

UNTERSUCHUNG DER ADSORPTION VON n-HEPTAN AM MOLEKULARSIEB 5A

Von

J. SÜTÖ, Zs. SOMOGYI-HEGEDÜS und G. KLOPP

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 9. Februar 1971)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. VAJTA

In den letzten Jahren sind die hochreinen geradkettigen Kohlenwasserstoffe in der chemischen Industrie immer mehr gesuchte Rohmaterialien geworden. Ihre Isolation aus den Erdölschnitten mit den entsprechenden Siedegrenzen wird gegenwärtig auf zwei Wegen durchgeführt: durch die Adduktbildung mit Karbamid oder die Adsorption an einem Molekularsieb. Die letztere Methode nimmt einen bedeutenden Platz in der Wirtschaft ein, wie es die zahlreichen entwickelten Technologien, beweisen [1]. Bereits 1967 wurden auf diese Weise schätzungsweise mehr als 500 000 Tonnen n-Kohlenwasserstoffe isoliert [2]. Außer den weitverbreiteten Anwendungsmöglichkeiten der normalen Kohlenwasserstoffe (Grundstoffe bei der Produktion von Detergentien, industrielle Lösungsmittel) können auch die von den n-Kohlenwasserstoffen befreiten Produkte gut verwertet werden. Wie darüber HENEKA [3] berichtet, werden heute mit dem Molekularsieb-Verfahren arbeitende Adsorptionsanlagen auch zur Herstellung von entparaffiniertem Benzin mit hoher Oktanzahl gebaut.

Die auf der Adsorption an einem Molekularsieb beruhende Trennung der n-Kohlenwasserstoffe kann in Adsorptionseinrichtungen mit einem Festbett durchgeführt werden. Bei den in der Industrie zur Reinigung und Trocknung verwendeten Adsorbentien wird aber der adsorbierte Stoff (z. B. das Wasser) in den meisten Fällen nicht unter den Produkten des Adsorptionsprozesses erhalten. Bei der Adsorption der n-Kohlenwasserstoffe hingegen ist das industrielle Produkt in erster Linie das Adsorbat selbst. Da die aus dem Molekularsieb-Bett in den einzelnen Zyklen, unter gewöhnlichen Betriebsbedingungen gewonnene Menge der n-Kohlenwasserstoffe nur etwa 5% des Ladegewichtes beträgt, ist diese Technologie äußerst empfindlich. Zur wirtschaftlichen Großbetriebsproduktion war die eingehende Untersuchung der wichtigsten Parameter nötig. Diese sind das Adsorbent, das Rohmaterial, die Adsorptionseinrichtungen und ihre Arbeitsweise usw. Die Mitteilungen über die realisierten Technologien gehen jedoch auf die ausführliche Beschreibung der Betriebsparameter und ihrer Zusammenhänge nicht ein.

Auch in Ungarn nimmt die Nachfrage nach n-Kohlenwasserstoffen zu. Da in Ungarn an die Ausarbeitung eines eigenen Verfahrens wegen der Kompliziertheit des Problems nicht gedacht werden kann, wurde die Lizenznahme erwogen. Die entsprechenden Verfahren können jedoch auch in diesem Falle nur in Kenntnis der Technologien ausgewählt werden. Um diese Wahl zu ermöglichen, haben wir Laboratoriumsversuche zur Klärung einiger grundlegender technologischer Probleme durchgeführt.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Untersuchung der dynamischen Adsorption des n-Heptans in der Dampfphase berichtet. Die Adsorption wurde mit einem aus n-Heptan und Benzol bestehenden Gemisch, unter Anwendung des Molekularsiebs Linde 5A [4, 5], in einem Adsorber mit Festbett durchgeführt (die Konzentration des n-Heptans betrug 10—30 Gew.-%). Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die allgemein angewandte Methode von MICHAELS [6] eingesetzt. Dementsprechend wurden die Durchbruchskurven als Funktion einiger Versuchsparameter (Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Adsorbensbelastung mit n-Kohlenwasserstoffen) aufgenommen. An Hand dieser Kurven wurden die Längen der Adsorptionszonen bestimmt, und die Änderung der Zonenlängen, der Durchbruchskapazitätswerte sowie der Durchbruchzeiten wurde in Abhängigkeit von den obigen Parametern untersucht.

Die Adsorptionseinrichtung und ihre Funktion

Abb. 1 stellt die zur Untersuchung der dynamischen Adsorption der n-Kohlenwasserstoffe in der Dampfphase konstruierte Versuchseinrichtung dar. Die Adsorptionskolonne 1 war ein mit einer äußerlichen elektrischen Mantelheizung versehenes Rohr aus hitzebeständigem Glas von 100 cm Länge und 4,5 cm² Querschnitt. Die zur Adsorption bzw. Desorption erforderliche Temperatur wurde mit einem Toroid-Transformator eingestellt. Die Temperatur der Kolonne konnte mit Hilfe des Thermoelements 2 an jeder beliebigen Stelle gemessen bzw. kontrolliert werden. (Das Thermoelement befand sich in der Mitte der Kolonne, in einem Schutzrohr.) Das entweichende Produkt wurde in den nacheinander angeordneten Kühlern mit Wassermantel 3, 4 und in der mit Kohlendioxid gekühlten Falle 5 kondensiert, dann in der Vorlage 6 gesammelt.

