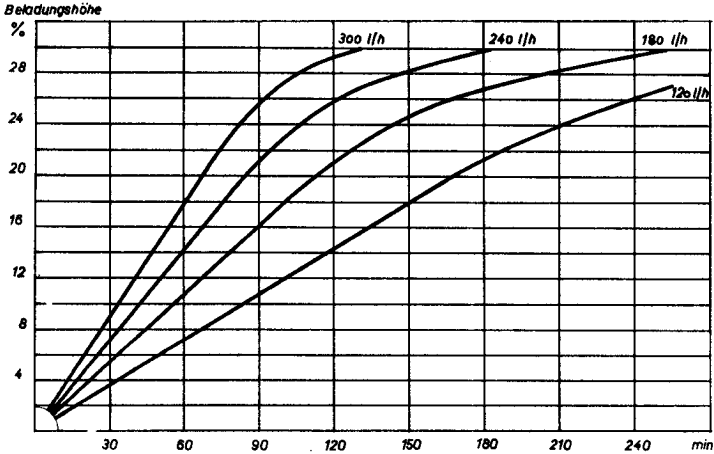


Fig. 34 Beladungskurven bei variabler
Luftmenge

II. Diskussion der Ergebnisse

In Figur 35 sind die reziproken Luftmengen gegenüber den zur Erreichung bestimmter Beladungen benötigten Zeiten aufgetragen.

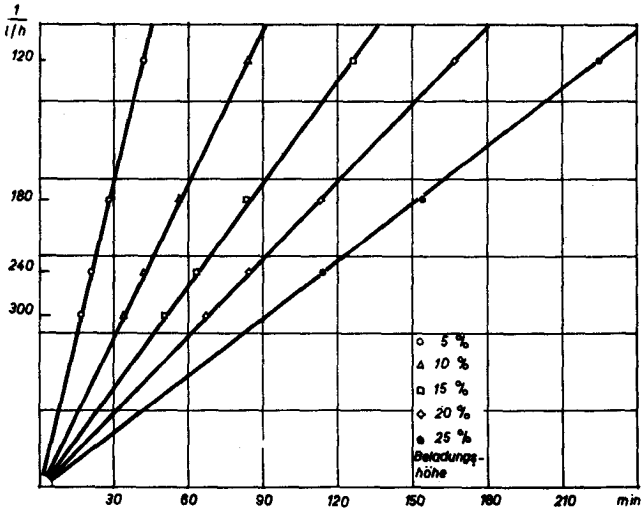


Fig. 35 Beladungszeit in Abhängigkeit der angewandten Luftmengen

Aus dieser Darstellung ist die lineare Abhängigkeit der Beladungszeit von der angewandten Luftmenge, resp. Gasströmungsgeschwindigkeit zu ersehen. Diese lineare Beziehung sagt aus, dass allein die zugeführte Wasserdampfmenge, und nicht die Gasströmungsgeschwindigkeit die Beladungszeit beeinflusst.

