

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Aufreinigung von Erdgasen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Frederik Berg
aus
Duisburg

Gutachter:

Univ. -Prof. Dr. -Ing. Dieter Bathen
Univ. -Prof. Dr. -Ing Thomas Turek

Tag der mündlichen Prüfung: 01.10.2019

I. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen.

Ein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dr. Dieter Bathen für die Möglichkeit, diese interessante Thematik bearbeiten zu dürfen, für das entgegengebrachte Vertrauen, sowie für die kontinuierliche Unterstützung und Förderung während meiner Zeit am Lehrstuhl.

Den akademischen Oberräten Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn PD Dr. Michael Luckas danke ich für den herausragenden fachlichen Meinungsaustausch, der einen maßgeblichen Teil zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Insbesondere Christoph Pasel hat durch die vielen tiefgehenden Diskussionen und Anregungen erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Den technischen Angestellten Anja Elsner und Guido Schraven danke ich für die Hilfe beim Umbau der Versuchsanlage, sowie für die Unterstützung im Labor und bei den Praktika. Bei unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung bedanken.

Bei meinen Arbeitskollegen Volkmar Chowanietz, Christian Bläker, Florian Birkmann, Dirk Bucher, Jan Birkmann, Jonas Moritz Ambrosy, Johanna Muthmann und Sonja Schmittmann bedanke ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre, die regen fachlichen Diskussionen und die Freundschaften, die aus der Promotionszeit entstanden sind.

Meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften Dominik Toepel, Caundiban Vijayan, Philipp Schön, Karina Gohlke und Annika Starke danke ich für die Unterstützung im Labor, sowie für die wertvollen fachlichen Anregungen zu dieser Arbeit.

Den Fachleuten aus der Industrie Dr. Tobias Eckardt, Jörg Nagy und Dr. Robert Lepski von der BASF Catalysts GmbH möchte ich für die herausragende Unterstützung des Projektes, für den regen fachlichen Austausch und die jederzeit freundliche Atmosphäre bei unseren Treffen danken.

Meiner Familie danke ich für die großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht während meiner gesamten Ausbildungszeit. Meinem Zwillingsbruder Nico möchte ich darüber hinaus für die unzähligen Stunden fachlicher Diskussionen danken, aus denen ich wertvolle Anregungen für die Arbeit ziehen konnte.

Für die einzigartige Unterstützung, sowie den bedingungslosen Rückhalt gilt der größte Dank meiner Freundin Lucia, ohne dich hätte ich diese Aufgabe nicht in dieser Weise bewältigen können.

II. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung	II
II.	Inhaltsverzeichnis	III
II.	Formelverzeichnis	V
III.	Abbildungsverzeichnis	VIII
IV.	Tabellenverzeichnis.....	XI
1	Einleitung und Motivation.....	1
1.1	Adsorptive Erdgasaufbereitung	2
1.2	Stand der Forschung.....	6
1.3	Aufgabenstellung	12
2	Theoretischer Hintergrund	14
2.1	Grundlagen der Adsorption	14
2.2	Wechselwirkungen bei der Adsorption	15
2.3	Adsorptionsgleichgewicht.....	18
2.3.1	Adsorptionsenthalpie.....	18
2.3.2	Einkomponenten-Isothermen	21
2.3.3	Mehrkomponenten-Isothermen	26
2.4	Kinetik der Adsorption	32
2.5	Dynamik des Adsorptionsprozesses.....	37
2.5.1	Dynamik der Mehrkomponentenadsorption	42
3	Modellierung und Simulation dynamischer Adsorptionsprozesse.....	44
3.1	Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption.....	44
3.1.1	Simulation der Mehrkomponentenadsorption	46
3.2	Anfangs-, Randbedingungen und Hilfsgleichungen	48
4	Experimentelles.....	52
4.1	Stoffsysteme	52
4.1.1	Silica-/Silica-Alumina-Gele	52
4.1.2	Adsorptive und Trägergas	56
4.2	Versuchsanlage	59

4.3	Versuchsdurchführung	62
4.3.1	Auswertung	63
4.4	Fehlerdiskussion	65
4.4.1	Fehlerrechnung	65
4.4.2	Reproduzierbarkeit und Sensitivität	67
5	Ergebnisse und Diskussion	70
5.1	Einkomponentenadsorption	70
5.1.1	Adsorptionsgleichgewicht	70
5.1.2	Adsorptionsdynamik	89
5.2	Mehrkomponentenadsorption	97
5.2.1	Adsorptionsgleichgewicht	97
5.2.2	Adsorptionsdynamik	113
6	Zusammenfassung und Ausblick	119
6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	119
6.2	Kritische Diskussion der Arbeit	121
6.3	Ausblick	124
V.	Literaturverzeichnis	XII
VI.	Anhang	XX

II. Formelverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
a	$10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Fitting-Parameter temperaturabhängiges Freundlichmodell
A	m^2	Querschnittsfläche des Adsorbers
A	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Adsorptionspotential
A_0	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Charakteristisches Adsorptionspotential
A_p	m^2	Querschnittsfläche der Pore
$A_{partikel}$	m^2	Oberfläche des Adsorbenspartikels
A_s	m^2	Oberfläche der Pore
A_{sp}	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Spezifische Oberfläche des Adsorbenspartikels
b	mol ppm^{-1}	Affinitätskonstante
b	k^{-1}	Fitting-Parameter temperaturabhängiges Freundlichmodell
Bi_m	-	Biotzahl der Stoffübertragung
c_A	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase
d_{pore}	m	Mittlere Porenweite
d_p	m	Durchmesser der Äquivalentkugel
D_{12}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Binärer Diffusionskoeffizient
D_{ax}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
D_{eff}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Film}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient im Grenzfilm
D_G	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Freier Gas-Diffusionskoeffizient
D_{Kn}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_p	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Porendiffusionskoeffizient
D_s	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Oberflächendiffusionskoeffizient
G	J	Freie Gibbsenthalpie
k_{eff}	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Effektiver Stoffdurchgangskoeffizient
k_F	$10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Freundlich-Koeffizient
k_H	$10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	Henry-Koeffizient
Kn	-	Knudsen-Zahl
L	m	Länge des Festbetts
m	-	Fitting-Parameter temperaturabhängiges Freundlichmodell
\dot{m}	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Massenstrom
m_{ads}	kg	Masse der Adsorbensschüttung

m_{ads}	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Adsorptiv-Massenstrom
m_D	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Dispersions-Massenstrom
m_{film}	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Massenstrom durch den Grenzfilm
m_K	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Konvektiver Massenstrom
m_s	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Massenstrom auf der Oberfläche
m_p	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Massenstrom durch die Gasphase der Pore
M	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
n	-	Heterogenitätskonstante
n_{ein}	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$	In den Adsorber eintretender Stoffstrom
p	bar	Systemdruck
p_A	Pa	Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht
p_i	Pa	Partialdruck der Adsorptiv-Komponente
p_{oi}	Pa	Sättigungs-Partialdruck des Adsorptivs
R	$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	Universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
Re	-	Reynolds-Zahl
R_p	m	Radius des Partikels
S	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	Entropie
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
t	s	Zeit
t_{Db}	s	Durchbruchszeit
t_{Gl}	s	Gleichgewichtszeit
T	K	Temperatur
u_c	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Wanderungsgeschwindigkeit der MTZ
u_{LR}	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Lehrrohrgeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
\dot{V}_G	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	Volumenstrom innerhalb des Adsorbers
x_i	$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molenbruch der Adsorbatphase
X	$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Mittlere Beladung der festen Phase
X_{Bulk}	$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Beladung der festen Phase im Gleichgewicht mit $c_{A,0}$
X_{mon}	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Sättigungsbeladung
X_{Gl}	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Gleichgewichtsbeladung
y_A	mol ppm	Adsorptiv-Konzentration
y_{ein}	mol ppm	Eingangskonzentration des Adsorptivs
y_{aus}	mol ppm	Ausgangskonzentration des Adsorptivs

z	-	Fitting-Parameter temperaturabhängiges Freundlichmodell
z	m	Axiale Position im Festbett

Griechische Buchstaben / Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
β_{Film}	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient im Grenzfilm
δ	m	Dicke des Grenzfilms
δ	-	Verteilungskoeffizient
Δh_{ads}	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Adsorptionsenthalpie
ε_L	-	Lückengrad der Schüttung
ε_p	-	Porosität des Adsorbens
γ_i	-	Aktivitätskoeffizient der Adsorbatphase
γ_i^∞	-	Symmetrisch normierter Grenzaktivitätskoeffizient
λ_F	m	Freie Weglänge der Moleküle
μ_i	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential der Komponenten i
$\mu_{i,0}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Standardpotential der Komponenten i
μ_i^*	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Chemisches Potential der Komponenten i im Referenzzustand
μ_G	-	Tortuosität der freien Gas-Diffusion
μ_{Kn}	-	Tortuosität der Knudsen-Diffusion
μ_s	-	Tortuosität der Oberflächendiffusion
π	-	Kreiszahl
π	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	Spreizdruck der Adsorbatphase
ρ_{Fluid}	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte der fluiden Phase
ρ_p	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Feststoffdichte des Adsorbens
ρ_s	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Scheinbare Dichte

III. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Fließbild einer TSA-Anlage zur Kohlenwasserstoff-Taupunkt-Einstellung in Anlehnung an [27]	4
Abbildung 2: Wichtige Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [82]	14
Abbildung 3: Schematische Darstellung von permanenten elektrostatischen Wechselwirkungen	16
Abbildung 4: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen	16
Abbildung 5: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen	17
Abbildung 6: Anordnungsmöglichkeiten von Benzol-Molekülen in Anlehnung an [92]	17
Abbildung 7: Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der Adsorption in Anlehnung an [82]	18
Abbildung 8: Prinzipielle Darstellung der Ermittlung der isosteren Adsorptionsenthalpie	19
Abbildung 9: Freundlich-Isothermen in Abhängigkeit des Exponenten n in Anlehnung an [82]	23
Abbildung 10: Potentialdichtefunktion einer heterogenen Oberfläche [30]	24
Abbildung 11: Stoff und Energietransport während der Adsorption [82]	32
Abbildung 12: Diffusionsmechanismen innerhalb des Poresystems in Anlehnung an [82] ..	33
Abbildung 13: Schematische Darstellung des LDF-Modells in Anlehnung an [82]	37
Abbildung 14: Exemplarische Konzentrationsfront zum Zeitpunkt t im Festbettadsorber [82]	38
Abbildung 15: Charakteristischer Verlauf einer Durchbruchskurve	39
Abbildung 16: Einfluss der Isothermensteigung auf die Form der Durchbruchskurve [82]	40
Abbildung 17: Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchskurve [82]	41
Abbildung 18: Beispiel für Durchbruchskurven bei der Zweikomponentenadsorption, A-B Komponenten mit stark differierender Adsorptionsaffinität, C-D Komponenten mit ähnlicher Adsorptionsaffinität	43
Abbildung 19: Bilanzierung der Adsorberkolonne für die Modellierung der Adsorption [104] ..	44
Abbildung 20: Prinzip des iterativen Anpassens des effektiven Diffusionskoeffizienten an experimentell ermittelte Durchbruchskurven, in Anlehnung an [104]	51
Abbildung 21: Mögliche Koordinationsformen der OH-Gruppen an der Oberfläche in Anlehnung an [112]	53
Abbildung 22: Koordinationsformen des Aluminiums im Si-O-Si Netzwerk in Anlehnung an [118]	54
Abbildung 23: Logarithmische Auftragung des differentiellen Porenvolumens über dem Porenradius von Sorbead H und mod. Sorbead H	56

Abbildung 24: Schematisches Fließbild der Festbett-Versuchsanlage; a = manteltemperierter Bubbler; b = statischer Mischer; c = manteltemperierte Adsorberkolonne, d = Freiluftkühler; MFC = Massenflussregler; EPC = elektronische Druckregelung; μ -GC= Mikrogaschromatograph.....	60
Abbildung 25: Foto der Versuchsanlage. (blau: temperierte Gasmischstrecke, rot: Adsorberkolonne, grün: Analytik).....	60
Abbildung 26: Prinzipskizze zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladung.....	63
Abbildung 27: Vergleich kumulativ und einzeln ermittelter C_6 – Gleichgewichtsbeladungen auf Sorbead H bei 25 °C	68
Abbildung 28: Vergleich der C_6 – Gleichgewichtsbeladungen auf Sorbead H bei 25 °C (Festbettversuchsanlage: ausgefüllte Symbole, volumetrische Referenzmessung: offene Symbole).....	69
Abbildung 29: Einkomponenten-Isothermen an Sorbead H (oben) und an modifiziertem Sorbead H (unten) bei 25 °C	71
Abbildung 30: Isostere Adsorptionsenthalpien der C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe an Sorbead H (oben) und an modifiziertem Sorbead H (unten)	73
Abbildung 31: Isothermenfelder der C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe an Sorbead H zwischen 25 °C und 75 °C	80
Abbildung 32: Isothermenfelder der C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe an modifiziertem Sorbead H zwischen 25 °C und 75 °C.....	81
Abbildung 33: Vergleich der isosteren Adsorptionsenthalpie, der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie und der Adsorptionsenthalpie aus der kalorimetrischen Messung bei 25 °C der C_6 -Kohlenwasserstoffe (links auf Sorbead H, rechts auf dem modifizierten Sorbead H)	83
Abbildung 34: Vergleich der isosteren Adsorptionsenthalpie, der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie und der Adsorptionsenthalpie aus der kalorimetrischen Messung bei 25 °C der n-Alkane (links auf Sorbead H, rechts auf dem modifizierten Sorbead H).....	86
Abbildung 35: Vergleich der isosteren Adsorptionsenthalpie, der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie und der Adsorptionsenthalpie aus der kalorimetrischen Messung bei 25 °C der Aromaten (links auf Sorbead H, rechts auf dem modifizierten Sorbead H)	88
Abbildung 36: Experimentelle (farbige Symbole) und simulierte (schwarze Linien) Durchbruchskurven der C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe an Sorbead H bei 25 °C	91
Abbildung 37: Experimentelle (farbige Symbole) und simulierte (schwarze Linien) Durchbruchskurven der C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe an modifiziertem Sorbead H bei 25 °C ..	92
Abbildung 38: Effektive Diffusionskoeffizienten der C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffe (25 °C), oberes Diagramm Sorbead H, unteres Diagramm modifiziertes Sorbead H	93

Abbildung 39: Isothermen des Gemisches n-Hexan / Benzol bei 25 °C; 500 ppm Benzol (oben links), 2000 ppm Benzol (oben rechts), 4000 ppm Benzol (unten).....	100
Abbildung 40: Isothermen des Gemisches n-Hexan / Benzol an Sorbead H bei 25 °C.....	102
Abbildung 41: Isothermen des Gemisches n-Hexan / Cyclohexan an Sorbead H bei 25 °C	103
Abbildung 42: Isothermen des Gemisches n-Hexan / n-Heptan an Sorbead H bei 25 °C ...	104
Abbildung 43: Isothermen des Gemisches n-Heptan / n-Oktan an Sorbead H bei 25 °C ...	105
Abbildung 44: Isothermen des Gemisches Benzol / Toluol an Sorbead H bei 25 °C.....	106
Abbildung 45: Isothermen des Gemisches Cyclohexan / Toluol an Sorbead H bei 25 °C ...	107
Abbildung 46: Isothermen des Gemisches Benzol / n-Heptan an Sorbead H bei 25 °C.....	108
Abbildung 47: Durchbruchskurven des Gemisches von n-Hexan / Benzol (links) und n-Hexan / Cyclohexan (rechts) an Sorbead H bei 25 °C	114
Abbildung 48: Durchbruchskurven des Gemisches n-Hexan / n-Heptan (links) und n-Heptan / n-Oktan (rechts) an Sorbead H bei 25 °C	115
Abbildung 49: Durchbruchskurven des Gemisches Benzol / Toluol an Sorbead H bei 25 °C	116
Abbildung 50: Durchbruchskurven des Gemisches Cyclohexan / Toluol (links) und Cyclohexan / n-Hexan (rechts) an Sorbead H bei 25 °C	117
Abbildung 51: Vergleich der Theorie der ideal adsorbierten Lösung mit dem Ansatz von LeVan und Vermeulen.....	XX
Abbildung 52: Einzeldurchbruchskurvenmessung und Simulation von Cyclohexan an Sorbead H bei variierenden Volumenströmen und 25 °C.....	XXVI

IV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Grenzwerte und Spezifikationen für Pipeline- sowie LNG-Erdgas [5,7–9]	2
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Sorbead H und modifiziertem Sorbead H.....	55
Tabelle 3: Strukturelle Eigenschaften von Sorbead H und mod. Sorbead H aus den gemessenen N ₂ -Isothermen	55
Tabelle 4: Molekülstruktur der verwendeten C ₆ -C ₈ -Kohlenwasserstoffe	57
Tabelle 5: Eigenschaften der verwendeten Adsorptive; kritische Moleküldurchmesser [124,125], molare Masse [125], Sättigungsdampfdruck [125], elektrostatische Momente, [125–128] Polarisierbarkeiten [125,129,130], Verdampfungsenthalpie [125,131]	58
Tabelle 6: Arbeitsbereiche der eingesetzten thermischen Massenflussregler (MFC)	61
Tabelle 7: Messbereiche der untersuchten Adsorptive	63
Tabelle 8: Statistische (Reproduzierbarkeit) und systematische Fehler der Messgeräte.....	65
Tabelle 9: Freundlich-Isothermenparameter (25 °C)	72
Tabelle 10: Mittlere effektive Diffusionskoeffizienten im Konzentrationsbereich 200 ppm – 3000 ppm	94
Tabelle 11: Porendiffusionskoeffizient (Überlagerung der Knudsen- und freien Diffusion)	96
Tabelle 12: Mit UNIFAC berechnete Grenzaktivitätskoeffizienten $\gamma_{i\infty}$ der untersuchten binären Gemische	99
Tabelle 13: Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und experimentellen Daten (sortiert nach abnehmender Idealität der Mischung)	110
Tabelle 14: Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und experimentellen Daten (sortiert nach zunehmendem Beladungsunterschied der beiden Adsorptive).....	112
Tabelle 15: Freundlich-Parameter der C ₆ -C ₈ -Kohlenwasserstoffe des Einzel-Fit an Sorbead H	XXI
Tabelle 16: Freundlich-Parameter der C ₆ -C ₈ -Kohlenwasserstoffe des Einzel-Fit an modifiziertem Sorbead H	XXII
Tabelle 17: Freundlich-Parameter der C ₆ -C ₈ -Kohlenwasserstoffe des globalen Fit an Sorbead H und modifiziertem Sorbead H	XXIII
Tabelle 18: Versuchsparameter Einkomponenten-Durchbruchskurven an Sorbead H bei 25°C und 1,3 bar	XXIV
Tabelle 19: Versuchsparameter Einkomponenten-Durchbruchskurven an modifiziertem Sorbead H bei 25°C und 1,3 bar	XXV
Tabelle 20: Versuchsparameter binären Durchbruchskurven-Messungen an Sorbead H bei 25°C und 1,3 bar	XXVI

1 Einleitung und Motivation

Erdgas stellt mit einem Anteil von 23,4 % (2017) am globalen Primärenergieverbrauch einen wichtigen fossilen Energieträger für die Gesellschaft und Industrie dar. Vorhersagen zufolge wird ein steigender globaler Erdgasbedarf von ca. 40 % bis 2040 erwartet. Insbesondere die Produktion und der Transport von Erdgas in tiefkalt verflüssigter Form (LNG) wird in Zukunft einen überproportionalen Anstieg von bis zu 100 % bis 2040 erfahren [1]. Um diesen steigenden Bedarf zu decken, ist eine effiziente Gasaufbereitung, bei der unerwünschte Komponenten aus den Roherdgasströmen abgetrennt werden, zwingend notwendig.

Eine kommerziell eingesetzte Technologie zur Abtrennung von Verunreinigungen in der Erdgasaufbereitung ist die Adsorption. Durch den starken Anstieg des LNG-Bedarfs und die hohen Reinheitsanforderungen bezüglich höherer Kohlenwasserstoffe im LNG-Prozess kommt es jedoch in den existierenden adsorptiven Aufbereitungsanlagen zu prozesstechnischen Problemen und damit verbunden zu einem hohen verfahrenstechnischen Mehraufwand [2]. Durch eine optimierte Prozessführung sowie eine Modifizierung der eingesetzten Adsorbenzien könnten die geforderten Reinheiten jedoch erfüllt und somit die Prozesssicherheit der LNG-Produktion erhöht werden.

Aufgrund dieser Ausgangslage ist es Aufgabe der Arbeit, zunächst fehlende thermodynamische und kinetische Stoffdaten im relevanten Spurenbereich der höheren Kohlenwasserstoffe zu vermessen. Durch eine systematische Auswertung der generierten Stoffdaten soll ein detailliertes Verständnis für die auftretenden Mechanismen während des Adsorptionsprozesses geschaffen werden. Basierend auf diesem Verständnis sollen thermodynamische und kinetische Modelle entwickelt werden, die eine leistungsfähige Vorhersage der Adsorptionsprozesse auch in komplexen Erdgasgemischen ermöglichen und bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vorliegen.

Das Durchführen von Simulationen für Adsorptionsprozesse in unterschiedlichen Kohlenwasserstoffgemischen soll die Grenzen und die Gültigkeit der entwickelten Modelle überprüfen sowie die universelle Anwendbarkeit für die Optimierung der Aufbereitungsprozesse gewährleisten.

1.1 Adsorptive Erdgasaufbereitung

Natürliches Erdgas wird kommerziell an unterschiedlichen geographischen Orten gefördert. Somit treten global stark schwankende Roherdgaszusammensetzungen in den Förderquellen auf [3]. Neben dem Hauptbestandteil Methan sind im Erdgas weitere Komponenten wie Wasser (H_2O), Schwefelverbindungen, Kohlenstoffdioxid (CO_2), Quecksilber (Hg) und höhere Kohlenwasserstoffe enthalten. Um Erdgas technisch nutzbar zu machen, müssen diese Komponenten aus dem Roherdgasstrom entfernt werden [4]. Je nach Zusammensetzung können Erdgase hohe oder niedrige Konzentrationen dieser Komponenten enthalten [5–7]. Das als Endprodukt verwendete Erdgas unterliegt strikten Reinheits- bzw. Produktanforderungen. Hierbei kann für das Hauptprodukt der Erdgasaufbereitung zwischen zwei Spezifikationen (Pipeline- und LNG-Spezifikation) unterschieden werden (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1: Grenzwerte und Spezifikationen für Pipeline- sowie LNG-Erdgas [5,7–9]

Verunreinigung	Feed LNG-Anlage	Pipelinegas
H_2O	< 0,1 ppm _v	< 120 ppm _v
H_2S	< 4 ppm _v	2,7-22,9 mg Nm ⁻³
CO_2	< 50 ppm _v	< 2 %
Schwefel gesamt	< 20 ppm _v	5,7-22,9 mg Nm ⁻³
N_2	< 1 vol. %	3 vol. %
Hg	< 0,01 mg·Nm ⁻³	-
C_4	< 2 vol. %	
C_5^+	< 0,1 vol. %	C_3^+ : Taupunkt > -20 °C
Aromaten	< 2 ppm _v	

Für den Pipeline-Transport der Erdgase sind höhere Werte an Verunreinigungen tolerabel als beim Transport in tiefkalt verflüssigter Form (LNG) [10]. Hierbei stellen insbesondere Verunreinigungen wie H_2O , CO_2 oder aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX) ein prozesstechnisches Problem in den kryogenen Wärmeübertragereinheiten zur Verflüssigung der leichten Bestandteile des Erdgases dar [2].

Aufgrund der Heterogenität der Erdgaskomposition ist die Erdgasaufbereitung eine komplexe Aufgabe, die je nach Rohgaszusammensetzung und Produktspezifikation in der Aufbereitungsindustrie zu unterschiedlichen Bauformen führt [5]. In einem ersten Prozessschritt werden zunächst die schwersten Anteile des Erdgases abgetrennt, um einen Phasenwechsel (Kondensieren) während der Folgeschritte zu vermeiden [9]. Bereits in einer frühen Prozessstufe folgt eine Abtrennung von stark toxischen Komponenten, wie z.B. Quecksilber. Anschließend werden im Erdgas befindliche saure Komponenten, wie z.B. CO_2 und H_2S abgetrennt,

um Korrosion in der Aufbereitungsprozesskette zu verhindern. In einem nächsten Prozessschritt erfolgt die Entfeuchtung des Erdgases, in der der Wassergehalt des Erdgases maßgeblich gesenkt wird und so Korrosion, Gashydratbildung oder Probleme in den angeschlossenen kryogenen Prozesseinheiten minimiert werden [7]. Neben der Wasserentfernung können hierbei auch Störkomponenten, wie z.B. Merkaptane oder schwere Kohlenwasserstoffe, entfernt werden [7,11]. Nach einer Kohlenwasserstoff-Rückgewinnung wird das Erdgas von Inertgasen, wie z.B. Helium oder Stickstoff, befreit und liegt anschließend in Pipelinequalität vor. Vor einer Verflüssigung zu LNG müssen in einem weiteren Schritt die bereits angesprochenen Verunreinigungen, die nun nur noch im kleinsten Spurenbereich vorliegen, abgetrennt werden, um Probleme in den kryogenen Wärmeübertragern zu vermeiden [2]. Durch die Kombination unterschiedlichster Trenn- und Reinigungsverfahren (Kondensation, Absorption, Membranverfahren, Adsorption, etc.) kann eine effiziente Abtrennung der oben beschriebenen Komponenten aus allen technisch interessanten Roherdgasen erreicht werden.

Gegenstand dieser Dissertation sollen die adsorptiven Verfahren sein. Für einen detaillierten Vergleich unterschiedlicher Aufreinigungs- oder Separationsverfahren sei auf die Literatur verwiesen [5,9,11–14]. Vor allem bei geringen Konzentrationen der Störkomponenten stellt die Adsorptionstechnologie, genauer die Temperatur-Wechsel-Adsorption (engl. Temperature-Swing-Adsorption TSA), in der Prozesskette der Erdgasaufbereitung den Stand der Technik in kommerziell genutzten Aufbereitungsanlagen dar [5]. Generell können die adsorptiven Prozesse in drei unterschiedliche Verfahrensarten eingeteilt werden. Schadstoffe wie Hg, As, und teilweise auch H₂S (Reinigung an ZnO-Katalysatoren) können über chemisorptive und somit nicht wirtschaftlich regenerierbare Adsorberbetten abgetrennt werden [15]. Die Hauptanwendung der adsorptiven Prozesse sind jedoch die physikalisch und somit zyklisch betriebenen Adsorptionsprozesse. Hierbei kann zwischen der Druckwechseladsorption (engl. Pressure-Swing-Adsorption PSA), die im Erdgasprozess zur Abtrennung von bspw. CO₂ eingesetzt wird, und der Temperaturwechseladsorption unterschieden werden [15]. In der vorliegenden Dissertation wird im Detail auf die TSA-Prozesse eingegangen. TSA-Prozesse werden in der Erdgasaufbereitung zur Abtrennung von H₂O, Merkaptanen sowie von schweren Kohlenwasserstoffen und aromatischen Komponenten eingesetzt [11,15,16]. Die Abtrennung kann sowohl in einem Adsorptionsschritt als auch in mehreren nacheinander geschalteten Prozessen erfolgen [16].

TSA-Anlagen und TSA-Konzepte sind bereits seit den 1950er Jahren zur (Erd-)Gasreinigung patentiert und eingesetzt worden [17–19]. Seit dem ersten Einsatz haben TSA-Anlagen einen schnellen Fortschritt durch Forschung und Entwicklung erfahren. In der Industrie sind unterschiedliche Bauformen von klassischen Anlagen mit zwei oder drei Festbetten bis zu Anlagen mit indirekter Wärmeübertragung oder Kopplungen mit anderen Regenerationsverfahren

(Druckwechsel, Vakuum) zu finden [20–25]. Das Funktionsprinzip einer TSA-Anlage soll hier an einem schematischen Fließbild einer Anlage in der Erdgasaufbereitung beschrieben werden (siehe Abbildung 1). Diese zur Entfeuchtung und Taupunkt-Einstellung genutzte TSA-Anlage ist mit drei Festbetten ausgeführt und produziert kontinuierlich Produktergas in Pipelinequalität. Während des Adsorptionsprozesses im ersten Adsorber lagern sich die im Erdgas befindlichen Komponenten gemäß ihrer Affinität am Adsorbens an. Ein zweites Festbett, welches im vorigen Zyklus im Adsorptionstakt war, wird parallel durch ein heißes „Purgegas“ regeneriert. Hierzu wird Feedgas in einem Heizer auf die gewünschte Desorptionstemperatur gebracht. Durch den Temperaturwechsel im Festbett werden die adsorbierten Moleküle desorbiert und ein aufkonzentrierter Desorptionsstrom verlässt das im Desorptionstakt befindliche Festbett. Der Desorptionsstrom wird anschließend durch mehrstufige Kondensationsschritte (Hoch- und Niederdruckstufe) von den schweren Komponenten, wie z.B. höhere Kohlenwasserstoffe oder Wasser, abgereichert und anschließend wieder dem Feedstrom zugeführt. Der dritte Adsorber wurde im vorigen Zyklus desorbiert und das regenerierte Festbett wird nun durch Feedgas auf die gewünschte Adsorptionstemperatur gekühlt. Durch den zyklischen Betrieb der drei Festbetten und die genau abgestimmten Taktzeiten kann ein kontinuierlicher Fluss von gereinigtem Produktgas sichergestellt werden. In der Erdgasindustrie werden je nach Feedgas-Konzentration, Adsorbens und Produktspezifikationen Zykluszeiten von 0,5-2 Stunden (Quick-Cycle-TSA bei Verwendung von Silicagelen) bis hin zu über 16 und mehr Stunden für zyklische TSA-Prozesse gewählt [11,26].

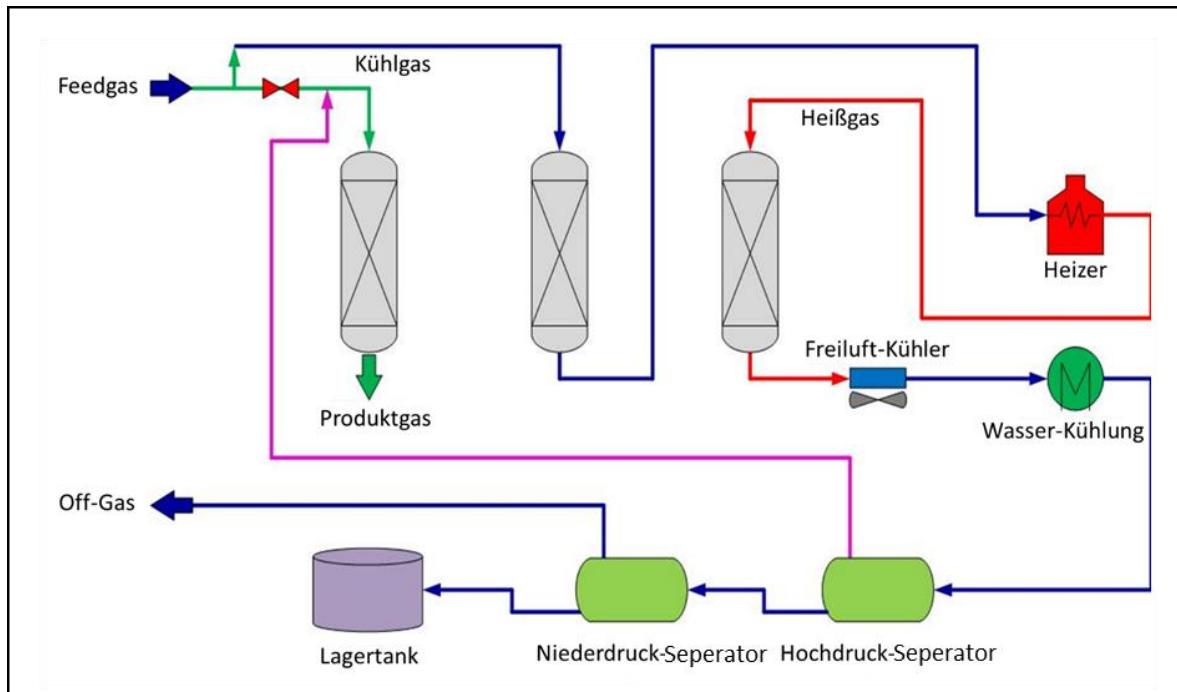


Abbildung 1: Fließbild einer TSA-Anlage zur Kohlenwasserstoff-Taupunkt-Einstellung in Anlehnung an [27]

Zur Entfeuchtung und Abtrennung von Kohlenwasserstoffen und Schwefelkomponenten in einem Prozessschritt wird in der Industrie häufig ein mit Silica- bzw. Silica-Alumina-Gelen gefülltes TSA System genutzt. Der Einsatz von anderen oxidischen Adsorbentien bspw. Zeolithen wäre prinzipiell möglich, führt jedoch bei Einbeziehung einer Abtrennung von Kohlenwasserstoffen zu prozesstechnischen Problemen, wie beispielsweise verminderter Standzeit der Festbetten [27]. Aus diesem Grund stellen TSA-Prozesse in zeolithischen Festbetten den Stand der Technik im Bereich der Entfeuchtung und Abtrennung saurer Komponenten ohne Kohlenwasserstoffrückgewinnung dar [28].

Durch die unterschiedlichen Affinitäten und molekularen Eigenschaften lagern sich die im Feed befindlichen Adsorptive in unterschiedlichen Bereichen innerhalb des Festbettes während eines Adsorptionszykluss an. Hierbei stellen die C₅- bzw. C₆-Kohlenwasserstoffe aufgrund der geringsten Affinität die maßgeblichen Komponenten zur Auslegung des TSA Systems dar. In der industriellen Anwendung treten aktuell je nach C₅/C₆-Feedgas-Konzentration Probleme auf, die geforderte Reinheit für den LNG-Prozess zu erreichen. Um die geforderte Produktspezifikation der Erdgase zu erfüllen, muss beispielsweise eine weitere Reinigungsstufe im Aufbereitungsprozess genutzt werden [14,29].

Um zukünftig eine effektive Abscheidung der höheren Kohlenwasserstoffe mit Fokus auf die C₆⁺-Abscheidung zu ermöglichen, ist eine Optimierung der einstufigen TSA-Einheiten erwünscht. Ansätze zur Optimierung liegen zum einen in einer verbesserten Prozessführung der kommerziellen TSA-Anlagen und zum anderen im Einsatz von auf das Trennproblem spezifisch zugeschnittenen Adsorbentien. Eine nachhaltig verbesserte Prozessführung müsste aufgrund der stark schwankenden Eingangsbedingungen auf einem robusten und leistungsfähigen Vorhersagemodell basieren, das wegen der Komplexität der Trennaufgabe ein genaues mechanistisches Verständnis der Adsorptionsprozesse erfordert. Ein Einsatz von gemischten Festbetten mit unterschiedlichen Adsorbentienarten (bspw. Silicagele und Zeolithen) könnte zwar eine effizientere Abscheidung der höheren Kohlenwasserstoffe gewährleisten, würde bei einer Anwendung im Erdgasbereich jedoch andere prozesstechnische Probleme (Langzeitstabilität, COS-Bildung) zur Folge haben [28]. Eine weitere Möglichkeit der Optimierung stellt die zielgerichtete Modifikation bzw. Entwicklung von oxidischen Adsorbentien zur Abscheidung von C₆⁺-Kohlenwasserstoffen dar. Eine systematische Untersuchung der Adsorptionseigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe an den im Erdgasbereich genutzten Adsorbentien liegt zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht vor und somit ist eine fundierte Basis weder für eine optimierte Adsorberauslegung/Prozessführung noch für eine zielgerichtete Modifikation der Adsorbentien vorhanden. Darüber hinaus ist bisher auch wissenschaftlich nur wenig über das Adsorptionsverhalten langkettiger Kohlenwasserstoffe im Spurenbereich an Silica-Alumina-Gelen bekannt.

1.2 Stand der Forschung

Die Adsorption von höheren Kohlenwasserstoffen (C_6 - C_8) wurde bereits von vielen Forschungsgruppen untersucht. Vor allem der Einsatz von Aktivkohle zur Abscheidung der höheren Kohlenwasserstoffe aus Ablüften weist eine Vielzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen und an Arbeiten zur mechanistischen Aufklärung der Adsorptionsprozesse auf [30–39]. Da im Erdgasbereich jedoch aufgrund mechanischer und thermischer Anforderungen nur der Einsatz von oxidischen Adsorbentien möglich ist, wird im Folgenden ein Überblick über den Stand der Forschung zur Adsorption höherer Kohlenwasserstoffe an Zeolithen und Silicagelen gegeben. Ebenfalls wird auf methodische Möglichkeiten zur Vorhersage des temperaturabhängigen Gleichgewichts der Adsorption sowie der dynamischen Simulation von Ein- und Mehrkomponenten-Adsorptionsprozessen mit Bezug zu höheren Kohlenwasserstoffen eingegangen.

Einkomponentensysteme

In der Literatur wurden umfangreiche Untersuchungen zur Adsorption von C_6 - C_8 -Kohlenwasserstoffen auf zeolithischen Adsorbentien veröffentlicht [40–43]. Neben Reinstoffisothermen, die Takahashi et al. [44] zeigten, veröffentlichten Papaioannou et al. [45] Isothermen an Faujasit-Zeolithen in Anwesenheit eines Trägergases in sehr geringen Konzentrationsbereichen. Barthomeuf et al. [40,41] verglichen die Gleichgewichtskapazitäten von Benzol und Cyclohexan an $NaHX$ - und $NaHY$ -Zeolithen, bei denen der Aromat die höhere Beladung besaß. Die Arbeitsgruppe um Inel et al. [46] untersuchte Gleichgewichtskapazitäten von n-Hexan, Cyclohexan und Benzol auf einem 13X- und 4A-Zeolithen. Es zeigte sich, dass Benzol sowohl die höchste Gleichgewichtskapazität als auch die höchste berechnete Adsorptionsenthalpie aufwies. Díaz et al. [47] bestätigten diese Befunde durch Adsorptionsmessungen und Berechnungen zur isosteren Adsorptionsenthalpie von n-Hexan, Cyclohexan und Benzol an einem 13X- und einem 5A-Zeolithen. Neben den C_6 -Kohlenwasserstoffen untersuchte die Arbeitsgruppe um Díaz et al. ebenfalls die homologe Reihe der n-Alkane (C_6 - C_8) an den Zeolithen. Hierbei konnte sowohl eine Beladungs- als auch eine Enthalpiezunahme mit steigender Kettenlänge der Alkane aufgrund der zusätzlichen Bindungsstelle festgestellt werden.

Gleichgewichts- und Kinetikdaten zur Einkomponentenadsorption für höhere Kohlenwasserstoffe an Silicagelen sind kaum veröffentlicht. Steffan et. al untersuchten an Silicagelen zirkuläre und kettige Kohlenwasserstoffe und zeigten eine Korrelation zwischen der Polarität der Kohlenwasserstoffe und der Gleichgewichtsbeladung. Eine mechanistische Betrachtung der Unterschiede bei der n-Hexan und Benzol Adsorption erfolgte jedoch nicht [48,49]. Eine Studie

zum Einsatz von Festbetten aus Silicagel, 13X-Zeolith und Aktivkohle zur Adsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe stellten Wang et al. vor, wobei im untersuchten Konzentrationsbereich das Silicagel eine geringere Kapazität als die Aktivkohle, jedoch eine höhere als der 13X-Zeolith zeigt [50].

Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an oxidischen Adsorbentien

Der Einfluss einer variierenden Temperatur auf die Adsorptionskapazität und die Mechanismen bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an oxidischen Adsorbentien ist bereits in einigen Untersuchungen in unterschiedlichen Temperaturbereichen beschrieben worden [51–55]. Hierbei konnte für die Kohlenwasserstoffadsorption eine deutliche Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskapazität und Kinetik der Adsorption an unterschiedlichen Adsorbentien festgestellt werden. Während mit sinkender Temperatur die Adsorptionskapazität steigt, sinkt die Stoffübergangsgeschwindigkeit beträchtlich [56].

Zur Vorhersage der Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen sind in der Literatur verschiedene Ansätze zu finden. Weit verbreitet ist die Vorhersage des Adsorptionsverhaltens über das Adsorptionspotential. Ushiki et al. [57–59] nutzten hierzu den Ansatz von Dubinin-Astakhov, um für höhere Kohlenwasserstoffe (n-Hexan, Toluol, u.a.) die Adsorptionskapazität an mesoporösen Silicaten und Aktivkohlen über einen Temperaturbereich von 50°C vorherzusagen. Chen et al. [60] verwendeten die Adsorptionspotentialtheorie, um Isothermen von Methan an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien im Bereich zwischen 20°C und 60°C abzubilden. Fox et al. [61] und Vlugt et al. [62] modellierten mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation die Adsorption von C₆-Kohlenwasserstoffen an mesoporösen Silicaten bei unterschiedlichen Temperaturen.

Neben der Vorhersage der Gleichgewichtskapazität kann auch eine Abschätzung bzw. Vorausberechnung der Adsorptionsenthalpie erfolgen. Askalany et al. [63,64] nutzten die Potentialtheorie nach Dubinin-Polanyi bzw. Dubinin-Astakhov, um die isostere Adsorptionsenthalpie für kohlenwasserstoffhaltige Adsorptive an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zu berechnen. Srivasan et al. [65] berechneten mittels dieser Methode Adsorptionsenthalpien von Kältemitteln an Aktivkohle. Eine Weiterentwicklung des Dubinin-Polanyi-Ansatzes stellte Condon [66] vor.

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie sind in der Literatur nur spärlich veröffentlicht. Cao et al. [67] und Huang [68] berechneten beladungsabhängige Enthalpien bei unterschiedlichen Temperaturen für CO₂ und N₂ an einem 5A-Zeolith bzw. an einem amorphen Silica-Alumina. Während Cao et al. nur eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit der isosteren Adsorptionsenthalpie ermittelten, führte Huang die festgestellte

Temperaturabhängigkeit auf die energetische Heterogenität der untersuchten Stoffsysteme zurück.

Mehrkomponentensysteme

Da in der industriellen Anwendung in den seltensten Fällen Einkomponentensysteme betrachtet werden, befasst sich die vorliegende Arbeit auch mit der Mehrkomponentenadsorption. Es existieren einige Forschungsarbeiten zur Mehrkomponentenadsorption von Kohlenwasserstoffen. Steffan und Akgerman untersuchten die Adsorption von zyklischen und kettigen Kohlenwasserstoffen in Stickstoff auf einem Silicagel [48,49]. Dabei führten sie neben Einkomponenten- auch Zweikomponentenmessungen durch und konnten eine Abnahme der Beladungen durch das Konkurrieren der beiden Adsorptive um die Adsorptionsplätze beobachten. Verschiedene Arbeitsgruppen haben zusätzlich die Dynamik der Mehrkomponentenadsorption untersucht und bei der Aufnahme von Durchbruchskurven einen „Roll-Up“-Effekt beobachtet [69–71]. Dabei übersteigt infolge einer Verdrängung von bereits adsorbierten Molekülen durch ein stärker adsorbierendes Adsorptiv die Konzentration am Adsorberaustritt vorübergehend die Eintrittskonzentration.

Es liegen auch Ansätze zur Modellierung des Adsorptionsgleichgewichtes der Mehrkomponentenadsorption vor. Bereits 1965 entwickelten Myers und Prausnitz die „Ideal Adsorbed Solution Theory“ (IAST) zur Modellierung der Mehrkomponentenadsorption in Systemen chemisch ähnlicher Komponenten [72]. Sie liefert ein Gleichungssystem zur Abschätzung der Adsorptionsisothermen bei einer Mehrkomponentenadsorption auf Basis der Reinstoffisothermen der einzelnen Adsorptive. Dieser Ansatz bildet die Grundlage für viele weitere Modelle und hat bis heute eine hohe Bedeutung in der industriellen Anwendung erlangt. Walton und Sholl diskutierten die Voraussetzungen für die Vorhersagegenauigkeit der IAST im Detail [73].

Da zur dynamischen Modellierung von Durchbruchskurven die Ableitung der Adsorptionsisotherme benötigt wird (siehe Kapitel 3), erfordert die Verwendung des Gleichungssystems der IAST einen hohen programmiertechnischen Aufwand. Vor diesem Hintergrund entwickelten LeVan und Vermeulen aus dem Gleichungssystem der IAST unter Zuhilfenahme einer Taylorreihenentwicklung eine Näherungsgleichung zur direkten Berechnung der Beladungen bei der Zweikomponentenadsorption. Die Näherung gilt für den Fall, dass die Reinstoffisothermen beider Adsorptive durch Freundlich- oder Langmuir-Isothermen beschrieben werden können [74]. Neben den thermodynamisch konsistenten Ansätzen zur Vorhersage des Mehrkomponentengleichgewichts wurden halbempirische Ansätze entwickelt. Hierbei liefern beispielsweise die Mehrkomponenten-Sips-Isotherme oder der erweiterte Langmuir-Ansatz explizite Gleichungen für die Kapazität einer Komponente [30,70,71].

In mehreren Arbeiten wurden für Kohlenwasserstoffe an verschiedenen Adsorbentien experimentell ermittelte Mehrkomponentenisothermen mit der Vorhersage des Adsorptionsgleichgewichtes durch die IAST verglichen [75–79]. Dabei wurde in allen Fällen eine gute Vorhersage durch die IAST erreicht. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Kongruenz zwischen IAST und Messdaten zunehmend steigt, je ähnlicher die Komponenten sind. In einer Arbeit von Chen und Sholl aus dem Jahr 2007 wurde die binäre Adsorption eines Methan/Tetrafluormethan-Gemisches (CH_4/CF_4) und eines CH_4/CO_2 -Gemisches an Zeolithen untersucht. Dabei zogen die Autoren die Grenzaktivitätskoeffizienten des Adsorptivgemisches heran, um die Idealität des binären Gemisches und damit die Güte der Modellierung durch die IAST abzuschätzen [80].

Im Jahr 1999 haben Yun et al. die Adsorption von binären und ternären Gemischen aus Benzol, Toluol und p-Xylol im Spurenbereich an Aktivkohle untersucht [81]. Bei einem Vergleich der Messdaten mit Ergebnissen der IAST und der erweiterten Langmuir-Gleichung konnte eine gute Approximation festgestellt werden.

Modellierung der dynamischen Adsorption

Zur Auslegung adsorptiver Festbettssysteme ist eine genaue Kenntnis der Adsorptionskinetik sowie des thermodynamischen Gleichgewichtes von Nöten. Um experimentell aus einer Messung beide Informationen zu gewinnen, können Durchbruchskurvenversuche durchgeführt und analysiert werden [82]. Aufgrund des hohen Aufwandes solcher Messungen ist die Modellierung bzw. Vorausberechnung der Adsorptionsdynamik Gegenstand aktueller Forschung. Hierbei wurden in den letzten Jahren unterschiedlichste Ansätze und Modelle zur Vorausberechnung der Adsorptionsdynamik sowohl in Einkomponentensystemen als auch in Mehrkomponentensystemen überprüft und weiterentwickelt. Trotz der hohen Forschungsdichte benötigen viele Vorhersagemodele noch immer eine Vielzahl von experimentellen Daten. Zudem ist eine exakte Vorausberechnung der Adsorptionsdynamik in vielen Systemen aufgrund der Komplexität kaum zu leisten. Im Folgenden sollen ausgewählte Modelle zur dynamischen Simulation von Adsorptionsprozessen aus der Literatur vorgestellt werden.