Zur Adsorption von n-Kohlenwasserstoffen wurde die Kolonne 1 mit dem Molekularsieb Linde 5A (1/16 Zoll Pellets) mit einem nominellen Porendurchmesser von 5 Å gefüllt. Das zu trennende Rohmaterial wurde aus der Bürette 10 mit der Pumpe 11 in das System eingespeist.

Um das in den Kohlenwasserstoff-Gemischen in kleinen Mengen vorhandene Wasser entfernen zu können, wurde zur intensiven Trocknung der

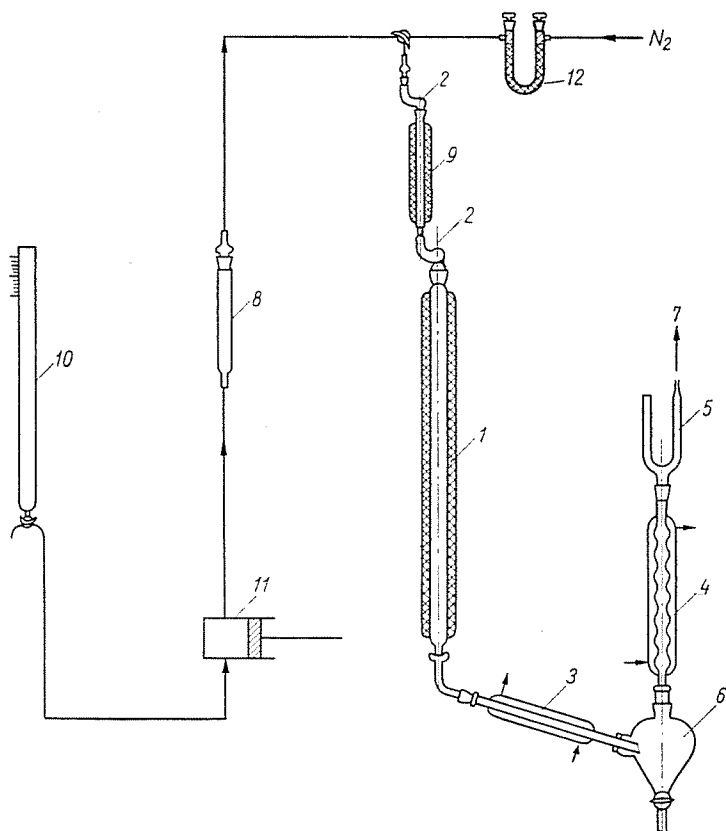


Abb. 1. Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Adsorption von n-Kohlenwasserstoffen.
 1: Adsorptionskolonne; 2: Eisen-Konstantan-Thermoelement; 3: Kühler mit Wassermantel;
 4: Kühler mit Wassermantel; 5: mit Trockeneis gefüllte Falle; 6: Sammlergefäß; 7: Anschluß
 zur Vakuumpumpe; 8: Kolonne zur Trocknung des Rohmaterials; 9: Verdampfer; 10: Dosier-
 bürette; 11: Dosierpumpe; 12: U-Rohr zur Gastrocknung

Rohstoffe die Kolonne 8 (Querschnitt: $1,5 \text{ cm}^2$, Länge: 25 cm) in das System eingebaut. Diese Kolonne war mit dem Indikator-Molekularsieb Klinosorb mit einem Porendurchmesser von 4 \AA (ein REANAL-Produkt) gefüllt. Die Adsorption der n-Kohlenwasserstoffe wurde somit durch das Wasser nicht gestört. Vor der Adsorptionskolonne 1 wurde der mit einem Toroid-Transformator regelbar geheizte Verdampfer 9 angeordnet. Die Temperatur dieses Verdampfers wurde ebenfalls mit einem Thermoelement gemessen. Auf diese Weise wurde das Rohmaterial verdampft und in diesem Zustand in die Kolonne eingespeist.

Die Füllung der Adsorptionskolonne 1 wurde nach ihrer Erschöpfung regeneriert. Wurde die Regenerierung unter atmosphärischem Druck durchgeführt, so wurde die Kolonne gleichzeitig mit Stickstoff durchgespült. (Bei der in Vakuum durchgeführten Wiederbelebung erübrigt sich das Spülen mit

Stickstoff). Der Stickstoff wurde der Flasche entnommen und in dem mit Indikator-Molekularsieb gefüllten U-Rohr 12 getrocknet.

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe waren analytisch rein.

Meßmethodik

Im Falle eines günstigen Adsorptionsgleichgewichts (nach oben konvexe Adsorptionsisotherme) spielt sich die Adsorption in den entsprechend funktionierenden Adsorbent mit Festbett zu einem bestimmten Zeitpunkt nur in einem Teil der Kolonne, in der sog. Adsorptionszone ab. Diese Zone bewegt sich mit einer konstanten Geschwindigkeit die Kolonne entlang. Der Zustand des Adsorbens vor der Adsorptionszone weicht von dem nach der Zone ab. Zur mathematischen Behandlung dieses Problems gibt es mehrere Möglichkeiten [7, 8], die Planung von Adsorbent wird aber in erster Linie mit der Methode von MICHAELS [8], unter Anwendung der sog. Durchbruchkurven durchgeführt.