c.) Abhängigkeit der Beladung von der Wasserdampfkonzentration

I. Versuchsbedingungen:

Schichtlänge : 10 cm

Luftmenge : 300 l/h

Luftfeuchtigkeit: 18,3, 16,2, 11,3, 8,2 und 4 g/m³ Luft

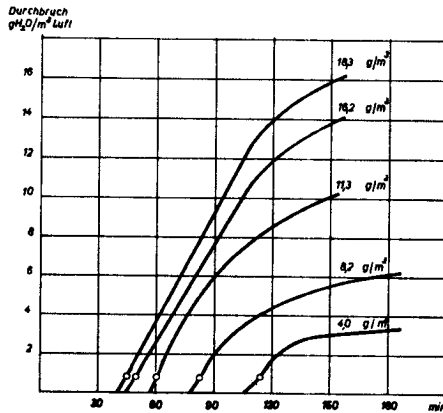


Fig. 36 Durchbruchkurven bei variabler Wasserdampfkonzentration

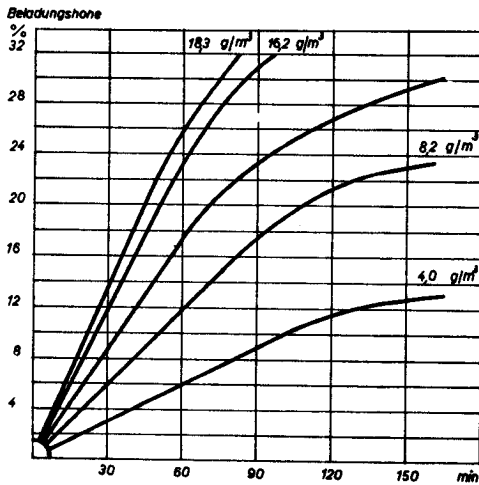


Fig. 37 Beladungskurven bei variabler Wasserdampfkonzentration

II. Diskussion der Ergebnisse

Bei diesen Versuchen, die über einen grösseren Konzentrationsbereich ausgedehnt wurden, als diejenigen an der Wirbelschicht, kommt in Figur 38 der Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf die Beladungszeiten noch besser zum Ausdruck als in Fig. 29.

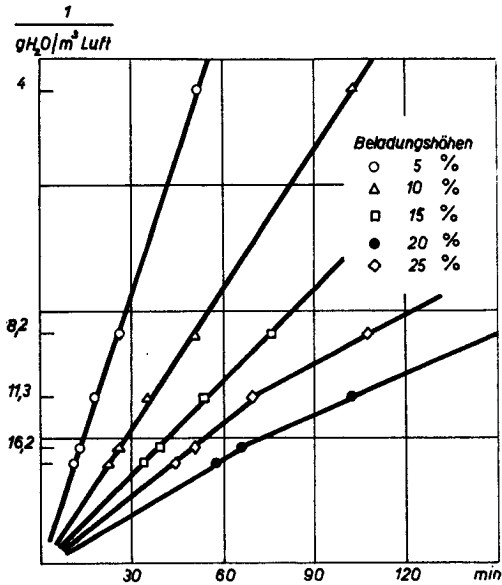


Fig. 38 Beladungszeit in Abhängigkeit der Wasserdampfkonzentration

Bei der Diskussion der Ergebnisse der Wirbelschichtversuche wurde darauf hingewiesen, dass bei engporigem Gel der Einfluss der Isothermenkrümmung erst bei höheren Beladungen zur Geltung komme. In Figur 38 ist diese Aussage bestätigt. Mit zunehmender Beladungshöhe gelangt man in die Nähe der Gleichgewichtsbeladung. In diesem Gebiet geht natürlich die Adsorption viel langsamer vor sich als am Anfang, weil die Adsorptionsgeschwindigkeit von der Diffusion und diese wiederum vom Konzentrationsgefälle Gasphase-Gel abhängig ist. Mit abnehmender Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt aber bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit die zur Beladung benötigte Zeit zu. Deshalb gehen die Abweichungen in Richtung längerer Beladungszeiten.

IV. Vergleich zwischen Schüttschicht und Wirbelschicht

1. Allgemeines

Wird ein Dampf aus einem Gasstrom in einer Schüttschicht adsorbiert, so kann dieser Vorgang schematisch wie folgt dargestellt werden;

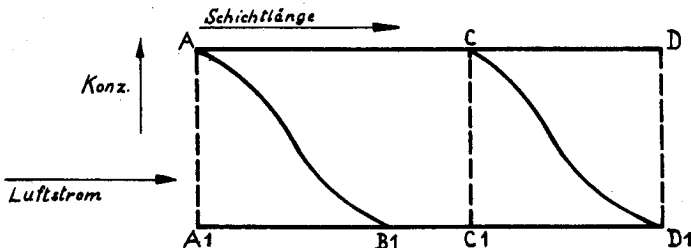


Fig. 39 Konzentrationsabfall bei der Adsorption in einer Schüttschicht

Der Gasstrom tritt in der Ebene AA_1 ein und verlässt die Schicht bei DD_1 . Beim Durchströmen der Schicht sinkt sein Wasserdampfgehalt vom Anfangswert auf Null ab unter Ausbildung einer sog. Adsorptionszone. Diese ist in Figur 39 durch die Kurve AB_1 dargestellt. Im ersten Moment nimmt die Schnittebene AA_1 am meisten Wasserdampf auf, sie sättigt sich praktisch vollständig ab. Im weiteren Verlauf der Adsorption wird das Gebiet der Sättigung immer weiter in Richtung des Gasstromes vorgetrieben, bis es die Ebene CC_1 erreicht hat, und der Ausläufer der Adsorptionszone CD_1 aus der Schicht austritt. Dieser Zeitpunkt wird mit Durchbruch bezeichnet. Von jetzt ab ist es möglich, die Konzentration des aus der Schicht austretenden Adsorptivs zu bestimmen.