Dynamische Modellierungen von höheren Kohlenwasserstoffen an oxidischen Adsorbentien sind für Einkomponentensysteme bereits veröffentlicht. Meist wird ein Linear-Driving-Force (LDF) Modell zur vereinfachten Beschreibung des Stoffübergangs zwischen fluider Phase und Adsorbatphase verwendet [83–85]. Neben kinetischen Modellen, die den gesamten Stofftransport in einem Stoffdurchgangskoeffizienten zusammenfassen, können durch die Verwendung von Diffusionsmodellen unterschiedliche Arten von Diffusionsprozessen berücksichtigt werden [37,30,56,86–88].

Yun et al. [81] haben basierend auf der erweiterten Langmuir-Gleichung ein mathematisches Modell zur dynamischen Simulation von Mehrkomponentendurchbruchskurven entwickelt. Zur Beschreibung des Stofftransportwiderstandes wurde der LDF-Ansatz genutzt und eine empirische Korrelation zur Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten entwickelt. Diese lieferte sowohl für die Adsorption von binären als auch von ternären Stoffsystmen eine gute Annäherung an die experimentell aufgenommenen Durchbruchskurven [81]. Wie bei den meisten anderen Veröffentlichungen ist auch hier ein empirisches Anpassen der Kinetikparameter im Mehrkomponentenfall notwendig. Somit ist das Modell für die Vorhersage der Adsorptionsdynamik im Erdgasbereich nur bedingt geeignet.

Von Möller et al. wurden im Jahr 2016 Dynamikuntersuchungen zur simultanen Adsorption von Methan und Kohlenstoffdioxid im Matrixgas Helium durchgeführt [89]. Dabei wurden ein Zeolith, eine Aktivkohle und ein Kohlenstoffmolekularsieb als Adsorbentien in einem Festbett-adsorber verwendet. Zur Simulation der Durchbruchskurven entwickelten die Autoren ein mathematisches Modell auf der Grundlage von Massen- und Energiebilanzen. Dabei wurde die Sips-Isothermengleichung für den Mehrkomponentenfall erweitert. Durch das Anpassen an experimentell aufgenommene Reinstoffdurchbruchskurven wurde der Stoffdurchgangskoeffizient für den verwendeten LDF-Ansatz ermittelt und anschließend als konstanter Wert für die Simulation im Mehrkomponentenfall übernommen. Hierbei konnten zwei der drei untersuchten Systeme in guter Genauigkeit beschrieben werden, bei einem System traten signifikante Abweichungen zwischen experimentellen Ergebnissen und der Simulation auf. Als Grund für die Abweichung wurde unter anderem die Annahme eines konstanten Kinetikparameters im LDF-Modell angeführt [89].

Fazit zum Stand der Forschung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in der Literatur zahlreiche Untersuchungen zur Einkomponentenadsorption höherer Kohlenwasserstoffe (vorwiegend an Zeolithen) existieren. Zur Mehrkomponentenadsorption wurden dagegen deutlich weniger Studien durchgeführt. Des Weiteren sind keine Studien bekannt, die spezifisch auf die im Erdgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und deren Konzentrationsbereiche in der Mehrkomponentenadsorption eingehen. Die Adsorption an den industriell eingesetzten Silica-Alumina-Gelen ist im Bereich der höheren Kohlenwasserstoffe sowohl für Einkomponenten- als auch für Mehrkomponentensysteme kaum erforscht. Zudem liegt keine Studie vor, die eine umfassende Untersuchung der auftretenden Adsorptionsmechanismen liefert. Aus den beschriebenen Literaturstellen können dennoch einige Erkenntnisse zusammengefasst werden:

- Die aromatischen Kohlenwasserstoffe scheinen die höchste Adsorptionsaffinität auf oxidischen Adsorbentien zu besitzen.
- Die Adsorptionskapazität nimmt mit steigender Anzahl an Bindungsstellen der Kohlenwasserstoffe zu.
- In Mehrkomponentensystemen mit Kohlenwasserstoffen kommt es zur Konkurrenz um vorhandene Adsorptionsplätze und zum Teil zu Verdrängungseffekten.
- Mehrkomponentenmodelle zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes sind im Bereich der Kohlenwasserstoffadsorption anwendbar und liefern (teilweise) gute Vorhersageergebnisse.
- Der LDF-Ansatz zur Modellierung der Adsorptionsdynamik von Kohlenwasserstoffen an oxidischen Adsorbentien eignet sich sowohl für Ein- als auch Mehrkomponentensysteme.

1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den beschriebenen Stand der Forschung zur Adsorption höherer Kohlenwasserstoffe an kommerziell einsetzbaren Silica-Alumina-Gelen im für den Erdgasprozess relevanten Bereich der Spurenkonzentration (0-5000 ppm) für Einkomponenten- sowie Mehrkomponentensysteme zu erweitern. Aus der Interpretation der experimentellen Daten soll ein tieferes mechanistisches Verständnis der auftretenden Adsorptionsprozesse gewonnen werden, um zum einen eine Grundlage für die Modifikation von Adsorbentien zu erhalten und zum anderen Modelle zur Unterstützung einer optimierten Adsorberauslegung zu entwickeln.

Dazu werden in einem durchströmten Festbettadsorber Durchbruchskurven von höheren Kohlenwasserstoffen an Silica-Alumina-Gelen aufgenommen. Als höhere Kohlenwasserstoffe werden dabei aus der homologen Reihe der n-Alkane die Vertreter n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan, als zyklischer C₆-Kohlenwasserstoff Cyclohexan und als aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol verwendet, da diese für den Erdgasbereich die Kohlenwasserstoffe mit der höchsten Relevanz darstellen. Die Durchbruchskurvenmessungen werden kumulativ im Konzentrationsbereich von 100 ppm bis 5000 ppm und einem Temperaturbereich von 25 °C bis 75 °C durchgeführt.

Aus den Durchbruchskurven der Einkomponentensysteme werden charakteristische Adsorptionsisothermen sowie isostere Adsorptionsenthalpien abgeleitet. Auf Basis eines aus der Potentialtheorie abgeleiteten Phasengleichgewichtsmodells werden die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskapazität sowie der Adsorptionsenthalpie diskutiert.

Zur mathematischen Beschreibung der stoffspezifischen Adsorptionskinetik bzw. Dynamik im Einkomponentensystem soll ein Stofftransportmodell entwickelt werden. Durch eine Modellvalidierung sowie eine Anpassung stoffspezifischer Diffusionskoeffizienten an experimentell ermittelte Einzeldurchbruchskurven sollen für die Auslegung von Adsorbern relevante kinetische Parameter der jeweiligen Kohlenwasserstoffe bestimmt und deren Unterschiede diskutiert werden.

Ausgehend von der systematischen Variation der vermessenen Stoffsysteme soll anhand der thermodynamischen und kinetischen Ergebnisse ein tiefes Verständnis der mechanistischen Unterschiede bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Silica-Alumina-Gelen sowie der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Adsorbenoberfläche erlangt werden. Ein besonderer Fokus soll dabei auf dem Einfluss der charakteristischen Eigenschaften der Silica-Alumina-Gele als Adsorbentien (Porenweitenverteilung, Oberflächenchemie) sowie der

charakteristischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe als Adsorptive (elektrostatische Momente, Polarisierbarkeit, Kohlenwasserstoffkettenlänge) liegen.

In einem zweiten Teil sollen sowohl die Thermodynamik als auch die Kinetik der Mehrkomponentenadsorption von höheren Kohlenwasserstoffen an Silica-Alumina-Gelen untersucht werden. Hierzu werden charakteristische Gemischisothermen sowie Gemischdurchbruchskurven experimentell bestimmt. Des Weiteren sollen gängige Modelle zur Vorhersage des Mehrkomponentengleichgewichtes geprüft und in deren Anwendbarkeit diskutiert werden. Im Anschluss an die Validierung der Rechenmodelle zur Beschreibung der Mehrkomponententhermodynamik wird ebenfalls auf Basis des im Einkomponentensystem entwickelten dynamischen Simulationsmodells sowie der ermittelten stoffspezifischen kinetischen Parameter eine Vorhersage der dynamischen Mehrkomponentenadsorption erfolgen und die Anwendbarkeit des Modells für eine optimierte Adsorberauslegung diskutiert.

2 Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Abschnitt werden die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen der Adsorption erläutert. Hierbei wird auf die möglichen Wechselwirkungen sowie die Grundlagen der Thermodynamik, Kinetik und Dynamik von Adsorptionsprozessen im Ein- und Mehrkomponentenfall eingegangen.

2.1 Grundlagen der Adsorption

Die Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren zur Auftrennung eines Gas- bzw. Flüssigkeitsgemisches durch den Einsatz eines porösen Feststoffs. Bei der exothermen Adsorption werden Schadstoff- oder Produktkomponenten geringer Konzentration aus einem Fluidstrom abgetrennt [90]. Die endotherme Desorption beschreibt den Umkehrprozess, in welchem an einen porösen Feststoff angelagerte Moleküle wieder in die fluide Phase zurückgeführt werden.

Eine grundlegende Begriffsdefinition der Prozesse ist Abbildung 2 zu entnehmen. Der in der Gasphase zu adsorbierende Stoff, das Adsorptiv, lagert sich beim Prozess der Adsorption nach Passieren des Grenzfilms an das Adsorbens an und wird anschließend als Adsorpt bezeichnet. Die gesamte Phase, die den Feststoff, das Adsorpt und den Grenzfilm beinhaltet, wird Adsorbat genannt [82].

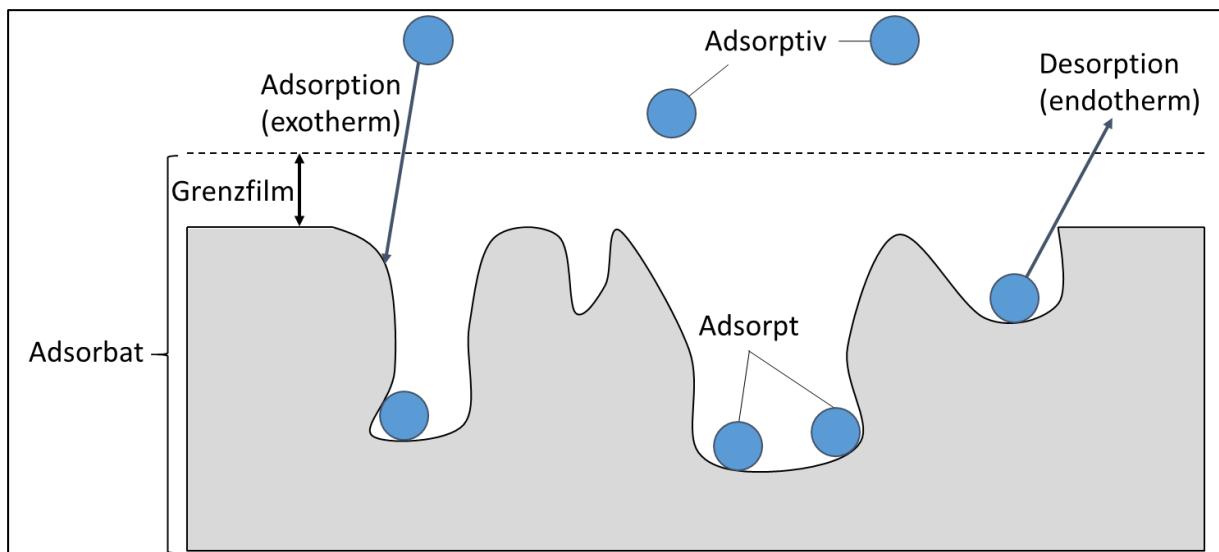


Abbildung 2: Wichtige Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [82]

Wird dem Zweiphasensystem ein Ungleichgewicht in Form eines Gradienten im chemischen Potential, der Temperatur oder Konzentration aufgeprägt, erfolgt ein Ausgleich des Ungleich-

gewichtetes in Form des Adsorptionsprozesses durch das Anlagern von Molekülen aus der fluiden Phase an die Adsorbensoberfläche. Durch den energetisch günstigeren Zustand, den das Molekül auf der Oberfläche erreicht, wird die Energiedifferenz in Form von Wärme (exothermer Prozess) freigesetzt.

Je nach Art und Stärke der Bindung wird bei der Adsorption zwischen Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation unterschieden, wobei ein unterschiedliches Maß an Wärme freigesetzt wird. Die physikalische Adsorption beruht hauptsächlich auf intermolekularen Bindungskräften (z.B. Dispersionswechselwirkungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen). Hierbei kann die freiwerdende Bindungsenthalpie für die meisten Systeme mit dem 1,5 – 2,5 fachen der Verdampfungsenthalpie abgeschätzt werden [70]. Tritt der Vorgang der Chemisorption auf, läuft eine chemische Reaktion zwischen den Reaktionspartnern ab und es kommt zu einem Elektronenübergang, der meist deutlich höhere Bindungsenthalpien als bei der physikalischen Adsorption aufweist. Da die Chemisorption häufig einen unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht desorbierbaren Vorgang darstellt, werden für die meisten industriellen Anwendungen Adsorbentien mit physisorptiven Bindungsmechanismen eingesetzt und chemisorptiv bindende Materialen bei Spezialanwendungen für sogenannte „Polizeifilter“ verwendet [82]. Des Weiteren ist als Bindungsmechanismus die Kapillarkondensation zu nennen, die den klassischen Phasenübergang von einem Dampf in eine Flüssigkeit beschreibt. In (Meso-)Poren kann die Mehrschichtadsorption bei hohen Relativdrücken in die sogenannte Kapillarkondensation übergehen. Hierbei bildet sich am Poreneingang durch das Überlagern von Adsorptmolekülen ein Flüssigkeitsmeniskus, der in vielen Fällen eine Dampfdruckreduktion zur Folge hat. Aufgrund der Dampfdruckreduktion wird die Pore durch Kondensation gefüllt. Hierbei dominieren Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen, weshalb die freiwerdende Energie der Kapillarkondensation der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs entspricht [70].

2.2 Wechselwirkungen bei der Adsorption

Bei der Adsorption treten Wechselwirkungen zwischen Adsorptivmolekülen und der Adsorbensoberfläche sowie zwischen den Molekülen in der Adsorbatphase auf. Diese Wechselwirkungen können in unterschiedliche Arten eingeteilt werden. Es wird zwischen schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen (Dispersions-, Repulsions-, und Induktionswechselwirkungen), starken elektrostatischen Wechselwirkungen und echten chemischen Bindungen unterschieden. Während jedes Adsorptiv-Adsorbat-System Dispersionswechselwirkungen ausbilden kann, sind für die Ausbildung von starken elektrostatischen Wechselwirkungen permanente elektrostatische Pole, sogenannte Multipole, erforderlich. Bei einer chemischen Bindung existiert ein Elektronenübergang zwischen den einzelnen Bindungsatomen, wie es beispielsweise bei der kovalenten Bindung der Fall ist.

Bei der hier betrachteten Adsorption von höheren Kohlenwasserstoffen an Silica-Alumina-Gelen werden sowohl Dispersionswechselwirkungen als auch permanente und induzierte elektrostatische Wechselwirkungen während des Anlagerungsprozesses ausgebildet, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird. Eine echte chemische Bindung zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche kann für das betrachtete System aufgrund des physikalischen Charakters des Adsorptionsprozesses ausgeschlossen werden.

Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen

Permanente elektrostatische Wechselwirkungen sind die stärksten Multipolwechselwirkungen und bilden sich zum Beispiel zwischen zwei permanenten Dipolen aus. Die Dipole orientieren sich so, dass sich die negative Partialladung des einen Dipols zu der positiven Partialladung des zweiten Dipols ausrichtet und so starke Anziehungskräfte ausgebildet werden [18].

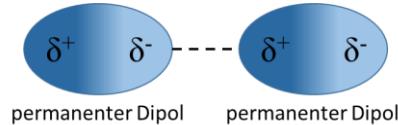


Abbildung 3: Schematische Darstellung von permanenten elektrostatischen Wechselwirkungen

Induktionswechselwirkungen

Eine schwächere Form der Multipolwechselwirkung erzeugen die induzierten Wechselwirkungen. Sie treten zwischen einem permanenten Pol und einem induzierten Pol auf. Dazu induziert das polare Molekül ein Dipolmoment in das unpolare Molekül, infolgedessen eine Ladungsverschiebung entsteht und beide Moleküle eine anziehende Wechselwirkung ausbilden (siehe Abbildung 4). Die Stärke der induzierten Wechselwirkung variiert mit der Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls. Je schwerer sich die Ladung verschieben lässt, desto schwächer ist die Wechselwirkung [91].

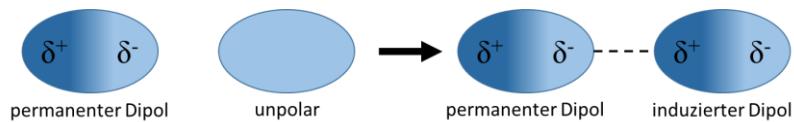


Abbildung 4: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen

Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen

Bei allen Molekülen kommt es generell durch die Fluktuationen in der ElektronendichteVerteilung in den Orbitalen zu einer temporären Ladungsverschiebung. Somit kann ein kurzlebiges Dipolmoment ausgebildet werden, dass als Quelle eines elektrischen Feldes fungiert. Durch das elektrische Feld wird ein benachbartes unpolares Molekül polarisiert und in diesem ein

Dipolmoment induziert, wodurch die beiden Moleküle miteinander wechselwirken können (Dispersionswechselwirkung) [18]. Wenn der Abstand zwischen zwei Molekülen zu gering ist, tritt ein Abstoßen der Moleküle voneinander auf (Repulsionswechselwirkung). Dispersions- bzw. Repulsionswechselwirkungen existieren sowohl bei polaren als auch bei unpolaren Molekülen. Dispersionswechselwirkungen sind die schwächsten elektrostatischen Wechselwirkungen [20].

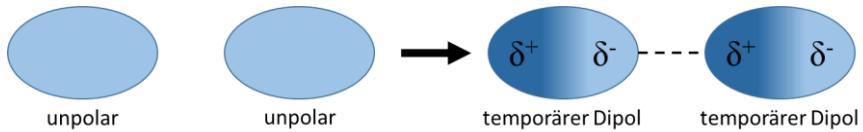


Abbildung 5: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen

Wechselwirkungen mit π -Elektronensystemen

Das π -Elektronensystem beschreibt die Delokalisierung eines oder mehrerer π -Elektronenpaare in einem Molekül. Durch die Delokalisierung der Elektronen kann es zur Ausbildung von Multipolen kommen, die miteinander wechselwirken können. Infolgedessen kann bei π -Elektronensystemen zwischen der π - π - und der Kation- π -Wechselwirkung unterschieden werden [21]. Die Kation- π -Wechselwirkung beschreibt die elektrostatische Anziehung zwischen dem positiven Ladungspotential des Kations und den negativen Potentialoberflächen des Multipols. Als π - π -Wechselwirkung werden Wechselwirkungen von zwei Molekülen mit permanenten π -Elektronensystemen bezeichnet, die je nach Anordnung der Moleküle anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen ausbilden. In Abbildung 6 sind am Beispiel von Benzol-Molekülen anziehende Wechselwirkungen (links und Mitte) und eine abstoßende Wechselwirkung (rechts) dargestellt.



Abbildung 6: Anordnungsmöglichkeiten von Benzol-Molekülen in Anlehnung an [92]

2.3 Adsorptionsgleichgewicht

Durch den Vorgang der Adsorption wird ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht (Druck-, Temperatur-, Konzentrationsdifferenz) ausgeglichen, wodurch sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dieses Adsorptionsgleichgewicht kann durch drei unterschiedliche Abbildungen veranschaulicht werden (Abbildung 7). Im linken Teil der Abbildung ist die am häufigsten gewählte Darstellung des Adsorptionsgleichgewichtes als Adsorptionsisotherme zu erkennen. Hier wird bei konstanter Temperatur der Zusammenhang zwischen der Beladung (X_{Gl}) des Adsorbens und der Konzentration (y_A) in der fluiden Phase oder im Falle der Gasphasenadsorption auch dem Partial- (p_A) bzw. Relativdruck (p/p_0) dargestellt. Des Weiteren kann das Adsorptionsgleichgewicht durch die Darstellung einer Isostere, einer Linie konstanter Beladung über der Temperatur, beschrieben werden. Schließlich kann die Adsorptionsisobare gewählt werden, die das Gleichgewicht über den Zusammenhang zwischen Temperatur und Beladung bei konstantem (Partial-) Druck beschreibt [70].

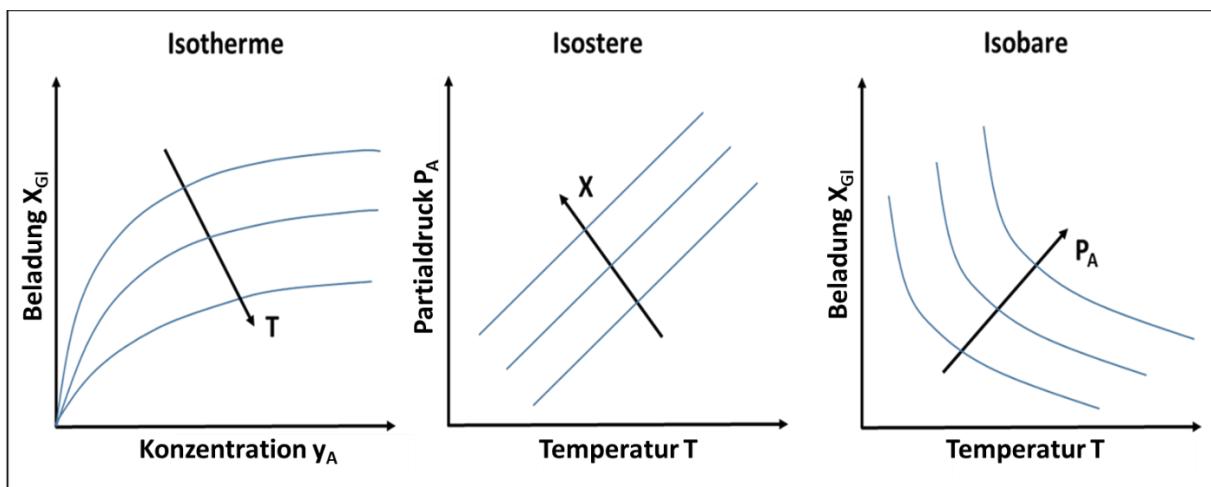


Abbildung 7: Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der Adsorption in Anlehnung an [82]

2.3.1 Adsorptionsenthalpie

Die bei dem exothermen Adsorptionsprozess freiwerdende Energie bzw. Wärme wird als Adsorptionsenthalpie Δh_{Ads} bezeichnet. Sie beschreibt die Enthalpiedifferenz zwischen den Gleichgewichtszuständen des Adsorptivs in der Gasphase und auf der Adsorbensoberfläche. Die Adsorptionsenthalpie ist eine Funktion der Beladung und der Temperatur. Ihre Höhe wird maßgeblich von der Stärke der Wechselwirkungen der adsorbierenden Moleküle beeinflusst. Wird eine Adsorption bei isothermen Bedingungen betrachtet, setzt sich die freiwerdende Enthalpie aus dem Anteil der Wechselwirkungen der adsorbierenden Moleküle mit der Oberfläche (Bindungsenthalpie Δh_B) und der Wechselwirkung der Moleküle untereinander (Verdampfungsenthalpie Δh_V) zusammen [38,90].

Die beladungsabhängige Adsorptionsenthalpie kann entweder über mathematische Berechnungsmethoden oder aus kalorimetrischen Messungen bestimmt werden. Berechnungsmöglichkeiten sind beispielsweise die Isosterenmethode in Anlehnung an Clausius-Clapeyron, die Verwendung der van't Hoff Gleichung oder die Berechnung aus potentialtheoretischen Ansätzen, wie beispielsweise dem Polanyi-Potential. Kalorimetrische Bestimmungsmethoden der Adsorptionsenthalpie sind beispielsweise sensorgaskalorimetrische oder mikrokalorimetrische Messungen [38].

Isosterenmethode

Eine häufig verwendete Methode zur Quantifizierung der Adsorptionsenthalpie stellt die Isosterenmethode dar [82]. Wird ein Gleichgewicht der chemischen Potentiale in Gas und Adsorbatphase vorausgesetzt, kann unter der Annahme, dass keine Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie vorliegt, die Adsorptionsenthalpie in Anlehnung an die Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmt werden:

$$\Delta h_{Ads} = -R \cdot \frac{\partial \ln(p_a)}{\partial \frac{1}{T}} \Big|_{X_{Gl}=const.} \quad 2.1$$

Die isostere Adsorptionsenthalpie entspricht hierbei der Steigung einer Isostere multipliziert mit der idealen Gaskonstante. Die Steigung der Isosteren erhält man, indem Adsorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, die Gleichgewichtsdaten in einem Isosteren-Diagramm aufgetragen und Gleichgewichtspunkte gleicher Beladung mit einer linearen Regression gefittet werden (Abbildung 8). Werden Isosteren bei unterschiedlicher Beladung ausgewertet, kann eine beladungsabhängige Adsorptionsenthalpie ermittelt werden.

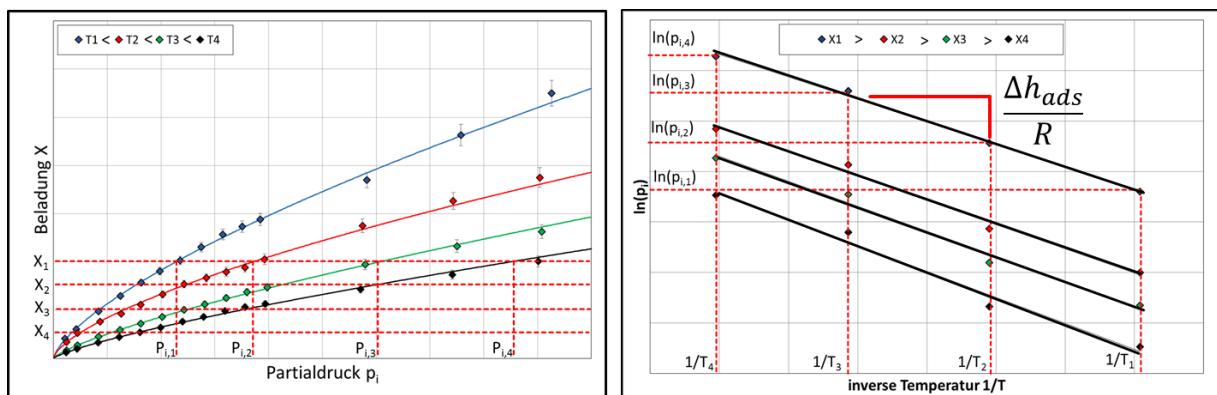


Abbildung 8: Prinzipielle Darstellung der Ermittlung der isosteren Adsorptionsenthalpie

Die Isosterenmethode weist jedoch vor allem im Bereich sehr kleiner Beladungen größere Fehler auf, da sich dort die experimentell ermittelten Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen kaum unterscheiden und es zu einem größeren Einfluss von Messfehlern bei der Auswertung der Steigung der Isosteren kommt.

Ein weiteres Problem ist, dass die Isosterenmethode eine über den betrachteten Temperaturbereich konstante Adsorptionsenthalpie voraussetzt, da die mittlere Steigung über alle Isosterenpunkte ausgewertet wird. Somit kann über diese Methode eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie nicht quantifiziert werden. Bei stark temperaturabhängigen Systemen würde die so ermittelte Adsorptionsenthalpie nicht der realen Adsorptionsenthalpie entsprechen.

Beladungs- und Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie

Die Adsorptionsenthalpie stellt, wie bereits beschrieben, eine beladungs- und temperaturabhängige Größe dar. Jedoch kann die Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie von diesen beiden Parametern je nach betrachtetem Stoffsystem stark differieren [82].

Je energetisch heterogener ein Adsorptiv-Adsorbens-System ist, desto stärker prägt sich die Beladungsabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie aus, da eine Verteilung in der Wertigkeit der Adsorptionsplätze vorliegt. Die energetisch hochwertigsten Plätze werden zuerst besetzt, was zu sehr hohen Bindungsenergien führt. Anschließend werden Adsorptionsplätze mit geringerer energetischer Wertigkeit besetzt und somit auch eine geringere Adsorptionsenthalpie freigesetzt. Liegt ein energetisch homogenes System vor, wird unabhängig von der Beladung des Systems die gleiche spezifische Adsorptionsenthalpie frei, da alle Adsorptionsplätze dieselbe energetische Wertigkeit aufweisen.

Analog zur Beladungsabhängigkeit können unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionssysteme vorliegen. Liegt ein im betrachteten Temperaturbereich homogenes System vor, würde die Wertigkeit der Bindung nicht durch eine Temperaturänderung beeinflusst werden. Dieses System würde lediglich eine schwache Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie zeigen, da die geänderte kinetische Energie der adsorbierten Moleküle zu einer veränderten Mobilität der Adsorbatphase führt. Dieser Effekt lässt sich näherungsweise durch die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie der Adsorptiven beschreiben. Liegt ein energetisch heterogenes System vor, kann es dazu kommen, dass je nach Temperatur unterschiedlich wertige Adsorptionsplätze besetzbare sind. Ein solches System würde zusätzlich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie aufgrund der Heterogenität aufweisen.

2.3.2 Einkomponenten-Isothermen

Die Einkomponentenadsorption stellt den simpelsten Fall der Adsorption dar und unterliegt der Annahme, dass sich bei der Adsorption aus einer fluiden Phase alle bis auf eine Komponente inert verhalten. Für diesen Fall existieren verschiedene mathematische Beschreibungen des thermodynamischen Gleichgewichtes. Einige der wichtigsten Reinstoffisothermen für die Gasphasenadsorption werden im Folgenden näher erläutert:

Henry-Isotherme

Die mathematisch einfachste Art, das Adsorptionsgleichgewicht darzustellen, liefert die einparametrische Henry-Gleichung (Formel 2.2). Hierbei wird die Gleichgewichtsbeladung $X_{Gl}(T)$ als lineare Funktion der Konzentration y_A mit der Henrykonstanten $k_H(T)$ ausgedrückt. Der Henry-Gleichung liegen einige Annahmen zur Grunde. So wird davon ausgegangen, dass auf einer energetisch homogenen Oberfläche mit unendlich vielen Plätzen adsorbiert wird. Des Weiteren besteht die Annahme, dass keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auftreten [70] und die Gasphase ein ideales Verhalten zeigt [82].

$$X_{Gl}(T) = k_H(T) \cdot y_A \quad 2.2$$

Der Geltungsbereich der Henry-Isotherme beschränkt sich auf geringe Konzentrationen in der fluiden Phase und entsprechend geringe Beladungen. Kommt es zur Interaktion von adsorbierten Molekülen untereinander, kann die Henry-Gleichung das Gleichgewicht der Adsorption nicht mehr korrekt beschreiben [70].

Langmuir-Isotherme

Die zweiparametrische Langmuir-Gleichung stellt eine oft verwendete und durch Gleichsetzen der Adsorptions- und Desorptionsrate aus der kinetischen Gastheorie herleitbare Isothermengleichung dar (Gleichung 2.3). Im Vergleich zur Henry-Isotherme wird von der Modellvorstellung ausgegangen, dass auf der Oberfläche eine begrenzte Anzahl von Adsorptionsplätzen vorliegt. Damit ist eine Sättigung möglich, die bei einer monomolekularen Bedeckung erreicht wird, wenn alle Adsorptionsplätze von einem Molekül besetzt sind [93].

$$X_{Gl}(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot y_A}{1 + b(T) \cdot y_A} \quad 2.3$$

Die monomolekulare Bedeckung des Adsorbens wird durch den Parameter $X_{mon}(T)$ ausgedrückt, während der Faktor $b(T)$ einen energetischen Parameter darstellt [93]. Aufgrund der Annahmen der Langmuir-Isotherme zeigt diese bei geringen Konzentrationen einen linearen

Verlauf, vergleichbar mit der Henry-Isotherme, und bildet bei hohen Konzentrationen ein Sättigungsplateau aus.

Freundlich-Isotherme

Da sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, wird im Folgenden zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes an energetisch heterogenen Oberflächen ausführlich auf die Freundlich-Isotherme eingegangen.

Die zweiparametrische Freundlich-Isotherme ist eine ursprünglich empirische Gleichung. Die Anpassung an experimentelle Daten erfolgt mit Hilfe von zwei temperaturabhängigen Parametern, der Konstanten $k_F(T)$ und dem Exponenten $n(T)$ [82]:

$$X_{Gl}(T) = k_F(T) \cdot y_A^{n(T)} \quad 2.4$$

Abhängig vom Zahlenwert des Exponenten $n(T)$ bilden sich konkave, lineare oder konvexe Isothermenformen (siehe Abbildung 9). Nimmt der Heterogenitätsparameter den Wert eins an (lineare Isotherme), so wird ein energetisch homogenes System wie bei der Henry-Isotherme beschrieben. In vielen heterogenen Systemen sind deutlich weniger energetisch hochwertige Adsorptionsplätze als minderwertige Plätze vorhanden. Ein solcher Fall würde Exponenten kleiner eins zur Folge haben (konkave Isotherme). Sind laterale Wechselwirkungen von großer Bedeutung, kann die Wertigkeit der Plätze mit der Beladung zunehmen und der Exponent Werte größer als eins annehmen (konvexe Isotherme). Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme nähert sich die Freundlich-Gleichung weder für hohe Konzentrationen einem Grenzwert an, noch beschreibt sie einen linearen Zusammenhang für geringe Partialdrücke. Um diese Grenzbereiche mathematisch besser abbilden zu können, wurden weitere Isothermengleichungen wie beispielsweise die Sips- oder Toth-Isotherme entwickelt. Da jedoch innerhalb dieser Arbeit Konzentrationen im Spurenbereich untersucht werden, die Beladungen deutlich geringer als die Sättigungsbeladung des Adsorbens zur Folge haben, wird auf eine Verwendung sowie detaillierte Darstellung dieser Isothermen-Typen verzichtet.

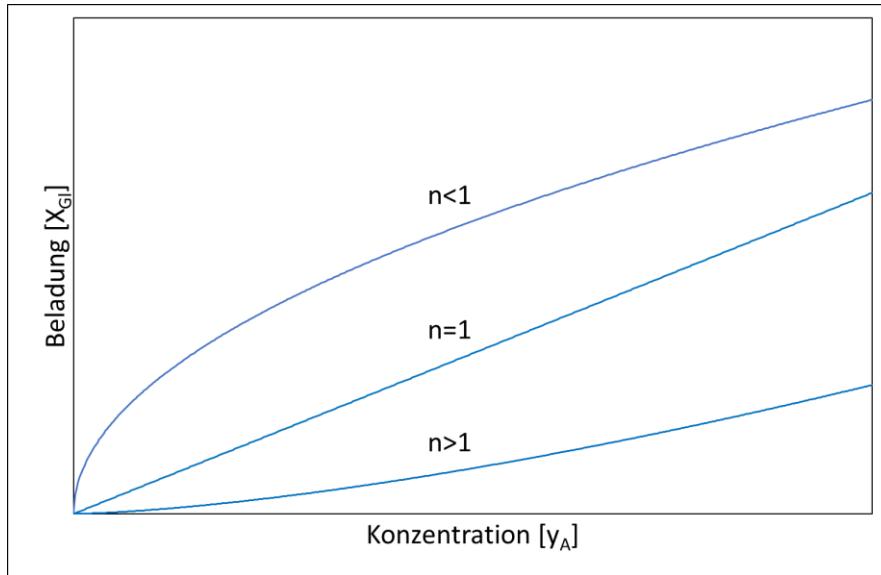


Abbildung 9: Freundlich-Isothermen in Abhängigkeit des Exponenten n in Anlehnung an [82]

Ungeachtet ihres empirischen Charakters ist die Freundlich-Gleichung nachträglich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik hergeleitet worden [30]. Urano et al. [94] beschreiben die energetische Wertigkeit bei der Adsorption auf heterogenen Oberflächen, wie zum Beispiel auf Silica-Alumina-Gelen, aufgrund energetisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze durch das sogenannte Adsorptionspotential. Das Potential A für das Adsorptiv i mit dem Partialdruck p_i in der Gasphase wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$A = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{0i}}{p_i} \right) \quad 2.5$$

Der Referenzzustand mit dem Sättigungsdampfdruck p_{0i} der adsorbierenden Komponente hat folglich das Potential Null.

Für das Adsorptionspotential des Platzes auf der Oberfläche gilt dann:

$$A' = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{0i}}{p'_i} \right) \quad 2.6$$

p'_i stellt hierbei den Partialdruck des Adsorptivs in einer Gasphase dar, der genau im Gleichgewicht mit dem Adsorptionsplatz steht. Das bedeutet, dass Moleküle aus der Gasphase des Drucks p'_i auf Adsorptionsplätze mit dem Potential A' adsorbieren.

Liegt der Partialdruck der Gasphase p_i oberhalb des Gleichgewichtspartialdrucks p'_i , ist A' größer als A und es ist günstiger, auf der Oberfläche zu adsorbieren als in der Gasphase zu verbleiben. Es werden somit alle Plätze besetzt, deren Potential oberhalb des Gasphasenpotentials liegt. Für $A' = A$ und $p'_i = p_i$ sind dann auf der Oberfläche alle Plätze besetzt, deren Potential größer ist als A . Die Verteilung der Potentiale A' auf der heterogenen Oberfläche wird mittels einer Potentialdichtefunktion $F(A')$ ausgedrückt (Abbildung 10) [30]:

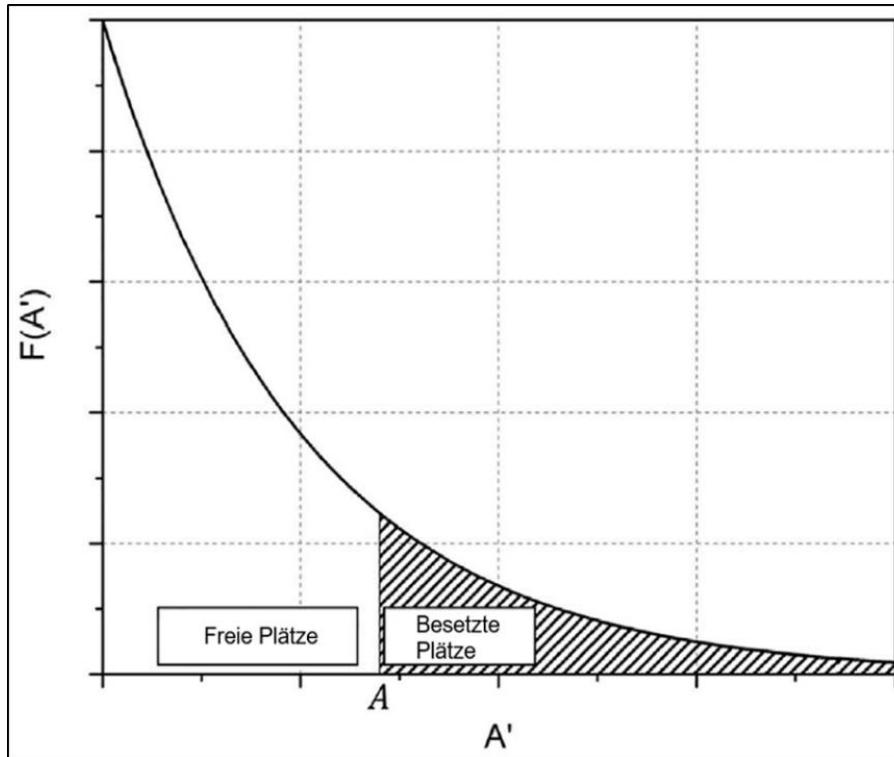


Abbildung 10: Potentialdichtefunktion einer heterogenen Oberfläche [30]

Die adsorbierte Menge zwischen einem Potential A' und $A' + dA'$ kann über das Integral, welches der Fläche unterhalb der Potentialdichtefunktion entspricht, abgebildet werden:

$$X = \int_A^{\infty} F(A') dA' \quad 2.7$$

Für die Potentialdichtefunktion einer heterogenen Oberfläche wird ein exponentieller Zusammenhang angenommen [94,95]:

$$F(A') = \delta \cdot \exp\left(-\frac{A'}{A_0}\right) \quad 2.8$$

Dabei bezeichnet δ den Verteilungskoeffizienten und A_0 das charakteristische Adsorptionspotential. Eine Integration nach Gleichung 2.7 liefert:

$$X = -A_0 \cdot \delta \cdot \left[\exp\left(-\frac{\infty}{A_0}\right) - \exp\left(-\frac{A}{A_0}\right) \right] = A_0 \cdot \delta \cdot \exp\left(-\frac{A}{A_0}\right) \quad 2.9$$

Nach Einsetzen von Gleichung 2.4 ergibt sich:

$$\begin{aligned}
X &= A_0 \cdot \delta \cdot \exp\left(-\frac{RT \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}{A_0}\right) = A_0 \cdot \delta \cdot \exp\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)^{-\frac{RT}{A_0}}\right) = A_0 \cdot \delta \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right)^{-\frac{RT}{A_0}} \\
&= A_0 \cdot \delta \cdot p_0^{-\frac{RT}{A_0}} \cdot p^{\frac{RT}{A_0}}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

mit:

$$X = k(T, \delta) \cdot p^{n(T)} \tag{2.11}$$

$$k(T) = \delta \cdot A_0 \cdot p_0^{-\frac{RT}{A_0}} \tag{2.12}$$

$$n(T) = \frac{RT}{A_0} \tag{2.13}$$

Der Sättigungsdampfdruck p_0 stellt eine temperaturabhängige Größe dar und kann vereinfacht nach Clapeyron mit folgender Gleichung abgeschätzt werden [30]:

$$\ln(p_0) = \alpha - \frac{\beta}{T} \tag{2.14}$$

Die Größen α und β sind stoffspezifische Parameter, wobei β als molare Verdampfungsenthalpie verstanden werden kann. Somit ergibt sich nach Einsetzen von Gleichung 2.14 in Gleichung 2.10 schließlich die temperaturabhängige Formulierung der Freundlich-Gleichung:

$$X = \delta \cdot A_0 \cdot \exp\left(\frac{R(\beta - \alpha \cdot T)}{A_0}\right) \cdot p^{\frac{RT}{A_0}} \tag{2.15}$$

Werden die temperaturabhängigen Parameter durch formale mathematische Gleichungen beschrieben, ergibt sich:

$$k_F(T) = \delta \cdot A_0 \cdot \exp\left(\frac{R(\beta - \alpha \cdot T)}{A_0}\right) \approx a \cdot \exp(-b \cdot T) \tag{2.16}$$

und:

$$n(T) = \frac{RT}{A_0} \approx m \cdot T + z \tag{2.17}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Freundlich-Parameter $k_F(T)$ und $n(T)$ kann durch die Anpassung der formalen Parameter (a, b, m, z) für jedes Stoffsysteem beschrieben werden. Ein Anpassen der Parameter kann hierbei über eine nichtlineare Regression erfolgen.

Der Ausdruck für die temperaturabhängige Freundlich-Isotherme kann durch anschließendes Umstellen nach dem logarithmierten Partialdruck und partiellem Ableiten nach der Temperatur in die Beziehung für die Adsorptionsenthalpie nach Clausius-Clapeyron (Gleichung 2.1, Abschnitt 2.3.1) eingesetzt werden. Hieraus ergibt sich eine Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie im experimentell untersuchten Temperaturbereich abzuschätzen:

$$\Delta h_{Ads} = -R \cdot T^2 \cdot \frac{m \cdot (\ln(a) - \ln(X)) - b \cdot z}{(m \cdot T + z)^2} \quad 2.18$$

An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass eine Bestimmung der Adsorptionsenthalpie mit der temperaturabhängigen Freundlich-Isotherme bei unbeladenen und bei sehr hoch beladenen Systemen zu Grenzwerten von $+\infty$ bzw. $-\infty$ führt. Aus diesem Grund besitzt Gleichung 2.18 nur in einem experimentell vermessenen Beladungsbereich Gültigkeit und es kann keine Extrapolation vorgenommen werden.

2.3.3 Mehrkomponenten-Isothermen

Die Adsorption von Reinstoffen lässt sich gegenwärtig mit einer Vielzahl von mathematischen Modellen hinreichend genau beschreiben. In der industriellen Anwendung wird jedoch in der Regel nicht nur eine Komponente adsorbiert, sondern ein Gemisch aus Komponenten. Die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der Mehrkomponentenadsorption ist deutlich komplexer als die von Einkomponentensystemen. Es existieren einige thermodynamisch fundierte Ableitungen von Mehrkomponentenisothermen aus den entsprechenden Reinstoffisothermen. Neben diesen bieten ebenfalls halb-empirische Ansätze die Möglichkeit der Berechnung des Mehrkomponentengleichgewichts. Im Folgenden wird genauer auf die thermodynamisch fundierten Ansätze zur Beschreibung des Mehrkomponentengleichgewichts eingegangen, auf eine detaillierte Darstellung der halb-empirischen Modelle wird an dieser Stelle verzichtet, da diese innerhalb der Arbeit keine Anwendung fanden.

Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAST)

Eine einfache Methode zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes bei der Mehrkomponentenadsorption ist die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (**Ideal Adsorbed Solution Theory**, kurz: IAST) nach Myers und Prausnitz [72]. Die IAST basiert auf der Annahme, dass die energetische Wertigkeit bei der Adsorption der Komponenten aus dem Gemisch dieselbe ist wie bei der Adsorption der Einzelkomponenten und somit das Mehrkomponentengleichgewicht aus den Reinstoffisothermen berechnet werden kann. Diese Annahme ist insbesondere bei sehr niedrigen Beladungen selbst für heterogene Oberflächen gut erfüllt. Bei höheren Be-

ladungen liefert die IAST nur für Systeme, deren Komponenten sich hinsichtlich ihrer intermolekularen Wechselwirkungen (lateral und mit der Oberfläche) und ihrem Platzbedarf auf der Oberfläche nur geringfügig unterscheiden, gute Ergebnisse [73].

Die Herleitung der IAST beruht auf der Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Adsorbat und Gasphase.