Die Durchbruchkurven werden in den meisten Fällen mit Messungen bestimmt; ihre Berechnung an Hand physikalischer Daten wurde u. a. von NUTTER und BURNETT [9] versucht.

Die von MICHAELS beschriebene Methode mit vereinfachenden Bedingungen [6, 8] ermöglicht die Bestimmung der Zonenlängen und der Durchbruchkapazitäten sowie mit ihrer Hilfe die approximative Planung von Adsorbent.

Zur Bestimmung der Durchbruchkurven des n-Heptans in der in Abb. 1 dargestellten Einrichtung wurde die folgende Methode verwendet: Die gefüllte Adsorptionskolonne und der Verdampfer wurden auf eine Temperatur über dem Siedepunkt des Rohstoffes erwärmt, nachfolgend wurde die Einspeisegeschwindigkeit des Rohstoffes eingestellt und der Beginn der Dosierung aufgeschrieben. Der Zeitpunkt des Erscheinens des ersten Tropfens des aus der Kolonne entweichenden Produktes wurde ebenfalls notiert. Erfahrungsgemäß betrug die Menge des in der Kolonne mit Festbett zurückgebliebenen Produktes (V_0) 4–5 ml. Das in der Vorlage 6 angesammelte Produkt wurde nach der Dosierung von je 5 ml Rohmaterial abgelassen, und die Zusammensetzung durch die Messung des Brechungsindex bestimmt. Der Rohstoff wurde solange eingespeist, bis die Konzentration des n-Heptans im Produkt 95% der Anfangskonzentration erreichte.

Die Durchbruchkurven der gut funktionierenden und eine gut definierte Adsorptionszone bildenden Kolonnen beginnen mit einem geraden Abschnitt und verlaufen dann S-förmig. Zu Beginn der Messung enthält das Produkt praktisch keinen geradkettigen Stoff, nach dem Erscheinen dieses Stoffes jedoch (nach dem Durchbruch) nimmt seine Konzentration rasch zu, um bald

die Anfangskonzentration zu erreichen. Die Versuchs-Durchbruchskurve des n-Heptans ist in Abb. 2 veranschaulicht. Bei der Auswertung der Kurven wurden die Durchbruchs- bzw. Sättigungspunkte (V_a bzw. V_t) bei jener Zusammensetzung aufgenommen, bei der die Konzentration des n-Heptans im Produkt 5 bzw. 95% erreichte (auf das eingespeiste Gemisch bezogen). Die steile Konzentrationsstufe wies darauf hin, daß sich in der verwendeten Kolonne, unter den Versuchsbedingungen tatsächlich eine scharf begrenzte Adsorptionszone gebildet hatte. Die Auswertung ist daher nach der MICHAELS-Methode möglich.

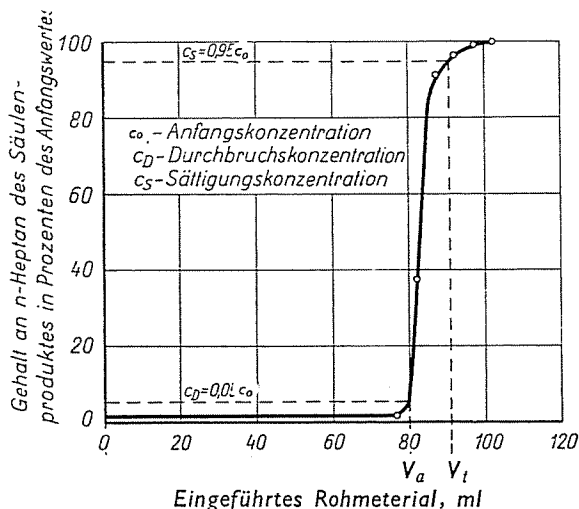


Abb. 2. Durchbruchskurve des n-Heptans in der in Abb. 1 dargestellten Einrichtung. Versuchsbedingungen: $L_k = 100$ cm, $V_{k,h} = 400$ ml, $w_0 = 230$ g, $t_k = 180$ °C, $c_0 = 30$ Gew.-% n-C₇, $v_f = 35$ ml/Stunde, $d = 0,85$, $L_2 = 13,0$ cm, $K_a = 8,3$ g n-C₇/100 g aktives Ads.

Als Modelle wurden aus n-Heptan und Benzol bestehende Gemische verwendet, in denen die Anfangskonzentration des Heptans 10, 20 bzw. 30% betrug. Die Anwendung dieser Gemische erwies sich deshalb als zweckmäßig, weil ihre Analyse durch Messung des Brechungsindex schnell und genau durchgeführt werden kann, und da die Konzentration der n-Paraffine im Rohstoff unter Betriebsbedingungen ebenfalls in diesem Konzentrationsbereich liegt [1]. Um feststellen zu können, ob die n-Kohlenstoff-Adsorption am Molekularsieb Linde 5A selektiv verläuft, wurden Kontrolluntersuchungen mit einem Gemisch aus n-Hexan und i-Oktan durchgeführt. Die Separation war auch in diesem Fall entsprechend. Tab. 1 enthält die effektiven Durchmesser einiger eventuell vorkommender Kohlenwasserstoffe [5].