Wird nun aber in einer Wirbelschicht adsorbiert, so ändern sich oben beschriebene Verhältnisse grundlegend. In der Wir-

belschicht steigen die Partikel in der Mitte des Gefässes mit dem Gasstrom nach oben und an der Gefässwand entgegen der Strömungsrichtung nach unten. Seit den Versuchen von HEERTJES (60) weiss man, dass der Stoffübergang Gas-Festkörper ausschliesslich in einer ganz schmalen Zone am unteren Ende der Schicht stattfindet. Figur 40 soll dies veranschaulichen.

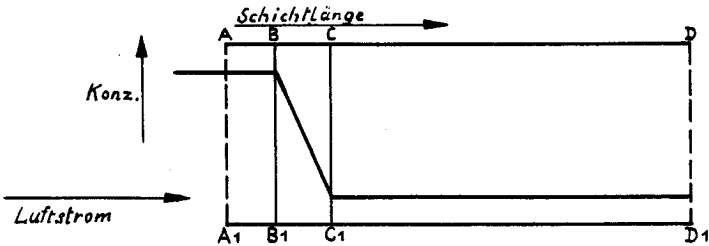


Fig. 40 Konzentrationsabfall bei der Adsorption in einer Wirbelschicht

Der Luftstrom tritt mit seiner Anfangskonzentration bei AA₁ in die Schicht ein. In der Zone BCB₁C₁ fällt die Konzentration auf einen Wert ab, der dann entlang der Schicht einheitlich bleibt. Auf die Adsorption angewendet bedeutet das, dass das Gel während der kurzen Berührungszeit in dieser Zone aus dem Gasstrom soviel Wasser aufnehmen kann, als ihm auf Grund der Adsorptionsgeschwindigkeit möglich ist. Dass es sich dabei um sehr kleine Beladungshöhen handeln muss, zeigt das Auftreten einer Periode der vollständigen Adsorption, einer Zeitdauer also, während der nach der Schicht im Luftstrom kein Wasserdampfgehalt festgestellt werden konnte. Im weiteren Verlauf der Adsorption belädt sich das Gel in der ganzen Schicht gleichmässig, eine Adsorptionszone kann sich nicht ausbilden. Das hat zur Folge, dass sich in der Schicht kein gesättigtes neben einem ungesättigten Gebiet befindet, wie dies in der Schüttschicht der Fall ist.

Um aber, obwohl es aus obenerwähntem Grunde nicht möglich ist von einem eigentlichen Durchbruch durch die Wirbelschicht zu sprechen, gleichwohl Vergleiche zwischen der Schütt- und

der Wirbelschicht ziehen zu können, wurde als Durchbruch, resp. Endpunkt der vollständigen Adsorption derjenige Zeitpunkt gewählt, bei dem der aus der Schicht austretende Gasstrom eine Wasserdampfkonzentration von 1 g Wasser im m³ Luft aufwies.

2. Einfluss der Luft- und der Gelmenge auf den Filtergrenzwert

Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Schütt- und der Wirbelschicht besteht darin, dass der Filtergrenzwert der Schüttschicht von der Luftmenge (resp. Strömungsgeschwindigkeit) unabhängig ist, währenddem er sich bei Adsorption in einer Wirbelschicht mit der Luftmenge verändert. Die nachfolgenden Tabellen sollen dies veranschaulichen.

Tabelle 2

Schüttschicht 70 % rel. F. 10 cm	
Luftmenge l/h	Filtergrenzwert %
120	20,9
180	19,1
240	19,0
300	19,2

Tabelle 3

Wirbelschicht 70 % rel. F.				
Luftmenge m ³ /h	1,3	2,0	3,0	3,6
Gelmenge g	Filtergrenzwert %			
500	2,2	2,7	3,4	3,8
750	2,4	2,3	3,0	3,6
1000	3,0	2,4	3,0	3,2
1500	3,1	2,7	2,7	2,9

In Tabelle 4 sind die Filtergrenzwerte der Schüttschicht in Abhängigkeit von der Schichtlänge aufgetragen.