Hierzu wird die freie Enthalpie (G) der Adsorbatphase genutzt, die eine Funktion des Spreitungsdrucks (π), der Temperatur (T) und der Zusammensetzung (n_i) ist (Gleichung 2.19).

$$G = G(T, \pi, n_i) \quad 2.19$$

Mit Hilfe des Spreitungsdrucks erhält man die Änderung der spezifischen Energie der Oberfläche die durch die Adsorption hervorgerufen wird. Das totale Differential der freien Enthalpie lässt sich mit der Entropie (S), der Adsorptionsoberfläche (A) und dem chemischen Potential (μ_i) folgendermaßen ausdrücken [72].

$$dG = -S \cdot dT + A \cdot d\pi + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad 2.20$$

Nach Integration bei (T, π und $\mu_i = \text{const.}$) und Ableitung nach der Produktregel folgt:

$$dG = \sum \mu_i \cdot dn_i + \sum n_i \cdot d\mu_i \quad 2.21$$

Nach Einsetzen in Gleichung 2.20 erhält man die Gibbs-Duhemsche-Gleichung [96]:

$$0 = S \cdot dT - A \cdot d\pi + \sum n_i \cdot d\mu_i \quad 2.22$$

Das thermodynamische Gleichgewicht fordert die Gleichheit der chemischen Potentiale aller Komponenten einer Mischung [90]:

$$\mu_{i,G} = \mu_{i,Ads} \quad 2.23$$

Das chemische Potential der Adsorbatphase kann wie folgt definiert werden:

$$\mu_{i,Ads} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad 2.24$$

Hierbei wird der Molenbruch der Adsorbatphase mit x_i beschrieben. γ_i stellt den Aktivitätskoeffizienten der Adsorbatphase dar, der die Abweichung vom idealen Verhalten beschreibt, bei dem die energetische Wertigkeit der Plätze bei der Adsorption im Gemisch dieselbe ist wie bei der Reinstoffadsorption. Da bei der IAST-Modellvorstellung von einer Idealität ausgegangen wird, nimmt der Aktivitätskoeffizient den Wert eins an. Durch Einführung des Spreitungsdrucks und der Temperatur kann das chemische Standardpotential μ_i^0 einer Komponente umgeschrieben werden.

$$\mu_i^0 = \mu_i^*(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i^0(\pi)}{p^*}\right) \quad 2.25$$

Der in Gleichung 2.25 zu findende Dampfdruck $p_i^0(\pi)$ entspricht dem hypothetischen Gleichgewichtsdampfdruck der reinen Komponente bei dem in der Adsorbatphase (Mischung) herrschende Spreitungsdruck. Setzt man Gleichung 2.25 unter Berücksichtigung der Idealität in 2.24 ein, folgt für das chemische Potential der Adsorbatphase:

$$\mu_{i,Ads} = \mu_i^*(T) + R \cdot T \cdot \ln(x_i) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i^0(\pi)}{p^*}\right) \quad 2.26$$

Das chemische Potential der Gasphase kann mit dem idealen Gasgesetz beschrieben werden.

$$\mu_{i,G} = \mu_i^*(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{y_i \cdot p}{p^*}\right) \quad 2.27$$

Die Konzentration in der Gasphase entspricht der Variablen y_i . Eine Korrektur der Nichtidealität von p durch die Fugazität wird an dieser Stelle wiederum vernachlässigt. Mit der Gleichheit der chemischen Potentiale beider Phasen folgt mit 2.26 und 2.27 ein Ausdruck, der dem Raultschen Gesetz ähnelt [90]:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^0(\pi) \quad 2.28$$

Mit Hilfe des chemischen Potentials der reinen Adsorptivkomponente und dem Gibbs-Duhem-Theorem (2.22) kann eine Beziehung zwischen Spreitungsdruck und hypothetischem Dampfdruck bei konstanter Temperatur hergestellt werden [72]:

$$A \cdot d\pi = n_i^0 \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_i^0(\pi)) \quad 2.29$$

Der Spreitungsdruck der reinen Komponente ist nach der IAST gleich dem Spreitungsdruck der Komponenten in der Mischung und zusätzlich gleich dem Spreitungsdruck der gesamten Mischung [72]. Somit liefert die Integration von Gleichung 2.29 unter der Annahme eines konstanten Spreitungsdrucks [96]:

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{p_i^0(T,\pi)} n_i^0 \frac{dp_i^0}{p_i^0} = konst. \quad 2.30$$

Die Beladung des Adsorbens n_i^0 bei der Reinstoffadsorption kann beispielsweise durch die experimentell ermittelten Adsorptionsisothermen bestimmt werden [70]. Die Stoffmengenanteile aller Komponenten im Mehrkomponentensystem müssen sich zu dem Wert eins aufsummieren:

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad 2.31$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad 2.32$$

Es wird angenommen, dass das Verhältnis der adsorbierten Stoffmengen jeweils dem Verhältnis der benetzten Oberflächen bei der Mischung und beim Reinstoff entspricht ($T, \pi = \text{konstant}$).

$$\frac{n_i}{n_i^0} = \frac{A_i}{A_i^0} \quad 2.33$$

Mit der Bedingung:

$$\sum_{i=1}^N \frac{n_i}{n_i^0} = 1 \quad 2.34$$

erhält man beispielsweise für zwei Komponenten folgenden Ausdruck für die Gesamtbeladung:

$$\frac{1}{n_{ges}} = \frac{x_1}{n_1^0} + \frac{x_2}{n_2^0} \quad 2.35$$

Für einige bekannte Isothermengleichungen lässt sich das Integral aus Gleichung 2.30 analytisch berechnen. Zum Beispiel ergibt sich für die Freundlich-Gleichung der folgende Zusammenhang zwischen Spreitungsdruck und Beladung:

$$\frac{A\pi}{RT} = \int_0^{p_i^0(T, \pi)} k_{Fi} \cdot p_i^{n_i} \frac{dp_i}{p_i} = \frac{k_{Fi} \cdot p_i^{0 \cdot n_i}}{n_i} = \text{konst.} \quad 2.36$$

Hierbei sollte die Heterogenitätskonstante n_i der Freundlich-Gleichung nicht mit der in der Herleitung beschriebenen molaren Beladung verwechselt werden. Für zwei Komponenten erhält man unter Berücksichtigung der oben genannten Annahmen und Randbedingungen schließlich einen Ausdruck zur Berechnung des Reinstoffpartialdruckes:

$$p_1^0 = p_1 + \frac{p_2 \cdot p_1^0}{\sqrt[n_2]{\frac{n_2 \cdot k_{f1}}{n_1 \cdot k_{f2}} \cdot p_1^{0 \cdot n_1}}} \quad 2.37$$

Werden ternäre Systeme betrachtet, ergibt sich nach der Integration aller drei Freundlich-Isothermen folgender Zusammenhang:

$$p_1^0 = p_1 + \frac{p_2 \cdot p_1^0}{\sqrt[n_2]{\frac{n_2 \cdot k_{f1}}{n_1 \cdot k_{f2}} \cdot p_1^{0 \cdot n_1}}} + \frac{p_3 \cdot p_1^0}{\sqrt[n_3]{\frac{n_3 \cdot k_{f1}}{n_1 \cdot k_{f3}} \cdot p_1^{0 \cdot n_1}}} \quad 2.38$$

Die Lösung des Gleichungssystems erfordert eine iterative Vorgehensweise, im Anschluss daran lassen sich jedoch alle weiteren Größen berechnen.

LeVan und Vermeulen entwickelten 1981 ausgehend von der IAST eine mathematische Herleitung für die Berechnung der Beladungen bei der Zweikomponentenadsorption nahezu idealer Systeme auf Grundlage der entsprechenden Reinstoffisothermengleichungen. Dabei entwickelten sie jeweils einen Ansatz für den Fall, dass sich beide Reinstoffisothermen in ausreichender Genauigkeit mit der Langmuir-Gleichung oder mit der Freundlich-Gleichung beschreiben lassen. Da sich die in dieser Arbeit untersuchten Systeme alle gut mit der Freundlich-Gleichung beschreiben lassen, wird hier lediglich der Ausdruck für die Freundlich-Gleichung näher erläutert. Für eine entsprechende Herleitung im Fall von zwei Langmuir-Isothermen sei an dieser Stelle auf [30,74] verwiesen. Die entwickelte mathematische Beziehung beruht auf den gleichen Annahmen wie die IAST. Zur Lösung der Gleichung für den Spreitungsdruck nutzten LeVan und Vermeulen eine Taylorreihenentwicklung. Für die Beladung der ersten Komponente erhält man durch Abbrechen der Taylorreihe nach dem zweiten Glied den folgenden Ausdruck:

$$X_1 = \frac{\bar{n} \cdot \left(\frac{k_1}{n_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot p_1}{\left[\left(\frac{k_1}{n_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot p_1 + \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot p_2\right]^{1-\bar{n}}} + \Delta_{F2} \quad 2.39$$

Mit dem Korrekturfaktor Δ_{F2} :

$$\Delta_{F2} = (n_1 - n_2) \frac{\left(\frac{k_1}{n_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot p_1 \cdot \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot p_2}{\left[\left(\frac{k_1}{n_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot p_1 + \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot p_2\right]^{2-\bar{n}}} \cdot \ln \left[\left(\frac{k_1}{n_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot p_1 + \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot p_2 \right] \quad 2.40$$

Und dem mittleren Exponenten \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{n_1 \cdot \left(\frac{k_1}{n_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot p_1 + n_2 \cdot \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot p_2}{\left(\frac{k_1}{n_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot p_1 + \left(\frac{k_2}{n_2}\right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot p_2} \quad 2.41$$

Für die Berechnung der Beladung der zweiten Komponente müssen in den Formeln 2.39 und 2.40 lediglich die Indizes 1 und 2 vertauscht werden. Somit lassen sich die Beladungen der beiden Komponenten bei der simultanen Adsorption direkt berechnen, vorausgesetzt die Parameter der Reinstoffisothermengleichungen sind bekannt. Weisen die beiden Reinstoff-Freundlich-Gleichungen denselben Exponenten n auf, so entfallen der Korrekturterm Δ_{F2} sowie der mittlere Exponent \bar{n} und Gleichung 2.39 vereinfacht sich zu:

$$X_1 = \frac{n \cdot \left(\frac{k_1}{n}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot p_1}{\left[\left(\frac{k_1}{n}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot p_1 + \left(\frac{k_2}{n}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot p_2\right]^{1-n}} \quad 2.42$$

Anders als bei der IAST ermöglicht diese mathematische Herleitung eine direkte Berechnung und ist nicht auf eine iterative Ermittlung der Lösung angewiesen [74]. Dies ermöglicht eine direkte Verwendung der analytischen Gleichung in dem in Kapitel 3 beschriebenen physikalischen Simulationsmodell zur Modellierung dynamischer Adsorptionsprozesse.

Theorie der real adsorbierten Lösung (RAST)

Wie beschrieben stellt die IAST eine einfache Methode zur Berechnung des Mehrkomponentengleichgewichts dar, die jedoch nur dann eine gute Genauigkeit aufweist, wenn die Adsorptionssysteme sich nahezu ideal verhalten [30]. Bei stark nicht idealen Systemen kann eine Vorausberechnung über die Erweiterung nach der Theorie der real adsorbierten Lösung (**R**eal **A**dsorbed **S**olution **T**heory, kurz: RAST) vorgenommen werden. Unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten der Sorbatphase γ_i , die eine Abweichung des Phasengleichgewichtes von einem idealen System beschreiben, kann das Phasengleichgewicht, wie in Gleichung 2.43 dargestellt, berechnet werden:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i(\pi, n_i) \cdot p_i^0(\pi) \quad 2.43$$

Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich durch Berechnungsmodelle, wie beispielsweise die Modelle von Wilson, Glessner & Myers oder das UNIQUAC-Modell, bestimmen. Die Wechselwirkungsparameter, die in den Ansätzen enthalten sind, müssen an Messdaten binärer Gemische angepasst werden [30,96]. Hierbei stellen die Aktivitätskoeffizienten eine Funktion der Zusammensetzung der adsorbierten Phase und des Spreitungsdrucks dar. Eine Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten unterliegt jedoch einem hohen experimentellen Aufwand, da unter anderem eine exakte Kenntnis des Spreitungsdrucks der Mischung, der Zusammensetzung, der Sorbatphase und der Zusammensetzung der Gasphase notwendig ist [30].

2.4 Kinetik der Adsorption

Unter der Kinetik eines Adsorptionsprozesses wird die Geschwindigkeit verstanden, mit der ein System den Gleichgewichtszustand erreicht, nachdem durch einen Temperatur-, Druck- oder Konzentrationsgradient ein äußeres Ungleichgewicht aufgeprägt wurde. Dabei hängt die Geschwindigkeit maßgeblich von der Summe aller auftretenden Stoff- und Wärmetransportwiderstände ab [96]. Der Stoff- und Energietransport bei Adsorptionsprozessen lässt sich grundsätzlich in sieben Teilschritte einteilen (siehe Abbildung 11).

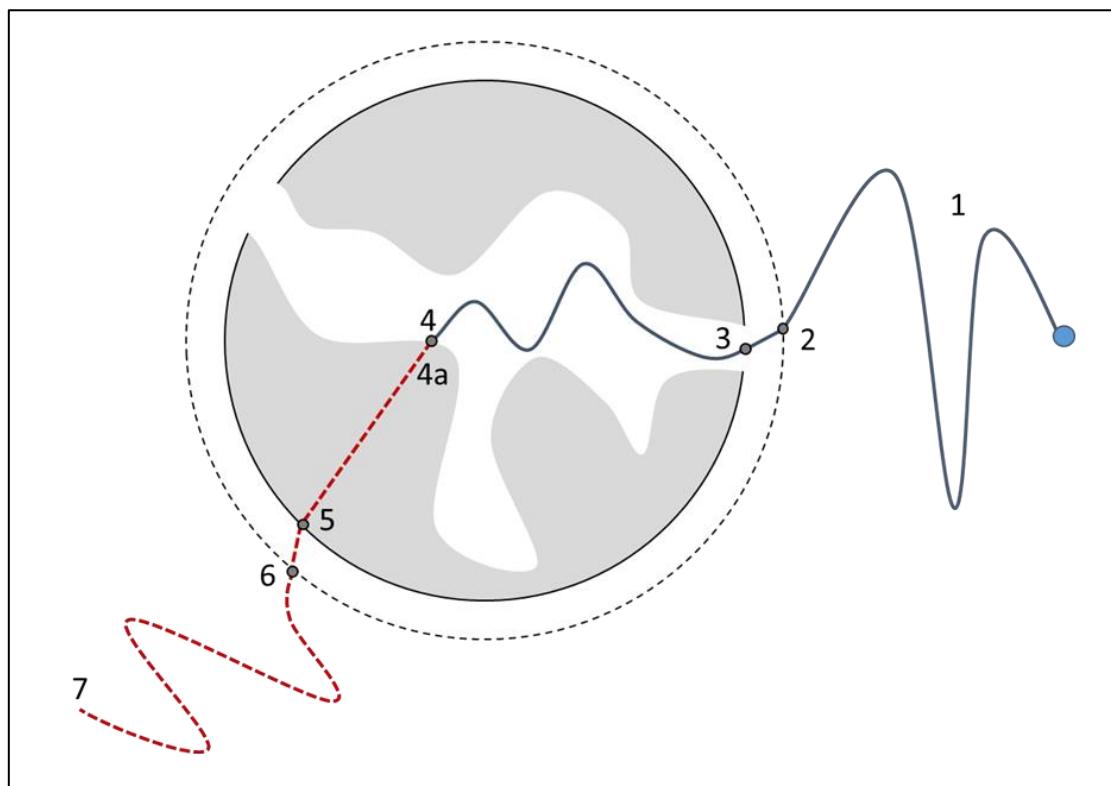


Abbildung 11: Stoff und Energietransport während der Adsorption [82]

Zunächst gelangt das Adsorptivmolekül durch Konvektion und Diffusion in der fluiden Phase an den äußeren Grenzfilm des Adsorbenskorns (1-2). Da in der Regel der Transport an den Grenzfilm sehr schnell abläuft, wirkt sich dieser Transportprozess nicht maßgeblich auf die Adsorptionskinetik aus [82]. Anschließend erfolgt ein diffusiver Stofftransport durch den Grenzfilm (2-3). Nach Passieren des Grenzfilmes folgt der Stofftransport innerhalb des Poresystems, der durch unterschiedliche Diffusionsprozesse bestimmt wird (3-4). Abhängig vom betrachteten Stoffsysteem sowie den Strömungsbedingungen stellen der Stofftransport durch den Grenzfilm sowie der Transport innerhalb des Poresystems den größten Widerstand dar, weshalb die Adsorptionskinetik maßgeblich durch diese beiden Prozesse beeinflusst wird [30]. Der anschließende Schritt, die exotherme Anbindung des Adsorptivmoleküls an die Oberfläche des Adsorbens (4-4a), erfolgt näherungsweise instantan. Durch die exotherme Adsorption wird

Wärme innerhalb des Porensystems freigesetzt, die durch das Adsorbenskorn an die Adsorbensoberfläche gelangt (4a-5), gefolgt vom Energietransport durch den Grenzfilm (5-6) und dem anschließenden Abtransport in der fluiden Phase (6-7) [82]. Im Allgemeinen stellt bei Gasphasenadsorptionsprozessen der Wärmeabtransport aufgrund der geringen Wärmekapazität der fluiden Phase ebenfalls einen für die Adsorption geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang dar [82]. Da jedoch in der vorliegenden Arbeit die Adsorption von Spurenkonzentrationen untersucht wird, kann von einer sehr kleinen bzw. vernachlässigbaren Hinderung des Stofftransports durch die Exothermie der Adsorption ausgegangen werden.

Zusammenfassend für die vorliegende Arbeit kann somit davon ausgegangen werden, dass der Hauptstofftransportwiderstand sowohl in der Diffusion durch den Grenzfilm als auch innerhalb des Porensystems vorliegt. Eine schematische Darstellung der einzelnen Stofftransportwiderstände im Grenzfilm und dem Porensystem ist in Abbildung 12 dargestellt.

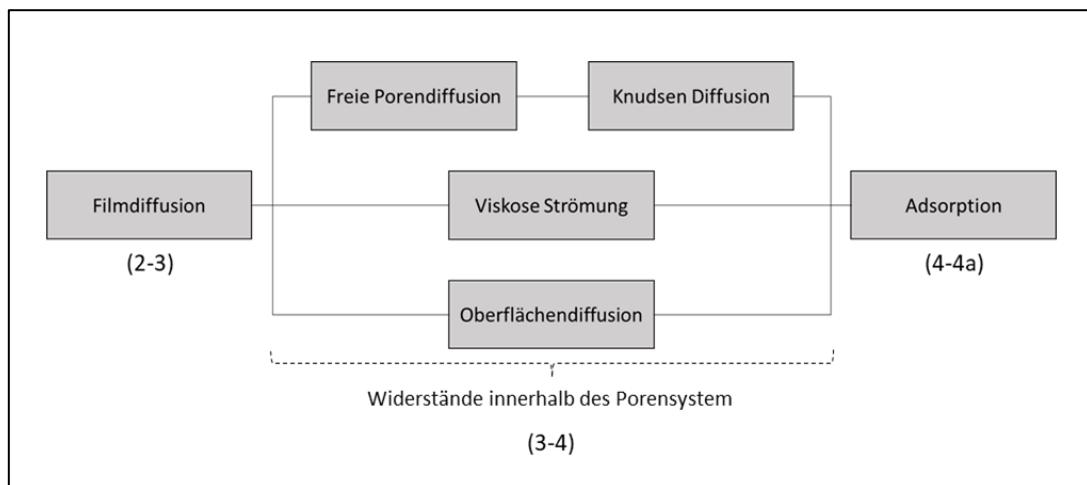


Abbildung 12: Diffusionsmechanismen innerhalb des Porensystems in Anlehnung an [82]

Die mathematische Beschreibung der Diffusionsmechanismen erfolgt analog zum ersten Fickschen Gesetz, welches den Massenstrom \dot{m} des Adsorptivs in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_i , der spezifischen Partikeloberfläche in der Schüttung A_{sp} und der Triebkraft $\frac{\partial Y}{\partial r}$ darstellt:

$$\dot{m} = -D_i \cdot A_{sp} \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \quad 2.44$$

Dabei steht ∂Y für eine Totaldruck- (∂p), Partialdruck- (∂p_i) oder Beladungs-/ Konzentrationsdifferenz (∂X).

Filmdiffusion

Generell wird bei der Gasphasenadsorption der Filmdiffusionswiderstand aufgrund der geringen Grenzfilmdicken um das Adsorbenskorn als deutlich geringer ausgeprägt angenommen

als der Transportwiderstand innerhalb des Porensystems [96]. Eine Möglichkeit den Einfluss der Filmdiffusion abzuschätzen, bietet die Berechnung der Biotzahl der Stoffübertragung Bi_m . Diese beschreibt das Verhältnis aus der Stofftransportgeschwindigkeit durch den Grenzfilm und der Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb des Porensystems [97].

$$Bi_m = \frac{0,357}{2 \cdot \varepsilon_L} \cdot \frac{D_{12}}{D_{eff}} \cdot Re^{1-0,359} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \text{ bei } 3 < Re < 2000 \quad 2.45$$

Für die untersuchten Stoffsysteme ergeben sich Biotzahlen der Stoffübertragung zwischen 1,3 und 3,7. Eine vollständige Vernachlässigung der Filmdiffusion ist erst dann gerechtfertigt wenn die Werte deutlich größer eins sind ($Bi_m \gg 1$) [30,97]. Aus diesem Grund kann der Filmdiffusionswiderstand im Vergleich zum Widerstand innerhalb des Porensystems zwar als geringer angenommen werden, darf aber nicht vernachlässigt werden.

Der Transport der Adsorptivmoleküle aus der fluiden Phase an die Adsorbensoberfläche erfolgt durch den um den Partikel ausgebildeten Grenzfilm. Die Dicke des Grenzfilms ist hierbei von den Adsorptiv- bzw. Fluideigenschaften (z.B. Viskosität) sowie von den Strömungsbedingungen um das Adsorbenspartikel abhängig [96]. Der Massenfluss durch den Grenzfilm kann analog zum Fickschen Gesetz beschrieben werden:

$$\dot{m}_{Film} \approx D_{Film} \cdot A_{Partikel} \cdot \frac{c_A - c_{A,0}}{\delta} \approx \beta_{Film} \cdot A_{Partikel} \cdot (c_A - c_{A,0}) \quad 2.46$$

Das treibende Konzentrationsgefälle für die Diffusion durch den Grenzfilm, das die Konzentrationsdifferenz zwischen der fluiden Phase und der Adsorbensoberfläche beinhaltet, wird in den meisten Systemen als linear angenommen [82]. D_{Film} beschreibt den Diffusionskoeffizienten durch den Grenzfilm und δ stellt die Grenzfilmdicke dar. Da beide Parameter sowohl experimentell und mathematisch schwer zugänglich sind, werden diese üblicherweise in einem Stoffdurchgangskoeffizienten durch den Grenzfilm β_{Film} zusammengefasst, der sich mit der Sherwoodkorrelation abschätzen lässt [30].

Diffusion innerhalb des Porensystems

Da in der vorliegenden Arbeit die Adsorption bei geringen Gesamtdrücken (1,3 bar) untersucht wird, kann der Porendiffusionsmechanismus der viskosen Strömung als vernachlässigbar klein eingeschätzt werden [82]. Somit sind für den Stofftransportwiderstand innerhalb des Porensystems die KnudsenDiffusion und die freie Gasdiffusion sowie die dazu parallel ablaufende Oberflächendiffusions als Transportprozess der Adsorbatphase maßgeblich.

Der Massenstrom des Adsorptivs durch die fluide Phase innerhalb des Porensystems kann mit dem ersten Fickschen Gesetz aus der Multiplikation des Porendiffusionskoeffizienten in

der Gasphase $D_p(T)$, der spezifischen Oberfläche A_p und dem Konzentrationsgradienten in der Gasphase $\frac{\partial c_A}{\partial r}$ beschrieben werden:

$$\dot{m}_p = D_p(T) \cdot A_p \cdot \frac{\partial c_A}{\partial r} \quad 2.47$$

Eine Unterscheidung zwischen der Knudsendiffusion und der freien Gasdiffusion kann anhand der sogenannten Knudsenzahl getroffen werden (Gleichung 2.48) [90]. Die Knudsenzahl Kn bildet ein Verhältnis zwischen der freien Weglänge der Moleküle λ_F und dem mittleren Porendurchmesser des Adsorbens d_{pore} . Die stoffspezifische freie Weglänge der Moleküle kann aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden [82].

$$Kn = \frac{\lambda_F}{d_{pore}} \quad 2.48$$

Liegt ein deutlich geringerer Porendurchmesser als eine freie Weglänge im Gas vor ($Kn > 10$), dominieren die Stöße zwischen Adsorptiv und Porenwand den Stofftransport. Dieser Fall wird in der Literatur als Knudsendiffusion bezeichnet, die vor allem bei Mikroporen im Adsorbens auftritt. Der temperaturabhängige Knudsendiffusionskoeffizient D_{Kn} (Gleichung 2.49) enthält neben dem mittleren Porendurchmesser d_{pore} die Tortuosität der Knudsendiffusion $\mu_{P,Kn}$. Diese beschreibt die Erhöhung des Stofftransportwiderstands aufgrund von Umwegen innerhalb des Poresystems im Vergleich zu einer idealisierten Pore und wird deshalb in der Literatur auch häufig als Labyrinth-Faktor beschrieben [82]. Generell stellt die Tortuosität einen schwierig zu bestimmenden Parameter dar und kann entweder durch Schätzgleichungen oder durch empirisches Anpassen an experimentelle Ergebnisse quantifiziert werden [96].

$$D_{Kn} = \frac{4}{3} \cdot \frac{d_{pore}}{\mu_{P,Kn}} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M}} \quad 2.49$$

Ist der mittlere Porendurchmesser deutlich größer als die freie Weglänge der Moleküle im Gas ($Kn < 0,1$), liegt in den Poren vorwiegend freie Gasdiffusion vor. Dies ist vor allem in Meso- bzw. Makroporen der Fall. Hierbei stellen die Molekülstöße untereinander den dominierenden Prozess dar. Eine Beschreibung des Diffusionskoeffizienten D_G kann nach Gleichung 2.50 erfolgen [82].

$$D_G = \frac{D_{12} \cdot M}{R \cdot T \cdot \mu_G} \quad 2.50$$

D_{12} ist hierbei der binäre Diffusionskoeffizient des Adsorptivmoleküls im Trägergas. Analog zur Beschreibung des Knudsendiffusionskoeffizienten wird auch bei der freien Gasdiffusion ein Umwegefaktor μ_G berücksichtigt.

Werden für die Knudsenzahl Werte zwischen 0,1 und 10 ermittelt, befindet sich die freie Weglänge der Moleküle im Bereich des mittleren Porendurchmessers und es kommt zur Überlagerung der freien Gasdiffusion und der Knudsendiffusion. In einem solchen Fall kann der Porendiffusionskoeffizient D_p als reziproke Addition der freien Gasdiffusion und der Kundsendiffusion geschrieben werden [98].

$$D_p = \left(\frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_G} \right)^{-1} \quad 2.51$$

Neben dem Transport in der fluiden Phase besteht die Möglichkeit eines Massenstroms durch den Transport auf der physikalisch adsorbierten Schicht an der Oberfläche des Poresystems. Dieser Transportprozess wird als Oberflächendiffusion bezeichnet. Die Oberflächendiffusion leistet oft einen signifikanten Beitrag zum Massenfluss im Poresystem [70], obwohl die Mobilität der Adsorptivmoleküle in der adsorbierten Phase viel geringer ist als in der Gasphase, weil auf der Oberfläche die Konzentration viel höher ist. Die Oberflächendiffusion stellt im Gegensatz zu den anderen Diffusionsmechanismen einen aktivierte Prozess dar. Die Höhe der benötigten Aktivierungsenergie differiert dabei je nach Stoffsysteem stark und weist ebenfalls eine Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration auf [30].

Der Massenstrom auf der sorbierten Phase kann analog zum Fickschen Gesetz beschrieben werden:

$$\dot{m}_s = D_s(T, c_{A,s}) \cdot A_s \cdot \frac{\partial c_{A,s}}{\partial r} \quad 2.52$$

Hierbei ist der treibende Konzentrationsgradient die Konzentrationsdifferenz auf der sorbierten Phase $\frac{\partial c_{A,s}}{\partial r}$ und A_s die Oberfläche der Porenwand. Der Oberflächendiffusionskoeffizient $D_s(T, c_{A,s})$ ist ein stark von der Temperatur und Oberflächenkonzentration abhängiger Parameter, für den in der Literatur einige Berechnungsmodelle existieren, siehe [30,86,99,100].

Kinetisches Stofftransportmodell (Linear-Driving-Force Modell)

Die Aufschlüsselung der Kinetik in die einzelnen Diffusionsmechanismen kann Aufschluss über die stattfindenden Transportprozesse geben. Die exakte Bestimmung der dafür benötigten Parameter ist jedoch sehr komplex. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Modell zur Beschreibung der ablaufenden Kinetik bei Adsorptionsprozessen entwickelt. Dieses fasst alle auftretenden Mechanismen in einem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten k_{eff} zusammen, sodass es möglich ist, den gesamten Stofftransport durch eine lineare Triebkraft (Linear Driving Force, kurz: LDF) zu beschreiben. Dabei wird der gesamte Stofftransportwiderstand in einen fiktiven Grenzfilm gelegt und die Triebkraft als Differenz der sich aus der momentan

vorliegenden Gasphasenkonzentration ergebenden Gleichgewichtsbeladung und der mittleren Beladung im Adsorbenskorn beschrieben (siehe Abbildung 13).

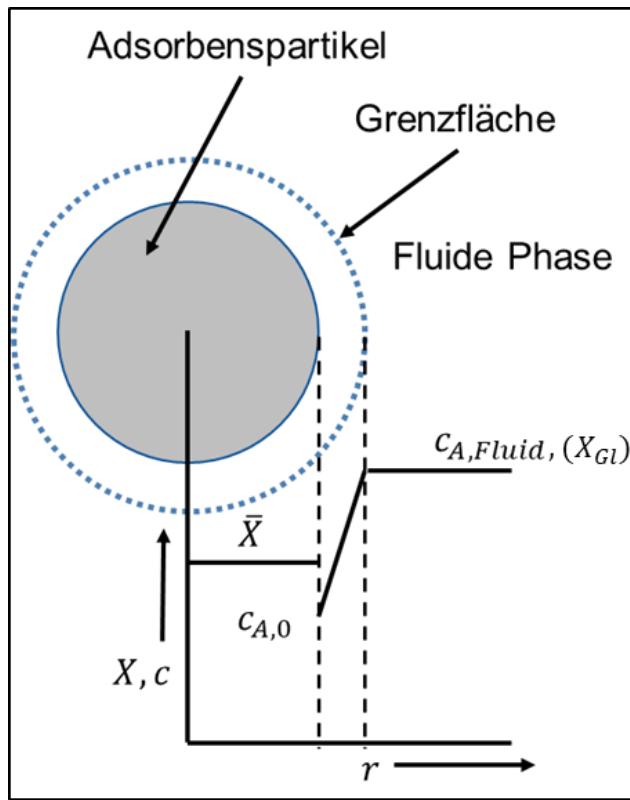


Abbildung 13: Schematische Darstellung des LDF-Modells in Anlehnung an [82]

Die Geschwindigkeit des Stofftransports wird durch den LDF-Parameter k_{eff} abgebildet. Mit der scheinbaren Dichte ρ_s , einem Beladungsgradienten als Triebkraft ($X_{Gl} - X$) und den oben genannten Parametern ergibt sich folgender Ausdruck für die zeitlich abhängige Beladungsänderung [82,96]:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{k_{eff} \cdot A_{sp}}{\rho_s} \cdot (X_{Gl} - X) \quad 2.53$$

2.5 Dynamik des Adsorptionsprozesses

Die Dynamik von Adsorptionsprozessen wird durch kinetische und thermodynamische Einflüsse geprägt und kann anhand von örtlichen und zeitlichen Konzentrations-, Beladungs- und Temperaturprofilen analysiert werden. Ein Gemisch aus einem inerten Gas und einer oder mehreren abzutrennender Adsorptive wird über den Adsorber geleitet, wobei eine gekoppelte Konzentrations- und Beladungsfront im Festbett entsteht [70,82]. Es bildet sich für die Einkomponentenadsorption bei konstanten Bedingungen ein charakteristisches Profil mit drei Zonen aus, das zeitabhängig durch den Adsorber wandert (Abbildung 14). Dabei bezeichnet h die

Höhe des Festbettes, $y_{i,0}$ die vorgegebene Eintrittskonzentration der Adsorptivkomponente und $y_i(t)$ die gemessene zeitabhängige Konzentration des Adsorptivs.

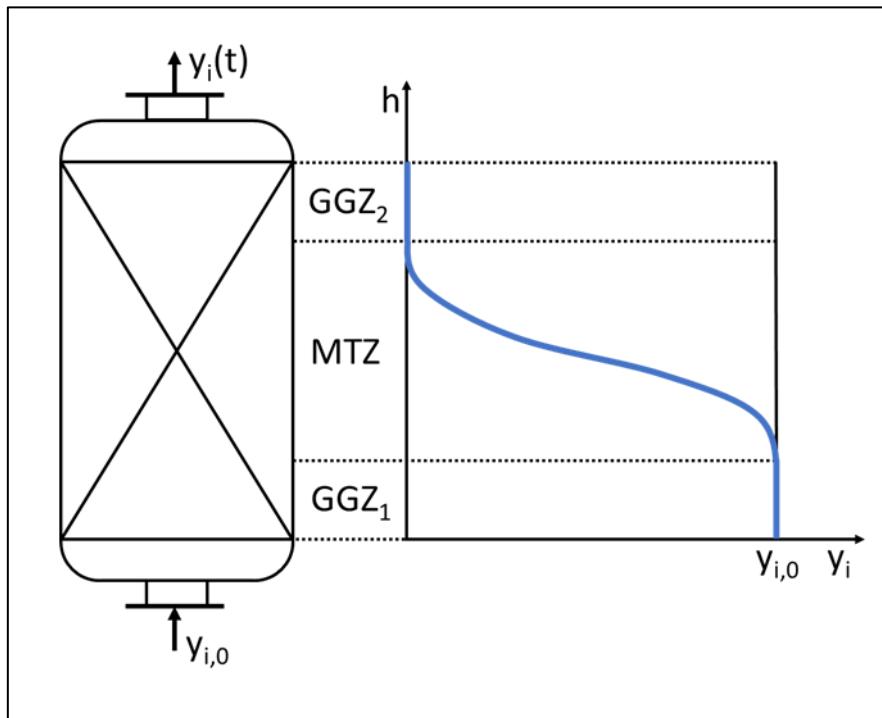


Abbildung 14: Exemplarische Konzentrationsfront zum Zeitpunkt t im Festbettadsorber [82]

Gleichgewichtszone 1 (GGZ₁): Innerhalb dieser Zone liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, das Adsorbens ist vollständig beladen und die Adsorptivkonzentration in der fluiden Phase entspricht der des eintretenden Rohgasstroms. Diese Zone nimmt am Ende des Adsorptionsprozesses den gesamten Adsorber ein.

Massentransferzone (MTZ): In dieser Zone findet der Adsorptionsprozess statt. Während der Adsorption wandert diese Zone durch das gesamte Festbett, wobei sie die im Folgenden beschriebene GGZ₂ verdrängt. Die Form und Breite der Massentransferzone wird maßgeblich durch thermodynamische und kinetische Effekte beeinflusst. Die Breite der MTZ im Festbett wird häufig auch als ungenutzte Bettlänge bezeichnet, da in der industriellen Anwendung der Adsorptionsprozess meist vor dem Durchbruch der Adsorptivkomponente durch Wechseln in den Desorptionstakt beendet wird.

Gleichgewichtszone 2 (GGZ₂): Das Adsorbens ist in dieser Zone vollständig unbeladen und die Gasphasenkonzentration der zu adsorbierenden Komponente ist null. Das Adsorptiv wird vollständig durch den davor stattfindenden Adsorptionsprozess zurückgehalten. Zu Beginn erstreckt sich diese Zone über das gesamte Festbett, am Ende der Adsorption wurde die Zone vollständig von den beiden anderen Zonen verdrängt.

Da eine Detektion der Konzentration über der gesamten Festbettlänge messtechnisch schwer durchzuführen ist, wird zur Aufnahme der dynamischen Informationen des Adsorptionsprozesses meist ein zeitliches Konzentrationsprofil hinter der Festbettschüttung bei gegebener Feedgaskonzentration gemessen. Diese Art der Messung wird als Durchbruchskurvenmessung bezeichnet. Abbildung 15 zeigt eine Durchbruchskurve, normiert auf die Eingangskonzentration des gemessenen Adsorptivs, aus der sich wichtige dynamische Informationen ableiten lassen. Wird die zu adsorbierende Komponente vollständig vom Festbett adsorbiert, kann am Austritt des Adsorbers noch keine Konzentration in der Gasphase detektiert werden. Erst wenn die Massentransferzone das Bettende erreicht, wird eine Konzentration in der Gasphase gemessen. Dieser für die Auslegung industrieller Adsorptionssysteme wichtige Zeitpunkt wird Durchbruchszeitpunkt t_{DB} genannt. Eine Auswertung der Beladung bis zu diesem Zeitpunkt würde die Durchbruchsbeladung und damit für viele Anwendungen die Arbeitsbeladung liefern. Über die gesamte Länge der Massentransferzone steigt die gemessene Adsorptivkonzentration an, bis sich schließlich zum Zeitpunkt t_{Gl} ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die Beladung des gesamten Adsorberbettes zu diesem Zeitpunkt wird als Gleichgewichtsbeladung bezeichnet [82].

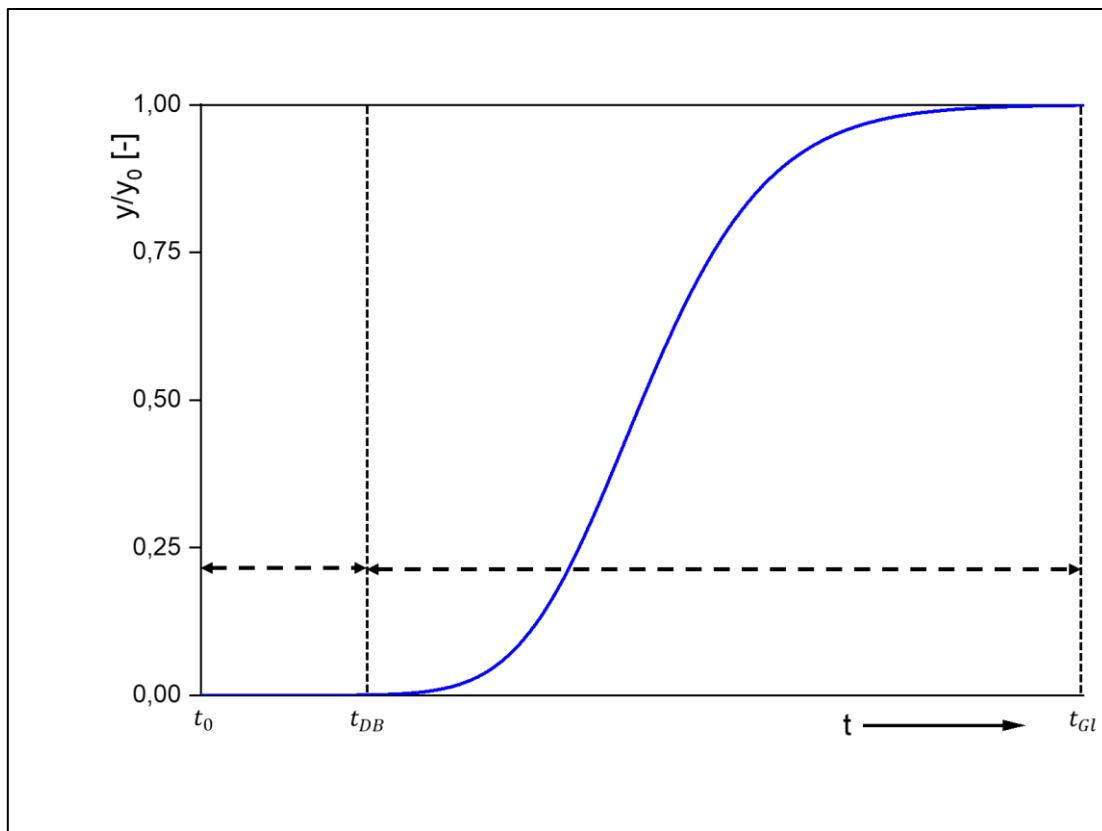


Abbildung 15: Charakteristischer Verlauf einer Durchbruchskurve

Das Profil der Durchbruchskurven wird im Wesentlichen von der Thermodynamik und der Kinetik beeinflusst. Den Einfluss der Thermodynamik erkennt man in der Wanderungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront u_c im Adsorberbett [70].

$$u_c = \frac{\frac{u_{LR}}{\varepsilon_L}}{1 + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \cdot \frac{\rho_{Ads}}{\rho_{Fluid}} \cdot \frac{dX}{dc_i}} \quad 2.54$$

Diese ist eine Funktion der reziproken Isothermensteigung. Bei konkav gekrümmten Isothermen, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, nimmt die Isothermensteigung $\frac{dX}{dc_i}$ mit steigender Adsorptivkonzentration ab. Dieses führt zu einer Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit von höher beladenen Bereichen des Festbettes und damit kommt es zu einem „Aufsteilen“ der Durchbruchskurve (siehe Abbildung 16). Umgekehrt führt eine zunehmende Isothermensteigung (konvexe Isothermen) zu einem Abflachen der Durchbruchskurve mit zunehmender Adsorptivkonzentration.

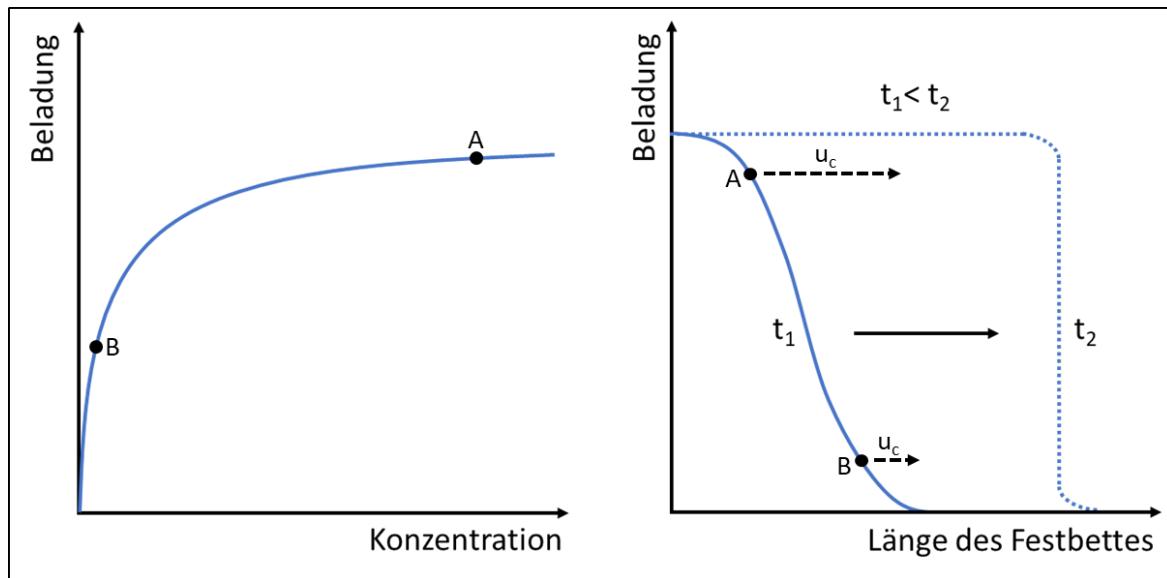


Abbildung 16: Einfluss der Isothermensteigung auf die Form der Durchbruchskurve [82]

Der Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchskurve beruht auf der Geschwindigkeit des Stofftransports. Bei einem hohen Stofftransportwiderstand liegt eine langsame Kinetik vor und die Durchbruchskurve weist einen flachen Verlauf auf (siehe Abbildung 17(1)). Umgekehrt führt eine schnelle Kinetik zu einem schnellen Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts, was ein „Aufsteilen“ des Profils zur Folge hat (siehe Abbildung 17, (2)). Die Form der Durchbruchskurve nähert sich mit zunehmender Stofftransportgeschwindigkeit einem Rechteckprofil an [82].

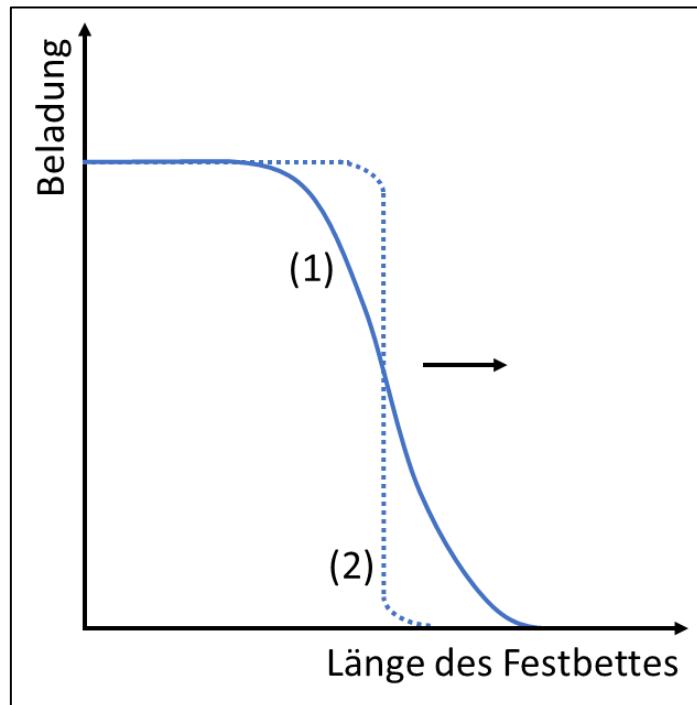


Abbildung 17: Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchskurve [82]

Neben dem Einfluss der Isothermensteigung und der Kinetik des Stoffsystems auf die Form der Massentransferzone können ebenfalls disperse Effekte in der Festbettschüttung Einfluss auf die Form nehmen. In durchströmten Festbettsystemen kann es zu Inhomogenitäten der Strömung in axialer und radialer Richtung aufgrund der sich stark ändernden Querschnitte in der Schüttung kommen [96]. Die so generierten Konzentrations- und Geschwindigkeitsunterschiede führen zu einem Vermischungseffekt und damit zu einer Verbreiterung der Massentransferzone. Dieser Effekt stellt sich unabhängig vom Adsorptionsprozess nur aufgrund der Durchströmung im Festbett ein und würde auch ohne den Einfluss der Adsorptionskinetik und Thermodynamik zu einer Verbreiterung der MTZ führen [96]. Bei Systemen, in denen der Ionenendurchmesser des Adsorbers deutlich über dem Partikeldurchmesser des Adsorbens gewählt wird, kann ein radialer Dispersionseffekt vernachlässigt werden [101]. Somit treten in den meisten Festbettsystemen vorwiegend axiale Dispersionseffekte auf, jedoch kann bei einer geeigneten Dimensionierung der Adsorptionskolonne, abgestimmt auf die Strömungsparameter, der Verbreiterungseffekt deutlich minimiert werden [102]. Eine mathematische Quantifizierung dieses Effektes wird in Abschnitt 3 gegeben.

2.5.1 Dynamik der Mehrkomponentenadsorption

Die Dynamik der Mehrkomponentenadsorption unterliegt grundsätzlich den gleichen Annahmen wie die der Einkomponentenadsorption, jedoch können die jeweiligen Komponenten um die einzelnen Adsorptionsplätze konkurrieren und sich dadurch gegenseitig beeinflussen.