Die Regenerierung der erschöpften Kolonnen wurde zuerst auf die folgende Weise durchgeführt: Nach Beendigung der Rohstoffeinführung wurde trockenes Stickstoffgas durch das System geleitet, und die Temperatur der

Tabelle 1

Effektive Moleküldurchmesser einiger Kohlenwasserstoffe

Kritischer Moleküldurchmesser, Å	Kohlenwasserstoff
4,9	n-Paraffin
6,3	Monomethylparaffin
6,7	Dimethylparaffin
7,2	Äthylparaffin
6,6	Zyklohexan
6,9	Benzol

Kolonnen wurde allmählich auf 400 °C erhöht. Bei dieser Temperatur wurde die Kolonne weitere zwei Stunden mit Stickstoff gespült. Die Reproduzierbarkeit dieser Methode war jedoch nicht entsprechend; infolge der katalytischen Aktivität des Molekularsiebs 5A wurde am Adsorbens eine Koksabscheidung beobachtet. Um diese Erscheinung zu vermindern, wurde die Regenerierung später in Vakuum bei 15–20 Hgmm, bei 350 °C durchgeführt.

Die Länge der Adsorptionszone wurde aus den Daten der Durchbruchskurven, mit Hilfe der folgenden Gleichung von MICHAELS berechnet:

$$L_z = L_k \frac{V_l - V_a}{V_l - (1 - f)(V_l - V_a)}$$

L_z = Länge der Adsorptionszone in cm

L_k = Schichthöhe des Adsorbenten in cm

V_l = Menge des bis zum Sättigungspunkt eingespeisten Rohstoffes in ml (aus der Durchbruchskurve)

V_a = Menge des bis zum Durchbruch eingespeisten Rohstoffes in ml (aus der Durchbruchskurve)

f = Quotient aus der Zahl der in der Adsorptionszone vorhandenen nicht ausgefüllten Poren und der Gesamtporenzahl; auf Grund der Symmetrie der Durchbruchskurven wurde $f = 0,5$ angenommen.

Die dynamische Adsorptionskapazität — Menge des an 100 g aktivem Adsorbens unter dynamischen Bedingungen adsorbierten Stoffes (kleiner als die statische Gleichgewichtskapazität) — wurde durch graphische Integration der Durchbruchskurven bestimmt:

$$Q_d = 100 \frac{d}{w_0} \int_{V_0}^{V_i} (c_0 - c) dV$$

- Q_d = dynamische Adsorptionskapazität, g Adsorbat/100 g aktives Adsorbens
 d = Dichte des Rohstoffes, g/ml
 w_0 = Menge des Adsorbens, g
 c_0 = Gehalt des Rohstoffes an n-Heptan, Gew.-%
 c = Gehalt des aus der Kolonne entweichenden Produktes an n-Heptan, Gew.-%.

In der Industrie werden die Produktionskolonnen begreiflicherweise nur bis zum Durchbruch verwendet. Die charakteristische Durchbruchskapazität wird in solchen Fällen selbstverständlich durch Integration bis zum Durchbruchspunkt erhalten. Da so praktisch $c = \text{Konst.} \approx 0$, kann die Formel folgendermaßen aufgeschrieben werden:

$$Q_a = 100 \frac{d \cdot V_a \cdot c_0}{w_0}$$

Q_a = Durchbruchskapazität, g Adsorbat/100 g Adsorbens; Q_a kann also einfach berechnet werden.

Die Zeit zwischen dem Erscheinen des ersten Tropfens im unteren Teil der Kolonne (V_0) und dem Durchbruch (V_a) wird Durchbruchzeit (τ_a) genannt.

Experimenteller Teil

1. Einfluß der Adsorptionstemperatur auf die Länge der Adsorptionszone und auf die Durchbruchskapazität

Die Länge der Adsorptionszone wird nach DUNBAR [10] von den folgenden Faktoren beeinflusst:

1. Qualität des Adsorbens
2. Korngröße des Adsorbens
3. Strömungsgeschwindigkeit in der Adsorbenschicht
4. Eigenschaften der bewegten Phase
5. Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes in der bewegten Phase
6. Menge des adsorbierten Stoffes am Adsorbens bei unvollkommener

Regenerierung

7. Temperatur
8. Druck (bei den in der Dampfphase durchgeführten Prozessen)
9. Vorleben des Adsorbens

Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption des n-Heptans wurde zwischen 150 und 220 °C, unter Konstanthaltung der sonstigen Versuchsparameter untersucht. Die Parameter und die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Kolonne war mit 236 g aktivem Molekularsieb Linde 5A gefüllt.

Tabelle 2
Meßergebnisse I

Serienzahl	t_k	L_z	K_a	Bemerkung
1*	182	17,1	7,9	$L_k = 100$ cm
2*	205	17,4	7,0	$V_{k,h} = 400$ ml
3*	150	18,1	8,8	
4	175	43,6	6,3	$w_0 = 236$ g
5	173	41,0	6,8	$c_0 = 20$ Gew.-% n-C ₇
6	150	44,0	7,8	$v_f = 152$ ml/Stunde
7	175	50,0	6,3	$v_g = 125$ ml/Stunde
8	200	48,7	5,3	
9	224	50,7	4,6	$a_t = 5,6$ g n-C ₇ /cm ² Stunde

* Ergebnisse mit einem neuen Molekularsieb.