Tabelle 4

Schüttschicht 70 % rel. F. 300 l/h	
Schichtlänge cm	Filtergrenzwert %
5	18,3
10	19,2
15	20,3

Vergleicht man die Tabellen 3 und 4 miteinander, so fällt auf, dass die Filtergrenzwerte der Wirbelschicht bei hohen Geschwindigkeiten mit grösser werdenden Gelmengen kleiner werden, bei kleinen Geschwindigkeiten aber zunehmen. Dagegen steigen die Filtergrenzwerte der Schüttschicht mit zunehmender Gelmenge an

und zwar bei allen Luftgeschwindigkeiten, da sie von diesen, wie Tabelle 2 zeigt, unabhängig sind.

Versucht man nun dieses sich von der Schüttschicht unterscheidende Verhalten der Wirbelschicht zu erklären, so muss man sich die Bewegung der Partikel innerhalb der Schicht vergegenwärtigen. Die Teilchen werden vom Luftstrom im Zentrum der Schicht nach oben getragen und steigen entlang der Gefässwand nach unten. Am unteren Ende der Schicht bildet sich immer eine je nach der Luftgeschwindigkeit kleinere oder grössere Zone aus, in der die Teilchen von der Wirbelbewegung nicht erfasst werden. Die Bildung einer solchen Zone ist bedingt durch Aufströmvorgänge in der Schicht. Sie kann durch Schaffung geeigneter Aufströmbedingungen klein gehalten werden, verschwindet aber nie vollständig. Die an der Gefässwand sich nach unten bewegendes Teilchen werden je nach der Luftgeschwindigkeit erst ganz am unteren Ende der Schicht oder schon nach kurzem Absteigen von der Aufwärtsbewegung wieder erfasst. Daraus ergibt sich eine mehr oder weniger gute Durchmischung der Partikel.

HEERTJES (60) hat mit seinen Versuchen gezeigt, dass der Stoffaustausch in der Wirbelschicht sich ausschliesslich in einer kleinen Zone am unteren Ende der Schicht abspielt. Diese Tatsache auf die gezeigten Veränderungen der Filtergrenzwerte angewendet und mit der Partikelbewegung in der Wirbelschicht kombiniert, erklärt das von der Schüttschicht abweichende Verhalten der Filtergrenzwerte einer Wirbelschicht. Bei grossen Luftmengen ist die Durchmischung der Partikel eine vollständige. Der Austauschzone fliessen von oben schnell frische Partikel zu, welche aber nach sehr kurzer Zeit wieder aus ihr weggetragen werden. Bei kleinen Luftgeschwindigkeiten dagegen fliessen die an das Schichtende gebrachten Partikel nicht mehr ganz nach unten, sondern werden schon im Verlaufe ihres Absteigens von der Aufwärtsbewegung wieder erfasst. Da aber von unten immer wieder beladene Partikel nach oben strömen, sammeln sie sich gewissermassen im oberen Teil an, was eine

schlechte Durchmischung der Schicht zur Folge hat. Diese Aenderung des Durchmischungsgrades kann als Grund für die Abhängigkeit des Filtergrenzwertes von der Luftmenge bei kleinen Gelmengen betrachtet werden.

Wird nun aber der Filtergrenzwert an grösseren Gelmengen bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten bestimmt, so beginnt die Zone, in der die Partikel von der Wirbelbewegung nicht erfasst werden, eine bemerkbare Rolle zu spielen. Diese Zone wird nicht nur mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit, sondern auch mit zunehmender Gelmenge grösser. Da sie an sich eine normale Schüttschicht bildet, hängt natürlich in ihr der Filtergrenzwert von ihrem Ausmass und der Luftmenge nach den Gesetzmässigkeiten ab, die für eine Schüttschicht Gültigkeit haben. Betrachtet man wieder Tabelle 3, so zeigt sich Folgendes: Bei grossen Luftmengen nimmt der Filtergrenzwert mit steigender Gelmenge ab. Der Grund für diese Erscheinung liegt darin, dass eine grosse Gelmenge schlechter durchmischt wird als eine kleine. Kleinere Luftgeschwindigkeiten haben eine grosse ruhende Zone zur Folge. Der Einfluss dieses Schütt-schichtgebietes wird so gross, dass der Filtergrenzwert, wie bei der Schüttschicht, mit zunehmender Gelmenge grössere Beträge annimmt.