Im einfachsten Fall der Mehrkomponentenadsorption befinden sich zwei zu adsorbierende Komponenten der gleichen Konzentration im Feedgasstrom. Je nachdem, wie sich die Adsorptionsaffinitäten der zu adsorbierenden Stoffe unterscheiden, liegt eine differierende Adsorptionsdynamik und damit auch eine unterschiedliche Form der Durchbruchskurve vor [103]. In Abbildung 18 ist schematisch die Adsorptionsdynamik von zwei Komponenten ähnlicher und deutlich verschiedener Adsorptionsaffinität gezeigt. Werden zwei Adsorptive mit unterschiedlicher Adsorptionsaffinität auf ein Festbett gegeben, wandert die Komponente mit der höheren Adsorptionsaffinität langsamer durch das Festbett als die Komponente mit der geringeren Adsorptionsaffinität. Die Durchbruchskurven sind zeitlich verschoben. Dieser Vorgang wird auch als chromatographischer Effekt bezeichnet. Die besser adsorbierende Komponente trifft somit nicht mehr auf ein unbeladenes, sondern auf ein mit der anderen Komponente vorbeladenes Festbett. Die Komponente mit der höheren Affinität verdrängt dann teilweise die Komponente mit der geringeren Affinität, die dadurch desorbiert wird. Werden zwei Komponenten mit einer ähnlichen Affinität adsorbiert, kommt es durch die geringfügige Verdrängung zu einer leichten Verschiebung der Konzentrationsfronten. Beide Durchbruchskurven weisen eine für die Einzelkomponentenadsorption charakteristische qualitative S-Form auf (durchgezogene Kurve in Abbildung 18). Bei einem großen Affinitätsunterschied und zunächst hoher Beladung mit der schwächeren Komponente wird eine große Menge der schwächeren Komponente innerhalb kurzer Zeit desorbiert. Dann kann die Konzentration der schwächeren Komponente in der Gasphase kurzzeitig sogar die Feedgaskonzentration übersteigen (gepunktete blaue Kurve in Abbildung 18). Dieser Effekt wird als Roll-Up-Effekt bezeichnet und wird maßgeblich durch die Differenz der Bindungsenergien, der kinetischen Eigenschaften sowie durch die Festbettlänge beeinflusst. Die Form der Durchbruchskurve der Komponente mit der höheren Affinität gleicht hingegen der Form der Einzeldurchbruchskurve (gepunktete rote Kurve in Abbildung 18) [103].

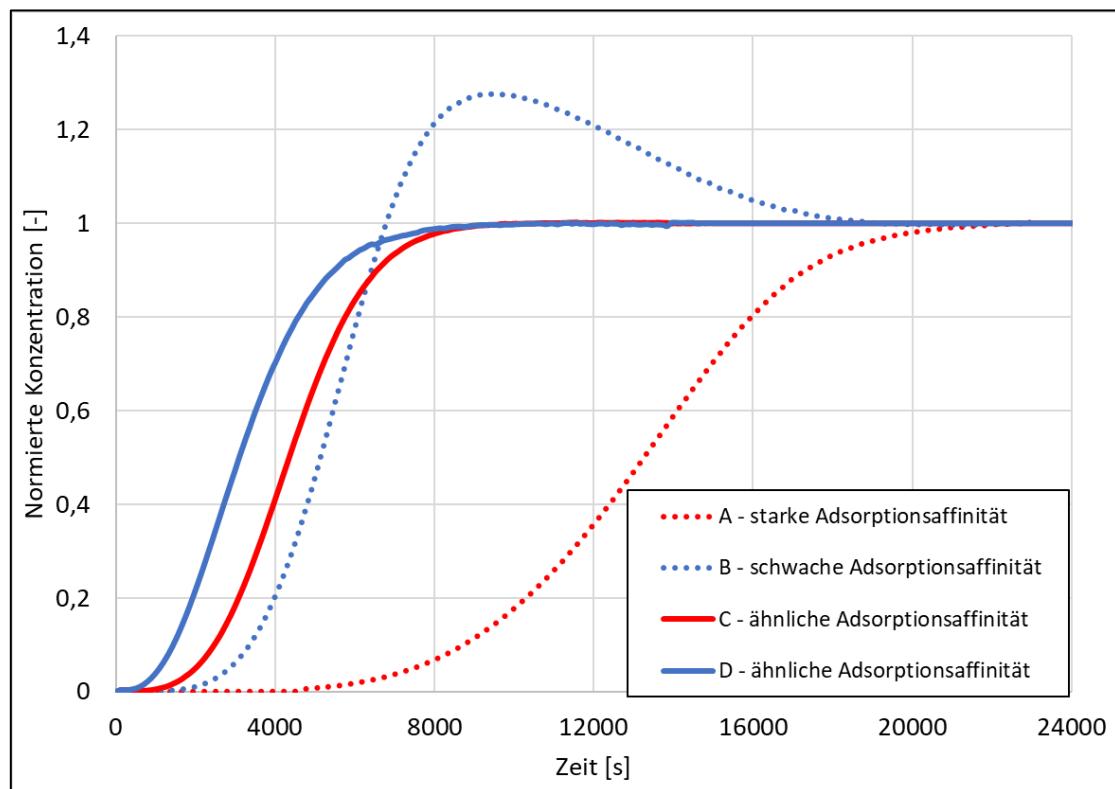


Abbildung 18: Beispiel für Durchbruchskurven bei der Zweikomponentenadsorption, A-B Komponenten mit stark differierender Adsorptionsaffinität, C-D Komponenten mit ähnlicher Adsorptionsaffinität

3 Modellierung und Simulation dynamischer Adsorptionsprozesse

3.1 Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption

Für die Auslegung von Festbettadsorbern wird ein physikalisches Modell der Gasphasenadsorption genutzt, mit dem sich Durchbruchskurven simulieren und somit die Dynamik des Adsorptionsprozesses vorhersagen lassen. Im Fall der Einkomponentenadsorption werden jeweils zwei Energie- und Massenbilanzen benötigt. Der Adsorber wird in n gleich große Inkremente der Höhe dz unterteilt (siehe Abbildung 19), für die die partiellen Differentialgleichungen der Bilanzen iterativ gelöst werden. Die Lösung liefert ein örtliches und ein zeitliches Profil der Temperatur und der Adsorptivkonzentration in der fluiden und in der festen Phase.

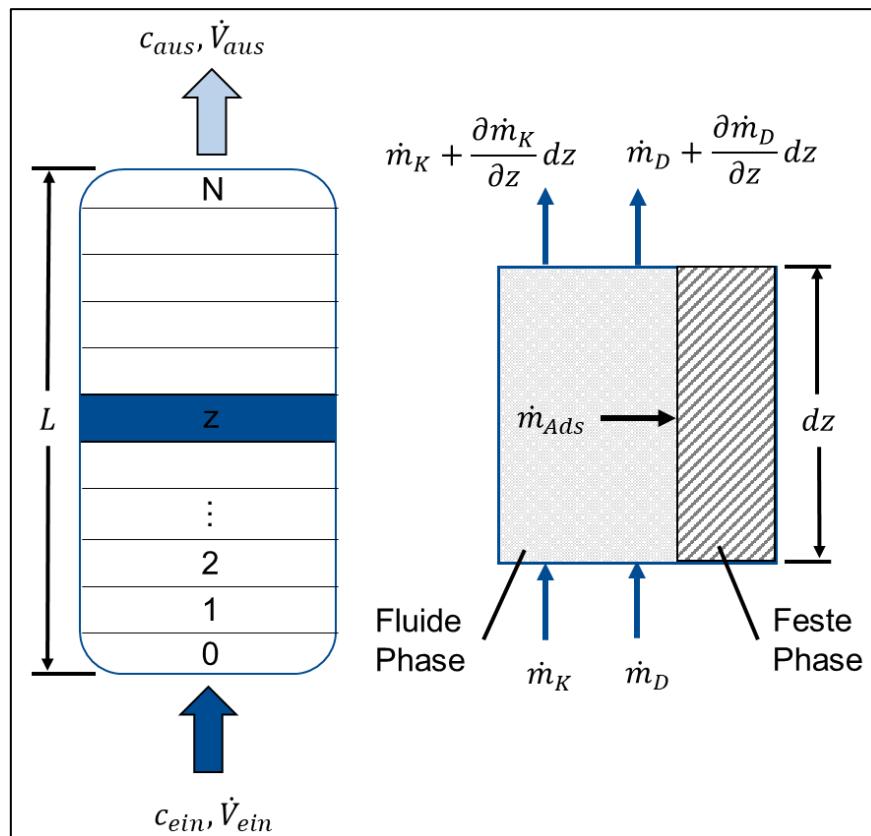


Abbildung 19: Bilanzierung der Adsorberkolonne für die Modellierung der Adsorption [104]

In dieser Arbeit wird die Adsorption im Spurenbereich untersucht, bei der nur wenig Wärme freigesetzt wird. In diesem Fall kann auf die Energiebilanzen verzichtet werden, sodass nur die beiden Massenbilanzen für die fluide und für die feste Phase gelöst werden müssen.

Folgende Annahmen werden für die Modellierung zusätzlich getroffen:

- Idealisierte Ppropfenströmung im Festbett
- Matrix- bzw. Trägergas adsorbiert nicht
- Kugelförmige Adsorbenspartikel mit uniformem Durchmesser
- Betrachtung der fluiden Phase als ideales Gas
- Vernachlässigung der Gradienten von Konzentration und Temperatur in radialer Richtung
- Vernachlässigung des Druckverlustes über der Schüttung
- Abschätzung des Massentransports durch den externen Grenzfilm nach der Sherwood-Korrelation mit dem Filmdiffusionskoeffizienten β_{Film} [30,105]
- Berechnung der axialen Dispersion mit dem Ansatz von Wakao [106]

Massenbilanz der fluiden Phase

Die Massenbilanz der fluiden Phase beinhaltet die örtlichen und zeitlichen Änderungen des Volumenstromes und der Konzentration bedingt durch Konvektion und axiale Dispersion. Ein Speicher- bzw. Austauschterm beschreibt den Stoffübergang zwischen fluider und fester Phase. Wird für ein Volumenelement eine Bilanz der fluiden Phase aufgestellt, so ergibt sich folgender Zusammenhang [82,107]:

$$\dot{m}_K + \dot{m}_D = \dot{m}_K + \dot{m}_D + \frac{\partial \dot{m}_K}{\partial z} dz + \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz + d\dot{m}_{Ads} + \frac{\partial}{\partial t} (c_A \cdot \varepsilon_L \cdot A dz) \quad 3.1$$

Wird der Speicher bzw. Adsorptionsterm durch einen Linear-Driving-Force-Ansatz (LDF-Ansatz) ausgedrückt (siehe Abschnitt 2.4) lässt sich die Massenbilanz der fluiden Phase mit folgender partiellen Differentialgleichung ausdrücken:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L} \frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{c_A}{A \cdot \varepsilon_L} \frac{\partial \dot{V}_G}{\partial z} - \frac{k_{eff} \cdot A_{sp} (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} (X_{Gl} - X) \quad 3.2$$

Dabei beschreibt c_A die Adsorptivkonzentration in der fluiden Phase, D_{ax} den axialen Dispersionskoeffizienten, \dot{V}_G den Volumenstrom, ε_L den Lückengrad der Schüttung, A_{sp} die spezifische Partikeloberfläche in der Schüttung und A den Kolonnenquerschnitt. Für die Adsorption im Spurenbereich darf die Änderung des Volumenstroms nach Kast [96] außer Acht gelassen werden und Gleichung 3.2 vereinfacht sich zu:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \frac{\dot{V}_G}{A \cdot \varepsilon_L} \frac{\partial c_A}{\partial z} - \frac{k_{eff} \cdot A_{sp} (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} (X_{Gl} - X) \quad 3.3$$

Massenbilanz der festen Phase

Die Massenbilanz der festen Phase beschreibt die zeitabhängige Beladungsänderung wie folgt:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{k_{eff} \cdot A_{sp}}{\rho_s} (X_{Gl} - X) \quad 3.4$$

Die Triebkraft, die dem Adsorptionsprozess zugrunde liegt, wird durch die Beladungsdifferenz ($X_{Gl} - X$) ausgedrückt und der effektive Stoffdurchgangskoeffizient k_{eff} beschreibt die Geschwindigkeit des Adsorptionsvorganges. Für eine ausführliche Herleitung der Differentialgleichungen sei an dieser Stelle auf [82] verwiesen.

Kinetisches Modell

Für die Massenbilanz der festen Phase ist die Wahl eines geeigneten Modells zur Beschreibung des Stofftransports notwendig. Der kinetische LDF-Ansatz lagert alle Stofftransportwiderstände bei der Adsorption in einen hypothetischen Grenzfilm aus und beschreibt sie mit Hilfe eines effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten k_{eff} . Unter der Annahme, dass sich dieser aus einem Anteil der Filmdiffusion und einem Anteil der Diffusion im Inneren des Porensystems zusammensetzt, berechnet sich der effektive Stoffdurchgangskoeffizient wie folgt [96,107,108]:

$$k_{eff} = \frac{\rho_s}{A_{sp}} \cdot \frac{15}{R_p^2} \cdot \frac{D_{eff}}{\frac{\rho_p \cdot \frac{\partial X}{\partial c}}{\varepsilon_p}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_p \cdot 15 \cdot D_{eff}}{R_p^2 \cdot \beta_{Film} \cdot A_{sp}}} \quad 3.5$$

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} berücksichtigt dabei zusammenfassend alle auftretenden Diffusionsmechanismen innerhalb des Porensystems im Adsorbenskorn und beschreibt den Einfluss der Kinetik auf die Adsorptionsdynamik. Über die reziproke Abhängigkeit von der Isothermensteigung $\frac{\partial X}{\partial c}$ wird gleichzeitig der thermodynamische Einfluss auf die Adsorptionsdynamik berücksichtigt. Dafür wird die an experimentelle Daten angepasste Isothermen-Gleichung nach der Adsorptivkonzentration abgeleitet. Mit dem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten ergibt sich für die Massenbilanz der festen Phase schließlich:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{15}{R_p^2} \cdot \frac{D_{eff}}{\frac{\rho_p \cdot \frac{\partial X}{\partial c}}{\varepsilon_p}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_p \cdot 15 \cdot D_{eff}}{R_p^2 \cdot \beta_{Film} \cdot A_{sp}}} (X_{Gl} - X) \quad 3.6$$

Der Anteil der externen Filmdiffusion wird über den Stoffübergangskoeffizienten β_{Film} im Grenzfilm ausgedrückt. Dieser lässt sich über die Sherwood-Korrelation abschätzen [30].

3.1.1 Simulation der Mehrkomponentenadsorption

Ausgehend vom Simulationsmodell der Einkomponentenadsorption kann ein Modell zur Vorhersage der Adsorptionsdynamik für binäre Stoffsysteme entwickelt werden. Im Folgenden werden die Unterschiede sowie die Ergänzungen zum Reinstoffmodell vorgestellt und erläutert.

Grundlegend für die Bilanzierung der Komponenten über dem Festbett des Adsorbers sind wie im Einkomponentensystem die Massenbilanzen für die feste und die fluide Phase. Diese müssen im Falle der simultanen Adsorption mehrerer Adsorptive für jede Komponente aufgestellt werden. Für die Massenbilanz der fluide Phase gilt somit:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ax,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{\dot{V}_G}{A \varepsilon_L} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} - \frac{k_{eff,i} \cdot A_{sp} (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} (X_{Gl,i} - X_i) \quad 3.7$$

Als eintretender Volumenstrom wird der Gesamtvolumenstrom gewählt, welcher sich aus der Summe der Volumenströme der einzelnen Komponenten ergibt. Die Massenbilanz für die feste Phase wird ebenfalls komponentenbezogen geschrieben:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{k_{eff,i} \cdot A_{sp}}{\rho_s} (X_{Gl,i} - X_i) \quad 3.8$$

Mit dem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten ergibt sich:

$$k_{eff,i} = \frac{\rho_s}{A_{sp}} \cdot \frac{15}{R_p^2} \cdot \frac{D_{eff,i}}{\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial X_i}{\partial c_i}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_p \cdot 15 \cdot D_{eff,i}}{R_p^2 \cdot \beta_{Film,i} \cdot A_{sp}}} \quad 3.9$$

Damit erhält man für die binäre Adsorption jeweils zwei Massenbilanzen für die feste Phase und je zwei Massenbilanzen für die fluide Phase.

Die Kopplung der komponentenbezogenen Massenbilanzen erfolgt schließlich über ein geeignetes Mehrkomponentenmodell zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes. In der vorliegenden Arbeit wird dafür die IAST verwendet (Abschnitt 2.3.3). Die IAST erfordert einen iterativen Lösungsweg und kann daher nur schwer in die Simulationsrechnung eingebunden werden. Zur Berechnung des Adsorptionsgleichgewichts im Mehrkomponentenfall wird aus diesem Grund die in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Erweiterung von LeVan und Vermeulen für binäre Systeme genutzt. Diese ermöglicht eine direkte Berechnung der Beladungen beider Komponenten aus den Reinstoffisothermen und lässt sich damit problemlos in das Differentialgleichungssystem der dynamischen Simulation einbinden. Für die Berechnung des effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten k_{eff} wird die Isothermensteigung benötigt. Die Ableitung von Gleichung 2.39 aus Abschnitt 2.3.3 zur Berechnung der Beladung nach der Konzentration ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{dX_1}{dc_1} &= \frac{W \cdot \left(\frac{V}{Z^2} \cdot c_1 + \bar{n} \right) \cdot Z^{1-\bar{n}} - \bar{n} \cdot W \cdot c_1 \cdot Z^{1-\bar{n}} \cdot \left[\frac{W}{Z} \cdot (1 - \bar{n}) - \ln(Z) \cdot \frac{V}{Z^2} \right]}{Z^{2-2\bar{n}}} \\ &+ \frac{V \left(Z^{2-\bar{n}} - c_1 \cdot Z^{2-\bar{n}} \cdot \left[\frac{W}{Z} \cdot (2 - \bar{n}) - \ln(Z) \cdot \frac{V}{Z^2} \right] \right)}{Z^{4-2\bar{n}}} \cdot \ln(Z) \\ &+ \frac{V \cdot c_1 \cdot W}{Z^{2-\bar{n}}} \cdot \frac{W}{Z} \end{aligned} \quad 3.10$$

Hierbei werden vier zusammenfassende Parameter (W, V, Z, \bar{n}) verwendet:

$$W = \left(\frac{k_1}{n_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \quad 3.11$$

$$V = \left(\frac{k_1}{n_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot \left(\frac{k_2}{n_2} \right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot c_2 \cdot (n_1 - n_2) \quad 3.12$$

$$Z = \left(\frac{k_1}{n_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot c_1 + \left(\frac{k_2}{n_2} \right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot c_2 \quad 3.13$$

$$\bar{n} = \frac{n_1 \cdot \left(\frac{k_1}{n_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot c_1 + n_2 \cdot \left(\frac{k_2}{n_2} \right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot c_2}{\left(\frac{k_1}{n_1} \right)^{\frac{1}{n_1}} \cdot c_1 + \left(\frac{k_2}{n_2} \right)^{\frac{1}{n_2}} \cdot c_2} \quad 3.14$$

Analog dazu ergeben sich die Beladung und die Isothermensteigung der zweiten Komponente. Für die Berechnung von Beladung und Isothermensteigung sind damit neben den Adsorptivkonzentrationen nur die Freundlich-Parameter der Reinstoffisothermen beider Adsorptive erforderlich. Da der Ansatz von LeVan und Vermeulen die gleichen Annahmen wie die ursprüngliche IAST beinhaltet, wird für die Darstellung der Ergebnisse im Folgenden vereinheitlicht von der IAST gesprochen. Eine Überprüfung der Äquivalenz beider Berechnungsmethoden kann dem Anhang Abschnitt VI entnommen werden.

Bei der Beschreibung der Adsorptionskinetik im Mehrkomponentenfall wird davon ausgegangen, dass die Transportprozesse, die die Kinetik dominieren, in gleicher Weise ablaufen wie bei der Einkomponentenadsorption. Daher werden die mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten, die zuvor mit Hilfe des Modells für die Einkomponentenmessungen (siehe Abschnitt 3.2) bestimmt wurden, als konstant und unbeeinflusst von den anderen Komponenten angenommen. Somit ist im Fall der Mehrkomponentenadsorption kein weiteres Anpassen an die gemessenen Daten notwendig. Die Durchbruchskurven lassen sich direkt mit dem Simulationsmodell berechnen.

3.2 Anfangs-, Randbedingungen und Hilfsgleichungen

Der Adsorptionsprozess lässt sich durch das numerische Lösen von zwei gekoppelten Massenbilanzen je Adsorptivkomponente berechnen. Hierbei enthält die Massenbilanz der fluiden Phase drei unbekannte orts- und zeitabhängige Variablen: Die Gasphasenkonzentration c_i , die mittlere Beladung X_i und die Gleichgewichtsbeladung $X_{Gl,i}$. Die Gleichgewichtsbeladung kann über die vorgestellten Isothermengleichungen (im Einkomponentensystem die Freund-

lich-Gleichung und im Mehrkomponentensystem die IAST), die an experimentelle Gleichgewichtsdaten angepasst werden, bestimmt werden. Die Massenbilanz der festen Phase erhält man aus dem kinetische Modell wie in Abschnitt 3.1 beschrieben.

Zur numerischen Lösung des aufgestellten Gleichungssystems wird der Solver *Aspen Custom Modeler* der Firma *AspenTech*® genutzt. Dabei wird ein Lösungsalgorithmus nach der Finite-Differenzen-Methode (FDM) verwendet. Hierbei wird der Bilanzraum in eine große Anzahl an finiten Berechnungssinkrementen diskretisiert. Für jedes dieser Berechnungssinkremente werden die beschriebenen partiellen Differentialgleichungen (PDGL) aufgestellt. Die partiellen Differentialgleichungen werden anschließend in gewöhnliche Differentialgleichungen (DGL) überführt [107,109]. Die gewöhnlichen Differentialgleichungen werden danach mit dem impliziten Eulerverfahren gelöst, bei der der gesuchte funktionale Zusammenhang durch lineare Abschnitte angenähert wird und somit Differenzenquotienten zwischen den Berechnungssinkrementen gebildet werden. Zur Auflösung des so entstehenden nichtlinearen Gleichungssystems wird das Newtonverfahren genutzt.

Das numerische Problem kann jedoch nicht ohne geeignete Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden [82]. Zur Lösung des Gleichungssystems gelten folgende Anfangsbedingungen zum Zeitpunkt $t = 0$:

$$X_i(z, t = 0) = 0 \quad 3.15$$

$$c_i(z, t = 0) = 0 \quad 3.16$$

Am Adsorbereintritt ($z = 0$) werden die folgenden Annahmen getroffen:

$$\dot{V}_G(z = 0, t) = \dot{V}_{G,ein} \quad 3.17$$

$$\rho_G(z = 0, t) = \rho_{G,ein} \quad 3.18$$

$$c_i(z = 0, t) = c_{i,ein} \quad 3.19$$

Da zur Simulation des Prozesses ein halboffenes Modell gewählt wird, werden Rückströmungen in das Festbett im letzten Berechnungssinkrement zu Null gesetzt [82]:

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}(z = L, t) = 0 \quad 3.20$$

Neben den Start- und Randbedingungen werden einige Bestimmungsgleichungen für die im Gleichungssystem auftretenden hydrodynamischen Größen benötigt. Zur Berechnung der Massenbilanz der fluiden Phase ist die Kenntnis des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} notwendig. Dieser lässt sich über folgende Formel berechnen [110]:

$$D_{ax} = \frac{20}{\varepsilon_L} \cdot D_{12} + 0,5 \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot d_p}{A \cdot \varepsilon_L} \quad 3.21$$

Der Diffusionskoeffizient der freien Gasdiffusion des Adsorptivmoleküls im Trägergas D_{12} lässt sich nach Fuller für binäre Gasgemische bei niedrigen Drücken mit guter Genauigkeit mit folgender Formel abschätzen [111]:

$$D_{12} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \cdot (M_1^{-1} + M_2^{-1})^{0,5}}{p \cdot \sqrt{2} \cdot \left(V_{Diff,1}^{\frac{1}{3}} + V_{Diff,2}^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad 3.22$$

Dabei bezeichnen M_1 und M_2 die molaren Massen beider Komponenten im Gasgemisch und $V_{Diff,1}$ und $V_{Diff,2}$ deren Diffusionsvolumina. Die Diffusionsvolumina lassen sich ebenfalls nach Fuller berechnen [111].

Der im effektiven Diffusionskoeffizienten enthaltene Stofftransportkoeffizient im Film kann durch den Ansatz von Wakao und Kaguei in guter Näherung abgeschätzt werden [30,105]:

$$\beta_{Film} = \frac{D_{12}}{d_p} \cdot \left(2 + 1,1 \cdot Re^{0,6} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \right) \quad 3.23$$

Lediglich der komponentenspezifische effektive Diffusionskoeffizient lässt sich nicht direkt berechnen und wird daher für die Einkomponentensimulation als Fitting-Parameter verwendet, um das Modell an die experimentell gemessenen Kurven anzupassen. Abbildung 20 zeigt ein Beispiel für die Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten an eine gemessene Durchbruchskurve.

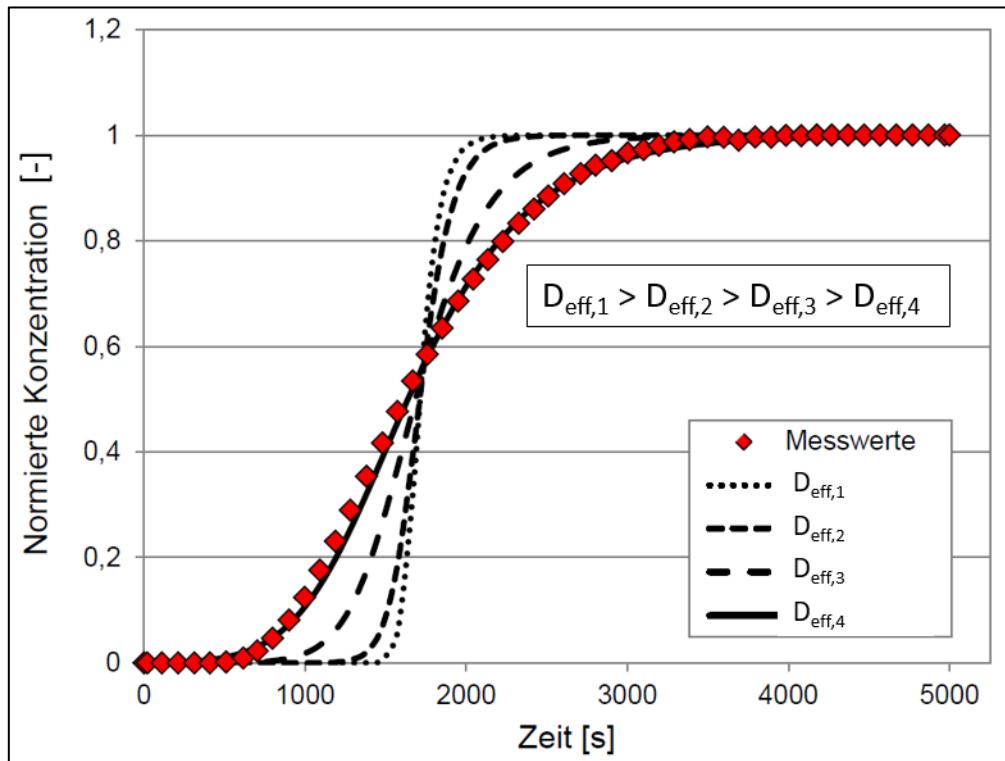


Abbildung 20: Prinzip des iterativen Anpassens des effektiven Diffusionskoeffizienten an experimentell ermittelte Durchbruchskurven, in Anlehnung an [104]

Anhand der Abbildung lässt sich erkennen, dass die simulierten Kurven mit steigendem effektiven Diffusionskoeffizienten und damit schnellerer Kinetik, wie in Abschnitt 2.4 erläutert, zunehmend steiler werden. Durch Anpassen der simulierten Kurve an die Messdaten lässt sich schließlich der effektive Diffusionskoeffizient für das untersuchte Stoffsysteem bestimmen. Dabei wird das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate als Gütekriterium für die Anpassung gewählt. Die so ermittelten komponentenspezifischen effektiven Diffusionskoeffizienten werden, wie bereits beschrieben, anschließend auch für die mathematische Beschreibung der Mehrkomponentenkinetik verwendet.

4 Experimentelles

4.1 Stoffsysteme

In der industriellen Erdgasaufbereitung werden, wie bereits in Abschnitt 1.1 erläutert, oxidische Adsorbentien zur physisorptiven Aufreinigung von Erdgas eingesetzt. Häufig verwendete Materialien sind Silicagele bzw. Silica-Alumina-Gele. Des Weiteren werden zeolithische Adsorbentien eingesetzt, jedoch wird innerhalb dieser Arbeit, wie in Abschnitt 1.1 diskutiert, in detaillierter Weise nur auf die Silica- bzw. Silica-Alumina-Gele eingegangen.

4.1.1 Silica-/Silica-Alumina-Gele

Silicagele, auch Kieselgele genannt, sind synthetisch hergestellte poröse Feststoffe, die zu über 99 % aus Siliziumdioxid bestehen [82]. Die poröse Struktur wird aus räumlich verbrückten SiO_4 -Tetraedern gebildet, wobei die Oberfläche mit polaren Hydroxidionen abgesättigt ist [82]. Die heterogene und amorphe Porenstruktur weist meistens Porengrößen im mesoporösen Bereich auf [112]. Aufgrund der hohen Affinität für polare Adsorptive wird es häufig als Trocknungsmittel eingesetzt und findet in Gebieten wie der Erdgasaufbereitung oder der Chromatographie Anwendung [30,113]. Als Grundstoff für die Herstellung von Kieselgel wird in der Regel eine alkalische Wasserglaslösung (z.B. Natriumwasserglas) genutzt. In einem Sol-Gel-Prozess wird die alkalische Komponente mit einer sauren Komponente (z.B. Schwefelsäure) in Kontakt gebracht und so neutralisiert bzw. angesäuert [114]. Hierdurch kommt es zu einer Polykondensation, bei der ein Gel in Form von Polykieselsäure gebildet wird. Der pH-Wert ist ein maßgeblicher Parameter für den Vernetzungsgrad und damit für die adsorptiven Eigenschaften des Silicagels. So wird durch einen sauren pH-Wert ein mikroporöses Kieselgel und durch neutrale bzw. alkalische Kondensationsbedingungen ein mesoporöses Kieselgel hergestellt [96,112]. Anschließend wird das Gel gewaschen. Hierbei findet neben dem Auswaschen der restlichen Vorlagelösung ein Ionentausch mit der vorgelegten Waschlösung statt. Es werden die in der Gel-Struktur befindlichen Kationen, z.B. Na^+ bei Natriumwasserglas, gegen in der Waschlösung befindliche Kationen ausgetauscht [115]. Durch die Art der Waschlösung und den Austauschgrad können so Kieselgele mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden [82]. In einem Trocknungsschritt wird die in den Poren befindliche Flüssigkeit aus dem Hydrogel verdampft. Hierbei kann zum einen ein Xerogel bei Trocknung unter Normaldruck hergestellt werden, bei dem die Porenstruktur aufgrund von Kapillarkräften kollabiert und das Volumen des Gels stark schrumpft. Zum anderen kann durch überkritisches Trocknen das Kollabieren der Struktur aufgrund fehlender Kapillarkräfte abgeschwächt werden. Dieses wenig geschrumpfte Gel wird Aerogel genannt [116]. Beim Trocknungsprozess werden auf der

Oberfläche die für das Silicagel charakteristischen Silanolgruppen gebildet. Dies findet vor allem durch eine Reaktion des oberflächlich angelagerten Wassers mit Siloxangruppen statt [112].

Silica-Alumina-Gele können ähnlich wie aluminiumfreie Silicagele durch eine Kogelierung hergestellt werden. Hierbei wird ebenfalls eine Wasserglaslösung als alkalische Komponente und Aluminiumsulfit- bzw. Aluminiumchloridlösung als saure Komponente für die Polykondensation verwendet [117]. Das Aluminium wird während des Sol-Gel-Prozesses oder während des Waschens mit Aluminiumchlorid- bzw. Aluminiumsulfatlösung in die Struktur aus SiO_4 -Tetraedern eingebaut [118].

Neben der Kogelierung können Silica-Alumina-Gele auch durch Aluminieren von bereits kondensierten SiO_2 -Gelen erzeugt werden [117,119].

Oberflächenchemie der Silicagele und Silica-Alumina-Gele

Die Oberfläche der Silica-Gele ist zum größten Teil durch polare Silanolgruppen ($\text{Si}-\text{O}-\text{H}$) und unpolare Siloxangruppen ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) geprägt. Die Silanolgruppen treten hauptsächlich in drei verschiedenen Ausprägungen auf (siehe Abbildung 21). Alle Anordnungsformen bilden stark polare Adsorptionsplätze, jedoch sind diese in ihrer Stärke und thermischen Stabilität zu unterscheiden. So kann es beim Trocknen der Silicagele zunächst zu einer Abspaltung von vicinalen OH-Gruppen unter Freisetzung von Wasser kommen und es werden vermehrt isolierte Gruppen erzeugt. Zur Dehydroxilierung von isolierten OH-Gruppen müssen deutlich höhere Temperaturen eingestellt werden [118]. Zudem können geminale Silanolgruppen gebildet werden, bei denen zwei OH-Gruppen an ein Siliziumatom anbinden.

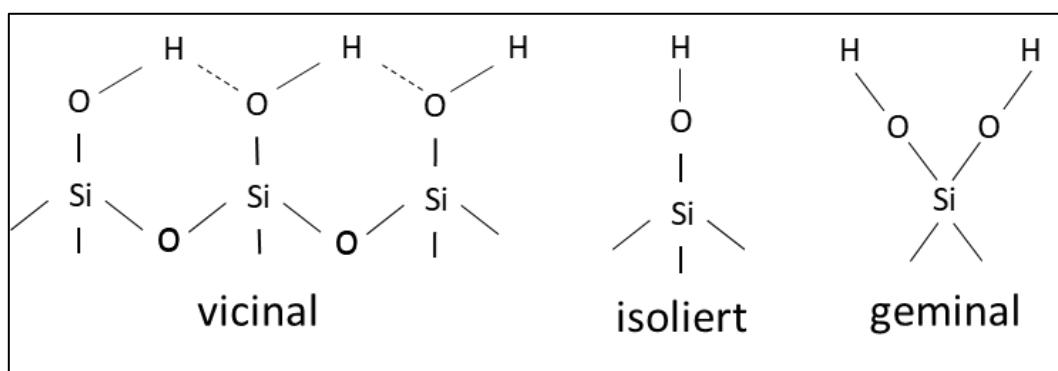


Abbildung 21: Mögliche Koordinationsformen der OH-Gruppen an der Oberfläche in Anlehnung an [112]

Die Adsorptionskapazität für polare Adsorptive (z.B. Wasser) wird maßgeblich durch die Dichte der OH-Gruppen auf der Oberfläche geprägt. Die von der Aktivierungstemperatur abhängige Dichte kann durch chemische und spektroskopische Verfahren bestimmt werden und liegt oft im Bereich von 4-5 OH-Gruppen pro Quadratnanometer [112,120].

Neben dem zu über 90 % aus Siliciumdioxid bestehenden Silica-Alumina-Gel kann das Aluminium in unterschiedlicher Weise nahe der Oberfläche eingebaut sein. Vier mögliche Koordinationsformen sind in Abbildung 22 dargestellt. Zunächst kann das Aluminium in Form von Al^{3+} auf der Oberfläche angelagert werden und einen Ladungsausgleich zu negativen Ionen bilden. Ebenfalls tritt innerhalb der Struktur von SiO_4 -Tetraedern die vierfach koordinierte Form unter Ausbildung einer Brönstedt-Acidität, wie in Teil b und c der Abbildung dargestellt, auf. Hierbei stellt die in Teil c der Abbildung gezeigte Koordinationsform aufgrund des tiefer in die Struktur eingebauten Aluminiums eine stabilere Form bezüglich einer Dehydrierung dar. Bei weiterer Wasserabspaltung kann eine Lewis-Acidität in dreifacher Koordination des Aluminiums an der Oberfläche vorliegen [118,121].

Neben dem Aluminium und den OH-Gruppen können an der Oberfläche befindliche Kationen die Adsorptionseigenschaften beeinflussen [118].

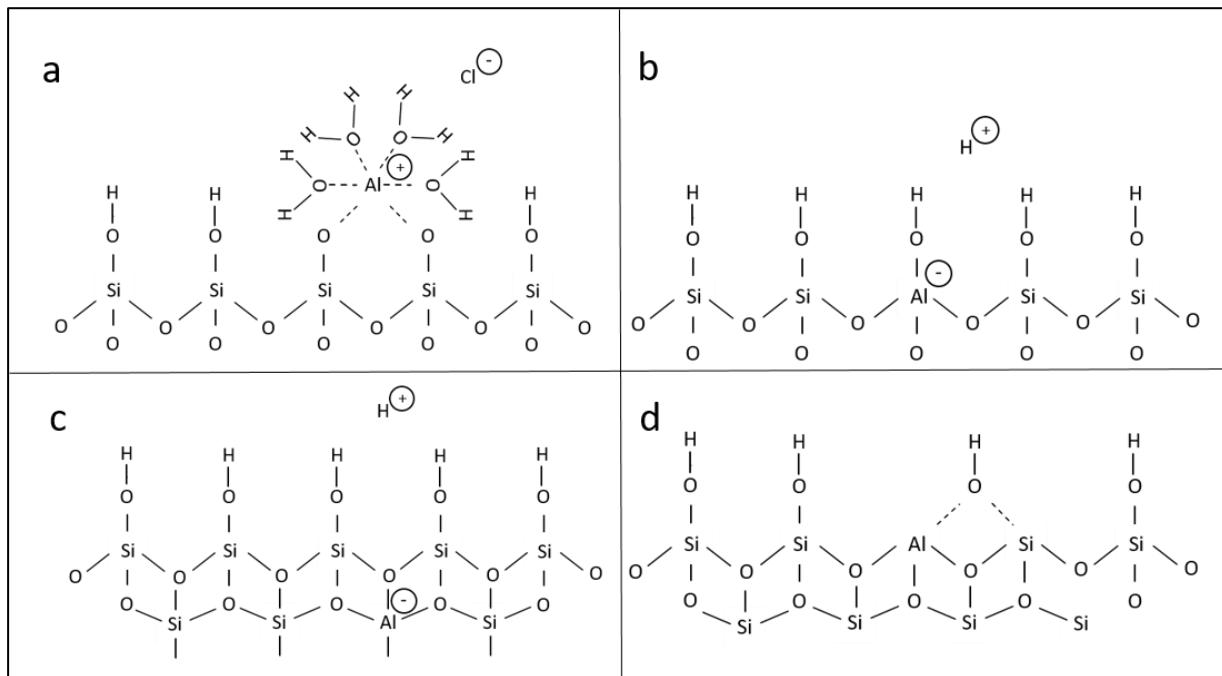


Abbildung 22: Koordinationsformen des Aluminiums im Si-O-Si Netzwerk in Anlehnung an [118]

In der vorliegenden Arbeit werden kommerzielle Silica-Alumina-Gele in Kugelform mit einer Partikelgröße zwischen 2,5 und 3,5 mm verwendet. Die Silica-Alumina-Gele Sorbead H sowie eine modifizierte Variante des Sorbead H (mod. Sorbead H) wurden von der *BASF Catalysts Germany GmbH* bereitgestellt. Das Sorbead H weist einen Aluminiumgehalt von ca. 3 Gew.-% auf, während das modifizierte Sorbead H einen geringeren Aluminiumgehalt von ca. 0,5 Gew.-% besitzt. Die chemische Zusammensetzung, die mittels Röntgen-Fraktometrie-Analyse bestimmt wurde, ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Sorbead H und modifiziertem Sorbead H

Eigenschaft	Sorbead H	Mod. Sorbead H
Na - Gehalt [Gew.%]	0,04	0,03
Al ₂ O ₃ - Gehalt [Gew.%]	2,76	0,52
SO ₄ - Gehalt [Gew.%]	0,03	0,04
Fe - Gehalt [Gew.%]	0,02	0,01
SiO ₂ - Gehalt [Gew.%]	97,15	99,4

Zur Charakterisierung der Adsorbentien wurden bei einer Temperatur von 77 K Stickstoffisothermen mit einem volumetrischen Messgerät (Belsorp-Max der Firma *Bel-Japan, Inc.*) gemessen. Vor der Messung wurden die Adsorbentien ca. 6 Stunden unter Vakuum ($p < 10^{-3}$ Pa) konditioniert. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde die BET-Methode nach DIN ISO 9277 verwendet. Die Porenradienverteilung, die in Abbildung 23 dargestellt ist, wurde mittels der NLDFT-Methode (non-localized density functional theory) ermittelt [122]. Oberhalb eines Porenradius von 10 nm wurde die Porenradienverteilung durch eine Hg-Porosimetrie-Messung mit den Porosimetern *PASCAL 140/440* der Firma *POROTEC GmbH* ergänzt. Das Mikroporenvolumen wurde mit der Dubinin-Radushkevich-Methode nach DIN 66135 und das gesamte Porenvolumen mit der Gurvich-Methode bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0,98$ bestimmt [123]. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der strukturellen Eigenschaften beider Adsorbentien. Beide Adsorbentien weisen eine breite Porenradienverteilung im Mikro- und Mesoporenbereich auf. Das modifizierte Silica-Alumina-Gel zeigt ein signifikant höheres Porenvolumen im Mikroporenbereich als das Sorbead H.

Tabelle 3: Strukturelle Eigenschaften von Sorbead H und mod. Sorbead H aus den gemessenen N₂-Isothermen

Eigenschaft	Sorbead H	Mod. Sorbead H
BET-Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	742	753
Gesamtes Porenvolumen [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,53	0,50
Mikroporenvolumen [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,26	0,29

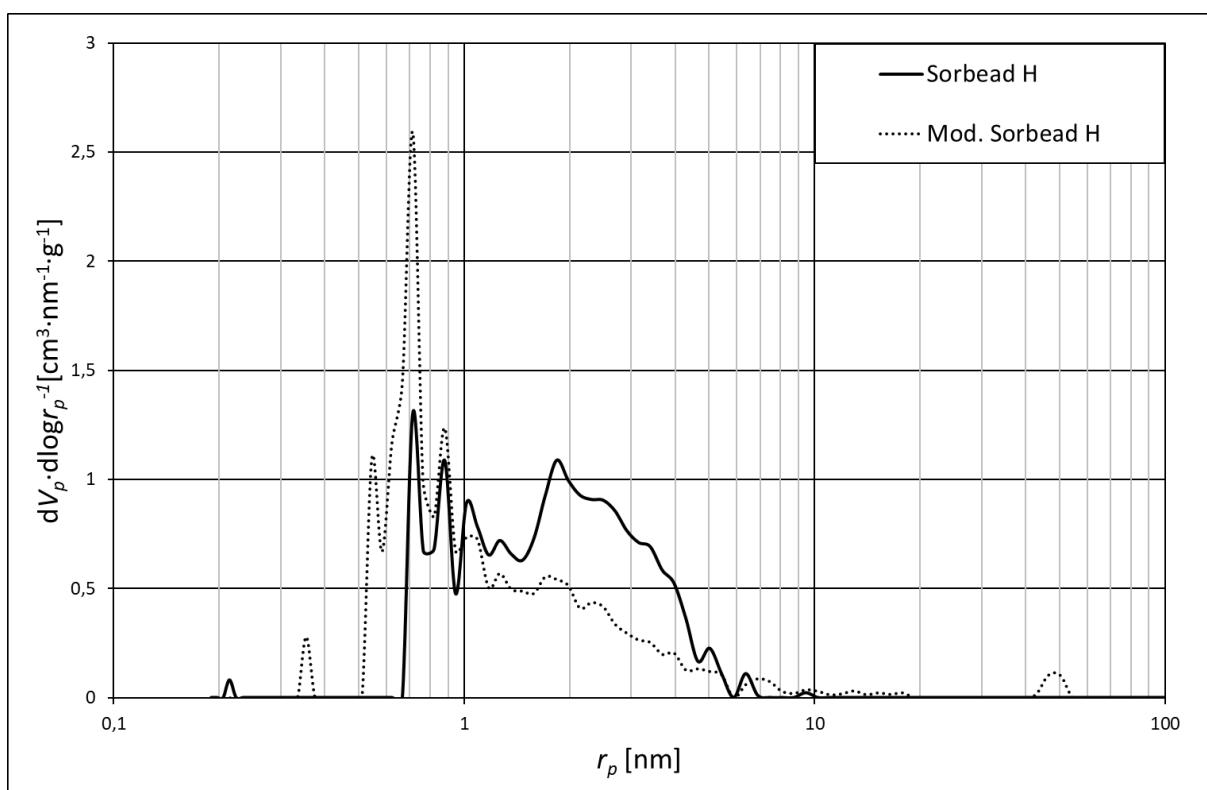


Abbildung 23: Logarithmische Auftragung des differentiellen Porenvolumens über dem Porenradius von Sorbead H und mod. Sorbead H

4.1.2 Adsorptive und Trägergas

Als Adsorptive wurden in dieser Arbeit die homologe Reihe der n-Alkane von C₆ bis C₈ sowie zyklische Kohlenwasserstoffe der C₆- und C₇-Gruppe ausgewählt. Diese stellen, wie bereits in Abschnitt 1.1 erläutert, Schlüsselkomponenten in der Kohlenwasserstoffrückgewinnung und Erdgasaufbereitung dar. Durch eine systematische Untersuchung der Adsorptionseigenschaften dieser Adsorptive lassen sich die Auswirkungen der Anzahl an Bindungsstellen, der Polarisierbarkeit und der Molekülgeometrie auf die Art und Stärke von Wechselwirkungen untersuchen. Aus der homologen Reihe der n-Alkane wurden n-Hexan (> 99 %, *Sigma Aldrich*), n-Heptan (> 99 %, *Alpha Aesar*) und n-Oktan (> 98 %, *Alfa Aesar*) verwendet. Außerdem wurden Cyclohexan (> 99 %, *Sigma Aldrich*) sowie die Aromaten Benzol (99,8 %, *Sigma Aldrich*) und Toluol (> 99 % *Sigma Aldrich*) untersucht. Die für diese Arbeit wichtigen thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften der Adsorptive sind Tabelle 5 zu entnehmen. Des Weiteren sind unterschiedliche Projektionsbilder der untersuchten Adsorptive in Tabelle 4 dargestellt. Der als Trägergas verwendete Stickstoff wurde über die vorhandene Infrastruktur der Universität bereitgestellt und verfügt über eine Reinheit von 99,999 % und einen Taupunkt < - 80 °C.