In Abb. 3 und 4 sind die Länge der Adsorptionszone und die Durchbruchkapazität als Funktion der Temperatur dargestellt (in Abb. 4 in logarithmischer Darstellungsweise). Wie aus den Abbildungen hervorgeht, ändert sich die Länge der Adsorptionszone in diesem Temperaturbereich nicht, die

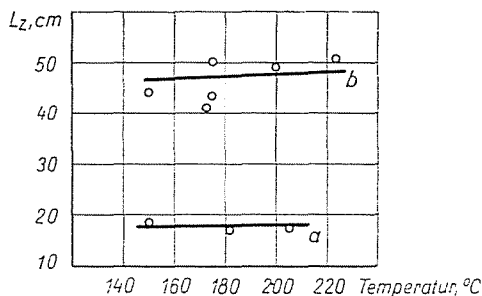


Abb. 3. Änderung der Länge der Adsorptionszone in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur. a) mit neuem, b) mit gebrauchtem Molekularsieb

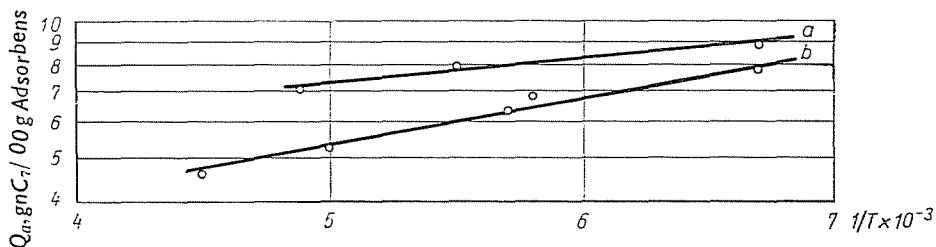


Abb. 4. Änderung der Durchbruchkapazität in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur. a) mit neuem, b) mit gebrauchtem Molekularsieb

Durchbruchskapazität hingegen nimmt bei Erhöhung der Temperatur der Kolonne wesentlich ab. КЕГАТ und ROSENKRANZ gelangten bei der Untersuchung der dynamischen Adsorption des n-Heptans zwischen 150 und 250 °C auf die gleiche Beobachtung [11].

In den Abbildungen sind je zwei Kurven veranschaulicht; Kurve a) wurde unter Anwendung eines neuen Molekularsiebs aufgenommen, Kurve b) hingegen wurde an Hand solcher Meßdaten konstruiert, die mit bereits gebrauchtem, schon in etwa 40 Adsorptionszyklen verwendetem Molekularsieb erhalten wurden. Es wurde festgestellt, daß der gebrauchte Zustand des Molekularsiebs zur Zunahme der Durchbruch-Zonenlängen und Verminderung der Kapazität führt.

In unserer Versuchseinrichtung wurden beinahe adiabatische Zyklen durchgeführt. In der Adsorptionszone stieg die Temperatur im Vergleich zu den anderen Teilen der Kolonne um 20–30 °C. SCHUMACHER und YORK [9] sind der Ansicht, daß der Verlauf der Durchbruchskurve von der nicht isothermen Adsorption kaum beeinflußt wird.

2. *Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Konzentration des n-Heptans im Rohmaterial auf die Länge der Adsorptionszone und auf die Durchbruchskapazität*

In den weiteren Versuchen wurden Durchbruchskurven unter Anwendung von 10, 20 und 30 Gew.-% n-Heptan enthaltendem Rohmaterial, bei je drei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten aufgenommen. Auch eine solche Versuchsreihe wurde durchgeführt, bei der die Durchbruchskurven unter Konstanthaltung der Strömungsgeschwindigkeit, als Funktion der n-Heptan-Konzentration aufgenommen wurden.

Die Versuchsbedingungen und die Adsorptionseigenschaften sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Um den Zustand des Adsorbens kontrollieren zu können, wurde nach jeder Versuchsreihe der erste Versuch wiederholt. Dies war wegen der Verminderung der Leistung des Adsorbens erforderlich, da diese, wie wir beobachten konnten, wesentlich abnimmt und daher unbedingt berücksichtigt werden soll. Diese Kontrolle wurde nach oxidativen Reaktivierungen ebenfalls durchgeführt.

Die auf Grund der Durchbruchskurven berechneten Adsorptions-Zonenlängen sind in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit in Abb. 5, die Werte der Durchbruchskapazität in Abb. 6 dargestellt. Die Zahlen neben den Kurven weisen auf den Gehalt des Rohstoffes an n-Heptan hin (in Gew.-%). Abb. 5 läßt erkennen, daß die Länge der Adsorptionszone mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zunimmt; die Durchbruchskapazität hingegen ändert sich im untersuchten Meßbereich nur in geringem Maße (Abb. 6).