Aus Tabelle 3 geht ebenfalls hervor, dass der Filtergrenzwert bei grösseren Gelmengen nicht mehr mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit grösser wird, sondern zuerst abnimmt, um nachher wieder anzusteigen. Auch dies scheint mit dem Ausmass der unbewegten Zone im Zusammenhang zu stehen. Währendem bei kleiner Luftmenge diese unbewegte Zone gross und daher ihr Einfluss auf den Filtergrenzwert bemerkbar wird, ist im Gebiete höherer Luftgeschwindigkeiten dieser Einfluss unbedeutend, der Filtergrenzwert steigt mit zunehmender Luftmenge an, wie es bei kleinen Gelmengen der Fall ist.

3. Einfluss der Wasserdampfkonzentration auf den Filtergrenzwert

Bei beiden Verfahren wird der Filtergrenzwert auch von der Wasserdampfkonzentration im Luftstrom beeinflusst. Dieser Einfluss kommt so zur Geltung, dass der Filtergrenzwert in der Schüttschicht mit steigender Wasserdampfkonzentration zu, im Wirbelschichtverfahren aber abnimmt, wie aus nachfolgender Figur entnommen werden kann.

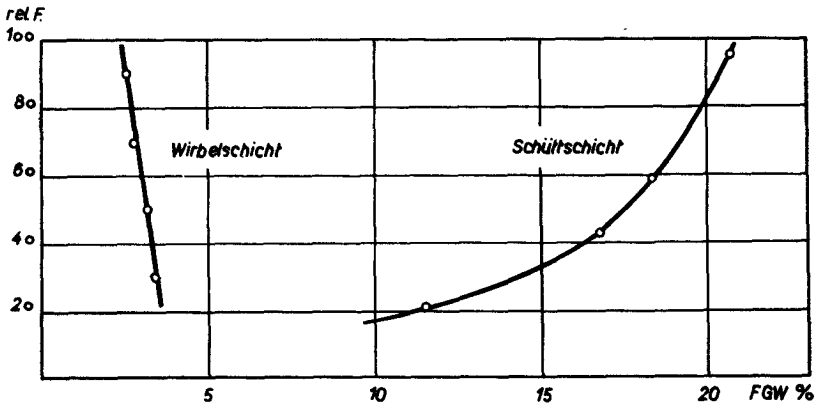


Fig. 41 Abhängigkeit des Filtergrenzwertes von der Wasserdampfkonzentration

Diese Zu-, resp. Abnahme kann mit Diffusionserscheinungen erklärt werden. Bei hohen Wasserdampfkonzentrationen ist die Diffusionsgeschwindigkeit an das Gel und in die Poren hinein gross. Beim Durchbruch ist daher in einer Schüttschicht der gesättigte Anteil der totalen Schicht grösser als bei kleinen Dampfkonzentrationen.

An der Wirbelschicht dagegen bewirkt die grössere Diffusionsgeschwindigkeit bei hohen Wasserdampfpartialdrucken eine stärkere Beladung der durch die Schicht aufsteigenden Partikel, so dass der Durchbruch bei hohen Wasserdampfkonzentrationen verhältnismässig schneller auftritt als dies bei kleinen Partialdrucken der Fall ist. Deshalb wird der Filtergrenzwert einer Wirbelschicht im Gegensatz zur Schüttschicht mit abnehmender Wasserdampfkonzentration grösser.

Z U S A M M E N F A S S U N G

=====

1. Es wurde die Adsorption von Wasserdampf an Silikagelen in Schütt- und Wirbelschichten untersucht. Vorgängig der eigentlichen Adsorptionsversuche wurden einige physikalische Eigenschaften der Silikagelwirbelschicht durch entsprechende Messungen genauer festgelegt. Es konnte gezeigt werden, dass das Kornzwischenraumvolumen am Wirbelpunkt von dem Partikeldurchmesser sowie auch von der Schichthöhe unabhängig ist. Es konnte ferner festgestellt werden, dass der Schwebeginn für verschiedene Teilchengrößen mit relativ guter Genauigkeit sich aus den physikalischen Eigenschaften der Stoffe berechnen lässt.
2. Zur Charakterisierung der bei den Untersuchungen angewandten Gelsorten wurden die entsprechenden Wasserdampfsorptionskurven aufgenommen, wobei die bekannten Unterschiede zwischen eng- und weitporigen Gelen deutlich zu Tage traten.
3. Zur eigentlichen Untersuchung der Adsorption von Wasserdampf an Silikagel in einer Wirbelschicht wurden der Einfluss des Korndurchmessers, der Gel- und der Luftmenge, sowie der Wasserdampfkonzentration auf die Beladungshöhe geprüft, indem durch Variation der einzelnen Bedingungen der Verlauf der Durchbruchkurven festgelegt wurde.
4. Es konnte gezeigt werden, dass in der Wirbelschicht die Adsorptionswerte mit abnehmendem Korndurchmesser steigen.
5. Zwischen der Beladungszeit und der Gelmenge ergab sich für eine bestimmte Beladungshöhe eine lineare Beziehung, nach der die zur Erreichung dieser Beladungshöhe benötigte Zeit direkt proportional der verwendeten Gelmenge ist.
6. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die Beladungszeit für eine bestimmte Beladungshöhe umgekehrt proportional der verwendeten stündlichen Luftmenge ist.