Tabelle 4: Molekülstruktur der verwendeten C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe

Molekül	Struktur		
n-Hexan			
Benzol			
Cyclohe-xan			
n-Heptan			
Toluol			
n-Oktan			

Tabelle 5: Eigenschaften der verwendeten Adsorptive; kritische Moleküldurchmesser [124,125], molare Masse [125], Sättigungsdampfdruck [125], elektrostatische Momente, [125–128] Polarisierbarkeiten [125,129,130], Verdampfungsenthalpie [125,131]

Eigenschaft	Benzol	Cyclohexan	n-Hexan	Toluol	n-Heptan	n-Octan
Strukturformel	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₈	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	78,11	84,16	86,18	92,14	100,20	114,23
Sättigungsdampfdruck (25 °C) [kPa]	12,7	13,0	20,20	3,79	6,09	1,86
Kritischer Molekül- durchmesser [nm]	0,57	0,61	0,43	0,59	0,43	0,43
Quadrupolmoment [10 ⁻⁴⁰ C·m ²]	33,3±2,1	3,0±1,0	-	33,3±2,1	-	-
Dipolmoment [D]	-	-	-	0,375±0,010	-	-
Polarisierbarkeit [10 ⁻³⁰ m ³]	isotrop: 10,02	isotrop: 11,0	isotrop: 11,9	isotrop: 12,53	isotrop: 13,61	isotrop: 15,9
	vertikal: 6,14			vertikal: 9,04		
	parallel: 12,23			parallel: 13,77		
Verdampfungsenthal- pie (25 °C) [kJ·mol ⁻¹]	33,83	33,01	31,56	38,01	36,57	41,49
Verdampfungsenthal- pie (75 °C) [kJ·mol ⁻¹]	31,01	30,31	28,42	35,65	33,76	36,51

Benzol ist eine aromatische Verbindung, die über delokalisierte π -Elektronen verfügt. Die flache Struktur mit ausgebildetem π -Elektronen-System besitzt aufgrund der partiellen Ladungsverschiebung ein ausgeprägtes Quadrupolmoment. Des Weiteren tritt eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Polarisierbarkeit auf. Die parallele Polarisierbarkeit ist deutlich größer als die Polarisierbarkeit in senkrechter Ausrichtung. Das zyklische Cyclohexan hat ausschließlich Einfachbindungen und liegt in flüssiger Phase häufig in einer sesselförmigen Konformation

vor (siehe Tabelle 4). Es besitzt nur ein kleines Quadrupolmoment. Die isotrope Polarisierbarkeit des Cyclohexans ist zwar höher als die des Benzols, liegt jedoch unterhalb der parallelen Polarisierbarkeit von Benzol. n-Hexan weist als unverzweigtes Alkan kein signifikantes Quadrupolmoment auf. Die isotrope Polarisierbarkeit des n-Hexans ist höher als die der beiden anderen C₆ Adsorptive jedoch ebenfalls geringer als die parallele Polarisierbarkeit des Benzols. Für die Adsorptive Cyclohexan und n-Hexan gibt es keine experimentellen Angaben zur richtungsabhängigen Polarisierbarkeit. Der kritische Moleküldurchmesser des n-Hexans ist mit 0,43 nm deutlich geringer als der des Benzols mit 0,57 nm und des Cyclohexans mit 0,61 nm.

Ein Vergleich der n-Alkane zeigt, dass mit steigender Anzahl der C-Atome die Kettenlänge um jeweils eine Bindungsstelle zunimmt, während jedoch der kritische Moleküldurchmesser keine Änderung aufweist. Zudem sind bei n-Heptan und n-Oktan aufgrund der Molekülgeometrie keine elektrostatischen Momente messbar. Mit steigender C-Kettenlänge steigt die Polarisierbarkeit der Moleküle.

Der C₇-Aromat Toluol besitzt ebenfalls ein delokalisiertes π -Elektronen-System, das ein Quadrupolmoment in ähnlicher Ausprägung wie das Benzol zur Folge hat. Durch den elektro-nenschiebenden induktiven Effekt der zusätzlichen Methylgruppe am Ring (+I-Effekt) kommt es zu einer permanenten Ladungsverschiebung und damit zur Ausbildung eines Dipolmomentes. Analog zum Benzol tritt eine starke Richtungsabhängigkeit in der Polarisierbarkeit auf. Wiederum ist die parallele Polarisierbarkeit deutlich größer als die senkrechte. Ein Vergleich mit dem C₆-Aromaten zeigt, dass sowohl die isotrope als auch die richtungsabhängigen Polarisierbarkeiten des Toluols größer sind.

4.2 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage zur Aufnahme von Durchbruchskurven ist in Abbildung 24 schematisch und Abbildung 25 als Foto dargestellt. Sie kann in drei unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden: Das Gasmischsystem (blauer Rahmen), die Adsorberkolonne (roter Rahmen) und die Gasanalytik (grüner Rahmen).

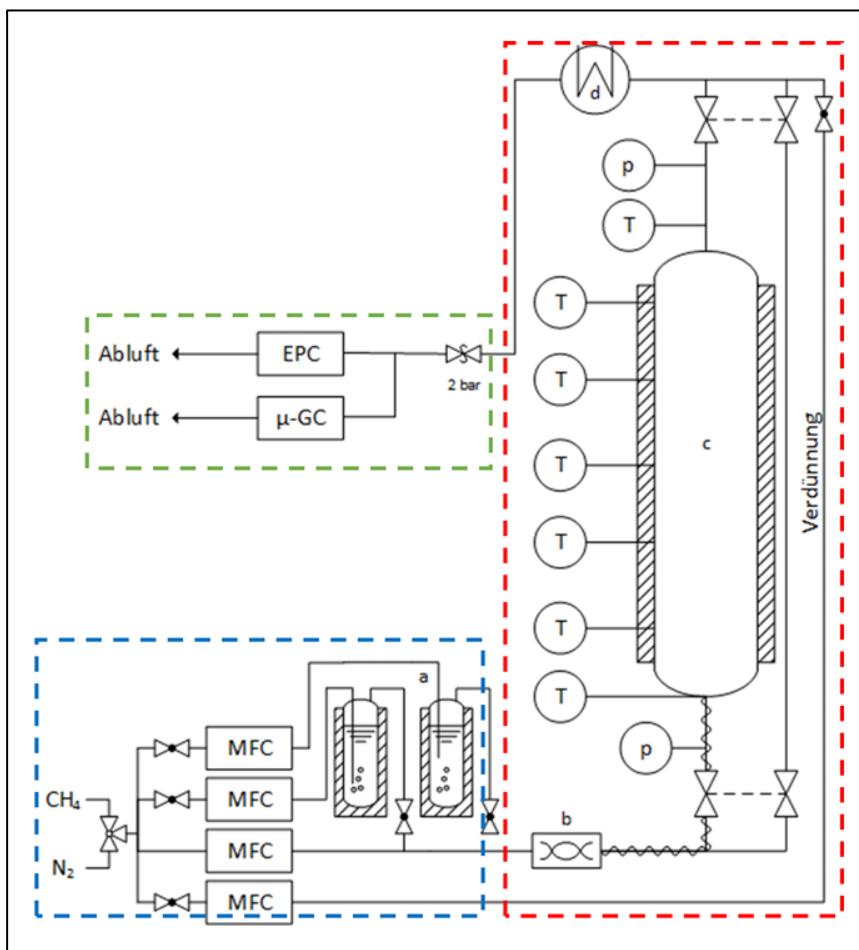


Abbildung 24: Schematisches Fließbild der Festbett-Versuchsanlage; a = manteltemperierter Bubbler; b = statischer Mischer; c = manteltemperierte Adsorberkolonne, d = Freiluftkühler; MFC = Massenflussregler; EPC = elektronische Druckregelung; $\mu\text{-GC}$ = Mikrogaschromatograph

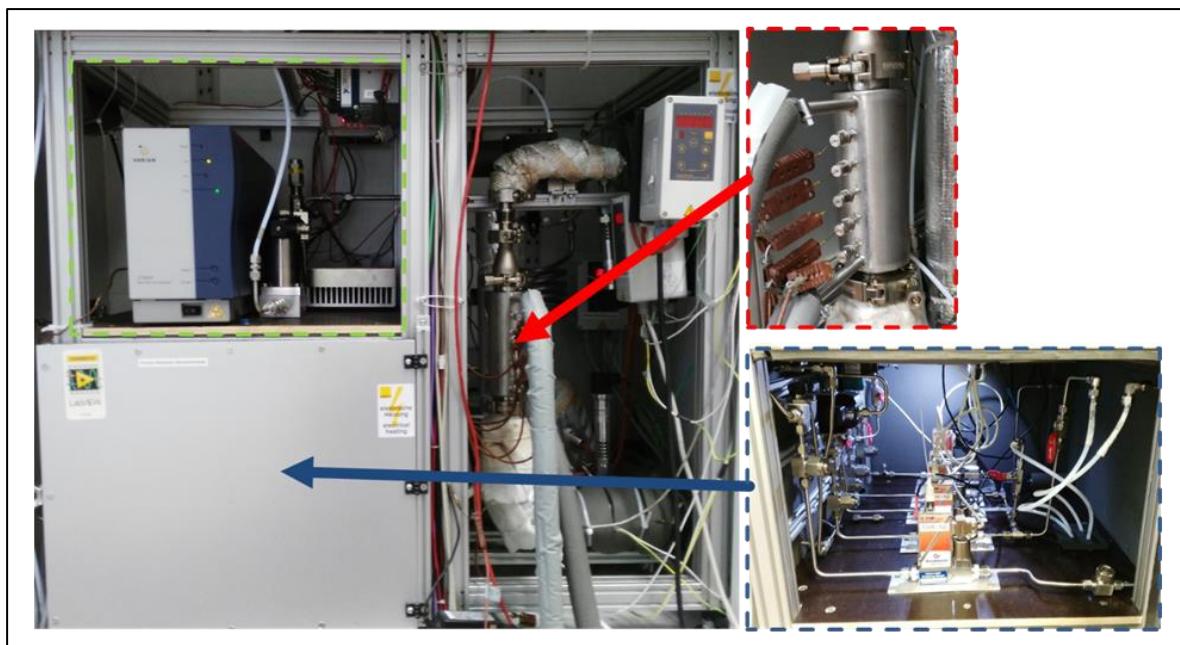


Abbildung 25: Foto der Versuchsanlage. (blau: temperierte Gasmischstrecke, rot: Adsorberkolonne, grün: Analytik)

Gasmischsystem

Das Gasmischsystem besteht aus vier thermischen Massenflussreglern (MFC) der Firma *Bronkhorst*, mit Hilfe derer die Konzentrationen des zu vermessenden Gasgemischs eingestellt werden. Der Arbeitsbereich der Massenflussregler ist in Tabelle 6 dargestellt. Als Matrixgas kann wahlweise Stickstoff oder Methan genutzt werden. Alle thermischen Massenflussregler sind in einer Einhausung verbaut, die mittels eines Peltier-Elements auf 27,5 °C temperiert ist, um einen konstanten Arbeitsbereich der Massenflussregler sicher zu stellen. Eine exakte Dosierung der flüssigen C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe in einen N₂-Trägergasstrom erfolgt mit Hilfe der Dampfdrucksättigung in einem manteltemperierte Bubbler-System. Dabei kann auf ein oder zwei temperierte Bubbler-Systeme zurückgegriffen werden. Neben der Temperierung mittels eines Kälteumwälzthermostaten (*Julabo F25 ME*) wird das flüssige Adsorptiv durch Einsatz eines Rührers kontinuierlich durchmischt, um eine homogene Temperatur innerhalb des Bubbler zu gewährleisten. Nach der Mischung des Trägergases und der Adsorptivströme wird das Gasgemisch durch einen sich in der Rohrleitung befindlichen statischen Mischer homogenisiert.

Tabelle 6: Arbeitsbereiche der eingesetzten thermischen Massenflussregler (MFC)

Verwendung	Arbeitsbereich [lN min ⁻¹]
Matrix - MFC	0 - 10
Bubbler – MFC - 1	0 - 1
Bubbler – MFC - 2	0 - 0,5
Bubbler – MFC - 3	0-10

Adsorberkolonne

Die aus Edelstahl gefertigte Adsorberkolonne in Doppelmantelausführung mit einem Durchmesser von 3,8 cm und einer Höhe von 17,5 cm entspricht mit einem Verhältnis von ca. 4:1 den allgemeinen technischen Auslegungsregeln [82]. Ebenfalls wird das zur Reduktion von Randeffekten notwendige Verhältnis zwischen Adsorberdurchmesser (3,8 cm) und Partikel-durchmesser der Adsorbentien (ca. 3 mm) mit einem Wert von ca. 13 eingehalten [132]. Die Doppelmanteltemperierung der vertikalen Kolonne wird durch einen Kälteumwälzthermostat (*Julabo F32 ME*) sichergestellt. Neben der Kolonnentemperierung kann durch elektrisch beheizte Rohrleitungen stufenlos die Prozesstemperatur zwischen 25 °C und 300 °C variiert werden. Für die Beheizung des 6 mm-Edelstahl-Rohrleitungssystems werden zwei Heizschlangen der Firma *Horst* (3m/160W und 4m/500W) mit Temperaturregeleinheiten (*HA MC1*) verwendet. Die thermische Prozessüberwachung wird von Thermoelementen Typ T mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C übernommen, von denen jeweils eines vor und nach der Adsorberkolonne angebracht ist und weitere fünf in gleichen Abständen innerhalb des Festbetts verteilt sind. Zur

Drucküberwachung im System sind zwei Druckmesser der Firma *BD Sensors* und eine elektronische Druck-Regelung (EPC) der Firma *Bronkhorst* verbaut, die einen Betriebsdruck von 1,3 bar gewährleisten. Die Messsignale der Temperatur- und Drucksensoren werden mit Hilfe von sensorbasierten und universalen I/O-Modulen der Firma *National Instruments* erfasst und an die Messdatenerfassungssoftware *LabView* übergeben. Um eine Beschädigung der Analytik bei Versuchen mit einer Temperatur von bis zu 300 °C zu vermeiden, wird der Gasstrom durch ein spiralförmiges 2,5 m langes Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 10 mm geleitet und an der Umgebungsluft gekühlt. Zusätzlich zur Kühlung über die Spirale besteht die Möglichkeit, den Gasstrom durch Zumischung von Stickstoff zu verdünnen und zu kühlen.

Analytik

Die Analyse des aus der Kolonne oder dem Bypass austretenden Gasstroms erfolgt quasi-kontinuierlich durch einen Mikro-Gaschromatographen (CP-4900) der Firma *Varian*. Das zu vermessende Gasgemisch wird durch den stetigen Überdruck (1,3 bar abs.) der Probenschleife des Mikro-Gaschromatographen zugeführt und von dort auf Trennsäulen geleitet. Der Gaschromatograph ist als Mehrkanal-Gerät mit drei unterschiedlichen Trennsäulen ausgeführt (*PoraPLOT Q*, *CPSil 5 CB* und *CPSil 19 CB*), die die Aufnahme von bis zu drei Chromatogrammen parallel ermöglichen. Je nach Betriebsdruck und Temperatur der Säulen sowie dem zu analysierenden Adsorptiv lassen sich Retentionszeiten zwischen 60 und 90 s erzielen. Zur Detektion wird hinter allen Trennsäulen ein Wärmeleitdetektor mit einer unteren Auflösungsgrenze von wenigen ppm variierend je nach Gas genutzt. Die Kalibration des Mikro-Gaschromatographen erfolgt über zertifizierte Prüfgase der Firma *Air Liquide*.

4.3 Versuchsdurchführung

Vor Beginn jedes Experiments wird das Adsorbens bei 300 °C und Umgebungsdruck mindestens 12 Stunden konditioniert und anschließend (heiß) in die Adsorberkolonne eingefüllt. Die Schüttung wird dann mit trockenem Stickstoff (< 1 ppm_v H₂O) beaufschlagt, bis sich das thermische Gleichgewicht bei der gewünschten Adsorptionstemperatur einstellt. Anschließend wird der Spülstrom mit Hilfe von zwei pneumatisch betriebenen Ventilen auf die parallel zum Adsorber eingebaute Bypassleitung zur GC-Analytik geleitet, während der Adsorber verschlossen ist.

In der Gasmischstrecke wird die gewünschte Zusammensetzung des zu vermessenden Gases über die Massenflussregler eingestellt. Das Messgas wird über den Bypass zur Analytik geführt und die Konzentration des Adsorptivs so lange gemessen, bis diese über einen Zeitraum von 30 min konstant ist. Anschließend wird das Experiment durch Umleiten des Stroms auf das Festbett gestartet. Die Messdatenerfassung und Steuerung der Versuchsanlage wird über

eine *LabView* Benutzeroberfläche und über die Software *Galaxy Chromatography Data System* realisiert.

Nachdem die Ausgangskonzentration am Festbettende die Eingangskonzentration erreicht hat und für 30 min nur eine Schwankung innerhalb der statistischen Streuung der Analytik zu detektieren ist, kann die nächste Konzentrationsstufe angefahren werden. Mit dieser Vorgehensweise wurden kumulative Isothermen über 10 bzw. 14 Konzentrationspunkte aufgenommen. Die Konzentrationsbereiche der so vermessenen GleichgewichtsIsothermen sind für die unterschiedlichen Stoffsysteme in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Messbereiche der untersuchten Adsorptive

Adsorptiv	Messbereich
n-Hexan	bis 5000 ppm _{mol}
n-Heptan	bis 3000 ppm _{mol}
n-Oktan	bis 3000 ppm _{mol}
Benzol	bis 5000 ppm _{mol}
Toluol	bis 3000 ppm _{mol}
Cyclohexan	bis 5000 ppm _{mol}

4.3.1 Auswertung

Aus den kumulativen Durchbruchskurven lässt sich die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens X_i für jede Konzentrationsstufe durch Integration der Fläche oberhalb der gemessenen Durchbruchskurve ermitteln (siehe Abbildung 26).

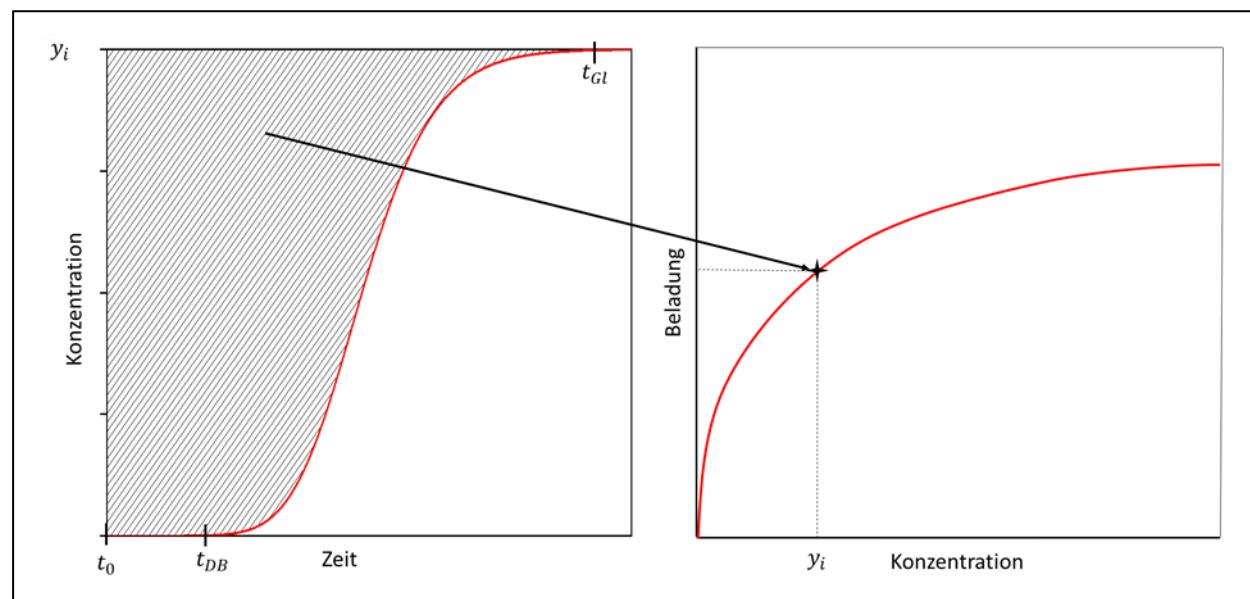


Abbildung 26: Prinzipskizze zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladung

Über die globale Massenbilanz um den Adsorber ergibt sich dafür die in Gleichung 4.1 dargestellte Beziehung:

$$X_i = X_{i-1} + \frac{\dot{n}_{ein}}{m_{ads}} \sum_{j_{i,0}}^{j_{i,GL}} \frac{(y_{ein,i} - y_{aus,j})}{(1 - y_{aus,j})} \Delta t_j \quad 4.1$$

\dot{n}_{ein} umfasst den gesamten Stoffmengenstrom aus Matrixgas und Adsorptiv, m_{ads} stellt die eingewogene Masse des Adsorbens dar und y ist der Molenbruch der Gasphase am Eingang bzw. am Ausgang des Adsorbers. Die Summe ergibt sich aus der numerischen Bestimmung des Zeitintegrals über Zeitintervalle von $j_{i,0}$ bis $j_{i,GL}$. Nach dem Prinzip der kumulativen Auswertung muss bei jedem Gleichgewichtspunkt die Beladung des vorherigen Konzentrationsschrittes X_{i-1} addiert werden. Für die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung im Gasgemisch mit zwei Adsorptivkomponenten erweitert sich die Massenbilanz um den Adsorber wie folgt:

$$X_1 = X_{i-1} + \frac{\dot{n}_{ein}}{m_{ads}} \sum_{j_{i,0}}^{j_{i,GL}} y_{ein,1,i} - \left(y_{aus,1,j} \frac{(1 - y_{ein,1,i} - y_{ein,2,i})}{(1 - y_{aus,1,j} - y_{aus,2,j})} \right) \Delta t_j \quad 4.2$$

Anpassung der Messdaten

Die so bestimmten Gleichgewichtspunkte können mit der allgemeinen Freundlich-Isotherme Gleichung 4.3 beschrieben werden. Die Freundlich-Parameter n und k_f werden mit der nicht-linearen Regressionsanalyse angepasst [55,133]. Die daraus resultierenden Parameter und die zugehörigen Bestimmtheitsmaße R^2 sind dem Anhang zu entnehmen.

$$X = k_f \cdot y^n \quad 4.3$$

Neben der temperaturunabhängigen Anpassung kann ebenfalls eine Anpassung der Messdaten über den gesamten Temperaturbereich erfolgen. Hierzu wird die temperaturabhängige Form der Freundlich-Gleichung, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, genutzt. Die angepassten Parameter befinden sich ebenfalls inklusive der Bestimmtheitsmaße R^2 im Anhang.

Isostere Adsorptionsenthalpie

Aus den Isothermen kann über beladungsabhängige Isosteren analog zur Clausius-Clapeyron-Gleichung (siehe Abschnitt 2.3.1) die beladungsabhängige isostere Adsorptionsenthalpie Δh_{Ads} bestimmt werden (Gleichung 4.4) [70].

$$\Delta h_{Ads} = -R \cdot \left. \frac{\partial \ln(p_a)}{\partial \frac{1}{T}} \right|_X \quad 4.4$$

Hierzu wird eine logarithmische Auftragung des Partialdrucks $\ln(p_a)$ gegenüber der inversen Temperatur $\frac{1}{T}$ gewählt und ein Isosterenfeld generiert. Die zur Berechnung von Δh_{Ads} notwendige Steigung der Adsorptionsisosteren wird mittels linearer Regression bestimmt. Diese Methode setzt jedoch eine über den betrachteten Temperaturbereich konstante Adsorptionsenthalpie voraus, da die mittlere Steigung über alle Isosterenpunkte ausgewertet wird. Somit kann über diese Methode eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie nicht quantifiziert werden.

4.4 Fehlerdiskussion

4.4.1 Fehlerrechnung

Infolge der auftretenden Messfehler sind die berechneten Werte für die Gleichgewichtsbeladung fehlerbehaftet. Zur Abschätzung der Abweichungen wird zunächst zwischen systematischen und statistischen Messfehlern unterschieden. Äußere Einflüsse, wie zum Beispiel Temperaturschwankungen im Labor, fehlerhafter Zusammenbau der Anlage bzw. Fehler in der Kalibration werden den systematischen Fehlern zugeordnet. Im Gegensatz dazu entstehen statistische Fehler durch nicht erkennbare Einflüsse auf die Mess- und Regelgeräte und können in ihrem Ausmaß und ihrem Vorzeichen unregelmäßig schwanken. Aus diesem Grund werden sie meist von den Herstellern als Messfehler in der Produktbeschreibung angegeben. Die im Versuch verwendeten Geräte mit ihren angegebenen Messfehlern sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Statistische (Reproduzierbarkeit) und systematische Fehler der Messgeräte

Messgröße	Messgerät	Fehler
Gaskonzentration	Gaschromatograph	+/- 3-5 % vom Messwert
	<i>Varian Micro GC CP 4900</i>	+/- 0,5 % Reproduzierbarkeit
Stoffstrom	Massendurchflussregler	+/- 0,5 % vom Messwert
	<i>Bronkhorst EL-FLOW</i>	+/- 0,1 % vom Endwert
		+/- 0,2 % Reproduzierbarkeit
Masse	Waage (<i>Acculab 3100.2</i>)	+/- 0,02 g Linearität
		+/- 0,01 g Reproduzierbarkeit

Zur Ermittlung der durch die Messfehler entstehenden Abweichung werden zunächst die maximalen systematischen und statistischen Fehler berechnet und anschließend aufsummiert.

Die zu betrachtenden Fehler der Prozessgrößen ergeben sich aus der Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung nach Gleichung 4.5.

$$X_i (\dot{n}_{ein}, m_{ads}, t, y_{ein}, y_{aus,1} \dots y_{aus,n}) = X_{i-1} + \frac{\dot{n}_{ein}}{m_{ads}} \sum_{j_{i,0}}^{j_{i,gl}} \frac{(y_{ein,i} - y_{aus,j})}{(1 - y_{aus,j})} \Delta t_j \quad 4.5$$

Für ein binäres System lässt sich der relative systematische Fehler wie folgt berechnen:

$$\left(\frac{\Delta X}{X} \right)_{sys} = \left(\frac{\Delta y}{y} \right)_{sys} + \left(\frac{\Delta \dot{n}}{\dot{n}_{ges}} \right)_{sys} + \left(\frac{\Delta m_{ads}}{m_{ads}} \right)_{sys} \quad 4.6$$

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen ist es ausreichend genau, den systematischen Messfehler des Matrixgas-MFCs zu berücksichtigen, da die Stoffströme der Adsorptiven im Vergleich zu dem des Matrixgases vernachlässigbar klein sind. Des Weiteren ist es ausreichend, den systematischen Fehler des Molenbruchs bei der Messung im Gaschromatographen $\left(\frac{\Delta y}{y} \right)_{sys}$ einmalig mit einzubeziehen, da der Fehler des Gaschromatographen in der Konzentrationsmessung über die gesamte Messreihe identisch bleibt. Unter diesen Annahmen ergibt sich für die Messung von Benzol auf Sorbead H bei 25 °C und einer Adsorptivkonzentration von 1800 ppm ein systematischer Fehler für die Beladung von $\left(\frac{\Delta X}{X} \right)_{sys} = \pm 3,65 \%$:

$$\left(\frac{\Delta y}{y} \right)_{sys} = 3 \%$$

$$\left(\frac{\Delta \dot{n}}{\dot{n}_{ges}} \right)_{sys} = 0,005 + 0,001 \cdot \frac{10 \frac{l_N}{min}}{10,33 \frac{l_N}{min}} = 0,6 \%$$

$$\left(\frac{\Delta m_{ads}}{m_{ads}} \right)_{sys} = \frac{0,02 g}{39,99 g} = 0,05 \%$$

Der statistische Fehler lässt sich mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ermitteln. Für eine Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ von n unabhängigen Einflussgrößen ergibt sich die in Gleichung 4.7 dargestellte allgemeine Form [134]:

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n \right)^2} \quad 4.7$$

Für die Auswertung des statistischen Fehlers der Beladung wird angenommen, dass die Eingangskonzentration sowie die Zeit nicht fehlerbehaftet sind. Statistische Fehler bezüglich der Zeitspanne können ausgeschlossen werden, da diese in den Versuchen sehr genau erfasst werden. Der Messfehler bei der Eintrittskonzentration kann vernachlässigt werden, da diese aus mehreren Messpunkten der Ausgangskonzentration nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes arithmetisch gemittelt wird und der entstehende Fehler bereits in die Rechnung mit einfließt [135].

Für die in dieser Arbeit durchgeführte Versuchsreihe lässt sich der statistische Messfehler mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für die Funktion $X(\dot{n}_{\text{ges}}, m_{\text{Ads}}, y_{\text{aus},1}, \dots, y_{\text{aus},n})$ nach Gleichung 4.8 berechnen:

$$\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{stat}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \dot{n}_{\text{ges}}}{\dot{n}_{\text{ges}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{Ads}}}{m_{\text{Ads}}}\right)^2 + \frac{\left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{\text{aus}}(y_{\text{ein}} - 1)\Delta t}{(1 - y_{\text{aus}})^2}\right)^2\right] \cdot \left(\frac{\Delta y_{\text{aus}}}{y_{\text{aus}}}\right)^2}{\left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{\text{ein}} - y_{\text{aus}}}{1 - y_{\text{aus}}}\right) \Delta t\right)^2}} \quad 4.8$$

Für das beschriebene Beispiel (Benzol auf Sorbead H bei 25 °C und 1800 ppm) ergibt sich für die Beladung ein relativer statistischer Fehler von $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{stat}} \approx \pm 1,54\%$.

Aus der Summe des systematischen und statistischen Messfehlers lässt sich der gesamte relative Messfehler berechnen, der sich für das zuvor aufgeführte Beispiel auf $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{ges}} = \pm 5,19\%$ beläuft. Da, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, eine kumulative Aufnahme der Gleichgewichtspunkte erfolgt, muss für die Berechnung des Messfehlers ebenfalls ein kumulatives Prinzip angewendet werden (siehe Gleichung 4.9 und 4.10). Der Fehler des ersten Gleichgewichtspunktes der kumulativen Isothermen kann, wie bereits beschrieben, berechnet werden. Für jeden weiteren Punkt wird der systematische Fehler auf die Gesamtbeladung bezogen und der statistische Fehler der zuvor ermittelten Messpunkte mit dem statistischen Fehler des aktuellen Konzentrationsschrittes verrechnet.

$$\Delta X_1 = \left(\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{sys}} + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{stat},1}\right) \cdot X_1 \quad 4.9$$

$$\Delta X_n = \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{sys}} \cdot X_n + \left(\left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{stat},n-1} + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)_{\text{stat},n}\right) \cdot (X_n - X_{n-1}) \quad 4.10$$

Der sich so ergebende gesamte Messfehler variiert je nach Stoffsystem und Konzentration des Gleichgewichtspunktes zwischen 3-10 %.

4.4.2 Reproduzierbarkeit und Sensitivität

Da das chromatographische Trennprinzip auf der Wechselwirkung zwischen dem Gasgemisch (mobile Phase) und der Trennsäule des GC (stationäre Phase) beruht, kann es durch Alterung der stationären Phase zu veränderten Retentionszeiten kommen [136]. Um einer systematischen Verfälschung durch etwaige Änderungs- oder Alterungseffekte der stationären Phase vorzubeugen, wird vor jeder Messreihe der Gaschromatograph mit zertifizierten Messgasen neu kalibriert.

Durch die oben beschriebenen Maßnahmen der genauen Temperierung von Adsorberkolonne und Gasmischsystem können Umwelteinflüsse in Form von Temperaturschwankungen im Labor sehr stark reduziert werden. Infolge des hohen Automatisierungsgrades bei der Bedienung der Anlage können Bedienungsfehler weitestgehend ausgeschlossen werden.

Für eine Überprüfung des kumulativen Prinzips bei der Messung der Gleichgewichts isothermen sind zusätzliche Einzeldurchbruchskurvenmessungen mit unterschiedlichen Adsorptiven und Konzentrationen durchgeführt worden. Abbildung 27 vergleicht am Beispiel der Adsorption von C₆-Kohlenwasserstoffen auf Sorbead H kumulativ ermittelte Gleichgewichtsbeladungen bei 25 °C mit Beladungen, die durch Einzelmessung ermittelt wurden. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den kumulativ ermittelten Werten (ausgefüllte Datenpunkte) und den Einzelmessungen (nicht ausgefüllte Datenpunkte) mit einer mittleren Abweichung von ca. 1,4 % zu erkennen. Somit kann ohne Einbußen bei Genauigkeit und Reproduzierbarkeit das zeitsparende kumulative Messprinzip zur Messung der Gleichgewichts isothermen verwendet werden.

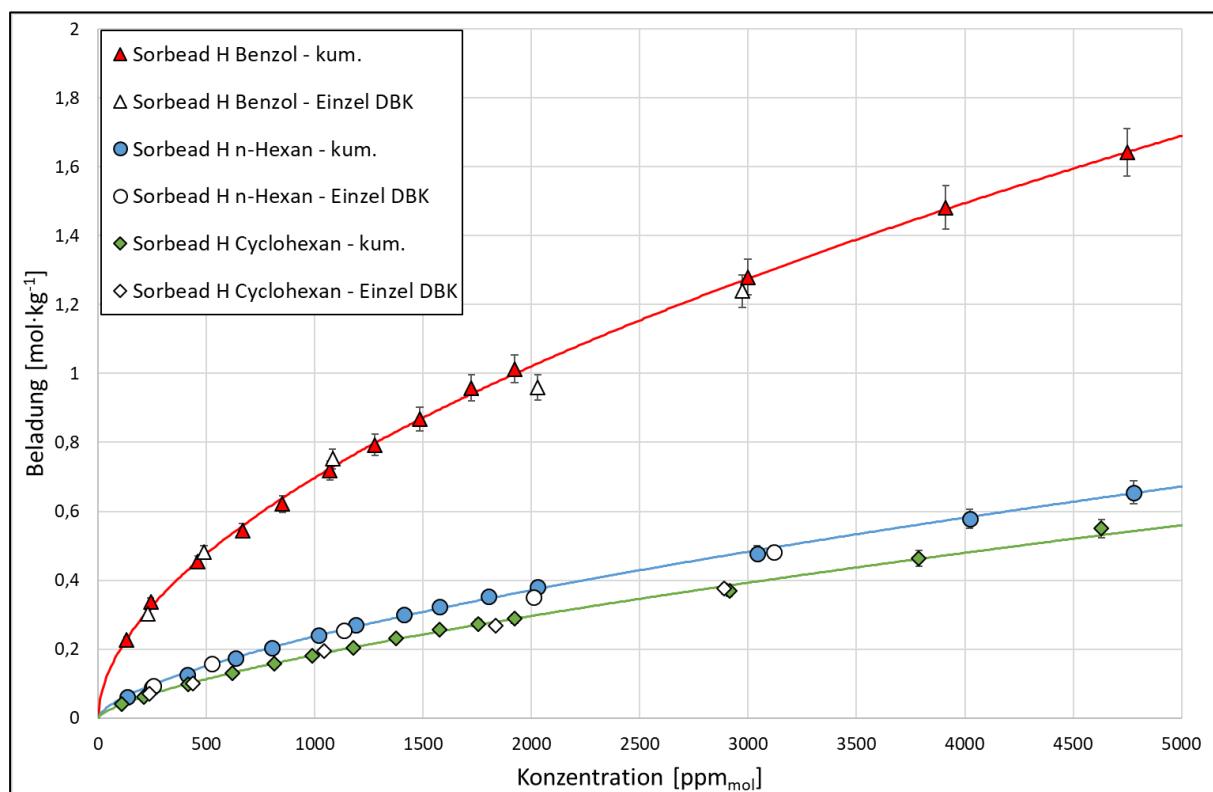


Abbildung 27: Vergleich kumulativ und einzeln ermittelter C₆ – Gleichgewichtsbeladungen auf Sorbead H bei 25 °C

Zur Validierung der Messergebnisse aus den Festbettversuchen sowie zur Überprüfung des theoretischen Modells aus Kapitel 2.3.2 sind Adsorptionsmessungen mit einem Sensorgaskalorimeter, welches aus einem gekoppelten volumetrischen und kalorimetrischen Aufbau be-

steht, bei 25 °C durchgeführt worden [39,137]. Für die Vermessung der volumetrischen Reinstoffisotherme muss eine andere Vorbehandlung als oben beschrieben gewählt werden, da die volumetrische Messung mit sehr geringen Drücken im Vakumbereich startet. Zur Vorbehandlung wird das ausgeheizte Adsorbens für mindestens 10.000 s in einem Vakuum von $p < 10^{-3}$ Pa (Turbomolekularpumpe) konditioniert. Dies könnte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse einschränken. Eine detaillierte Beschreibung des Messverfahrens der gekoppelten Kalorimetrie und Volumetrie ist Bläker et al. [39,137] zu entnehmen. Der Vergleich der volumetrisch ermittelten Gleichgewichtsbeladungen mit den aus den Festbettversuchen bestimmten Beladungen ist in Abbildung 28 dargestellt. Für die gewählten Beispielsysteme der C₆-Kohlenwasserstoffe auf Sorbead H stimmen die ermittelten Daten bei allen Adsorptiven mit einer gemittelten Abweichung von ca. 2,1 % sehr gut überein. Die gute Übereinstimmung mit einer unabhängigen Methode belegt die Richtigkeit der Beladungsmessungen mit der Festbettversuchsanlage. Darüber hinaus können die mit dem Sensorgaskalorimeter ermittelten Adsorptionsenthalpien als Referenz für die isosteren Adsorptionsenthalpien dienen, die mit der Festbettanlage gemessen wurden (Kapitel 5.1.1).

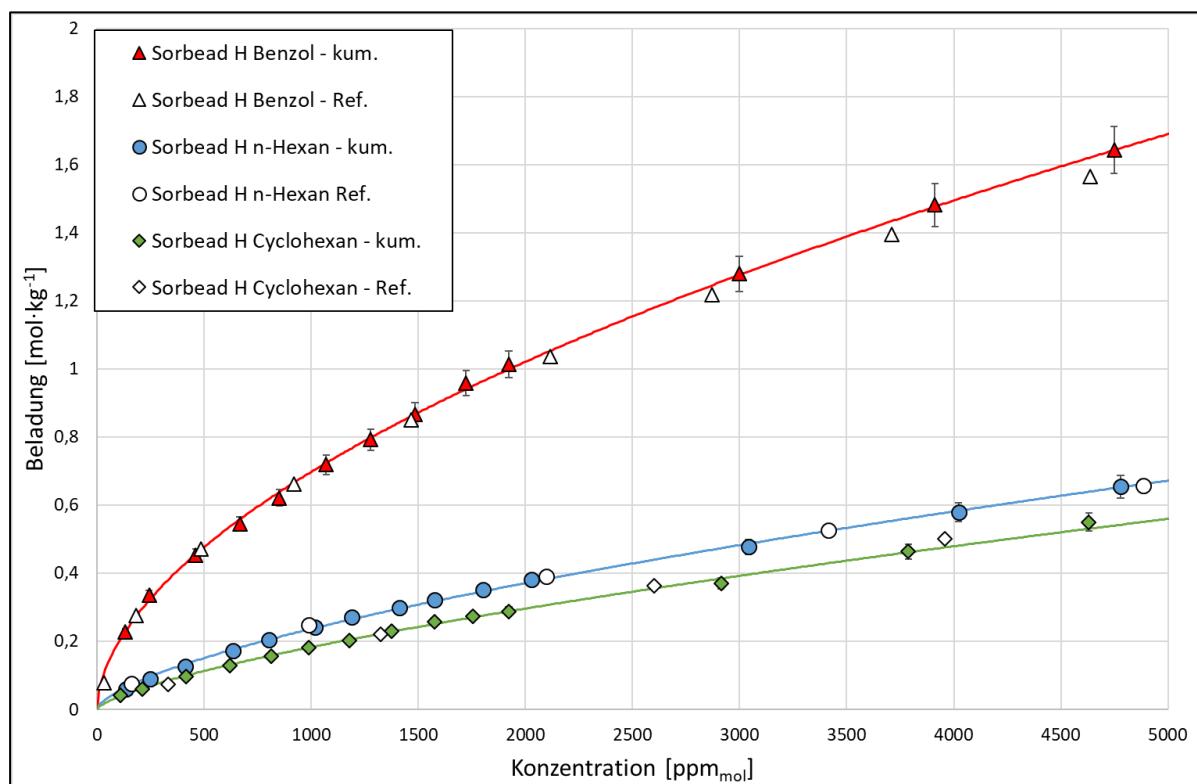


Abbildung 28: Vergleich der C₆ – Gleichgewichtsbeladungen auf Sorbead H bei 25 °C (Festbettversuchsanlage: ausgefüllte Symbole, volumetrische Referenzmessung: offene Symbole)

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse zum Adsorptionsgleichgewicht, zur Adsorptionsdynamik und -kinetik von C₆-C₈-Kohlenwasserstoffen an Silica-Alumina-Gelen vorgestellt. Hierbei werden zunächst die Ergebnisse der Einkomponentensysteme diskutiert. Anschließend erfolgt eine Beschreibung des Adsorptionsverhaltens in binären C₆-C₈-Kohlenwasserstoffgemischen.

5.1 Einkomponentenadsorption

5.1.1 Adsorptionsgleichgewicht

Im Folgenden werden die thermodynamischen Daten in Form von Isothermen und beladungsabhängigen Enthalpien der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe am Sorbead H und einer modifizierten Variante des Sorbead H dargestellt. Zunächst werden die Isothermen bei 25 °C sowie die isostere Adsorptionsenthalpie gezeigt und diskutiert. Anschließend wird die Temperaturabhängigkeit der Adsorption anhand von Isothermenfeldern zwischen 25 °C und 75 °C in Temperaturschritten von 10 °C sowie mit dem in Abschnitt 2.3.2 erläuterten Modell zur Auswertung von temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien beschrieben. Dabei wurde für die C₆-Kohlenwasserstoffe der Spurenbereich von 100 ppm bis 5000 ppm untersucht. Für die C₇- und C₈-Kohlenwasserstoffe wurde aufgrund von Einschränkungen bei der Kalibrierung der Analytik nur bis zu einer Adsorptivkonzentration von maximal 3000 ppm gemessen. Bei den Isothermenfeldern ist die Gleichgewichtsbeladung in [mol·kg⁻¹] auf der Ordinate und die Gasphasenkonzentration in [ppm_{mol}] auf der Abszisse aufgetragen. Die Symbole stellen die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen dar, während die gestrichelten Linien die Werte der an die Messdaten angepassten Isothermengleichungen zeigen. Bei der Darstellung der isosteren Adsorptionsenthalpie wird die Adsorptionsenthalpie in [kJ·mol⁻¹] auf der Ordinate gegen die Beladung in [mol·kg⁻¹] auf der Abszisse aufgetragen. Die originalen Messdaten sind am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen hinterlegt bzw. in [55,138,139] bereits veröffentlicht.

In Abbildung 29 sind die Isothermen der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe für das Adsorbens Sorbead H (oberer Teil des Diagramms) und für das modifizierte Sorbead H (unterer Teil des Diagramms) bei 25 °C gezeigt.

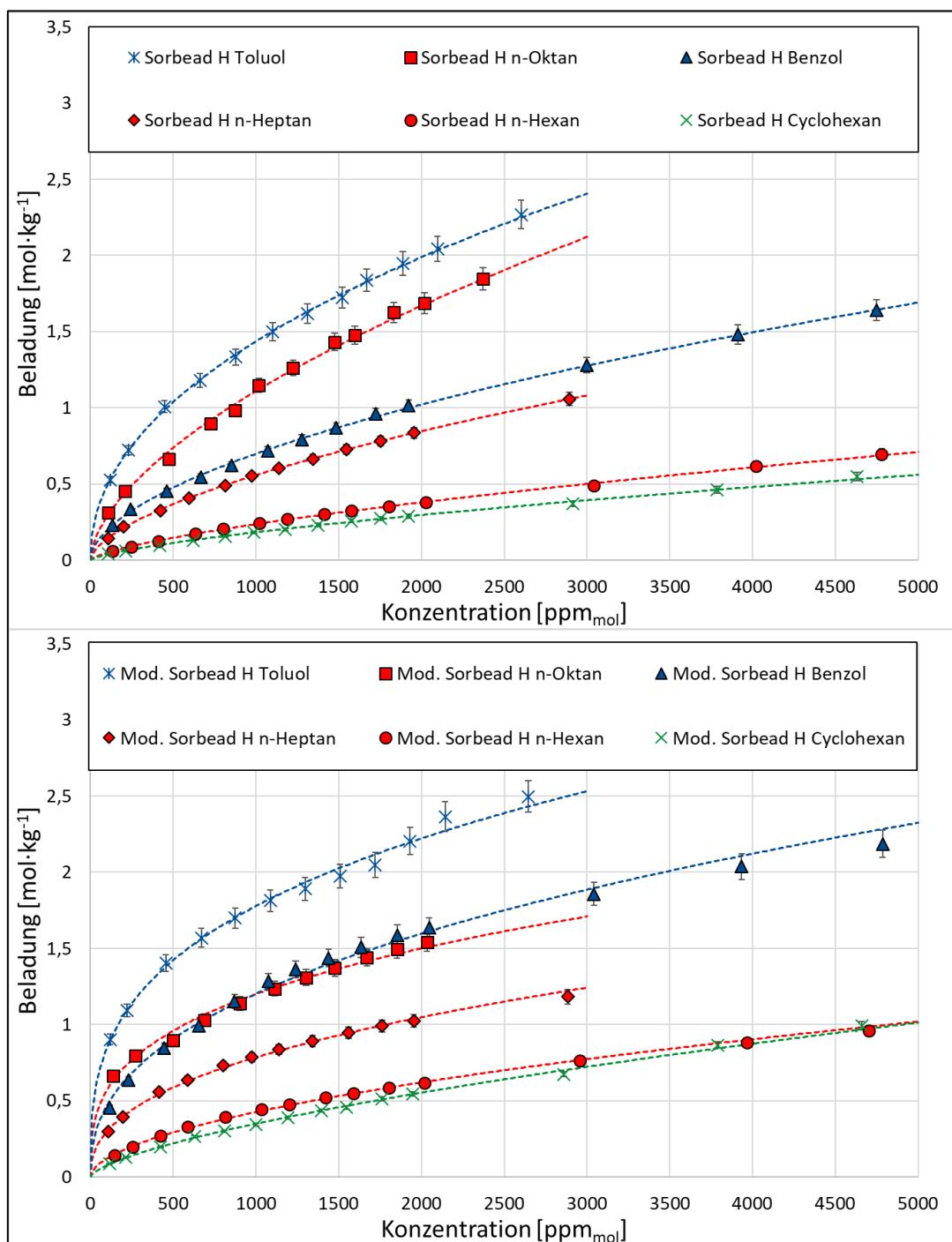


Abbildung 29: Einkomponenten-Isothermen an Sorbead H (oben) und an modifiziertem Sorbead H (unten) bei 25 °C

Für alle Adsorptive ergeben sich bei der Adsorption an beiden Adsorbentien konkavе Isothermenverläufe, welche sich sehr gut durch die Freundlich-Gleichung approximieren lassen. Die beiden Parameter der Freundlich-Gleichung wurden für jede Isotherme mittels linearer Regression ermittelt und sind in Tabelle 9 aufgelistet. Alle experimentell ermittelten Werte werden durch die Isothermengleichung mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 > 99\%$ wiedergegeben.

Tabelle 9: Freundlich-Isothermenparameter (25 °C)

Adsorptiv	Parameter $k_f [10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$		Exponent $n [-]$	
	Sorbead H	Mod. Sorbead H	Sorbead H	Mod. Sorbead H
Toluol	0,0564	0,1930	0,468	0,321
n-Oktan	0,0189	0,1298	0,589	0,322
Benzol	0,0156	0,0716	0,549	0,409
n-Heptan	0,0087	0,0439	0,601	0,417
n-Hexan	0,0027	0,0101	0,648	0,542
Cyclohexan	0,0015	0,0037	0,694	0,660

Die Heterogenitätskonstanten n liegen im Bereich zwischen 0,32 und 0,69, was mit vielen in der Literatur gezeigten Freundlich-Systemen übereinstimmt [82,96]. Die Werte des Freundlich-Parameters k_f , der die Affinität der Adsorption beschreibt, steigen vom Cyclohexan bis zum Toluol in der gleichen Reihenfolge wie es der Anordnung der Isothermen im anfänglichen Konzentrationsbereich entspricht (siehe Abbildung 29).