Tabelle 3
Meßergebnisse II

Serien- zahl	Kon- zentra- tion Gew.-% n-C ₇	Strömungs- geschw. ml/St.	a ₁ gnC ₇ pro St.	End- druck bei Aktiv- Hgmm	Brechungsindex des nC ₇ -freien Teils	L _z cm	Q _a gnC ₇ 100 g Ads.	τ _a Min.	Bemer- kung
1*	30	35	8,5	11	1,4995	13,8	9,2	151	
2*	30	120	29,0	12	1,4998	30,6	8,9	42	
3*	30	245	59,0	—	1,4997	37,0	8,3	19	
4*	30	35	8,5	14	1,4998	13,0	8,3	135	
5*	29	25	5,8	13	1,4994	9,0	7,5	178	**
oxidative Reaktivierung									
6*	19	28	4,5	15	1,5000	11,2	7,0	217	
7*	20	112	18,2	17	1,5000	20,0	7,8	59	
8*	20	250	41,0	15	1,5000	23,7	7,3	25	
9*	30	37	8,5	15	1,4996	14,7	7,7	122	**
oxidative Reaktivierung									
10*	5	105	4,3	16	1,5007	5,4	5,7	186	
11*	10	115	9,1	14	1,5006	15,2	6,4	97	
12*	20	122	21,0	15	1,5000	15,6	7,4	49	
13*	30	39	9,0	13	1,4995	9,6	8,5	130	**
neues Adsorbens									
14	30	37	8,5	24	1,4996	16,4	7,0	118	**
15	10	253	21,0	30	1,5005	25,0	5,7	39	
16	10	116	8,9	50	1,5005	25,7	5,1	82	
17	10	39	3,0	22	1,5005	20,7	5,2	298	
18	30	39	9,4	36	1,4992	23,6	6,4	99	**

* Mit einem neuen Molekularsieb erhaltene Ergebnisse

** Kontrolle der Leistung des Adsorbens

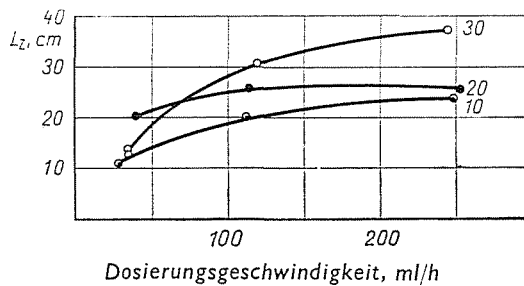


Abb. 5. Änderung der Länge der Adsorptionszone in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, bei Rohstoffen mit 30, 20 und 10 Gew.-% n-C₇

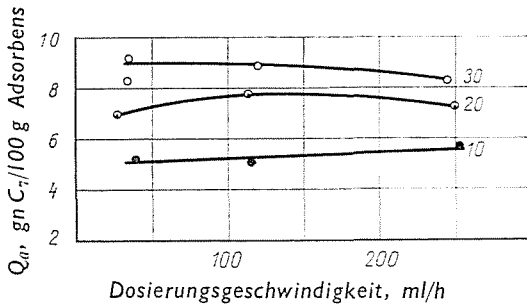


Abb. 6. Änderung der Durchbruchkapazität in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, bei Rohstoffen mit 30, 20 und 10 Gew.-% n-C₇

Auch KEHAT und ROSENKRANZ [11] haben mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Zunahme der Zonenlänge und die Verminderung der Durchbruchkapazität beobachtet. Diese letztere Erscheinung ist bei der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auch als Folge der Zunahme der Zonenlänge zu erwarten, konnte aber bei unseren Messungen nicht nachgewiesen werden. Der Grund ist wahrscheinlich in dem relativ kleinen Bereich der Strömungsgeschwindigkeiten und in der Streuung der Ergebnisse zu suchen.

WEHNER, KAUFMANN und SEIDEL [5] stellten bei der Untersuchung der Adsorption der aus Romaskino stammenden Erdölschnitte mit Siedegrenzen von 240 bis 320 °C fest, daß die Erhöhung der linearen Strömungsgeschwindigkeit die Zunahme der Zonenlänge hervorruft.

Die in Abb. 7 dargestellten Daten wurden in einer bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit aber steigender n-Heptan-Konzentration durchgeführten Versuchsreihe erhalten. Aus der Abbildung geht hervor, daß bei höheren n-Heptan-Konzentrationen im Rohstoff sowohl die Länge der Adsorptionszone wie auch die Durchbruchkapazität zunimmt; auch in Abb. 5 und 6 können ähnliche Änderungen beobachtet werden. Die in der mit einem Rohstoff mit 30 Gew.-% n-Heptan durchgeführten Versuchsreihe erhaltenen Werte der Adsorptions-Zonenlänge und der Durchbruchkapazität sind höher als

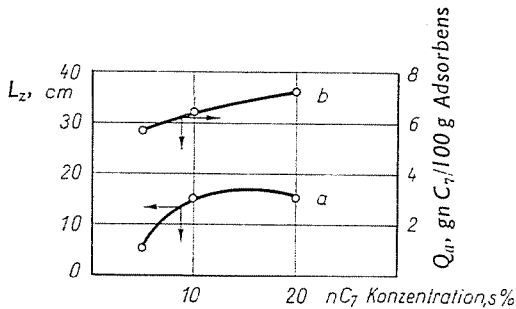


Abb. 7. Änderung der Länge der Adsorptionszone und der Durchbruchkapazität in Abhängigkeit von der n-Heptan-Konzentration

die entsprechenden Werte bei 20 Gew.-% n-Heptan. Bei der mit einem Rohmaterial mit 10 Gew.-% n-Heptan durchgeführten Versuchsreihe wurden aber auffallend kleine Durchbruchskapazitäten gemessen (bei Messung 10 in Tab. 3 beträgt die Durchbruchskapazität bei 5 Gew.-% n-Heptan 5,7 g n-C₇/100 g Adsorbens, bei Messung 11, bei 10 Gew.-% n-Heptan 6,4 g n-C₇/100 g Adsorbens), und die Adsorptionszonen waren breit. Diese Erscheinung kann wahrscheinlich damit erklärt werden, daß das hier verwendete Molekularsieb-Adsorbens infolge von früher mit n-Paraffinen durchgeführten Adsorptionszyklen nur über eine verminderte Adsorptionskapazität verfügte.