7. Es wurde festgestellt, dass die Beladungszeit für engporiges Silikagel in einer linearen Abhängigkeit von der Wasserdampfkonzentration im Gebiete der untersuchten Beladungshöhen steht.
 8. Für weitporiges Gel ergab sich im Gegensatz zum engporigen eine lineare Abhängigkeit der Beladungszeit von der Wasserdampfkonzentration nur für kleine Beladungshöhen. Bei grösseren Beladungshöhen traten hier stärkere, durch die Isothermenform bedingte Abweichungen auf.
 9. Um Vergleiche zwischen der Silikagelwirbelschicht und einer normalen Schüttschicht anstellen zu können, wurden Durchbruchskurven in einer mit der gleichen Silikagelsorte beschickten Schüttschicht aufgenommen. Die Zusammenhänge zwischen Beladungshöhe, Luftmenge und Wasserdampfkonzentration sind in der Schüttschicht gleichartig, wie in der Wirbelschicht. Die Beziehung zwischen Beladungshöhe und Gelmenge ist wohl linear, doch ist die Beladungszeit der angewandten Gelmenge infolge der Zunahme des gesättigten Anteils der Schicht nicht mehr direkt proportional.
 10. Ein Vergleich zwischen dem Verhalten der Filtergrenzwerte der Schütt- und der Wirbelschicht gegenüber Änderungen der Gelmenge, Luftmenge und Wasserdampfkonzentration ergab wesentliche Unterschiede, die mit Hilfe der von HEERTJES festgestellten Massenübergangszone und der Partikelbewegung in der Wirbelschicht erklärt werden konnten.
-

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie 155 (1930)
- (2) F. HABER, Z.El.Ch. 20 521 (1914)
- (3) J. LANGMUIR, Am.Soc. 38 1145, 2221 (1914)
Am.Soc. 40 1369 (1918)
- (4) A. EUCKEN, Z.El.Ch. 28 6 (1922)
- (5) M. POLANYI, Z.El.Ch. 26 370 (1920)
- (6) R. LORENZ & A. LANDE, Z.anorg.Ch. 125 47 (1922).
- (7) W. THOMSON, Philos.Mag. (4) 42 448 (1871)
- (8) J. S. ANDERSON, Z.physik.Ch. 88 191 (1914)
- (9) L. H. COHAN, Am.Soc. 60 433 (1938)
- (10) F. KRCZIL, Koll.Z. 77 273 (1936)
- (11) H. WYTTENBACH, Diss. ETH (1944)
- (12) H. C. HOWARD & G. A. HULETT, J.Phys.& Coll.Ch.
28 1082 (1924)
- (13) H. HERBST, Ch.Z. 50 49 (1926)
- (14) S. BRUNAUER und Mitarbeiter, Am.Soc. 60 309 (1938)
- (15) S. BRUNAUER und Mitarbeiter, Am.Soc. 62 1723 (1940)
- (16) G. F. HUETTIG, M. 78 177 (1948)
- (17) W. D. HARKINS & G. JURA, Am.Soc. 66 919, 1366 (1944)
- (18) S. KISTLER und Mitarbeiter, Am.Soc. 65 1909 (1943)
- (19) B. A. LIST, Diss. ETH (1953)
- (20) E. HUECKEL, Adsorption und Kapillarkondensation (1928)
- (21) D. F. OTHMER & E. G. SAWYER, Ind.Eng.Chem. 35 1269 (1943)
- (22) S. BRUNAUER & P. H. EMMETT, Am.Soc. 59 1553, 2682 (1937)
- (23) A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik 476 (1930)
- (24) H. FISCHER, Koll.Beih. 42 131 (1935)
- (25) G. DAMKOEHLER, Z.physik.Ch. A 174 222 (1935)
- (26) E. WICKE & R. KALLENBACH, Koll.Z. 97 135 (1941)
- (27) H. HERBST, Koll.Beih. 42 283 (1935)
- (28) J. AHLBERG, Ind.Eng.Chem. 31 988 (1939)