In Abbildung 30 sind die isosteren Adsorptionsenthalpien, die aus den Isothermenfeldern (Abbildung 31 und Abbildung 32) berechnet werden, für alle betrachteten Kohlenwasserstoffe an Sorbead H (oberer Teil) und an dem modifizierten Sorbead H (unterer Teil) dargestellt.

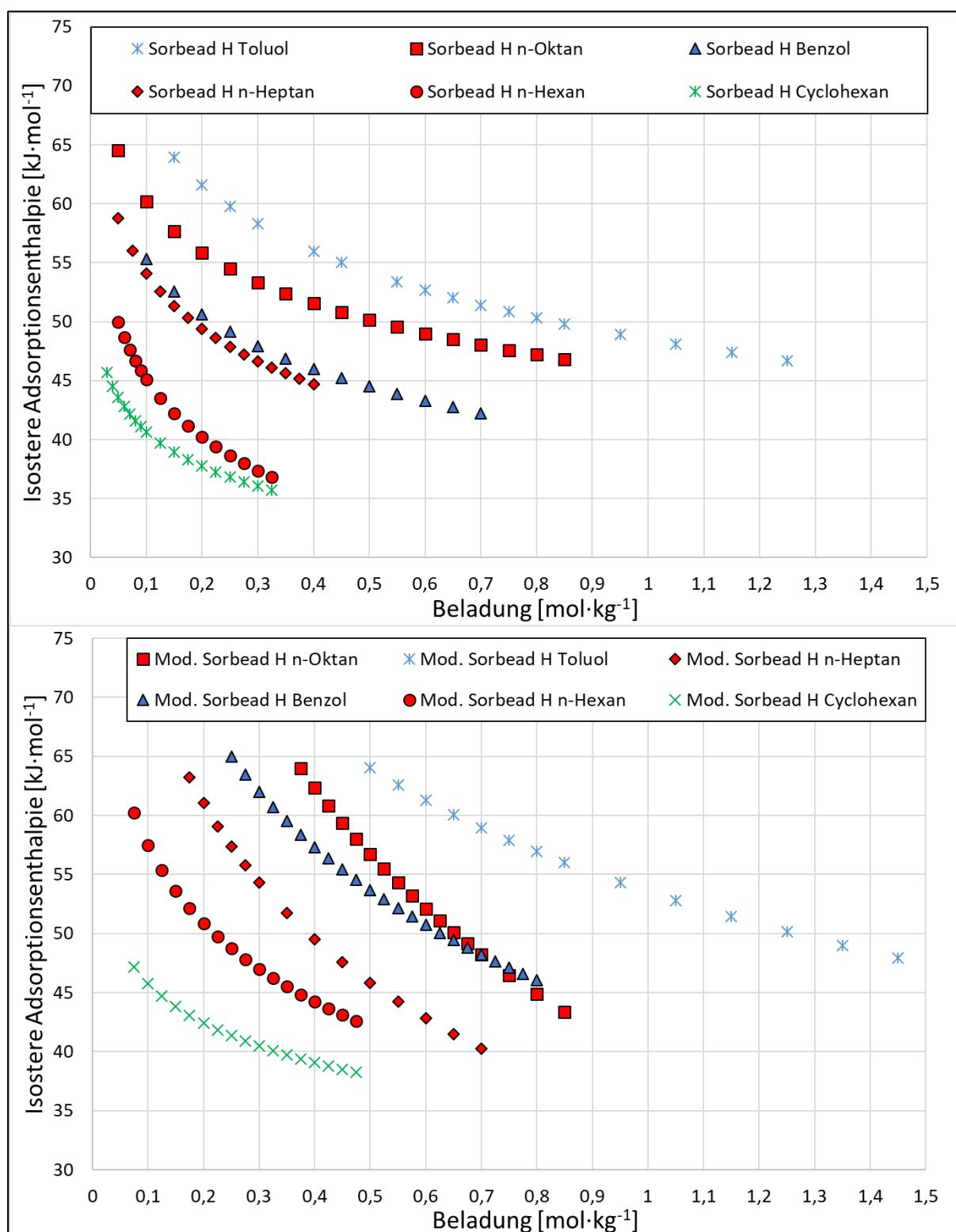


Abbildung 30: Isostere Adsorptionsenthalpien der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an Sorbead H (oben) und an modifiziertem Sorbead H (unten)

Die isostere Adsorptionsenthalpie weist jeweils bei geringer Beladung die höchsten Werte auf und nimmt mit zunehmender Beladung stark ab. Grund dafür ist, dass bei den vorliegenden heterogenen Adsorbentien zu Beginn des Adsorptionsprozesses zunächst die energetisch

hochwertigsten Plätze eingenommen werden. Mit zunehmender Beladung werden die energetisch geringerwertigen Plätze besetzt. Dementsprechend wird die freiwerdende Adsorptionsenthalpie mit zunehmender Beladung kleiner, bis sie bei sehr hoher Beladung gegen den Grenzwert der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs konvergiert. Die Kohlenwasserstoffe ordnen sich hinsichtlich der Enthalpien dabei in der gleichen Reihenfolge an wie die Beladungen in Abbildung 29.

Bei einem Vergleich der höheren Kohlenwasserstoffe lassen sich für beide Adsorbentien sowohl für die Beladungen als auch für die Adsorptionsenthalpien signifikante Unterschiede erkennen. Diese Unterschiede, die sich primär anhand der Art und Stärke der auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Adsorpt und Adsorbens erklären lassen (siehe Abschnitt 4.1.2), werden im Folgenden systematisch diskutiert.

Vergleich der Adsorption der C₆-Kohlenwasserstoffe

Werden die C₆-Kohlenwasserstoffe n-Hexan, Benzol und Cyclohexan miteinander verglichen, so lässt sich für beide Adsorbentien bei Benzol eine deutlich höhere Beladung und Adsorptionsenthalpie gegenüber den anderen beiden C₆-Kohlenwasserstoffen feststellen. Ebenfalls zeigt sich eine leicht höhere Beladung und Adsorptionsenthalpie des n-Hexans gegenüber Cyclohexan.

Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, besitzt der aromatische Kohlenwasserstoff Benzol infolge seiner inhomogenen ElektronendichteVerteilung ein permanentes Quadrupolmoment, welches mit dem permanenten Dipol der Silanolgruppen auf der Adsorbensoberfläche elektrostatisch stark anziehende Wechselwirkungen ausbildet. Aufgrund einer möglichen Induktion eines Dipolmoments der Silanolgruppen kann es zusätzlich zu einer induzierten Dipolwechselwirkung zwischen der Oberfläche des Silica-Alumina-Gels und dem Benzol kommen. Zudem können auch Dispersionswechselwirkungen auftreten. Im Vergleich zum Benzol besitzt das Cyclohexan kein signifikantes Quadrupolmoment, somit geht das Cyclohexan während der Adsorption primär induzierte Wechselwirkungen und Dispersionswechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche ein. Zudem bildet das Cyclohexan aufgrund seiner im Vergleich geringeren Polarisierbarkeit schwächere Wechselwirkungen aus. Für das n-Hexan ergeben sich ähnliche Wechselwirkungseigenschaften wie beim Cyclohexan, da es kein Quadrupolmoment aufweist und analog zum Cyclohexan weniger polarisierbar als Benzol ist. Dementsprechend entstehen induzierte und Dispersionswechselwirkungen während der Adsorption von n-Hexan an den Silica-Alumina-Gelen. Aus der Kombination der stärkeren induzierten Wechselwirkung und der starken permanenten Wechselwirkung mit der polaren Oberfläche der Adsorbentien resultiert die im Vergleich zu den anderen beiden Adsorptiven wesentlich höhere Kapazität und Adsorp-

tionsenthalpie des Benzols über den gesamten Konzentrationsbereich. Auch die planare Molekülstruktur des Benzolringes und die günstige Anordnung der Benzolmoleküle im Porensystem infolge des sogenannten π -Stackings (Abschnitt 2.2) kann zu höheren Gleichgewichtsbeladungen als bei den C₆-Alkanen führen.

Die leicht erhöhte Beladung und Adsorptionsenthalpie von n-Hexan gegenüber Cyclohexan kann zum einen auf die leicht erhöhte Polarisierbarkeit des n-Hexans und zum anderen auf die bessere Anordnung an der Adsorbensoberfläche infolge der flachen Kettenstruktur zurückgeführt werden. Die räumliche Struktur des Cyclohexans in der Sesselkonformation ist dabei vergleichsweise ungünstig für die Anordnung im Porensystem des Adsorbens.

Ein Vergleich der Heterogenitätsparameter der Freundlich-Isothermen n (Tabelle 9) zeigt für beide Adsorbentien, dass Benzol neben der höchsten Kapazität und Enthalpie ebenfalls den kleinsten Wert für n annimmt und damit verglichen mit den anderen beiden C₆-Kohlenwasserstoffen das System mit der größten Heterogenität darstellt. Die höhere Heterogenität des Benzolsystems resultiert in einer ausgeprägteren Krümmung der Isotherme (Abbildung 29) und einer stärkeren Abnahme der isosteren Adsorptionsenthalpie bei steigender Beladung (Abbildung 30). Gründe für die im Vergleich zu den anderen C₆-Kohlenwasserstoffen ausgeprägte Heterogenität des Benzols sind die angesprochenen stärkeren induzierten Wechselwirkungen sowie vor allem die permanenten elektrostatischen Wechselwirkungen durch das Quadrupolmoment. Mit der heterogenen Oberfläche der Silica-Alumina-Gele können so in Art und Stärke deutlich unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens ausgebildet werden, die eine verstärkte Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberfläche aufweisen.

Beim Vergleich der Adsorbentien erkennt man eine signifikant höhere Beladung des modifizierten Materials gegenüber dem Sorbead H bei Benzol, n-Hexan und Cyclohexan. Des Weiteren ist auch die jeweilige isostere Adsorptionsenthalpie der drei Adsorptive auf dem modifizierten Sorbead H deutlich höher. Dieser Effekt kann auf den in Tabelle 3 dargestellten erhöhten Mikroporenanteil mit einer erhöhten Anzahl energetisch hochwertiger Adsorptionsplätze bei dem modifizierten Sorbead H zurückgeführt werden. Das Mikroporenvolumen ist insgesamt bei diesem Material um ca. 15 % höher als bei Sorbead H und tritt vor allem im Bereich kleinerer Mikroporen um ca. 1 nm auf (siehe Abbildung 23). Diese kleineren Mikroporen bieten häufig energetisch besonders hochwertige Adsorptionsplätze, da dort Wechselwirkungen des Adsorptivs mit den Porenwänden von mehreren Seiten auftreten können.

Ein Vergleich der Heterogenitätskonstanten beider Adsorbentien zeigt, dass bei dem modifizierten Material geringere Werte und somit ein heterogeneres System vorliegen. Dies spiegelt sich in einer ausgeprägteren Krümmung der Isotherme und einer stärker abfallenden isosteren

Adsorptionsenthalpie wieder. Vor allem bei der Adsorption von Benzol auf dem modifizierten Sorbead H ist im Vergleich zum Sorbead H eine deutlich steilere Abnahme der isosteren Adsorptionsenthalpie zu erkennen. Dies lässt auf eine erhöhte energetische Heterogenität des modifizierten Materials schließen.

Vergleich der Adsorption der n-Alkane

Bei einem Vergleich der n-Alkane lässt sich auf beiden Adsorbentien mit zunehmender Kettenlänge ein Anstieg der Kapazität und der Adsorptionsenthalpie erkennen. Bei einer Konzentration von 2000 ppm beträgt die Beladung für n-Hexan auf Sorbead H beispielsweise $0,38 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, bei n-Heptan mit rund $0,83 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ etwa das Doppelte und bei n-Oktan mit $1,69 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ etwa das Vierfache. Ein Vergleich der Kapazität der n-Alkane auf dem modifizierten Material zeigt einen analogen Zusammenhang. Während die Kapazität bei 2000 ppm von n-Hexan von $0,60 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ zu n-Heptan $1,09 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf knapp das Doppelte steigt, nimmt die Kapazität bei n-Oktan mit $1,52 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ jedoch lediglich auf das 2,5-fache zu. Neben der Gleichgewichtsbeladung steigt ebenfalls die Adsorptionsenthalpie bei Sorbead H um ca. $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und bei dem modifizierten Material um ca. $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit jedem zusätzlichen C-Atom.

Somit ordnen sich die Beladungen und Adsorptionsenthalpien der n-Alkane in der Reihenfolge n-Oktan > n-Heptan > n-Hexan an, weil die Anzahl an potentiellen Bindungsstellen und die Polarisierbarkeit der Moleküle mit steigender Kettenlänge zunimmt. Die zusätzlichen Bindungsstellen führen zu einem Anstieg der Dispersionswechselwirkungen. Weiterhin führt die Zunahme der Polarisierbarkeit, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, zu einem Anstieg der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen und der Oberfläche der Silica-Alumina Gele.

Ein Vergleich der Heterogenitätsparameter n (Tabelle 9) zeigt für beide Adsorbentien, dass sich auch der Einfluss der Heterogenität auf die Adsorption mit steigender Kettenlänge der n-Alkane erhöht. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten könnte die steigende Polarisierbarkeit und damit die verstärkten induzierten Wechselwirkungen sein, da eine heterogene Verteilung an Silanolgruppen und somit an induzierenden Dipolen auf der Oberfläche der Silica-Alumina-Gele vorliegt (Siehe Abschnitt 4.1.1).

Wie bei der Adsorption der C₆-Kohlenwasserstoffe zeigt sich auch bei den n-Alkanen eine höhere Kapazität und Adsorptionsenthalpie bei dem modifizierten Sorbead H im Vergleich zum Sorbead H. Dies lässt sich wiederum auf das erhöhte Mikroporenvolumen im Bereich kleinerer Mikroporen zurückführen. Die Gleichgewichtskapazität des n-Oktan an Sorbead H liegt über dem gesamten Konzentrationsbereich oberhalb des Benzols, während bei dem modifizierten

Material nur im Bereich geringer Konzentrationen eine höhere Kapazität von n-Oktan im Vergleich zum Benzol zu finden ist. Bei höheren Konzentrationen zeigt die n-Oktan-Isotherme aufgrund des stark gekrümmten Verlaufs einen Schnittpunkt mit der Benzol-Isotherme. Dieser Schnittpunkt zeigt sich ebenfalls bei den isosteren Adsorptionsenthalpien (Abbildung 30). Dieses Verhalten kann mit dem begrenzten Porenvolumen des modifizierten Materials erklärt werden (siehe Tabelle 3). Bei der Adsorption des im Vergleich zu den anderen Molekülen großen C₈-Alkans kommt es bereits bei geringen Konzentrationen zu einer starken Befüllung des Porensystems. Im Falle des modifizierten Sorbead H kommt es durch das begrenzte Porenvolumen in der Folge zu Sättigungseffekten, während im System Sorbead H das größere Porenvolumen ohne Sättigungseffekt weiter befüllt werden kann.

Werden die Heterogenitätskonstanten beider Adsorbentien für die n-Alkane miteinander verglichen, so zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der C₆-Kohlenwasserstoffadsorption. Wiederum sind die Heterogenitätsparameter bei dem modifizierten Material geringer und somit die Heterogenität des Systems größer. Eine Folge sind die stärker gekrümmten Isothermen sowie die stärker abfallende Adsorptionsenthalpie.

Vergleich der Adsorption der Aromaten

Ein Vergleich der beiden Aromaten Benzol und Toluol zeigt eine deutlich höhere Beladung und isostere Adsorptionsenthalpie des Toluols. Dabei ist beim Sorbead H die Kapazität für Toluol in etwa doppelt so hoch wie für Benzol und beim modifizierten Material um das 1,4-fache höher. Beide Aromaten besitzen aufgrund ihrer inhomogenen LadungsdichteVerteilung ein gleich großes Quadrupolmoment, welches zu starken elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche führt. Im Gegensatz zum Benzol weist Toluol durch die zusätzlich angebundene Methylgruppe am Benzolring jedoch eine erhöhte isotrope und richtungsabhängige Polarisierbarkeit auf. Des Weiteren besitzt es ein Dipolmoment, welches vermehrte elektrostatischen Wechselwirkungen bewirkt. Die zusätzliche Bindungsstelle führt zudem zu einem Anstieg der Dispersionswechselwirkungen. Aus diesen Gründen weist das Toluol höhere Gleichgewichtsbeladungen und höhere Adsorptionsenthalpien auf. Während bei den Aromaten für das Adsorbens Sorbead H ein Anstieg von ca. 11 kJ·mol⁻¹ bei einer zusätzlichen Bindungsstelle zu verzeichnen ist, erhöht sich die Enthalpie auf dem modifizierten Sorbead H um ca. 12 kJ·mol⁻¹. Ein Vergleich mit den inkrementellen Werten der n-Alkane zeigt, dass für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ein höherer Anstieg der Adsorptionsenthalpie mit dem weiteren C-Atom vorliegt, was vermutlich auf das zusätzliche Dipolmoment zurückzuführen ist.

Werden beide Adsorbentien verglichen, ist wiederum die Beladung und die isostere Adsorptionsenthalpie des Toluols auf dem modifizierten Material höher. Der geringere Gewinn an Adsorptionskapazität mit steigender Anzahl an C-Atomen des Aromaten bei dem modifizierten

Material im Vergleich zum Sorbead H hingegen weist, wie schon bei dem C₈-Alkan, auf einsetzende Sättigungseffekte im Poresystem hin. Wiederum ist das modifizierte Material für den C₇-Aromaten das heterogenere System.

Zusammenfassend können einige generelle Charakteristika der Adsorption von C₆-C₈-Kohlenwasserstoffen an den Silica-Alumina-Gelen herausgestellt werden:

- Die aromatischen Kohlenwasserstoffe weisen aufgrund ihres permanenten elektrostatischen Momentes und ihrer höheren parallelen Polarisierbarkeit die höchste Gleichgewichtskapazität und Adsorptionsenthalpie auf.
- Die Adsorptionskapazität und Adsorptionsenthalpie erhöht sich mit steigender Anzahl an Bindungsstellen der Kohlenwasserstoffe, wobei bei den n-Alkanen ein Anstieg der Adsorptionsenthalpie von ca. 8-9 kJ·mol⁻¹ und bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen von ca. 11-12 kJ·mol⁻¹ je C-Atom zu erkennen ist.
- Die Heterogenität der Stoffsysteme ist für die aromatischen Kohlenwasserstoffe deutlich größer als für die n- und Cycloalkane, wobei die Heterogenität für alle Kohlenwasserstoffe mit steigender C-Atomzahl zunimmt.
- Der höhere Anteil an Mikroporen bei dem modifizierten Silica-Alumina-Gel führt bei allen untersuchten Kohlenwasserstoffen zu steigender Gleichgewichtskapazität, Adsorptionsenthalpie und Heterogenität. Jedoch zeigen sich bei den stark adsorbierenden Komponenten Toluol und n-Oktan auf diesem Material für höhere Konzentrationen bereits Sättigungseffekte.

Temperaturabhängigkeit der Adsorption

Im Folgenden sind Isothermenfelder (25 °C-75 °C) der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an Sorbead H in Abbildung 31 und an dem modifizierten Material in Abbildung 32 dargestellt. Wiederum stellen die Datenpunkte die experimentellen Ergebnisse dar. Die durchgezogenen Linien sind die für jede Temperatur einzeln angepassten Freundlich-Isothermen (lokaler Fit), während die gestrichelten Linien die Ergebnisse des in Abschnitt 2.3.2 vorgestellten temperaturabhängigen Freundlich-Modells zeigen (globaler Fit). Die Anpassung des temperaturabhängigen Modells erfolgt über eine nichtlineare Regression. Die vier Fitparameter der temperaturabhängigen Freundlich-Gleichung wurden an das Isothermenfeld zwischen 25 °C und 75 °C angepasst. Die Parameter sind dem Anhang (Abschnitt VI) zu entnehmen.

Zunächst zeigen alle C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe auf beiden Adsorbentien eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskapazität, wobei mit steigender Temperatur eine signifikant geringere Gleichgewichtskapazität vorliegt. Der Verlust der Kapazität in den meis-

ten Stoffsystmen bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C ist bei geringerer Temperatur ausgeprägter als bei höherer Temperatur. Anhand eines Zahlenbeispiels lässt sich dieses anschaulich zeigen: Während für das n-Hexan auf beiden Materialien ein Kapazitätsverlust zwischen 25 °C und 35 °C von ca. 34 % vorliegt, führt eine Temperaturerhöhung um 10 °C von 65 °C auf 75 °C lediglich zu einem Kapazitätsverlust von 25 %. Die Isothermen werden mit steigender Temperatur deutlich linearer, was auf eine Abnahme der Heterogenität hindeutet. Die Heterogenitätskonstante n steigt in allen Systemen mit der Temperatur gegen den Wert eins, der eine energetisch homogene Oberfläche beschreibt. Da der größte Wert der Heterogenitätskonstante für das Stoffsystem Cyclohexan und Sorbead H mit einem Wert von 0,79 immer noch deutlich unterhalb des Wertes 1 liegt, kann bei den höheren Temperaturen dieser Messung noch immer von heterogenen Oberflächen für die adsorbierenden Stoffsystme ausgegangen werden. Die Freundlich-Parameter n und k_f der einzeln angepassten Freundlich-Isothermen sind dem Anhang zu entnehmen.

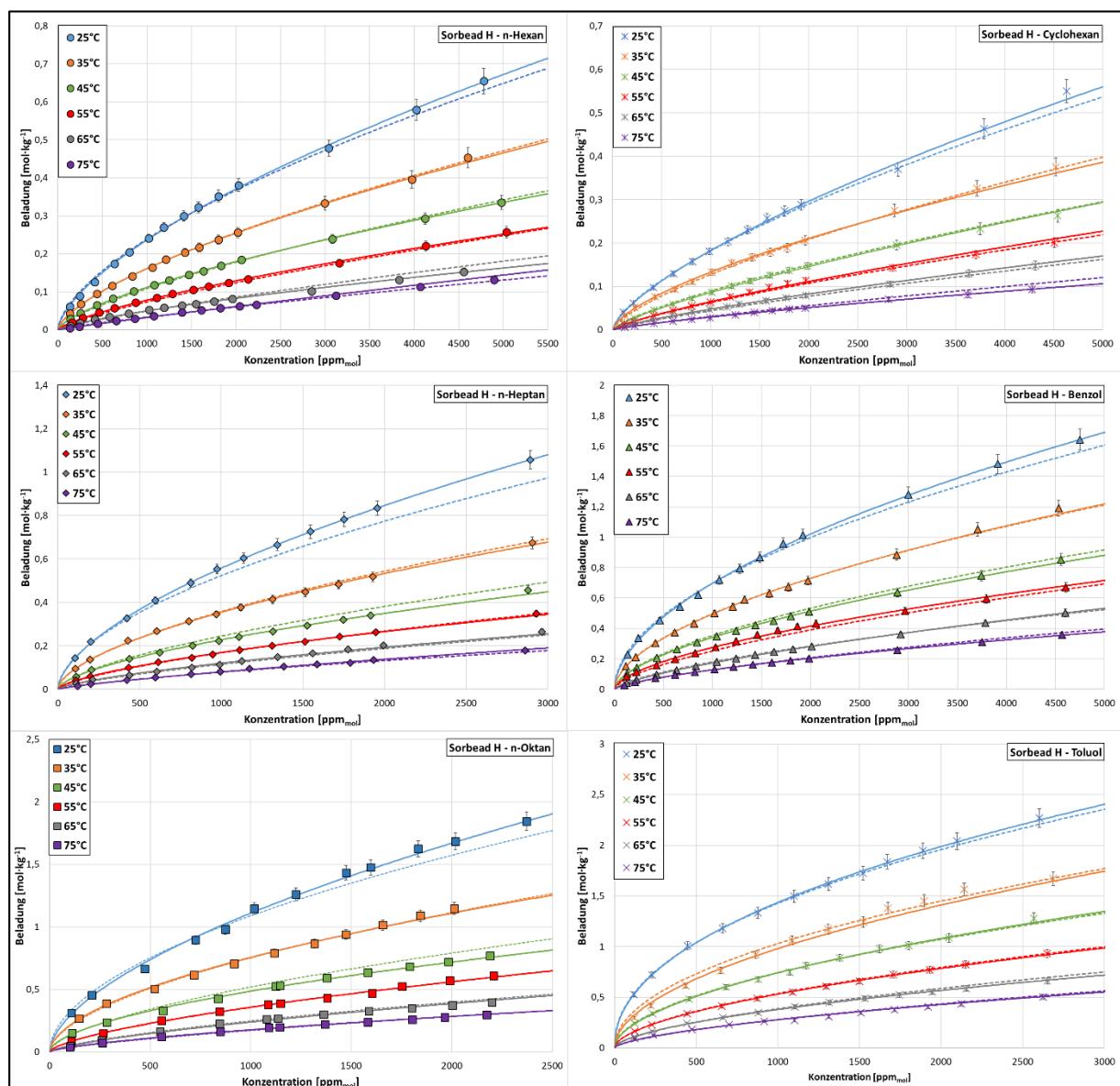


Abbildung 31: Isothermenfelder der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an Sorbead H zwischen 25 °C und 75 °C

Ein Vergleich der Anpassungsgüte zwischen den für jede Temperatur einzeln angepassten Freundlich-Isothermen und den mit dem temperaturabhängigen Modell über den ganzen Temperaturbereich angepassten Isothermen (im Folgenden global angepasstes Modell) zeigt für beide Anpassungsmethoden sehr gute Übereinstimmungen mit den Messdaten. Bei beiden Anpassungen erhält man sehr hohe Bestimmtheitsmaße. Im Falle der einzeln angepassten Freundlich-Isothermen beträgt $R^2 > 99\%$ und bei der globalen Anpassung ist $R^2 > 97\%$. Somit können mit dem globalen Modell auch genaue Interpolationen im vermessenen Bereich zwischen 25 °C und 75 °C erfolgen.

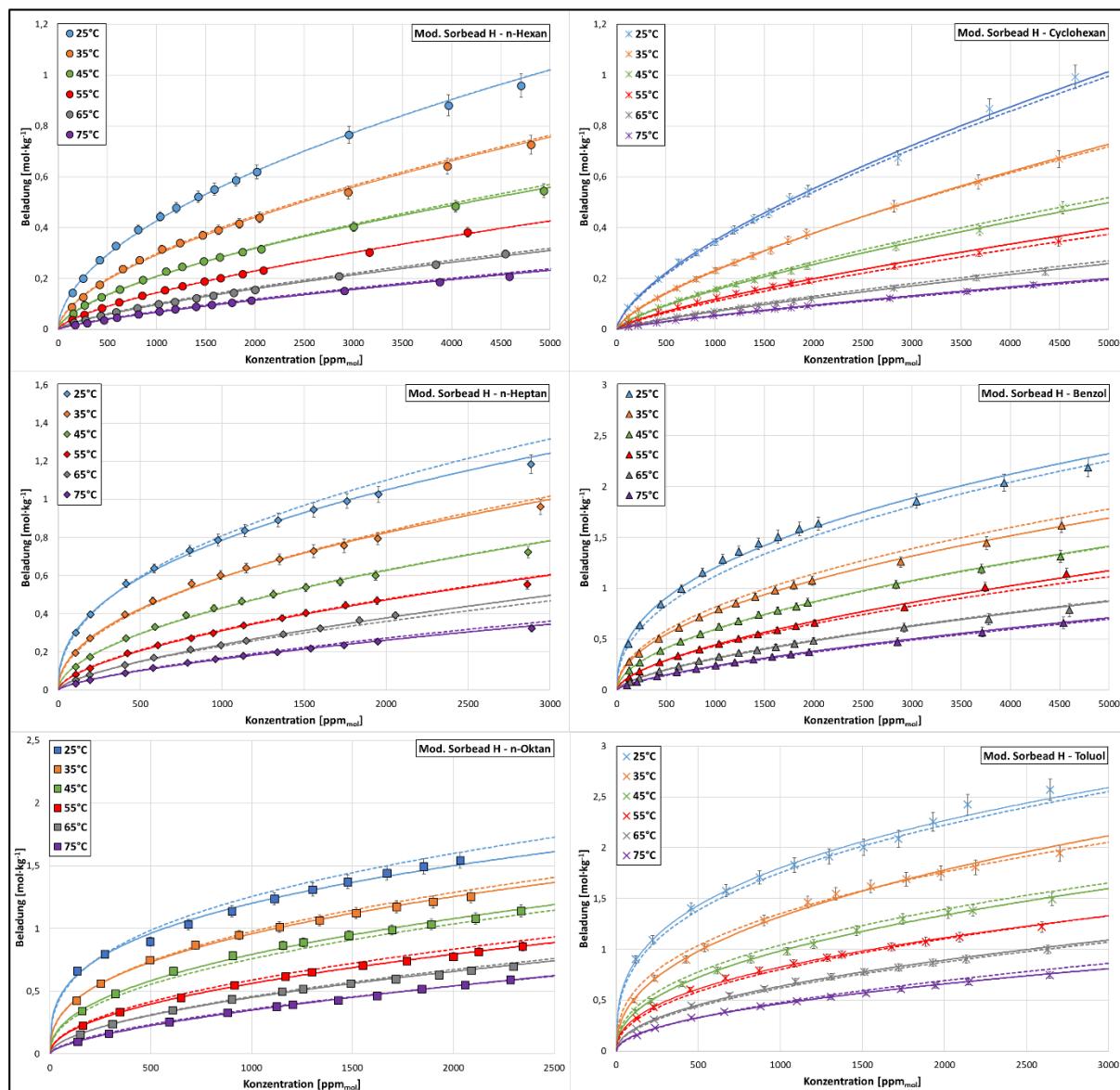


Abbildung 32: Isothermenfelder der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an modifiziertem Sorbead H zwischen 25 °C und 75 °C

Durch das Einsetzen der temperaturabhängigen Freundlich-Gleichung (Gleichung 2.15) in die Clausius-Clapeyron Gleichung lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie abschätzen (siehe Abschnitt 2.3.2, Gleichung 2.18). Im Folgenden werden die auf diese Weise bestimmten temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien in den Diagrammen als gestrichelte farbige Linie dargestellt und mit der Adsorptionsenthalpie aus der Isosterenmethode sowie kalorimetrisch gemessenen Adsorptionsenthalpien bei 25 °C (Datenpunkte im Diagramm) verglichen. Die kalorimetrische Messung erfolgte mit dem in Abschnitt 4.4.2 angesprochenen Sensorgaskalorimeter. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist auf die Darstellung der Fehler in den Diagrammen verzichtet worden. Zur Bewertung der Temperaturabhängigkeit ist die Verdampfungsenthalpie bei 25 °C und bei 75 °C im Diagramm eingezeichnet (durchgezogene schwarze Linie).

Vergleich der Adsorptionsenthalpien der C₆-Kohlenwasserstoffe

In Abbildung 33 sind die Enthalpien für die C₆-Kohlenwasserstoffe dargestellt, wobei im linken Teil des Diagramms die Enthalpien an Sorbead H gezeigt sind und auf der rechten Seite die des modifizierten Materials.

Die Adsorptionsenthalpie aus der Isosterenmethode stellt näherungsweise eine Mittelung der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien zwischen 25 °C und 75 °C dar, die sich aus der Konstruktion linearer Isosteren ergibt. Die mit der Isosterenmethode berechnete Adsorptionsenthalpie liegt daher bei allen Stoffsystmen unterhalb der kalorimetrisch ermittelten Adsorptionsenthalpie bei 25 °C. Werden die kalorimetrisch gemessenen Adsorptionsenthalpien mit denen aus dem temperaturabhängigen Modell bei 25 °C verglichen, so kann bei allen Stoffsystmen eine gute Übereinstimmung im mittleren und höheren Beladungsbereich festgestellt werden. Lediglich in den Bereichen kleinerer Beladungen treten leichte Abweichungen auf. Die Abweichungen lassen sich mit den Grenzen des mathematischen Modells erklären. Da die Auswertung der Freundlich-Isothermen bei unbeladenen Systemen einen Grenzwert von $+\infty$ und bei sehr hohen Beladungen von $-\infty$ liefert, darf das Modell nicht zur Extrapolation in deutlich kleinere oder größere Beladungsbereiche genutzt werden. Die aus dem Modell vorhergesagten Adsorptionsenthalpien zwischen 35 °C und 75 °C stellen eine erste mathematische Abschätzung dar, konnten jedoch aufgrund apparativer Begrenzungen nicht kalorimetrisch nachgemessen werden.

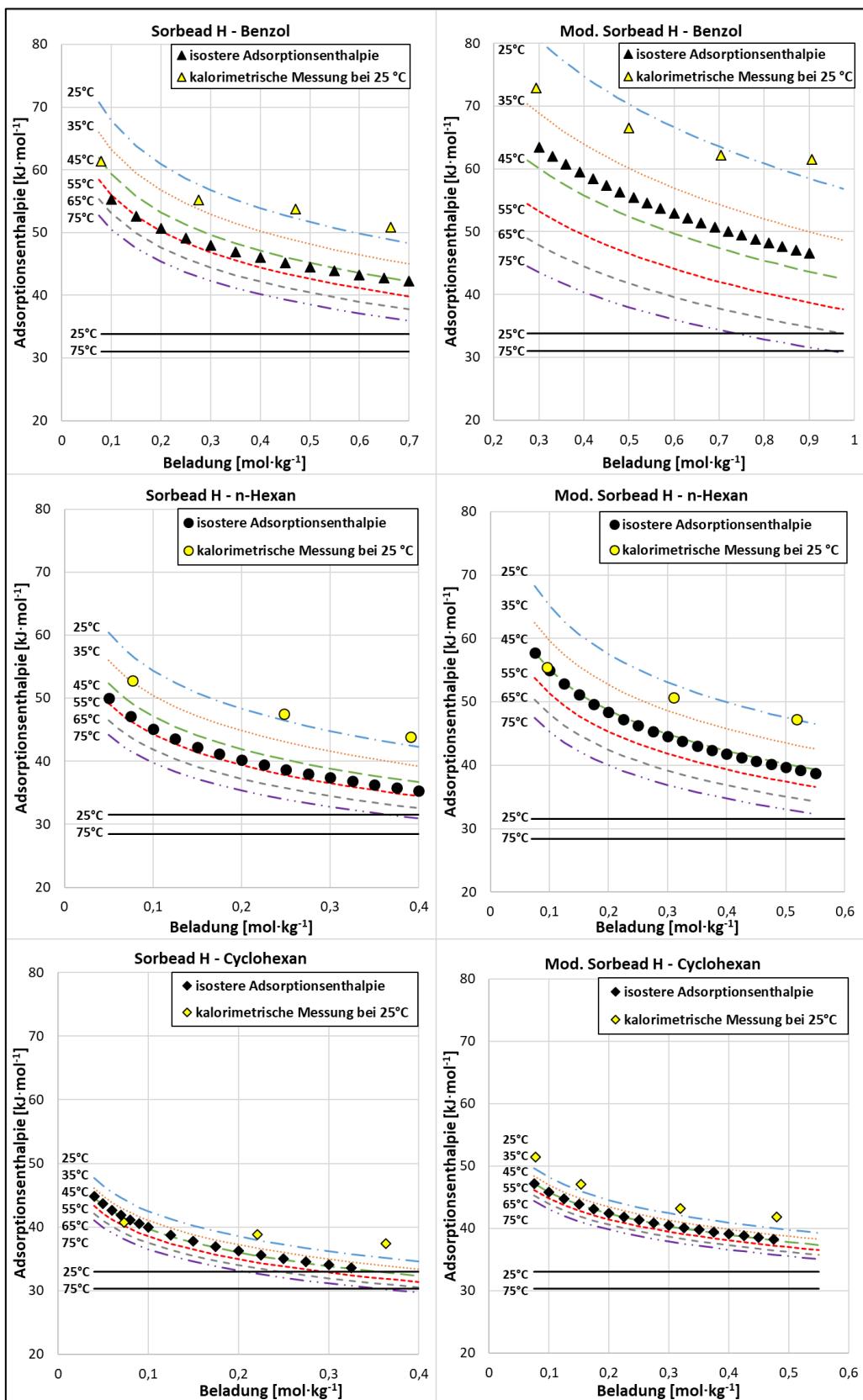


Abbildung 33: Vergleich der isosteren Adsorptionsenthalpie, der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie und der Adsorptionsenthalpie aus der kalorimetrischen Messung bei 25 °C der C₆-Kohlenwasserstoffe (links auf Sorbead H, rechts auf dem modifizierten Sorbead H)

Die Adsorptionsenthalpien für Benzol zeigen eine starke Abhängigkeit von der Beladung. Dies spricht für eine große energetische Heterogenität des Stoffsystems. Die Vermutung wird durch die starke Krümmung der Isothermen des Benzols untermauert (Abbildung 31/32). Gleichzeitig ist eine starke Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie zu erkennen. Die Adsorptionsenthalpie fällt mit zunehmender Temperatur, weil mit steigender Mobilität der Moleküle die Wechselwirkungen mit der Oberfläche weniger ausgeprägt sind. Da diese Effekte bei den anderen C₆-Adsorptiven durchgehend schwächer ausgeprägt sind, liegt die Vermutung nahe, dass bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf diesen Silica-Alumina-Gelen die Höhe der Adsorptionsenthalpie, die energetische Heterogenität der Adsorption und die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie korrelieren. Dies wird durch den Vergleich der Adsorption von Benzol auf Sorbead H und dem modifizierten Material bestätigt. Im Vergleich zum Sorbead H weist die Adsorption auf dem modifizierten Sorbead H die höhere Adsorptionsenthalpie, Heterogenität und Temperaturabhängigkeit auf.

Die Korrelation zwischen der steigenden Heterogenität und der steigenden Adsorptionsenthalpie konnte bereits im vorigen Abschnitt auf die unterschiedlichen Arten und Stärken der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens zurückgeführt werden. Das permanente elektrostatische Moment sowie die höhere Polarisierbarkeit des Aromaten führen zu stärkeren Wechselwirkungen mit der heterogenen Oberfläche der Silica-Alumina-Gele, weshalb die Heterogenität in diesem Stoffsysteem deutlich ausgeprägter ist als bei den anderen meist über Dispersions- bzw. Induktionswechselwirkungen interagierenden Systemen.

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erläutert, würde bei einem homogenen System eine schwache Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie vorliegen, da die geänderte kinetische Energie der adsorbierten Moleküle zu einer veränderten Mobilität der Adsorbatphase führt, jedoch die Wertigkeit der Bindungen mit veränderlicher Temperatur kaum variiert. Liegt hingegen ein energetisch heterogenes System vor, kommt es dazu, dass je nach Temperatur unterschiedlich wertige Adsorptionsplätze besetzt werden und somit zusätzlich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie vorliegt. Des Weiteren können starke Wechselwirkungen auch stärker temperaturabhängig sein. Bei tiefer Temperatur haben die Moleküle eine geringe kinetische Energie und können sich in günstiger Weise an der Oberfläche anlagern. Mit steigender Temperatur werden die Moleküle beweglicher und die Position an der Oberfläche ist im Mittel energetisch weniger günstig. Der Unterschied in der Ausprägung der Wechselwirkungen bei veränderter Temperatur ist dabei umso größer, je stärker die Wechselwirkungen bei tiefer Temperatur sind. Die steigende Beweglichkeit der Adsorptivmoleküle in Folge der höheren kinetischen Energie bei einer Temperaturerhöhung führt bei stark gebundenen Adsorptivmolekülen folglich zu einer größeren Veränderung der Bindungskraft als bei schwach gebundenen Adsorptivmolekülen.

Allerdings ist der große Unterschied zwischen den berechneten Adsorptionsenthalpien von Benzol bei 25 °C und 75 °C vor allem auf dem modifizierten Material (ca. 28 kJ·mol⁻¹) nicht eindeutig zu erklären und könnte auf eine Ungenauigkeit in der Modellierung hindeuten, die mit steigenden Werten der Adsorptionsenthalpie die Temperaturabhängigkeit überschätzt.

Die Adsorptionsenthalpien des unverzweigten Alkans n-Hexan liegen zwischen den Werten für das aromatische Benzol und das ringförmige Cyclohexan. Wiederum können die bei 25 °C kalorimetrisch ermittelten Adsorptionsenthalpien mit guter Genauigkeit durch das temperaturabhängige Modell beschrieben werden. Ein Vergleich zwischen den Adsorbentien zeigt eine stärkere Temperaturabhängigkeit auf dem modifizierten Sorbead H (18 kJ·mol⁻¹ zwischen 35 °C und 75 °C), welches eine höhere energetische Heterogenität und stärker beladungsabhängige Adsorptionsenthalpie als das Sorbead H (13 kJ·mol⁻¹ zwischen 35 °C und 75 °C) aufweist.

Der zyklische Kohlenwasserstoff Cyclohexan hat im gesamten Beladungsbereich die geringste Adsorptionsenthalpie. Dies spiegelt sich auch in der geringsten prognostizierten Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie wieder (siehe Abbildung 33). Die Differenz der Adsorptionsenthalpien bei 25 °C und 75 °C ist mit ca. 5 kJ·mol⁻¹ nur wenig größer als die Differenz der Verdampfungsenthalpien bei 25 °C und 75 °C.

Vergleich der Adsorptionsenthalpien der n-Alkane

In Abbildung 34 sind die Adsorptionsenthalpien der homologen Reihe der n-Alkane für beide Adsorbentien dargestellt. Analog zu den zuvor beschriebenen Stoffsystemen ist in beiden Abbildungen zu erkennen, dass die isostere Adsorptionsenthalpie jeweils näherungsweise einer Mittelung der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien entspricht. Die Werte des temperaturabhängigen Modells für 25 °C stimmen ebenfalls in guter Genauigkeit mit den Werten der kalorimetrischen Messung überein, wobei aufgrund einer apparativen Beschränkung eine Auswertung der kalorimetrischen Enthalpie für n-Oktan nicht möglich war. Des Weiteren liegt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit für die Stoffsysteme n-Heptan und n-Oktan vor. Ein Vergleich der Adsorptive zeigt, dass mit steigender Kettenlänge der n-Alkane sowohl die Adsorptionsenthalpie, die Heterogenität als auch die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie steigt. So liegt für das Adsorbens Sorbead H eine Enthalpiedifferenz zwischen 25 °C und 75 °C bei n-Hexan von 12 kJ·mol⁻¹, bei n-Heptan von 14 kJ·mol⁻¹ und bei n-Oktan von 17 kJ·mol⁻¹ vor. Die Temperaturabhängigkeit der n-Alkane auf dem modifizierten Material verhält sich dabei analog zum Sorbead H.

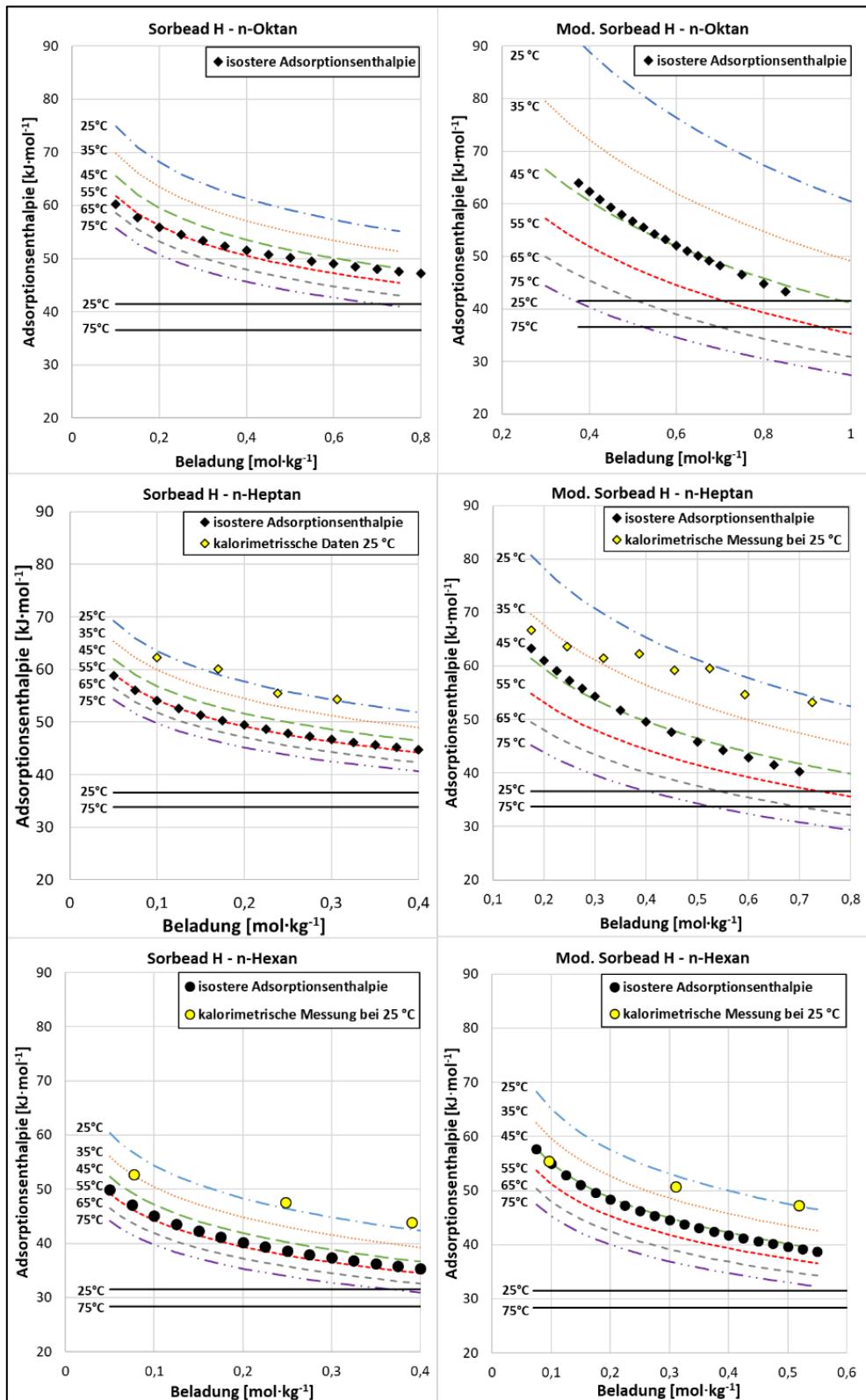


Abbildung 34: Vergleich der isosteren Adsorptionsenthalpie, der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie und der Adsorptionsenthalpie aus der kalorimetrischen Messung bei 25 °C der n-Alkane (links auf Sorbead H, rechts auf dem modifizierten Sorbead H)

Ein Vergleich zwischen den Adsorbentien bestätigt ebenfalls, dass die Höhe der Adsorptionsenthalpie, die energetische Heterogenität der Adsorption und die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie korrelieren.

Allerdings fällt auf, dass die berechneten temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien teilweise unterhalb der Verdampfungsenthalpie liegen. Vor allem in den Stoffsystmen mit einer hohen Adsorptionsenthalpie, großer Heterogenität und starker Temperaturabhängigkeit, wie bei der Adsorption von n-Oktan an dem modifizierten Sorbead H, fällt die berechnete Adsorptionsenthalpie für 65 °C und 75 °C signifikant unter die Verdampfungsenthalpie. Ein Grund könnte die bereits angesprochene Ungenauigkeit in dem mathematisch angepassten Modell sein. Ob dieses Verhalten jedoch auf eine mathematische Unzulänglichkeit des Modells oder auf physikalische Effekte zurückzuführen ist, muss durch weitere kalorimetrische Messungen in folgenden Forschungsarbeiten geklärt werden.