In den Tabellen wurde unter den Meßdaten auch die Belastung mit n-Heptan (Menge des in die Adsorptionskolonnen in der Zeiteinheit eingespeisten n-Heptans) (a_t) angeführt. Da sowohl die Zunahme des Gehaltes des Rohmaterials an n-Heptan, wie auch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit eine größere Belastung hervorrufen, wurden Kurven mit ähnlichem Verlauf auch dann erhalten, wenn an der Abszisse in Abb. 5, 6 und 7 die Belastung aufgebracht wurde.

3. Einfluß der Belastung der Kolonne mit n-Heptan auf die Durchbruchzeit

Da die Durchbruchzeit der Adsorptionskolonnen in erster Linie durch die Belastung bestimmt wird, ist diese ein sehr wichtiger Faktor. Dies ist einfach einzusehen, wenn man annimmt, daß die Durchbruchkapazität der Kolonnen ein von den Reaktionsparametern unabhängiger, konstanter Wert ist. In diesem Fall sollte die Belastung der Durchbruchzeit der Kolonne umgekehrt proportional sein.

Werden die Durchbruchzeiten (Tab. 3) in Abhängigkeit von der Belastung mit n-Heptan dargestellt, so erhält man Abb. 8. Es kann festgestellt werden, daß beinahe jeder Meßpunkt in der umgekehrt proportionalen Kurve liegt. Eine bedeutende Abweichung kann nur bei Durchbruchkapazitäten

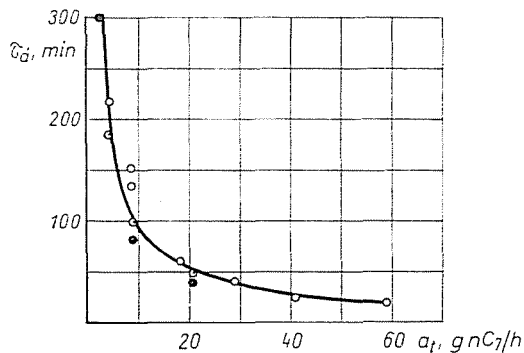


Abb. 8. Änderung der Durchbruchzeit in Abhängigkeit von der Belastung der Kolonne mit n-Heptan

über 8 g n-C₇/100 g Adsorbens und unter 6 g n-C₇/100 g Adsorbens beobachtet werden. (Im ersteren Fall sind die Durchbruchzeiten etwas höher, im letzteren etwas niedriger als die bei 6 und 8 g n-C₇/100 g Adsorbens erhaltenen entsprechenden Werte.)

4. Änderung der Leistung des Adsorbens während der Untersuchung

Es wurde bereits festgestellt, daß die Leistung des Adsorbens während der Verwendung rasch abnimmt. Wie aus den Kurven zu ersehen ist, beeinflußt das Vorleben des Adsorbens die Zusammenhänge nicht, die Absolutwerte der Parameter werden aber verändert. Mit dem Molekularsieb Linde 5A haben wir etwa 40 Adsorptionszyklen durchgeführt; die Zonenlänge nahm im Vergleich zu den ursprünglichen Werten um mehr als 50% zu, die Durchbruchkapazität hingegen nahm um mehr als 25% ab. Hieraus folgt, daß die Betriebsparameter der unter Anwendung eines Molekularsiefs durchgeführten Kohlenwasserstofftrennung mit der Zeit bedeutend schlechter werden.

Die in unseren Untersuchungen verwendeten Molekularsieb-Füllungen wurden auch einer oxidativen Reaktivierung ausgesetzt. Nach dem erfolgten Reaktivierungsprozeß wurden wieder hohe Adsorptionskapazitäten beobachtet, und auch die Zonenlängen lagen den mit frischen Adsorbenten erhaltenen Werten nahe. Die während der Verwendung auftretende Kapazitätsverminderung wird in erster Linie von den sich in den Poren des Molekularsiefs angesammelten Zersetzungsprodukten verursacht; die Struktur des Adsorbenten wird nicht bedeutend beschädigt.

Auf Grund der Ergebnisse kann also festgestellt werden, daß die Adsorptions-Zonenlänge von der Temperatur kaum beeinflußt wird. Die Änderung anderer Parameter hingegen (Zunahme der n-Heptan-Konzentration, Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit) verursacht die Zunahme der Zonenlänge. Die Durchbruchkapazität nimmt bei steigender Temperatur bedeutend ab; bei Zunahme der Konzentration des n-Heptans im Rohstoff nimmt die Kapazität zu, von der Strömungsgeschwindigkeit wird sie jedoch im untersuchten Meßbereich kaum beeinflußt. Nach unseren Meßergebnissen ist die bei den Adsorbenten sehr wichtige Durchbruchzeit im untersuchten Konzentrations- und Strömungsgeschwindigkeitsbereich der n-Heptan-Belastung der Kolonne umgekehrt proportional, unabhängig davon, welche Strömungsgeschwindigkeit von der n-Heptan-Belastung repräsentiert wird.