- (29) W. MECKLENBURG, Z.El.Ch. 31 488 (1925)
- (30) R. RAHLFS, Z.anorg.Ch. 231 172 (1937)
- (31) E. WICKE, Koll.Z. 86 167 (1939)
- (32) E. WICKE, Koll.Z. 90 156 (1940)
- (33) E. WICKE, Koll.Z. 93 129 (1940)
- (34) I. KLOTZ, Chem.Rev. 39 241 (1946)
- (35) S.H. JURY & W. LICHT, Chem.Eng.Progr. 48 102 (1952)
- (36) W. PONNDORF & H. W. KNIPPING, Beitr.Klin.Tuberk.
68 751 (1928)
- (37) W. MECKLENBURG, Koll.Z. 52 88 (1930)
- (38) C. J. DANBY und Mitarbeiter, J.Chem.Soc. 918 (1946)
- (39) S. G. DAVIS und Mitarbeiter, Canad.J.Technol.
29 190 (1951)
- (40) S. CRESPI, Chal.et Ind. 30 53, 93 (1949)
- (41) J. C. KALBACH, Chem.Met.Eng. 54 105 (1947)
- (42) E. R. GILLILAND & E. A. MASON, Ind.Eng.Chem.
44 218 (1952)
- (43) J. D. PARENT et al., Chem.Eng.Progr. 43 429 (1947)
- (44) R.H. WILHELM & M. KWAUK, Chem.Eng.Progr.
44 201 (1948)
- (45) M. LEVA und Mitarbeiter, Chem.Eng.Progr. 44
511, 619, 707 (1948)
- (46) M. LEVA und Mitarbeiter, Ind.Eng.Chem. 41 1206 (1949)
- (47) E. GRAF, Diss. ETH (1953)
- (48) W. BROETZ, Chem.Ing.Techn. 24 60 (1952)
- (49) J. KOZENY, Ber.Wien.Akad. 136 a 271 (1927)
- (50) M. LEVA und Mitarbeiter, U.S.Bur.Mines Bull. 504 (1952)
- (51) C. O. MILLER & A. K. LOGWINUK, Ind.Eng.Chem.
43 1210 (1951)
- (52) C. van HEERDEN und Mitarbeiter, Chem.Eng.Sci.
1 31 (1951)
- (53) S. YAGI & T. SHIRAI, Chem.Eng.Jap. 16 2-6 (1952)
- (54) E. WICKE & H. TRAWINSKI, Chem.Ing.Techn.
25 114 (1953)
- (55) A. COLBURN, Trans.Am.Inst.Chem.Eng. 29 174 (1933)
- (56) B. W. GAMSON, Chem.Eng.Progr. 47 19 (1951)

- (57) W. RESNICK & R. R. WHITE, Chem.Eng.Progr.
45 377 (1949)
- (58) L. K. McCUNE & H. WILHELM, Ind.Eng.Chem.
41 1124 (1949)
- (59) K. N. KETTENRING et al., Chem.Eng.Progr.
46 139 (1950)
- (60) P. M. HEERTJES et al., Chem.Eng.Sci. 2 97 (1953)
- (61) C. van HEERDEN et al., Ind.Eng.Chem. 45 1237 (1953)
- (62) M. LEVA et al., Chem.Eng.Progr. 45 563 (1949)
- (63) P. R. KASTEN & N. R. AMUNDSON, Ind.Eng.Chem.
42 1341 (1950)
-

Lebenslauf

Ich wurde am 29. September 1925 als Sohn des Christian und der Johanna geb. Ziegler in Burgdorf (BE) geboren. Hier besuchte ich die Primarschule, das Progymnasium und das Städtische Gymnasium, welches ich nach bestandener Maturitätsprüfung (Typus B) im Jahre 1944 verließ. Im selben Jahre trat ich in die Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein und erwarb im Frühling 1950 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Anschließend arbeitete ich bis zum Herbst 1953 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer an der vorliegenden Promotionsarbeit. Daneben war ich während drei Semestern als Unterrichtsassistent tätig.