Vergleich der Adsorptionsenthalpien der Aromaten

Ein Vergleich der in Abbildung 35 dargestellten aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol bestätigt die Annahme, dass für die untersuchten Stoffsystme eine Korrelation zwischen der Höhe der Adsorptionsenthalpie, der energetischen Heterogenität der Adsorption und der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie vorliegt. Wiederum weist der stärker adsorbierende C₇-Aromat die größere Adsorptionsenthalpie, die größere Heterogenität und die größte Temperaturabhängigkeit der Adsorption auf. Analog zu den anderen Stoffsystmen ergibt sich eine größere Temperaturabhängigkeit des modifizierten Materials im Vergleich zum Sorbead H.

Ebenfalls werden die kalorimetrisch ermittelten Enthalpien durch das temperaturabhängige Modell in guter Näherung wiedergegeben, während die isostere Adsorptionsenthalpie aufgrund ihrer Mittelung signifikante Abweichungen zu den kalorimetrischen Enthalpien zeigt. Wie auch in den anderen Stoffsystmen liegt aufgrund der beschriebenen Grenzen des temperaturabhängigen Modells eine bessere Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Daten bei mittleren bis höheren Beladungen als bei kleinen Beladungen vor.

Analog zur Adsorption von n-Oktan auf dem modifizierten Sorbead H zeigt Toluol ebenfalls ein Absinken der berechneten Adsorptionsenthalpien bei 65 °C und 75 °C unterhalb der Verdampfungsenthalpie.

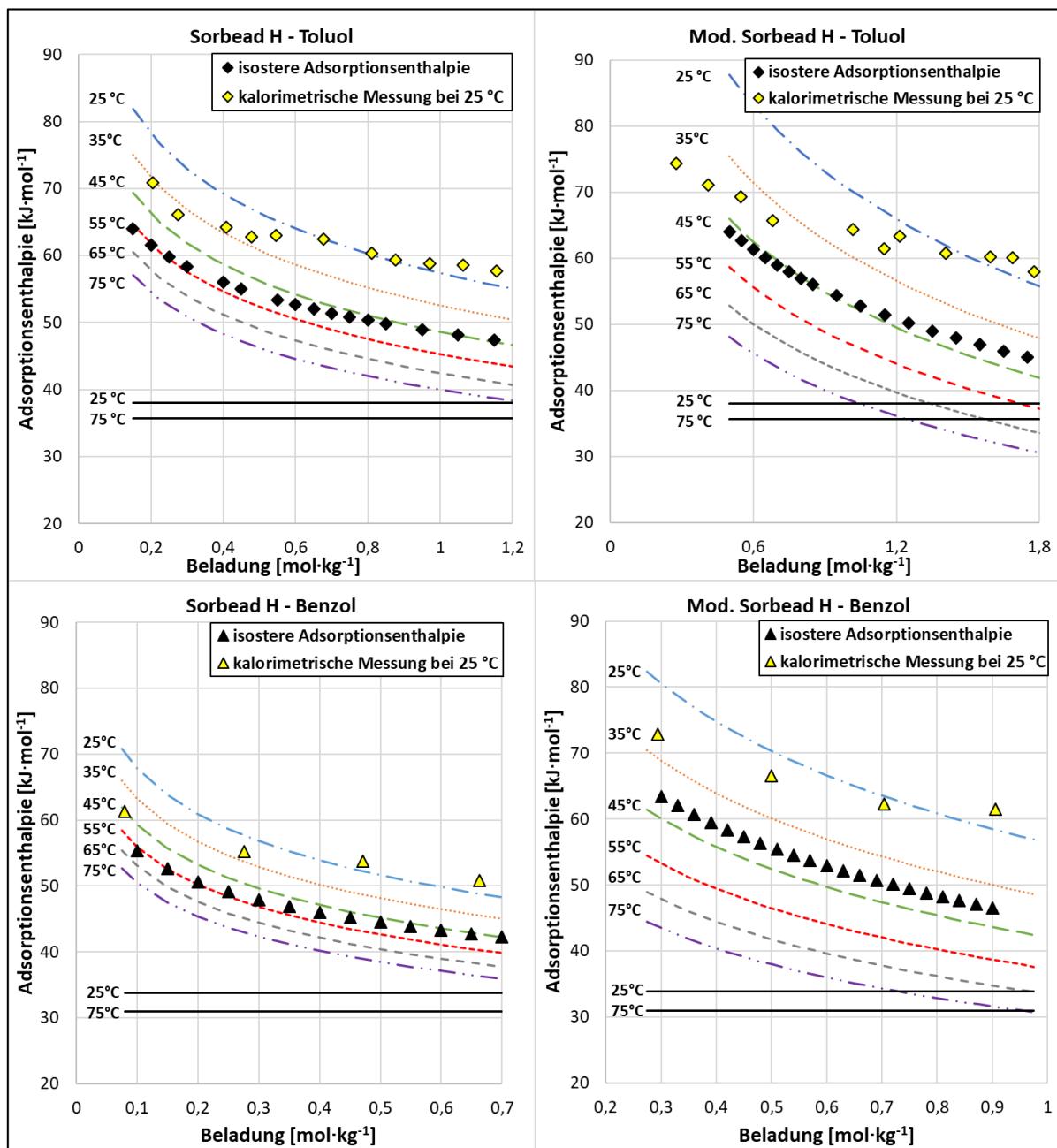


Abbildung 35: Vergleich der isosteren Adsorptionsenthalpie, der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie und der Adsorptionsenthalpie aus der kalorimetrischen Messung bei 25 °C der Aromaten (links auf Sorbead H, rechts auf dem modifizierten Sorbead H)

Zusammenfassend können einige generelle Erkenntnisse des temperaturabhängigen Verhaltens der Adsorption von C₆-C₈-Kohlenwasserstoffen an Silica-Alumina-Gelen festgehalten werden.

So liefert das vorgestellte temperaturabhängige Freundlich-Modell mit der globalen Anpassung sowohl für die Gleichgewichtskapazität als auch für die Adsorptionsenthalpie im betrachteten Beladungs- und Temperaturbereich eine sehr gute Anpassung. Ein Vergleich mit kalorimetrischen Messdaten konnte die Genauigkeit des Modells für 25 °C validieren. Somit ist eine

erste Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie unter den angesprochenen Grenzen des Modells möglich. Zur vollständigen Validierung des Modells vor allem bei sehr stark temperaturabhängigen Stoffsystemen sind jedoch noch weitere kalorimetrische Messungen bei höheren Temperaturen erforderlich.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die isostere Adsorptionsenthalpie aufgrund ihrer Annahme der Temperaturunabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie eine Mittelung der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien vornimmt und somit die kalorimetrisch ermittelten Daten systematisch unterschätzt.

Ebenfalls konnte für die betrachteten Stoffsysteme eine Korrelation zwischen der Höhe der Adsorptionsenthalpie, der energetischen Heterogenität der Adsorption und der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie festgestellt und erklärt werden. Im Falle starker Bindungskräfte können auch Plätze mit geringerer energetischer Wertigkeit besetzt werden, so dass die energetische Heterogenität steigt. Bei einer Erhöhung der Temperatur sinkt die Adsorptionsenthalpie infolge der größeren Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle. Je stärker die Wechselwirkungen sind, desto ausgeprägter ist dieser Effekt.

5.1.2 Adsorptionsdynamik

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Adsorptionsdynamik der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe in den Einkomponentensystemen vorgestellt. Hierbei werden zum einen die experimentell ermittelten Durchbruchskurven und zum anderen die mit dem in Abschnitt 3 beschriebenen Simulationsmodell ermittelten Durchbruchskurven zur Beschreibung der Adsorptionsdynamik gezeigt und diskutiert. Hierzu wurden je Stoffsystem fünf Einzeldurchbruchskurven bei Adsorptivkonzentrationen von 200 bis 3000 ppm_{mol} bei 25 °C gemessen und die experimentellen Ergebnisse mit dem mathematischen Modell simuliert. Zur Beschreibung des Stofftransports von der fluiden an die feste Phase wurde das in Abschnitt 3.1 beschriebene kinetische Modell verwendet. Aus der iterativen Anpassung der Kinetik-Parameter sind die stoffspezifischen effektiven Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Adsorptivkonzentration ermittelt worden, die ebenfalls im Folgenden diskutiert werden.

In den Abbildungen werden die gemessenen Durchbruchskurven als farbige Datenpunkte und die simulierten Durchbruchskurven als schwarze Linien dargestellt. Dabei ist auf der Abszisse die Zeit in [s] und auf der Ordinate die auf die Eintrittskonzentration normierte Adsorptivkonzentration am Ausgang aufgetragen. Die Auftragung ermöglicht einen Vergleich der verschiedenen Konzentrationen. In Abbildung 36 sind die Durchbruchskurven der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an Sorbead H und in Abbildung 37 an dem modifizierten Material gezeigt. Die experimentell ermittelten Messdaten sind dem Anhang zu entnehmen.

Alle Durchbruchskurven zeigen einen für konkave Isothermen typischen S-förmigen Verlauf, der meist symmetrisch zum Wendepunkt ist. Bei den Durchbruchskurvenexperimenten wird die adsorbierende Komponente bis zum Erreichen des Durchbruchszeitpunktes vollständig abgeschieden. Zum Zeitpunkt des Durchbruchs hat die Massentransferzone das Ende des Festbettes erreicht, sodass das Adsorptiv in der Gasphase am Ausgang des Adsorbers detektiert wird. Anschließend nähert sich die Ausgangskonzentration der vorgegebenen Eingangskonzentration an. In allen Systemen ist zu erkennen, dass bei höheren Eingangskonzentrationen die Zeit bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts abnimmt. Die Gründe für das schnellere Erreichen des Gleichgewichtes sind zum einen der größere Stoffmengenstrom des Adsorptivs bei höherer Konzentration und zum anderen die größere Triebkraft. Außerdem kann in allen Systemen ein Aufsteilen der Massentransferzone bei höheren Eingangskonzentrationen beobachtet werden. Dieser Effekt kann auf die Isothermenform und deren Auswirkung auf die Dynamik der Adsorption bzw. die Wanderungsgeschwindigkeit der Massentransferzone (Abschnitt 2.5) zurückgeführt werden. Im Falle konkav gekrümmter Isothermen ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Massentransferzone von weniger beladenen Bereichen des Festbettes deutlich geringer als die von höher beladenen. Somit unterscheidet sich die Wanderungsgeschwindigkeit im Festbett vor allem bei hohen Eingangskonzentrationen partiell sehr stark, was zu dem beschriebenen Aufsteilen des Konzentrationsprofils führt.

Ein Vergleich der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe zeigt für beide Adsorbentien, dass die Durchbruchszeit mit der im Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Gleichgewichtskapazität korreliert. So zeigt das am stärksten absorbierende Toluol auch die längsten Durchbruchszeiten und das am schwächsten adsorbierende Cyclohexan die geringsten Durchbruchszeiten. Dementsprechend weisen die anderen Adsorptive Durchbruchszeiten in der Reihenfolge der Gleichgewichtskapazitäten auf, sodass die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu den n-Alkanen länger im Festbett verweilen. Ebenfalls ist eine Zunahme der Durchbruchszeiten mit steigender Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe entsprechend der Zunahme der Gleichgewichtskapazität zu beobachten.

Ein Vergleich der Form der Durchbruchskurven zeigt, dass die im vorigen Abschnitt diskutierte Heterogenität der Stoffsysteme, die sich in der Krümmung der Isothermen widerspiegelt, auch einen maßgeblichen Einfluss auf die Form der Massentransferzone hat. Aufgrund des erläuterten aufstellenden Effektes der gekrümmten Isothermen weisen die sehr heterogenen Systeme mit einer starken Krümmung der GleichgewichtsIsothermen (z.B. für Toluol, Benzol oder n-Oktan) deutlich steilere Durchbruchskurven auf als die weniger heterogenen Systeme mit n-Hexan und Cyclohexan.

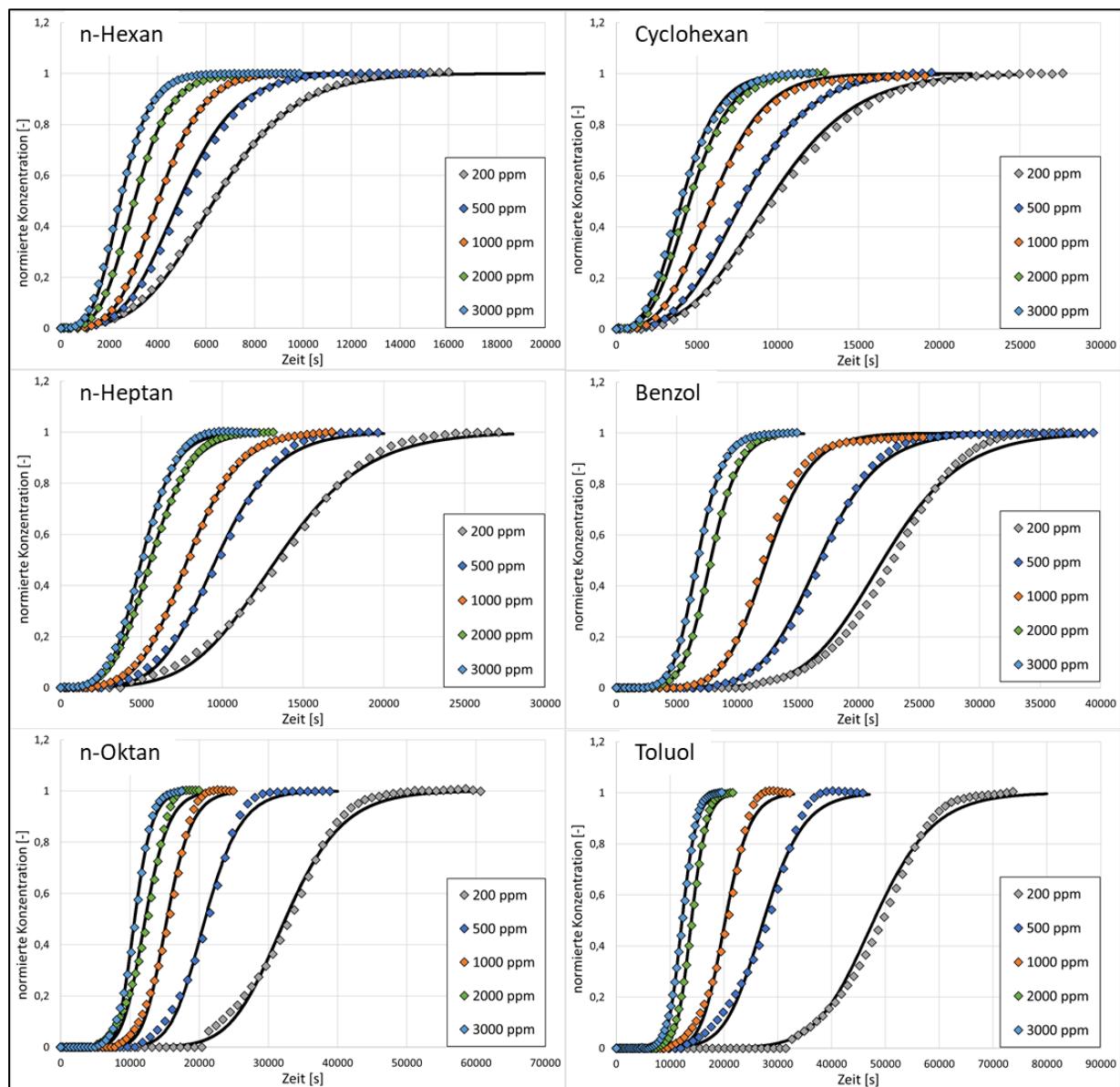


Abbildung 36: Experimentelle (farbige Symbole) und simulierte (schwarze Linien) Durchbruchskurven der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an Sorbead H bei 25 °C

Ein Vergleich der Durchbruchskurven der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an den beiden Adsorbenien (Abbildung 36 Sorbead H, Abbildung 37 modifiziertes Sorbead H) zeigt qualitativ ein identisches Verhalten für alle untersuchten C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe. Jedoch unterscheiden sich die Durchbruchszeitpunkte deutlich. Bei dem modifizierten Material erfolgt der Durchbruch für alle Kohlenwasserstoffe signifikant später als beim Sorbead H, was auf die deutlich erhöhte Adsorptionskapazität des modifizierten Materials zurückzuführen ist. Ebenfalls weisen die Durchbruchskurven des modifizierten Sorbead H schärfere Massentransferzonen auf. Dies liegt vermutlich an den stärker gekrümmten Gleichgewichts isothermen.

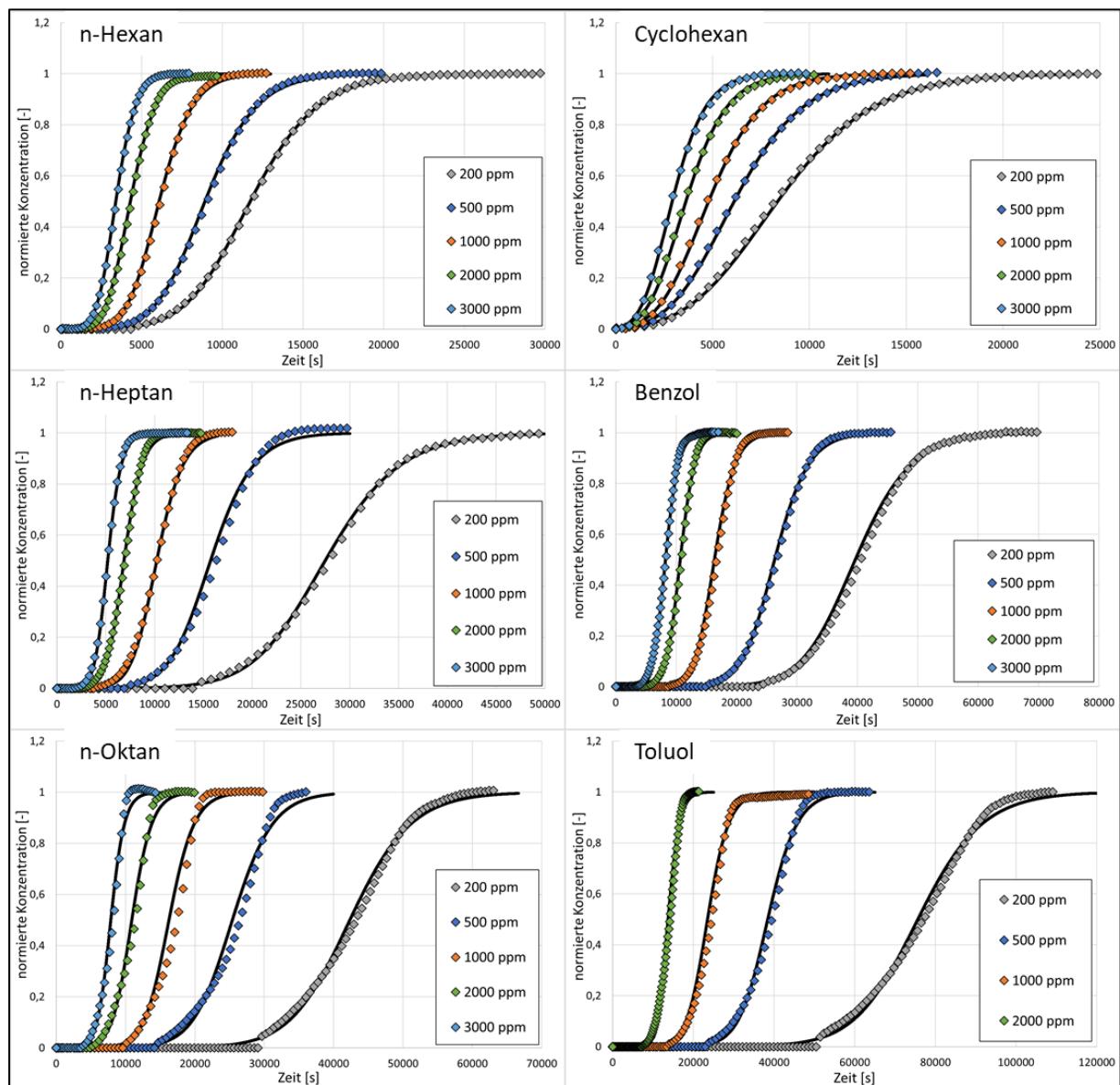


Abbildung 37: Experimentelle (farbige Symbole) und simulierte (schwarze Linien) Durchbruchskurven der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an modifiziertem Sorbead H bei 25 °C

Um neben der Diskussion der Adsorptionsdynamik ebenfalls Aufschluss über die auftretenden Stofftransportgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe während des Adsorptionsprozesses zu bekommen, wurden die experimentellen Durchbruchskurven mit dem vorgestellten mathematischen Modell simuliert und die stoffspezifischen Kinetik-Parameter (effektiver Diffusionskoeffizienten) angepasst. Dabei soll auch geprüft werden, in wie weit sich das beschriebene Simulationsmodell zur Vorausberechnung von industriellen Adsorptionsprozessen der Kohlenwasserstoffe im Erdgasbereich einsetzen lässt.

Die mit dem Modell simulierten Durchbruchskurven zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich für alle Stoffsysteme eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Durchbruchskurven. Sowohl die unterschiedlichen Durchbruchzeitpunkte als auch die Form der

Massentransferzonen werden für die C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe in sehr guter Näherung wiedergegeben.

Die nach der Methodik aus Abschnitt 3.2 iterativ angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten sind für beide Adsorbentien in Abbildung 38 bei 25 °C dargestellt. Dabei sind die effektiven Diffusionskoeffizienten in [m²·s⁻¹] auf der Ordinate gegenüber der Adsorptivkonzentration in [ppm_{mol}] auf der Abszisse aufgetragen. Im oberen Teil des Diagramms sind die effektiven Diffusionskoeffizienten am Sorbead H zu finden, im unteren Teil die am modifizierten Material.

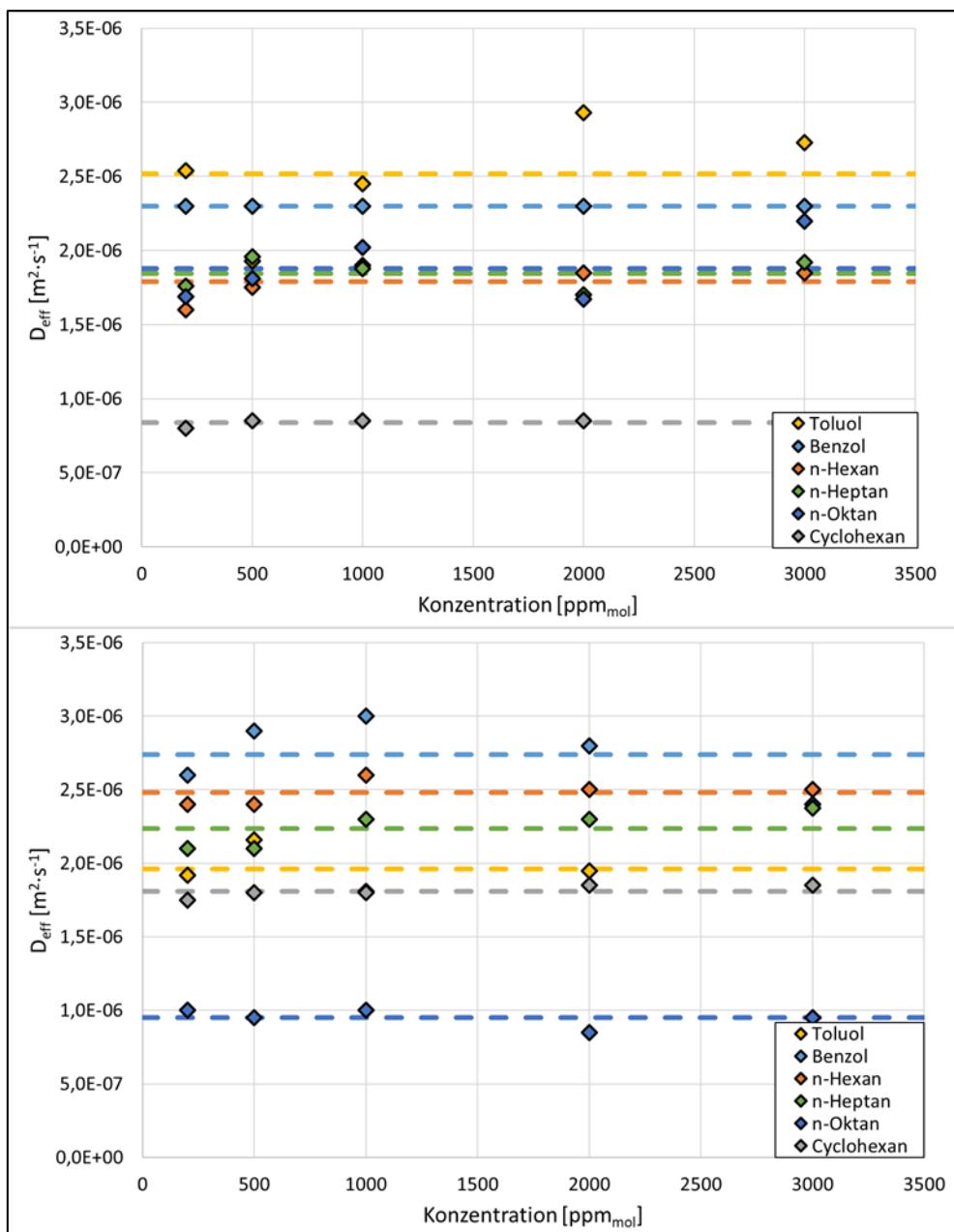


Abbildung 38: Effektive Diffusionskoeffizienten der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe (25 °C), oberes Diagramm Sorbead H, unteres Diagramm modifiziertes Sorbead H

Für alle untersuchten Stoffsysteme zeigen die effektiven Diffusionskoeffizienten einen nahezu konstanten Verlauf über der Konzentration, sodass keine direkte Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden kann. Die geringfügige unregelmäßige Streuung der Werte lässt sich auf Ungenauigkeiten in den Messungen zurückführen. Infolgedessen wurde für die mechanistische Diskussion sowie die folgenden Simulationen für jedes Stoffsysteem über dem betrachteten Konzentrationsbereich der arithmetische Mittelwert für den effektiven Diffusionskoeffizienten gebildet (siehe Abbildung 38, gestrichelte Linien). Aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten könnte der experimentelle Aufwand zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten für zukünftige Untersuchungen der Adsorption höherer Kohlenwasserstoffe auf Silica-Alumina-Gelen deutlich reduziert werden ohne an Qualität der Simulationsergebnisse einzubüßen, da lediglich ein bis zwei Messungen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten notwendig wären. Die Werte der mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Stoffsysteme sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Mittlere effektive Diffusionskoeffizienten im Konzentrationsbereich 200 ppm – 3000 ppm

Adsorptiv	Mittlerer effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	
	Sorbead H	Modifiziertes Sorbead H
Benzol	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-6}$
Toluol	$2,52 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$
n-Hexan	$1,74 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
n-Heptan	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$
n-Oktan	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$9,53 \cdot 10^{-7}$
Cyclohexan	$7,81 \cdot 10^{-7}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$

Die mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten weisen für alle Stoffsysteme Werte innerhalb der gleichen Größenordnung auf. Dies deutet darauf hin, dass sich die Diffusionsmechanismen und -geschwindigkeiten lediglich geringfügig unterscheiden, sodass der Einfluss der Kinetik auf die Dynamik der Adsorption bei allen Systemen ähnlich ausgeprägt ist. Die in den Durchbruchskurvenmessungen festgestellten deutlichen Unterschiede der Adsorptionsdynamik der Stoffsysteme können somit auf die Unterschiede des Adsorptionsgleichgewichts zurückgeführt werden.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten fassen alle Diffusionsmechanismen innerhalb des Porensystems zusammen und erlauben daher keine detaillierte mechanistische Diskussion der Transportvorgänge. Die Zahlenwerte ermöglichen jedoch einen Vergleich der Stofftransportgeschwindigkeit der untersuchten Kohlenwasserstoffe. Die sechs Adsorptive lassen sich im Hinblick auf den Stofftransport am Sorbead H (Abbildung 38, oberer Teil des Diagramms) in drei Gruppen einteilen. Die effektiven Diffusionskoeffizienten der Aromaten Benzol und Toluol

sind näherungsweise gleich groß und zeigen mit einem Wert von etwa $2,50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ den schnellsten Stofftransport innerhalb des Porensystems des Sorbead H an. Die drei Alkane n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan zeigen ähnliche effektive Diffusionskoeffizienten. Mit einem Wert von etwa $1,80 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient der Gruppe der n-Alkane jedoch etwas kleiner als der der Aromaten. Der effektive Diffusionskoeffizient des Cyclohexans weicht deutlich von dem der anderen Adsorptive ab und ist mit einem Wert von $7,81 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ am kleinsten. Der im Vergleich langsamste Stofftransport der Cyclohexanmoleküle resultiert wahrscheinlich aus einer sterischen Hinderung der Diffusion im Porensystem aufgrund der sperrigen Sesselkonformation der Moleküle sowie dem im Vergleich zu den anderen Adsorptiven größten kritischen Moleküldurchmesser. Die, bezogen auf die n-Alkane, höheren effektiven Diffusionskoeffizienten der Aromaten deuten darauf hin, dass die planare Molekülstruktur des Benzols und Toluols günstiger für die vorherrschenden Diffusionsprozesse sind als die lineare Struktur der n-Alkane.

Ein Vergleich der mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten auf dem modifizierten Material erlaubt hingegen keine klare Einteilung. Während sich bei der Betrachtung der C₆-Moleküle eine Reihenfolge wie beim Sorbead H ergibt, die auf ähnliche Unterschiede in den Stofftransportmechanismen schließen lässt, zeigen vor allem die Diffusionskoeffizienten des Toluols und des n-Oktans deutliche Unterschiede zum Verhalten am Sorbead H. Die Diffusionskoeffizienten dieser beiden Stoffe sind deutlich kleiner als die der anderen Kohlenwasserstoffe auf dem modifizierten Material, was zunächst anhand der Modellvorstellung der unterschiedlichen Molekülgeometrien bzw. Transportmechanismen im Porensystem nicht zu erklären ist. Ein möglicher Erklärungsansatz ist das bereits im Abschnitt 5.1.1 zu Einkomponentengleichgewichten beschriebene Einsetzen der Sättigung bei beiden Adsorptiven. Während sich die restlichen Adsorptive noch weit entfernt von der Sättigung des Porensystems befinden, zeigen diese Stoffsysteme bei höheren Adsorptivkonzentrationen erste Sättigungseffekte, die in einem starken Abflachen der Gleichgewichtsisothermen resultieren. Es wäre denkbar, dass die Sättigung des Porensystems durch die starke Befüllung zu einem langsameren Stofftransport führt, jedoch kann an dieser Stelle keine eindeutige Aufklärung gegeben werden.

Für eine detaillierte Diskussion der Transportvorgänge müssen anstelle des einen effektiven Diffusionskoeffizienten die Beiträge der Porendiffusion (Knudsendiffusion und freie Diffusion) sowie der Oberflächendiffusion eingeführt werden (siehe Abschnitt 2.4). Der Porendiffusionskoeffizient kann mit Gleichung 2.51 für die untersuchten Stoffsysteme in guter Näherung abgeschätzt werden und ist in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Porendiffusionskoeffizient (Überlagerung der Knudsen- und freien Diffusion)

Adsorptiv	Porendiffusionskoeffizient D_p [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	
	Sorbead H	Modifiziertes Sorbead H
Benzol	$9,54 \cdot 10^{-8}$	$7,82 \cdot 10^{-8}$
Toluol	$8,79 \cdot 10^{-8}$	$7,211 \cdot 10^{-8}$
n-Hexan	$9,09 \cdot 10^{-8}$	$7,47 \cdot 10^{-8}$
n-Heptan	$8,41 \cdot 10^{-8}$	$6,90 \cdot 10^{-8}$
n-Oktan	$7,89 \cdot 10^{-8}$	$6,47 \cdot 10^{-8}$
Cyclohexan	$9,19 \cdot 10^{-8}$	$7,54 \cdot 10^{-8}$

Für alle Adsorptiven liegt der berechnete Porendiffusionskoeffizient in der gleichen Größenordnung. Ein Vergleich mit den Werten der effektiven Diffusionskoeffizienten (Tabelle 10) zeigt, dass die Überlagerung aus Knudsen- und freier Gasdiffusion zu bis zu zwei Zehnerpotenzen kleineren Werten führt. Dies lässt vermuten, dass die Oberflächendiffusion in den untersuchten Stoffsystmen den dominierenden Diffusionsmechanismus darstellt.

Da das Ziel der vorliegenden Arbeit jedoch in der Entwicklung eines robusten und universell einsetzbaren Simulationsmodells der Kohlenwasserstoffadsorption liegt und bereits mit der Verwendung der effektiven Diffusionskoeffizienten eine hohe Modellierungsgenauigkeit erreicht wird, wird auf die detailliertere Darstellung der Diffusionsmechanismen im Simulationsmodell verzichtet. Die konzentrationsunabhängigen mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten werden im folgenden Abschnitt zur Vorhersage der Mehrkomponentendynamik in dem beschriebenen Simulationsmodell genutzt.

5.2 Mehrkomponentenadsorption

Im Folgenden werden das Adsorptionsgleichgewicht und die Adsorptionsdynamik der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe im Mehrkomponentengemisch betrachtet. Da im Falle der Adsorption einer Komponente beide Silica-Alumina-Gele qualitativ ähnliche Ergebnisse zeigen, wird hier lediglich auf das in der Erdgasaufbereitung kommerziell genutzte Sorbead H eingegangen.

5.2.1 Adsorptionsgleichgewicht

In diesem Abschnitt wird das Adsorptionsgleichgewicht mit Mehrkomponentenisothermen der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe bei 25 °C beschrieben. Hierzu wurden an der Festbettversuchsanlage Gleichgewichtsisothermen von binären Stoffsystmen gemessen. Zusätzlich zu den experimentellen Daten wurden Mehrkomponentenisothermen mit dem in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Mehrkomponentenmodell entsprechend der Theorie der ideal adsorbierenden Lösung (IAST) berechnet. Die Genauigkeit der Vorhersage der IAST wird anhand des Vergleichs der experimentellen und vorausberechneten Mehrkomponentenisothermen diskutiert.

Ein binäres Gemisch der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe im Trägergas Stickstoff wurde über das Festbett des Silica-Alumina-Gels geleitet und kumulativ das Adsorptionsgleichgewicht gemessen. Bei jedem Gemisch wurden zwei Messungen durchgeführt, wobei im ersten Versuch die Konzentration von Komponente A konstant bei einer Konzentration (z.B. 2000 ppm) gehalten und die Konzentration von Komponente B schrittweise erhöht wurde. Im zweiten Versuch wurde die Konzentration von B konstant gehalten, während die Konzentration von A schrittweise erhöht wurde.

Zur Beschreibung und Vorhersage des Gleichgewichtszustandes bei der Mehrkomponentenadsorption wird im Rahmen dieser Arbeit die Anwendbarkeit der Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAST) nach Myers und Prausnitz (siehe Abschnitt 2.3.3) untersucht. Dabei werden die Mehrkomponentenisothermen auf Grundlage der Reinstoffisothermen der beiden Komponenten, die bei gleicher Temperatur aufgenommen wurden, berechnet. Für die Berechnung werden lediglich die Parameter der an die gemessenen Reinstoffisothermen angepassten Freundlich-Isothermengleichungen benötigt.

Da die IAST-Berechnung auf der Annahme beruht, dass sich das Gemisch der adsorbierenden Komponenten ideal verhält, wird eine Möglichkeit vorgeschlagen, die Idealität der Mischung und somit die Vorhersagegenauigkeit der Modellierung abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurden die Grenzaktivitätskoeffizienten γ_i^∞ unter Verwendung der Software *Aspen Plus* für die Kohlenwasserstoffpaarungen mit Hilfe des Aktivitätskoeffizientenmodells „UNIFAC-DMD“ bestimmt. Der Grenzaktivitätskoeffizient ist der symmetrisch normierte Aktivitätskoeffizient einer

Komponente in einem flüssigen Gemisch bei unendlicher Verdünnung. In einer idealen Lösung nehmen die Grenzaktivitätskoeffizienten einen Wert von 1 an, was den Referenzzustand der idealen Mischung beschreibt. Dies bedeutet, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen allen Molekülen in der Mischung sowohl von der Art als auch von der Stärke gleich den Wechselwirkungen im Reinstoff sind.

Aus der Gruppe der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe ergeben sich zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten zur Untersuchung binärer Stoffsysteme, sodass die Auswahl der zu untersuchenden binären Stoffsysteme im Voraus eingeschränkt und systematisch festgelegt wurden. Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses struktureller Unterschiede innerhalb der Gruppe der C₆-Kohlenwasserstoffe erfolgt anhand der Paarungen n-Hexan / Benzol und n-Hexan / Cyclohexan. Die Untersuchung des zweiten binären Stoffsystems ist von besonderem Interesse, da die Beladung und die isostere Adsorptionsenthalpie beider Kohlenwasserstoffe im Einkomponentensystem sehr ähnlich sind. Für die Untersuchung der homologen Gruppe der n-Alkane werden die Stoffpaare n-Hexan / n-Heptan und n-Heptan / n-Oktan gewählt. Das Stoffpaar Benzol / Toluol wird gewählt, um die beiden Aromaten miteinander zu vergleichen. Als zusätzliches Beispiel für ein Stoffpaar mit geringer Beladungsdifferenz wird Benzol / n-Heptan untersucht. Neben dem Stoffpaar mit dem geringsten Beladungsunterschied ist es auch von Interesse, die Kombination der beiden Kohlenwasserstoffe mit der größten Beladungsdifferenz zu untersuchen, sodass ebenfalls das Stoffpaar Cyclohexan / Toluol mit aufgenommen wird. In Tabelle 12 sind die mit UNIFAC ermittelten Grenzaktivitätskoeffizienten γ_i^∞ der untersuchten Adsorptivpaarungen aufgeführt.

Tabelle 12: Mit UNIFAC berechnete Grenzaktivitätskoeffizienten γ_i^∞ der untersuchten binären Gemische

Stoffpaar	γ_1^∞	γ_2^∞
n-Hexan / n-Heptan	0,999	0,999
n-Heptan / n-Oktan	0,999	0,999
Benzol / Toluol	0,987	0,991
n-Hexan / Cyclohexan	1,037	1,052
Cyclohexan / Toluol	1,280	1,301
Benzol / n-Heptan	1,257	1,587
Benzol / n-Hexan	1,466	1,660

Die Grenzaktivitätskoeffizienten der ausgewählten Adsorptivgemische liegen alle in der Nähe von 1. Das bedeutet, dass sich alle flüssigen Gemische annähernd ideal verhalten und sich damit eine akzeptable Vorhersage durch die IAST vermuten lässt. Die binären Gemische der Alkane n-Hexan / n-Heptan und n-Heptan / n-Oktan kommen einer idealen Mischung mit Grenzaktivitätskoeffizienten von jeweils 0,999 am nächsten. Das Stoffpaar Benzol/ n-Hexan weist mit Werten von 1,466 und 1,660 im Vergleich zu den anderen Paarungen die höchste Abweichung vom Idealverhalten auf und wird daher als Referenzbeispiel zur Untersuchung der Anwendbarkeit der IAST detaillierter als die anderen Stoffsysteme vermessen.

Das Adsorptionsgleichgewicht in Form von kumulativen binären Isothermen wurde für die in Tabelle 12 gezeigten Stoffsysteme an dem Adsorbens Sorbead H bei 25 °C vermessen. Die Beladungen beider Adsorptive wurden anhand der aufgenommenen Messdaten gemäß der in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Methodik berechnet und über der Konzentration der variierenden Komponente aufgetragen. Im Folgenden werden die so vermessenen Stoffsysteme sowie die Vorausberechnung der IAST gezeigt und diskutiert. Hierbei sind jeweils die experimentell ermittelten Beladungen als Datenpunkte in Form von Rauten und die Beladungen der IAST-Berechnung als gestrichelte Linien dargestellt. Zur Bewertung des Einflusses der zweiten Komponente auf die Kapazität der ersten Komponente sind die Einzelkomponenten-Isothermen bei 25 °C als durchgezogene Linien eingefügt.

Vergleich der C₆-Kohlenwasserstoffe

Bevor eine detaillierte Untersuchung der Stoffsysteme gegliedert in die einzelnen Stoffklassen erfolgt, soll an einem Beispiel (n-Hexan / Benzol) der Einfluss variierender Konzentrationen auf das Mehrkomponentengleichgewicht sowie auf die Vorhersagegenauigkeit der IAST eingegangen werden. Hierzu werden kumulative n-Hexan-Isothermen bei unterschiedlichen Benzol-Hintergrundkonzentrationen vermessen (500, 2000 und 4000 ppm). Wie bereits an den Aktivitätskoeffizienten diskutiert wurde, stellt das System n-Hexan / Benzol das System mit der größten Abweichung von der Idealität im Flüssig-Dampf-Gleichgewicht dar. Aus diesem Grund wird es als Referenz-Beispiel genutzt, da davon ausgegangen werden kann, dass die anderen Systeme eine ähnliche oder bessere Vorhersagequalität der IAST zeigen. Die drei binären Isothermen-Messungen der Stoffpaarung n-Hexan / Benzol sowie die IAST-Berechnung sind in Abbildung 39 dargestellt.

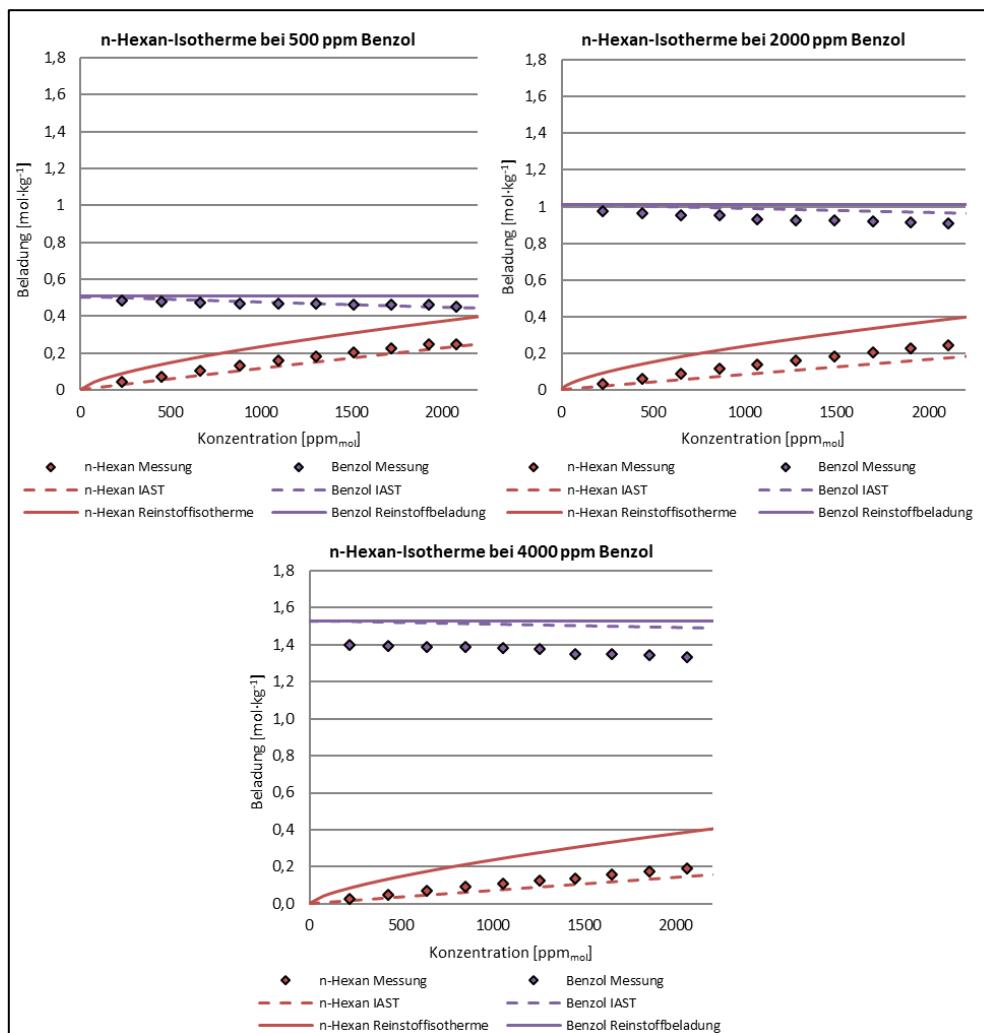


Abbildung 39: Isothermen des Gemisches n-Hexan / Benzol bei 25 °C; 500 ppm Benzol (oben links), 2000 ppm Benzol (oben rechts), 4000 ppm Benzol (unten)

Das generelle Verhalten der Kohlenwasserstoffadsorption im binären System soll anhand der Messung von n-Hexan bei konstanter Hintergrundkonzentration von 500 ppm Benzol (Diagramm oben links) beschrieben werden. Beim ersten Messpunkt mit 200 ppm n-Hexan ist ein Großteil der Adsorptionsplätze mit Benzolmolekülen besetzt. Durch die schrittweise Erhöhung der n-Hexan-Konzentration entsteht eine zunehmende Konkurrenz um die endliche Anzahl an Adsorptionsplätzen. Dementsprechend sinkt die Gleichgewichtsbeladung des Benzols mit dem Anstieg der n-Hexan- Beladung.

Mit zunehmender Hintergrundkonzentration des Benzols erkennt man eine wachsende Beladungsabnahme des n-Hexans gegenüber der Reinstoffbeladung. Bei einer n-Hexan-Konzentration von 2000 ppm führt bereits eine Benzolkonzentration von 500 ppm zu einer deutlichen Abnahme der Beladung um knapp 32 %. Bei 2000 ppm Benzol im Gasstrom sinkt die Beladung von n-Hexan um weitere 6 % auf eine um insgesamt 38 % geringere Beladung bezogen auf die Einkomponenten-Isotherme. Wird die Hintergrundkonzentration auf 4000 ppm Benzol erhöht, sinkt sie um insgesamt 51 %. Die Abnahme der Beladung kann ebenfalls mit der Konkurrenz um die endliche Anzahl an Adsorptionsplätzen erklärt werden. Das Konkurrenzverhalten der beiden Adsorptive ist dabei im Wesentlichen von Art und Stärke der Bindungen zwischen Adsorpt und Adsorbensoberfläche abhängig. Das Adsorptivmolekül mit der stärkeren Bindung nimmt die Adsorptionsplätze bevorzugt ein und verdrängt dabei teilweise die bereits adsorbierten, schwächer gebundenen Moleküle. Da in diesem Stoffsysteem, wie in Abschnitt 5.1.1 erläutert, Benzol mit einer doppelt so hohen Reinstoffkapazität und einer deutlich größeren isosteren Adsorptionsenthalpie die höhere Adsorptionsaffinität aufweist, liegt eine ausgeprägte Verdrängung des schwächer adsorbierenden n-Hexans vor und es kommt zur gezeigten Beladungsreduktion.