Bei Dauerbetrieb des Molekularsiefs wurde beobachtet, daß seine nützliche Leistung bedeutend abnahm.

Zusammenfassung

Es wurde die dynamische Adsorption des n-Heptans in der Dampfphase, am Molekularsieb Linde 5A untersucht, um die Rolle einiger grundlegender technologischer Kennwerte der wirtschaftlich immer wichtigeren, auf der Molekularsieb-Adsorption beruhenden Trennung von n-Kohlenwasserstoffen kennenzulernen. Die Abhängigkeit der Länge der Adsorptionszone und der Durchbruchskapazität von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit wurde mit aus n-Heptan und Benzol bestehenden Gemischen bestimmt (die Konzentration des n-Heptans betrug in den Gemischen 10, 20 bzw. 30-Gew.-%). Auch die Durchbruchzeit wurde in Abhängigkeit von der Belastung der Kolonne mit n-Heptan untersucht. Die Änderung der obigen Parameter wurde weiterhin auch bei Dauerbetrieb des Adsorbens beobachtet. Es wurde festgestellt, daß die bei den Adsorbieren sehr wichtige Durchbruchzeit im untersuchten Konzentrations- und Strömungsgeschwindigkeitsbereich der Belastung der Kolonne mit n-Heptan umgekehrt proportional ist, unabhängig davon, welche Strömungsgeschwindigkeit von der n-Heptan-Belastung repräsentiert wird. Die Kapazität des verwendeten Molekularsiebs nahm nach unter konstanten Versuchsparametern durchgeführten 40 Adsorptionszyklen bedeutend ab.

Literatur

1. GÖRÖC, É., KLOPP, G., SÜTÖ, J.: Magyar Kémikusok Lapja **23**, 199 (1968).
2. BÁTHORY, I.: Magyar Kémikusok Lapja **22**, 424 (1967).
3. HENEKA, H.: Erdöl u. Kohle **21**, 17 (1968).
4. HERSH, K. C.: Molecular Sieves, Reinhold, New York 1961.
5. WEHNER, K., KAUFMANN, H., SEIDEL, G.: Chem. Technik **19**, 385 (1967).
6. TREYBAL, R. E.: Diffúziós vegyipari műveletek (Diffusionsprozesse in der chem. Ind.) Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1961.
7. SCHAY, G.: A gázkromatográfia alapjai (Grundlagen der Gaschromatographie) Akadémiai Kiadó, Bp. 1961.
8. MICHAELS, A. S.: Ind. Eng. Chem. **44**, 1922 (1952).
9. NUTTER, J. I., BURNET, G.: Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Devel **5**, 1 (1966).
10. DUNBAR, C. L.: Symposium on the Less Common Means of Separation, Birmingham, 1963.
11. KEHAT, E., ROSENKRANZ, Z.: Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Devel. **4**, 217 (1965).
12. SCHUMACHER, W. J., YORK, R.: Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Devel. **6**, 321 (1967).
13. GEORGESCU, A., ABULESCU, P.: Revista de Chimie **13**, 453 (1967).

Bezeichnungen

a_t	= Belastung des Adsorbens mit n-Heptan, g n-Heptan/cm ² · Stunde
c_0	= Gehalt des Rohmaterials an n-Heptan, Gew.-%
c	= Gehalt des aus der Kolonne entweichenden Produktes an n-Heptan, Gew.-%
d	= Dichte des Rohmaterials, g/ml
f	= Quotient aus der Zahl der in der Adsorptionszone vorhandenen nicht ausgefüllten Poren und der Gesamtporenzahl, dimensionslose Zahl
L_k	= Höhe der Adsorbenschicht, cm
L_z	= Länge der Adsorptionszone, cm
Q_a	= Durchbruchskapazität, g Adsorbat/100 g aktives Adsorbens
Q_d	= dynamische Kapazität, g Adsorbat/100 g aktives Adsorbens
t_k	= Temperatur der Adsorptionskolonne, °C
τ_a	= Durchbruchzeit, Min.
v_f	= Einspeisegeschwindigkeit des Rohmaterials, ml/Stunde
v_g	= lineare Dampf-Strömungsgeschwindigkeit, m/Stunde
V_a	= Menge des bis zum Durchbruch eingespeisten Rohmaterials an Hand der Durchbruchskurve, ml
v_r	= Menge der in der Adsorptionskolonne zurückgebliebenen Flüssigkeit, ml
$V_{k,h}$	= nützliches Volumen der Adsorptionskolonne, ml
V_t	= Menge des bis zum Sättigungspunkt eingespeisten Rohmaterials, ml
w_0	= Menge des aktiven Adsorbens, g

Dr. József SÜTÖ

Zsuzsa SOMOGYI-HEGEDÜS

Gábor KLOPP

Budapest XI, Gellért tér 4, Ungarn