Obwohl das Stoffpaar n-Hexan / Benzol entsprechend der Abschätzung mit Hilfe der Grenzaktivitätskoeffizienten das am wenigsten ideale Stoffgemisch ist, liefert die IAST bei allen drei Messungen sowohl für die konstant gehaltene als auch für die variable Adsorptivkomponente gute Vorhersageergebnisse mit mittleren Beladungsabweichungen zwischen 6 und 35 %. Dabei wird die Beladung von Benzol durch die IAST-Vorhersage jeweils leicht überschätzt und die von n-Hexan leicht unterschätzt. Die Abweichungen nehmen mit steigender Benzolkonzentration und somit mit steigender Gesamtbeladung zu. Während die Abweichung im System mit 500 ppm Benzol für die Vorhersage der Benzolbeladung im Mittel 3 % betragen und für die n-Hexan Isotherme 20 %, zeigt das System mit 2000 ppm Benzol deutlich größere mittlere Abweichungen von 6 % bei Benzol und 35 % bei n-Hexan. Wird die Hintergrundkonzentration des Aromaten auf 4000 ppm erhöht, steigt die Abweichung bei der Benzolbeladung auf 13% und bei der n-Hexan-Isotherme liegen ähnliche Abweichungen von ca. 35 % vor.

Die IAST basiert auf der Annahme, dass die energetische Wertigkeit bei der Adsorption der Komponenten aus dem Gemisch dieselbe ist wie bei der Adsorption der Einzelkomponenten. Diese Annahme ist bei sehr niedrigen Beladungen und energetisch homogenen Oberflächen gut erfüllt. Im Falle energetischer Heterogenität wie bei der Kohlenwasserstoffadsorption auf den Silica-Alumina-Gelen verändert sich die energetische Wertigkeit im Vergleich zur Reinstoffadsorption aufgrund der Konkurrenz um die Adsorptionsplätze mit zunehmender Beladung. Zudem kommt es bei höheren Bedeckungsgraden zu lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen, die sich bei der Gemischadsorption von denen bei der Reinstoffadsorption unterscheiden können. Dies ist vor allem dann zu erwarten, wenn sich die Grenzaktivitätskoeffizienten, die ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen in der kondensierten Phase sind, deutlich vom Wert eins unterscheiden. Demnach sinkt die Vorhersagegenauigkeit der IAST für Systeme mit größerer Oberflächenbedeckung.

Für die weitere Untersuchung des Mehrkomponentengleichgewichts sowie der IAST-Berechnung werden Systeme mit einer Kohlenwasserstoff-Hintergrundkonzentration von 2000 ppm gewählt. Diese Konzentration ist ungefähr die obere Grenze der im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe. Somit kann anhand dieser Modellsysteme die Anwendbarkeit der IAST geprüft werden. Liegen im realen Erdgas kleinere Konzentrationen vor, kann davon ausgängen werden, dass mit der IAST eine noch bessere Vorhersage erreicht werden kann.

In Abbildung 40 ist neben der bereits diskutierten Messung ebenfalls die Mehrkomponentenmessung und IAST-Anpassung einer Messung mit variierender Benzol-konzentration und konstanter n-Hexan-Konzentration von 2000 ppm dargestellt.

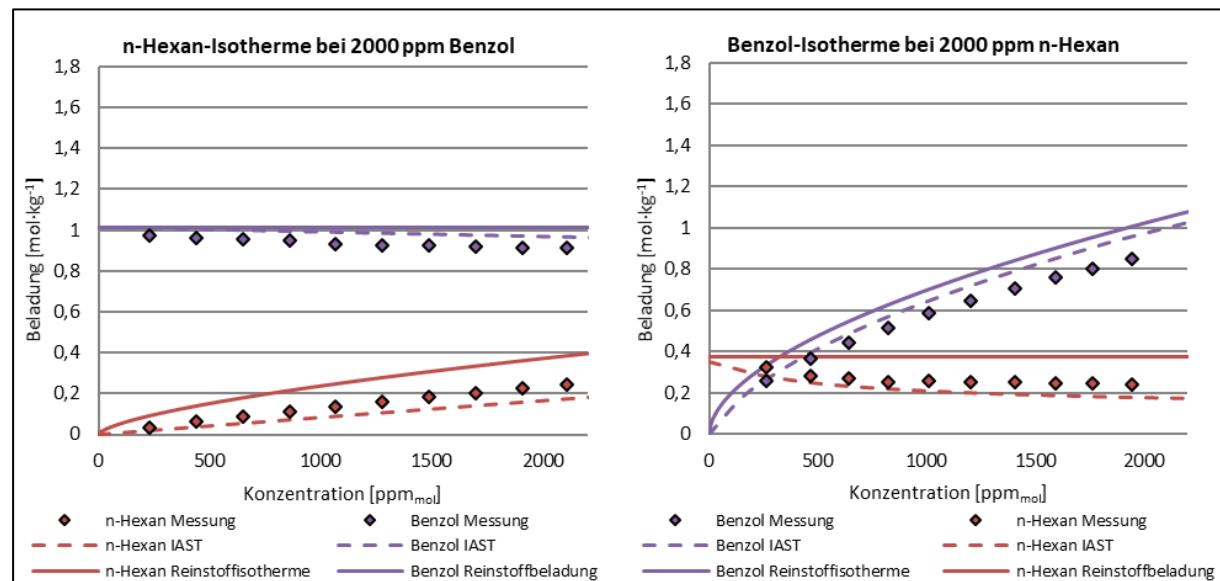


Abbildung 40: Isothermen des Gemisches n-Hexan / Benzol an Sorbead H bei 25 °C

In beiden Systemen kann eine Konkurrenz um die vorhandenen Adsorptionsplätze festgestellt werden. Jedoch zeigt sich der bereits diskutierte Effekt, dass im Vergleich zur Reinstoffadsorption die Benzolmoleküle in Anwesenheit des n-Hexans deutlich weniger beeinflusst werden als im umgekehrten Fall. Es kann auch im Falle der Messung mit konstanter n-Hexan Konzentration eine gute Übereinstimmung zwischen der Messung und dem Berechnungsmodell mit Abweichungen zwischen 5 – 21 % festgestellt werden.

Als zweites Stoffpaar zur Untersuchung der C₆-Kohlenwasserstoffe wurde die Adsorption von n-Hexan und Cyclohexan betrachtet. Die Ergebnisse der Isothermenmessungen sowie der IAST-Berechnung von n-Hexan und Cyclohexan an Sorbead H sind in Abbildung 41 dargestellt.

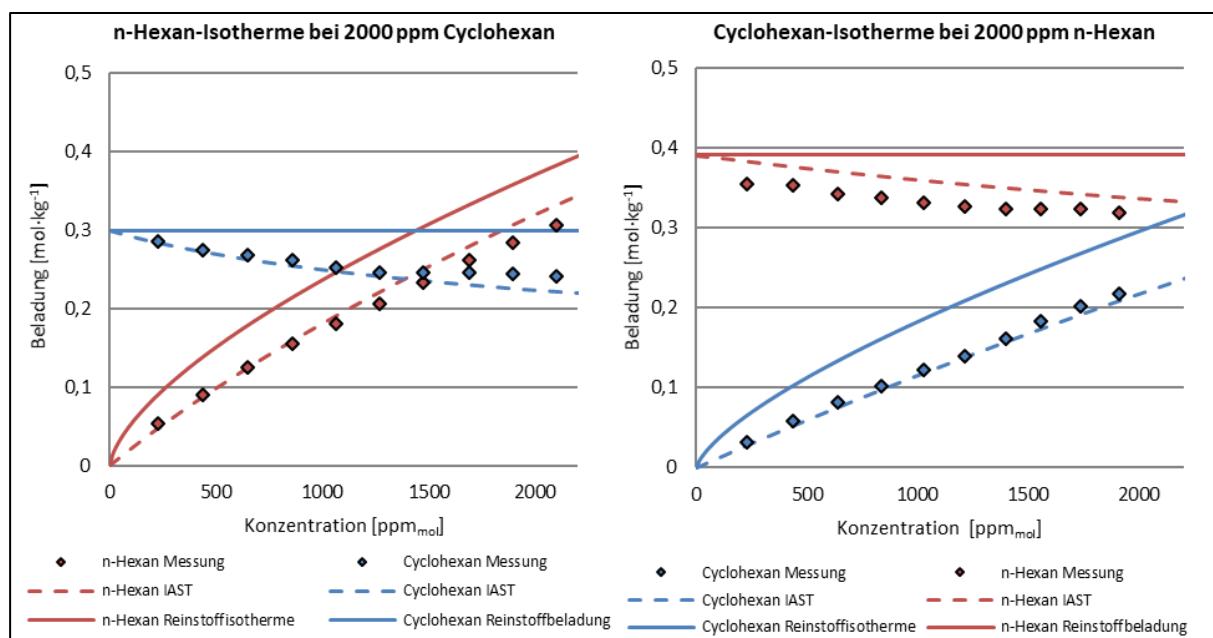


Abbildung 41: Isothermen des Gemisches n-Hexan / Cyclohexan an Sorbead H bei 25 °C

Sowohl n-Hexan als auch Cyclohexan zeigen im Vergleich zu den Reinstoffmessungen eine signifikante Beladungsabnahme bei der Adsorption in Anwesenheit der jeweils anderen Komponente. Die Beladungsabnahme von Cyclohexan ist dabei etwas stärker ausgeprägt als von n-Hexan. Beispielsweise weicht die Beladung von n-Hexan bei einer Konzentration von 2000 ppm um etwa 20 % und von Cyclohexan im umgekehrten Fall um ca. 25 % von der Reinstoffbeladung ab. Die geringfügig höhere Abweichung des Cyclohexans lässt sich damit erklären, dass die Reinstoffbeladung und die Adsorptionsenthalpie etwas niedriger sind als von n-Hexan. Dementsprechend gehen die n-Hexan-Moleküle stärkere Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Sorbead H ein als die Cyclohexan-Moleküle, sodass diese im binären Gemisch geringfügig bevorzugt adsorbieren.

Die Vorhersage der Beladungen nach der IAST liefert eine gute Annäherung an die gemessenen Daten. Sowohl die Verläufe der Isothermen als auch die Beladungsabnahme des Adsorptivs mit konstanter Konzentration werden gut vorhergesagt. Wie beim Stoffpaar n-Hexan / Benzol wird die Beladung der stärker adsorbierenden Komponente n-Hexan leicht überschätzt und die der schwächer adsorbierenden Komponente Cyclohexan geringfügig unterschätzt. Dabei betragen die Abweichungen zwischen IAST und experimentellen Daten für beide Isothermen etwa 1 – 12 %, wobei auch hier die Abweichungen mit zunehmender Konzentration größer werden.

Vergleich der n-Alkane

Abbildung 42 zeigt die konkurrierende Adsorption von n-Hexan und n-Heptan.

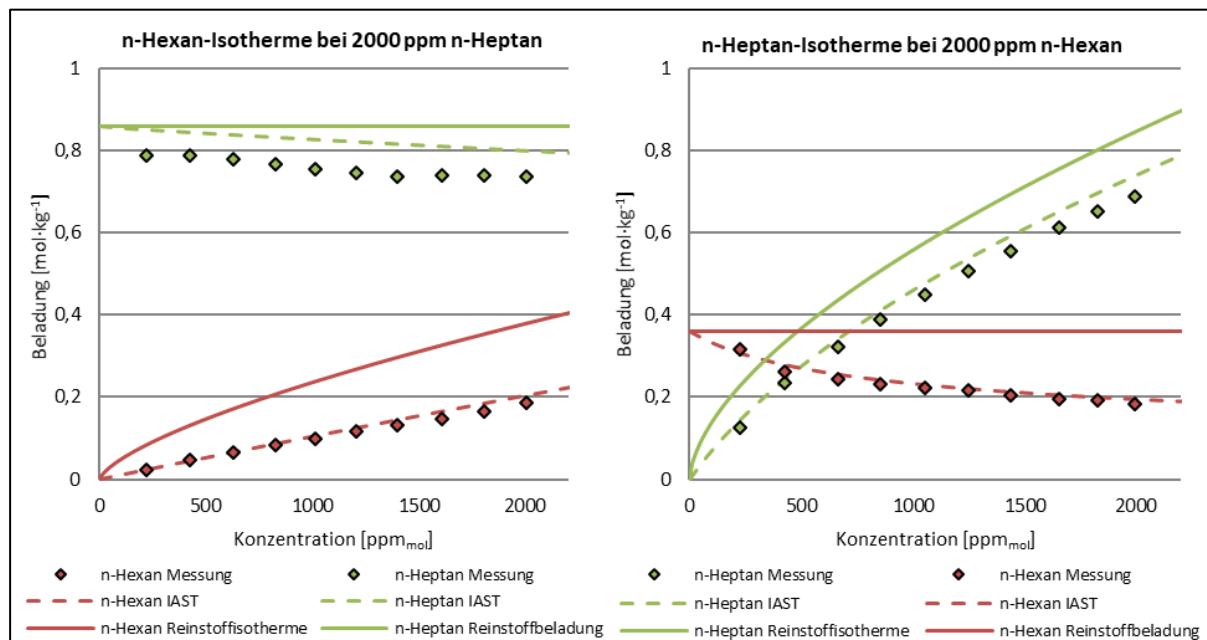


Abbildung 42: Isothermen des Gemisches n-Hexan / n-Heptan an Sorbead H bei 25 °C

An den gemessenen binären Isothermen ist für beide Adsorptive eine deutliche Reduktion der Adsorptionskapazität verglichen mit der Reinstoffkapazität zu erkennen. Dabei hat die Anwesenheit von n-Heptan auf die Beladung von n-Hexan größere Auswirkungen als im umgekehrten Fall. Die Beladung von n-Hexan reduziert sich in Anwesenheit von n-Heptan bei einer Konzentration von 2000 ppm um etwa 50 %, während n-Heptan in Anwesenheit des n-Hexans lediglich eine Beladungsreduktion um ca. 18 % bei 2000 ppm Konzentration erfährt. Zu erklären ist dieses Verhalten mit der Affinität der Alkane. Anhand der Reinstoffisothermen der beiden Alkane lässt sich erkennen, dass n-Heptan eine mehr als doppelt so hohe Beladung im Vergleich zu n-Hexan aufweist. Gleichzeitig ist die isostere Adsorptionsenthalpie von n-Heptan um ca. 9 kJ·mol⁻¹ höher als die von n-Hexan (siehe Abbildung 30, Abschnitt 5.1.1).

Die IAST-Vorhersage liefert auch in diesem Stoffsystem eine gute Vorhersage der Beladungen im binären Kohlenwasserstoffgemisch. Die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Daten liegen für n-Hexan bei 2 – 10 % und für n-Heptan bei 4 – 8 %. Die Abweichungen steigen auch hier mit zunehmender Konzentration an.

Neben dem C₆/C₇-Paar der n-Alkane wurde ebenfalls die simultane Adsorption der Alkane n-Heptan und n-Oktan untersucht. Die Ergebnisse der Isothermenmessungen und der IAST-Anpassung sind in Abbildung 43 dargestellt.

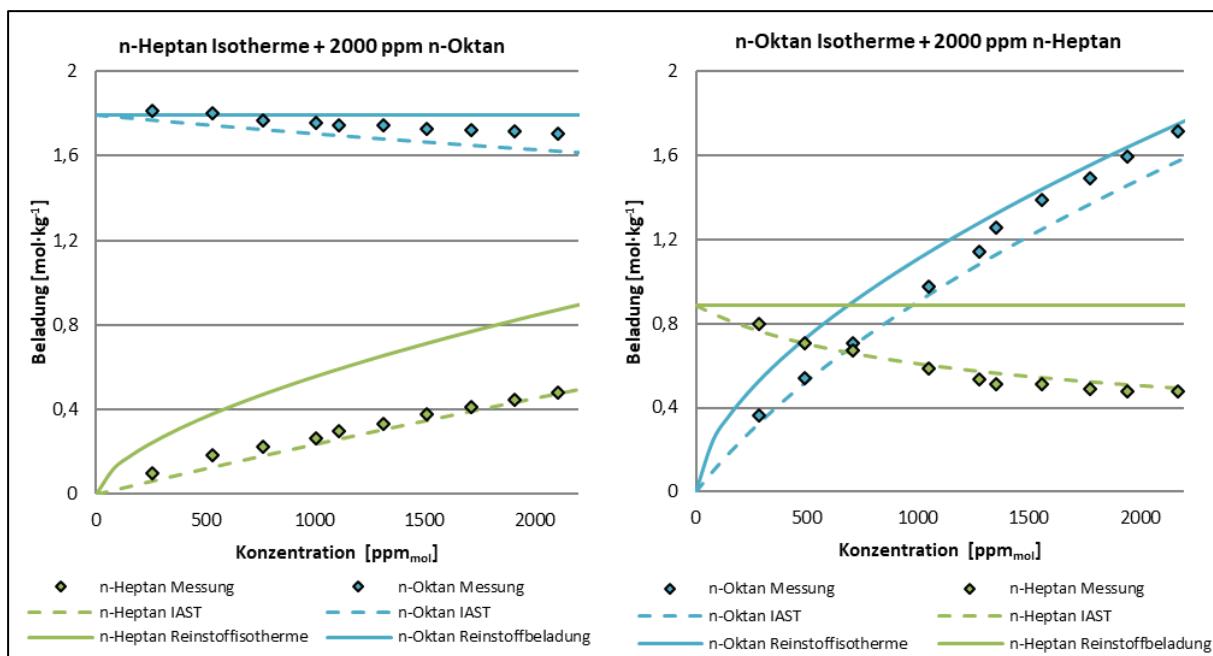


Abbildung 43: Isothermen des Gemisches n-Heptan / n-Oktan an Sorbead H bei 25 °C

Die Messung der Isothermen im Mehrkomponentenfall zeigt, dass analog zu dem Vergleich der C₆/C₇-Alkane die Beladung von n-Heptan in Anwesenheit von n-Oktan gegenüber der Reinstoffbeladung stärker reduziert wird als im umgekehrten Fall. Dieses Verhalten kann ebenfalls auf die größere Adsorptionskapazität und die stärkeren Bindungsenergien des n-Alkans mit größerer Kettenlänge zurückgeführt werden.

Die IAST-Berechnung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beladungen. Die Abweichungen liegen für die n-Heptan-Isotherme zwischen 2 – 18 % und für die n-Oktan-Isotherme zwischen 1 – 10 %. Auch die Beladungsabnahme der konstant gehaltenen Komponenten wird durch die Theorie der ideal adsorbierten Lösung gut modelliert.

Vergleich der Aromaten

Als Beispiel für eine Mischung aus zwei Aromaten wurde die Adsorption des Paars Benzol / Toluol an Sorbead H untersucht (siehe Abbildung 44).

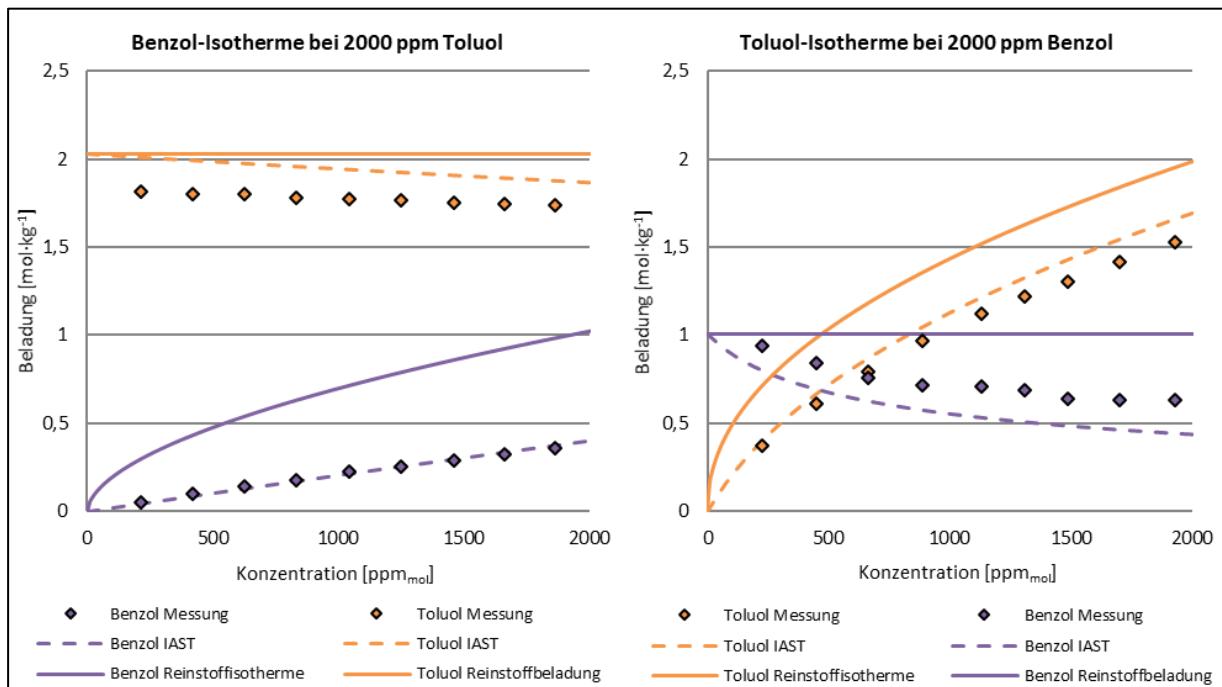


Abbildung 44: Isothermen des Gemisches Benzol / Toluol an Sorbead H bei 25 °C

Die Isothermen zeigen für Benzol in Anwesenheit des Toluols eine starke Abnahme gegenüber den Reinstoffmessungen. Die Beladung des Toluols nimmt durch die Anwesenheit der Benzolmoleküle im Vergleich geringer ab. Bei einer Benzolkonzentration von 2000 ppm beträgt die Beladung in Anwesenheit von 2000 ppm Toluol beispielsweise nur noch knapp 40 % der Reinstoffbeladung. Die Beladung von Toluol nimmt bei ähnlicher Konzentration um knapp 20 % gegenüber der Reinstoffbeladung ab. Dies steht im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen, dass Toluol die wesentlich stärker adsorbierende Komponente ist. Toluol hat eine um ca. 11 kJ·mol⁻¹ höhere isostere Adsorptionsenthalpie und erreicht bei der Reinstoffadsorption bei 2000 ppm eine doppelt so hohe Beladung wie das Benzol.

Auch bei diesem Stoffsysteem liefert die Vorhersage der Beladungen nach der IAST gute Ergebnisse mit einer geringfügigen Überschätzung der stärker adsorbierenden Komponente und Unterschätzung der schwächer adsorbierenden Komponente. Die Abweichungen für die Benzol-Isotherme liegen zwischen 1–14 % und für die Toluol-Isotherme im Bereich von 6–9 %.

Einfluss des Kapazitätsunterschiedes

Um den Einfluss von Kapazitätsunterschieden der beiden Komponenten bei der Reinstoffadsorption auf die Anwendbarkeit der IAST-Vorhersage zu untersuchen, werden das Paar Benzol / n-Heptan als ein Stoffsystem mit einem geringen Kapazitätsunterschied und das Paar Toluol / Cyclohexan als ein Stoffsystem mit dem größten Kapazitätsunterschied verglichen. Abbildung 45 zeigt die gemessenen Isothermen sowie die Beladungsvorhersage mittels IAST für das Stoffsystem Toluol / Cyclohexan.

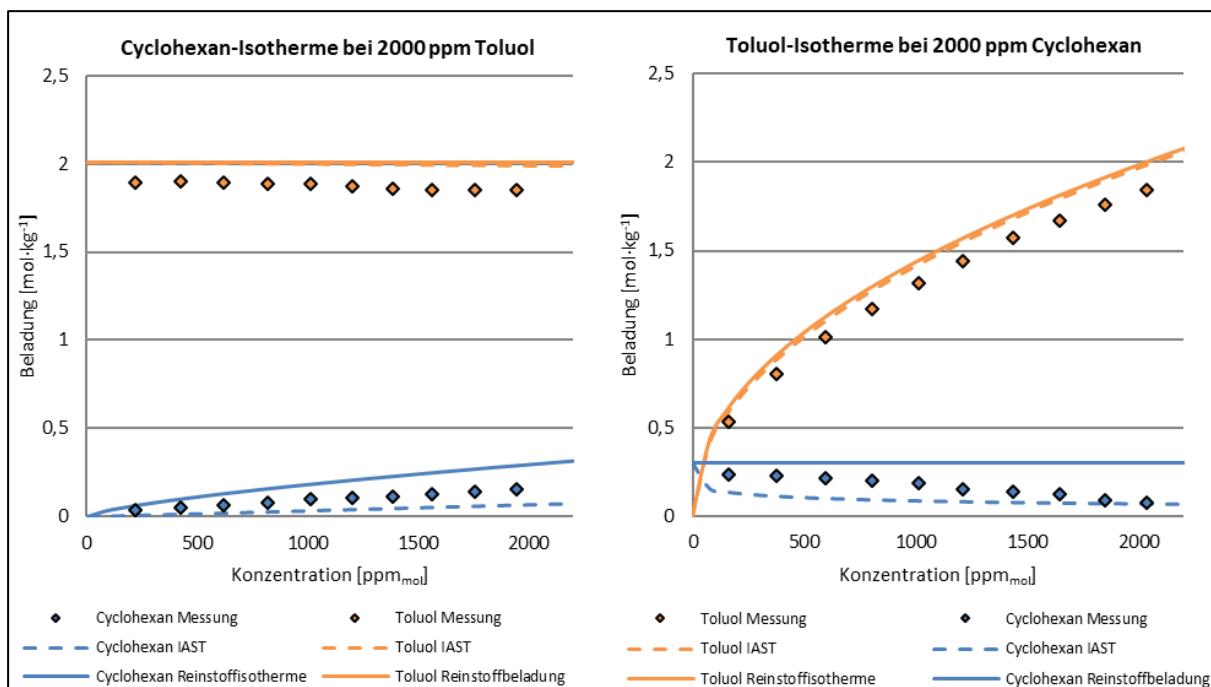


Abbildung 45: Isothermen des Gemisches Cyclohexan / Toluol an Sorbead H bei 25 °C

Die Beladung von Toluol in Anwesenheit von Cyclohexan nimmt im Vergleich zur Reinstoffbeladung kaum ab. Der Unterschied zur Einkomponentenmessung beträgt maximal 8 %. Die Cyclohexan-Beladung hingegen reduziert sich bezogen auf die Reinstoffbeladung durch die Anwesenheit von Toluol um ca. 50 %. Anhand der Reinstoffisothermen und der höheren Adsorptionsenthalpie von Toluol lässt sich erkennen, dass Toluol deutlich besser an Sorbead H adsorbiert als Cyclohexan. Die wesentlich stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen sorgen dafür, dass ein Großteil der Cyclohexan-Moleküle von Toluol verdrängt wird.

Die Vorhersage der Beladungen durch die IAST zeigt auch bei diesem Stoffsystem, dass die Beladung der stärker adsorbierenden Komponente Toluol überschätzt und die Beladung der schwächer adsorbierenden Komponente Cyclohexan unterschätzt wird. Gleichzeitig nimmt die Abweichung der IAST-Vorhersage zu den Messdaten mit ansteigender Adsorptivkonzentration zu. Für die Toluol-Isotherme ergeben sich Abweichungen von 7 – 10 % und für die Cyclohexan-Isotherme deutlich höhere Abweichungen von 58 – 77 %.

Die Ergebnisse der simultanen Adsorption des Stoffsystems Benzol / n-Heptan sind in Abbildung 46 dargestellt. Beide Adsorptive zeigen ähnliche Beladungsreduktionen im Vergleich zur Reinstoffkapazität im binären Gemisch. Die Anwesenheit des Benzols führt beispielsweise bei einer Konzentration von 2000 ppm zu einer Abnahme der n-Heptan-Beladung im Vergleich zur Reinstoffbeladung um fast 30 %. Im umgekehrten Fall reduziert sich die Benzolbeladung durch die Anwesenheit von n-Heptan ebenfalls um knapp 26 %. Die ähnlichen Zahlenwerte belegen ähnlich starke intermolekulare Wechselwirkungen beider Adsorptive mit der Oberfläche. Auch die Beladung der jeweils konstant gehaltenen Komponente nimmt in beiden Fällen signifikant ab, wobei die Abnahme gegenüber der Reinstoffbeladung bei n-Heptan aufgrund der geringfügig schwächeren Wechselwirkung mit der Oberfläche (siehe Abschnitt 5.1.1) wiederum geringfügig höher ist als beim Benzol.

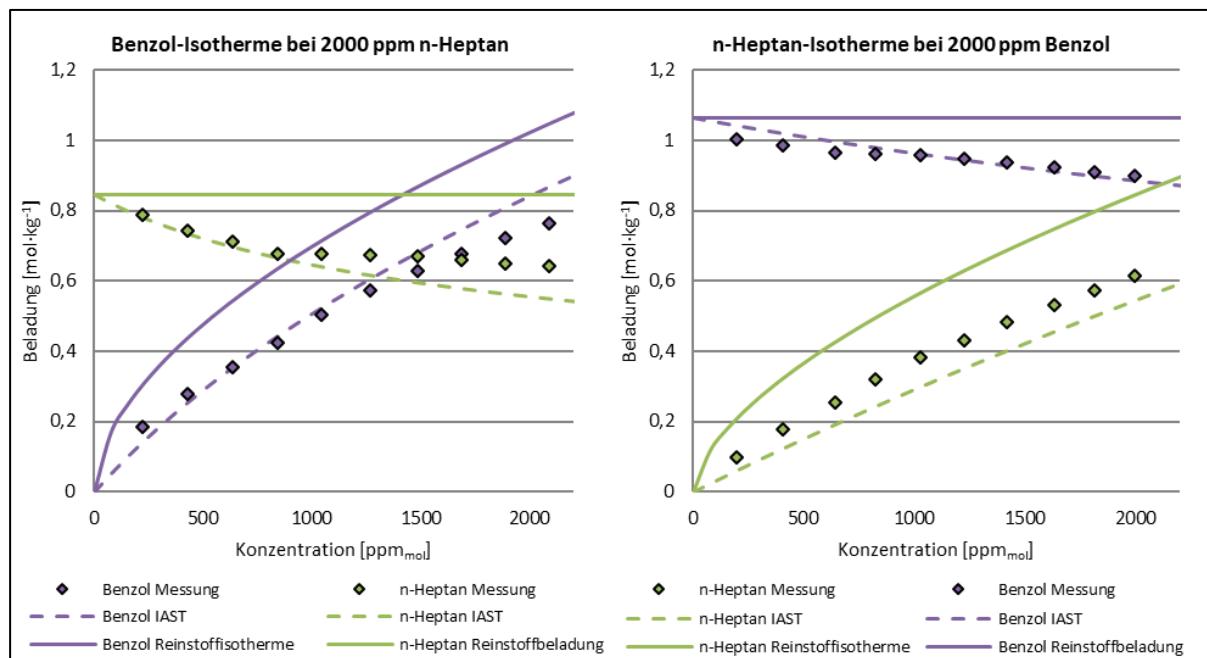


Abbildung 46: Isothermen des Gemisches Benzol / n-Heptan an Sorbead H bei 25 °C

Die IAST-Vorhersage der Mehrkomponentenbeladung zeigt wiederum eine höhere Genauigkeit als beim Paar Toluol / Cyclohexan mit dem großen Kapazitätsunterschied. Die Abweichungen betragen für die Benzol-Isotherme zwischen 1 und 14 % und für die n-Heptan-Isotherme zwischen 12 und 37 %. Aufgrund der höheren Nicht-Idealität des Stoffsystems (siehe Tabelle 12) sind die Abweichungen im Vergleich zu den meisten anderen Stoffgemischen etwas höher. Die Beladung der schwächer adsorbierenden Komponente n-Heptan wird kontinuierlich durch die IAST unterschätzt, während bei Benzol meist eine Überschätzung der Beladung vorliegt.

Bewertung der Theorie der ideal adsorbierenden Lösung

Im Rahmen dieses Kapitels soll die Vorhersage der Beladungen mit Hilfe der IAST für alle untersuchten binären Gemische im Hinblick auf verschiedene Kriterien analysiert und bewertet werden. Die im vorigen Abschnitt detektierten Einflussgrößen auf die Vorhersagegenauigkeit des Modells werden auch der Literatur beschrieben. Nach Walton et al. sind zur Interpretation der Abweichungen der Bedeckungsgrad des Adsorbens, die Idealität des adsorbierenden Gemisches und der Beladungsunterschied zwischen den Adsorptiven heranzuziehen, wobei letzterer lediglich einen empirischen Charakter besitzt [73]. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden anhand dieser drei Kriterien interpretiert.

Die Gleichungen, die der IAST zugrunde liegen, gelten für den idealen Fall eines sehr kleinen Bedeckungsgrades der Adsorbensoberfläche, wobei die auftretenden Wechselwirkungen im Gemisch denen im Reinstoff entsprechen. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad können jedoch z.B. laterale Wechselwirkungen zwischen chemisch verschiedenen adsorbierten Molekülen auftreten, welche durch die IAST nicht berücksichtigt werden. Bei der Adsorption am Silica-Alumina-Gel Sorbead H lässt sich der genaue Bedeckungsgrad nicht bestimmen, da im untersuchten Konzentrationsbereich keine Sättigung erreicht wird. Da sich bei allen gemessenen binären Isothermen mit ansteigender Konzentration eine zunehmende Abweichung zwischen der Vorhersage der Beladungen durch die IAST und den experimentellen Werten feststellen ließ, kann davon ausgegangen werden, dass über den untersuchten Konzentrationsbereich signifikant unterschiedliche Bedeckungsgrade erreicht wurden und dass mit zunehmender Konzentration und damit zunehmendem Bedeckungsgrad die Güte der IAST-Vorhersage abnimmt.

Als zweites Kriterium zur Beurteilung der Vorhersagegenauigkeit der IAST wird die Idealität des adsorbierenden Gemisches herangezogen. Die Idealität der untersuchten binären Stoffgemische konnte, wie bereits angeführt, durch die Grenzaktivitätskoeffizienten abgeschätzt werden. In Tabelle 13 sind die prozentualen Abweichungen zwischen der IAST-Berechnung und den Messwerten für alle untersuchten Zweikomponentenisothermen aufgetragen, wobei die Stoffpaare nach abnehmender Idealität geordnet sind.

Tabelle 13: Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und experimentellen Daten (sortiert nach abnehmender Idealität der Mischung)

Stoffpaar	Min. Abweichung [%]	Max. Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]	Grenzaktivitätskoeffizienten γ_i^∞
n-Hexan-Isotherme + 2000 ppm n-Heptan	2	10	6	
n-Heptan-Isotherme + 2000 ppm n-Hexan	4	8	6	0,999 / 0,999
n-Heptan-Isotherme + 2000 ppm n-Oktan	2	18	7	
n-Oktan-Isotherme + 2000 ppm n-Heptan	1	10	7	0,999 / 0,999
Benzol-Isotherme + 2000 ppm Toluol	1	14	2	
Toluol-Isotherme + 2000 ppm Benzol	6	9	9	0,987 / 0,991
n-Hexan-Isotherme + 2000 ppm Cyclohexan	1	12	3	1,037 / 1,052
Cyclohexan-Isotherme + 2000 ppm n-Hexan	1	13	6	
Cyclohexan-Isotherme + 2000 ppm Toluol	58	77	65	
Toluol-Isotherme + 2000 ppm Cyclohexan	7	10	8	1,280 / 1,301
Benzol-Isotherme + 2000 ppm n-Heptan	1	14	5	
n-Heptan-Isotherme + 2000 ppm Benzol	12	37	21	1,257 / 1,587
n-Hexan-Isotherme + 2000 ppm Benzol	28	45	35	
Benzol-Isotherme + 2000 ppm n-Hexan	5	13	10	1,466 / 1,660

Die binären Gemische der n-Alkane, der zwei Aromaten und der beiden C₆-Kohlenwasserstoffe n-Hexan und Cyclohexan weisen mit Grenzaktivitätskoeffizienten von fast eins ein näherungsweise ideales Mischungsverhalten auf. Die Abweichungen der IAST-Vorhersage zu den gemessenen Werten liegen für alle vier Gemische im Mittel lediglich zwischen 2 und 9 %.

Diese Abweichungen sind in Anbetracht der Tatsache, dass der relative Gesamtfehler bei der Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung abhängig vom jeweiligen Stoffsysteem bereits zwischen 3 und 10 % liegt (siehe Abschnitt 4.4.1), sehr gering. Die mittleren Abweichungen des am wenigsten idealen Gemisches n-Hexan / Benzol liegen dagegen bereits bei 10 und 35 %. Benzol und n-Heptan weisen ein ähnlich ideales Mischungsverhalten auf und zeigen mittlere Abweichungen im Bereich zwischen 5 und 21 %. Damit zeigt sich deutlich, dass die Vorhersagegenauigkeit der IAST mit zunehmender Idealität der binären Gemische ansteigt. Die Beladungen der Gemische mit Grenzaktivitätskoeffizienten von etwa eins können dabei sehr gut vorhergesagt werden.

Infolgedessen müsste sich für das binäre Gemisch Toluol / Cyclohexan durch die IAST eine schlechtere Vorhersage ergeben, als bei den vier nahezu idealen Systemen, jedoch eine bessere Vorhersage, als bei den beiden am wenigsten idealen Stoffgemischen Benzol / n-Heptan und Benzol / n-Hexan. Jedoch zeigt die Messung der Cyclohexan-Isotherme in Anwesenheit von Toluol mit einer mittleren Abweichung von 65 % zwischen der IAST-Vorhersage und den Messdaten die höchste Abweichung aller untersuchten Stoffsysteme. Um diese hohe Abweichung zu erklären, wird als drittes Kriterium zur Bewertung der IAST-Berechnung der Beladungsunterschied zwischen den Adsorptiven herangezogen. Hierfür sind in Tabelle 14 die Beladungsunterschiede aus den Reinstoffisothermen zwischen den untersuchten Adsorptiven bestimmt und die Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und Messdaten in der Reihenfolge der zunehmenden Beladungsdifferenz aufgetragen worden.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigt das Stoffsysteem Cyclohexan / Toluol mit der größten Beladungsdifferenz auch die größten Abweichungen zwischen der IAST-Berechnung und den Messdaten. Der große Beladungsunterschied ergibt sich aufgrund der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen stark unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen von Cyclohexan und Toluol mit der Oberfläche des Sorbents H, sodass die getroffenen Annahmen der IAST zu einer vergleichsweise ungenauen Vorhersage der Beladungen bei der Mehrkomponentenadsorption führen. Die Beladung von Cyclohexan wird demnach deutlich unterschätzt und die des Toluols gleichzeitig überschätzt.

Eine vollständige Stringenz bei den betrachteten Stoffsystemen liegt jedoch auch bei der Sortierung der Abweichungen nach dem Beladungsunterschied nicht vor. Die Abweichungen der Stoffpaare Benzol / n-Hexan und Benzol / n-Heptan sind trotz vergleichsweise geringem Beladungsunterschied höher als bei Stoffsystemen mit größerem Beladungsunterschied. Dieses resultiert vermutlich aus der höheren Abweichung der Idealität.

Basierend auf diesen Ergebnissen wird angenommen, dass sich die Einflüsse der Idealität des Adsorptivgemisches und der Beladungsdifferenz auf die Güte der Beladungsvorhersage der IAST überlagern.

Tabelle 14: Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und experimentellen Daten (sortiert nach zunehmendem Beladungsunterschied der beiden Adsorptiv)

Stoffpaar	Min. Abweichung [%]	Max. Abweichung [%]	Mittlere Abweichung [%]
n-Hexan-Isotherme			
+ 2000 ppm Cyclohexan	1	12	3
Cyclohexan-Isotherme			
+ 2000 ppm n-Hexan	1	13	6
Benzol-Isotherme			
+ 2000 ppm n-Heptan	1	14	5
n-Heptan-Isotherme			
+ 2000 ppm Benzol	12	37	21
n-Hexan-Isotherme			
+ 2000 ppm n-Heptan	2	10	6
n-Heptan-Isotherme			
+ 2000 ppm n-Hexan	4	8	6
n-Hexan-Isotherme			
+ 2000 ppm Benzol	28	45	35
Benzol-Isotherme			
+ 2000 ppm n-Hexan	5	13	10
n-Heptan-Isotherme			
+ 2000 ppm n-Oktan	2	18	7
n-Oktan-Isotherme			
+ 2000 ppm n-Heptan	1	10	7
Benzol-Isotherme			
+ 2000 ppm Toluol	1	14	2
Toluol-Isotherme			
+ 2000 ppm Benzol	6	9	9
Cyclohexan-Isotherme			
+ 2000 ppm Toluol	58	77	65
Toluol-Isotherme			
+ 2000 ppm Cyclohexan	7	10	8

Die Theorie der ideal adsorbierten Lösung hat für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Stoffsysteme die experimentellen Ergebnisse in sehr guter bzw. befriedigender (Cyclohexan / Toluol) Näherung vorhergesagt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich

die Wechselwirkungen im Gemisch und im Reinstoff mit der Oberfläche sowie den benachbarten Molekülen auf dem Silica-Alumina-Gel Sorbead H nicht stark unterscheiden. Eine Erweiterung der IAST durch das Einfügen von Aktivitätskoeffizienten der Adsorbatphase zur Korrektur von etwaigen Abweichungen (RAST; Abschnitt 2.3.3) ist somit für die untersuchten Stoffsysteme nicht notwendig.

Aufgrund der hohen Genauigkeit und der thermodynamisch fundierten Grundlage der IAST konnte ebenfalls auf eine Verwendung von halb-empirischen Gleichungen zur Beschreibung des Mehrkomponentengleichgewichts wie beispielsweise dem Multi-Sips-Ansatz [30] verzichtet werden.

5.2.2 Adsorptionsdynamik

Im folgenden Abschnitt wird das dynamische Verhalten der binären Kohlenwasserstoffgemische anhand von Durchbruchskurvenmessungen und Simulationen detailliert untersucht. Basierend auf dem Einkomponentenmodell wurde ein Modell zur Berechnung der Dynamik der Zweikomponentenadsorption entwickelt (siehe Abschnitt 3.1.1). Für die Berechnung des Adsorptionsgleichgewichtes bei der Mehrkomponentenadsorption wird die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAST) bzw. die Erweiterung nach LeVan und Vermeulen genutzt. Zur mathematischen Beschreibung der Diffusionsprozesse wird der in Abschnitt 5.1.2 ermittelte effektive Diffusionskoeffizient der Einkomponentenadsorption verwendet.

Im Folgenden werden die experimentell ermittelten Durchbruchskurven der simultanen Adsorption von zwei Adsorptiven an Sorbead H bei 25 °C und 1,3 bar gezeigt. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe wurde dabei konstant auf 2000 ppm gehalten. Der Vergleich zwischen den experimentell ermittelten und den modellierten Durchbruchskurven erfolgt mit den auf die Eingangskonzentration normierten Konzentrationsverläufen über der Zeit. Die Messungen werden hierbei mit gestrichelten Linien dargestellt und die Simulationsergebnisse mit durchgezogenen Linien.

Vergleich der C₆-Kohlenwasserstoffe

Für den Vergleich der C₆-Kohlenwasserstoffe sind in Abbildung 47 die gemessenen und die simulierten Durchbruchskurven der Adsorption von n-Hexan und Benzol sowie die Durchbruchskurven von n-Hexan und Cyclohexan an Sorbead H dargestellt.

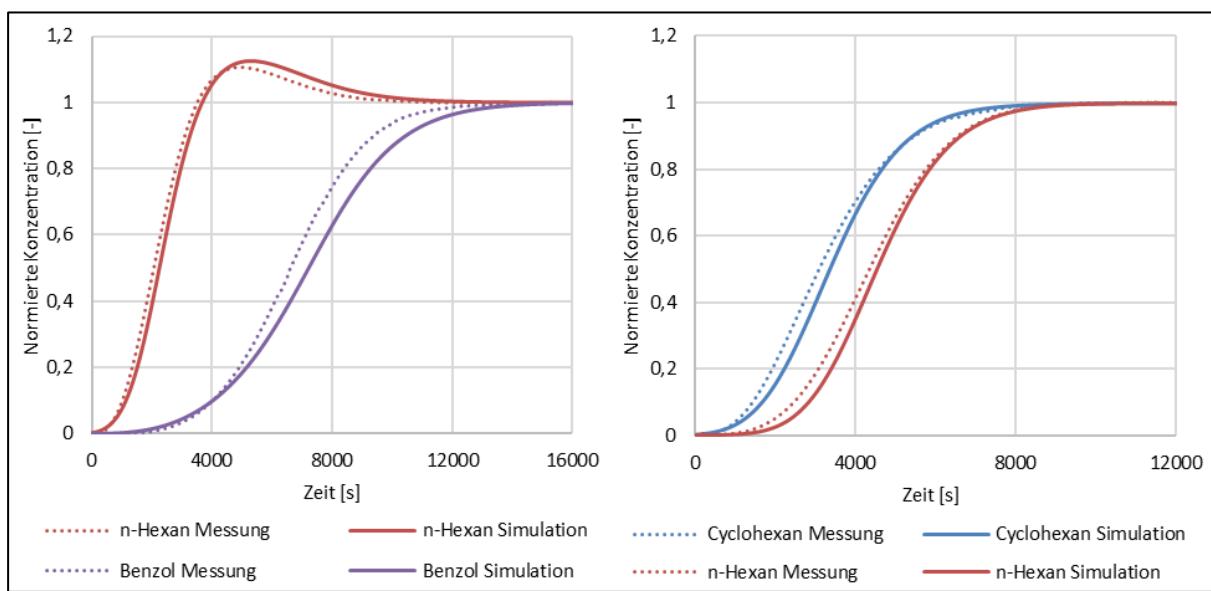


Abbildung 47: Durchbruchskurven des Gemisches von n-Hexan / Benzol (links) und n-Hexan / Cyclohexan (rechts) an Sorbead H bei 25 °C

Ein Vergleich der binären Durchbruchskurvenmessungen zeigt ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten der Stoffpaarungen. Das System n-Hexan / Benzol zeigt einen deutlichen Unterschied in den Durchbruchszeiten der Komponenten, wobei die deutlich schwächere Komponente zuerst durchbricht. Weiterhin weist die Durchbruchskurve von n-Hexan einen steileren Anstieg auf als die von Benzol und es lässt sich zeitweise ein Übersteigen der Eintrittskonzentration beobachten („Roll-Up“-Effekt). Bei der Beladung des frischen Festbettes dringt n-Hexan schneller in höhere Schichten des Bettes vor, weil der untere Teil des Bettes aufgrund der niedrigeren Kapazität früher gesättigt ist. Wenn dann das Benzol die höheren Schichten erreicht, verdrängt Benzol bereits adsorbierte n-Hexan-Moleküle in den höheren Schichten des Bettes, die schließlich zusammen mit den n-Hexanmolekülen im eintretenden Gasstrom ausgetragen werden. Die Benzoldurchbruchskurve zeigt dagegen einen für die Adsorption charakteristischen S-förmigen Verlauf. Der Grund, warum Benzol die bereits adsorbierten n-Hexanmoleküle verdrängen kann und selber nur eine geringe Beeinflussung im Gemisch erfährt, liegt, wie bereits in den vorigen Abschnitten diskutiert, in der deutlich höheren Affinität des Benzols für die Adsorption an dem Silica-Alumina-Gel.

Bei der simultanen Adsorption von n-Hexan und Cyclohexan wird aufgrund der ähnlichen Reinstoffbeladungen und Enthalpien (siehe Abschnitt 5.1.1) kein „Roll-Up“ beobachtet und beide Durchbruchskurven zeigen einen für die Adsorption charakteristischen S-förmigen Verlauf.

Werden die experimentellen Durchbruchskurven mit den Vorausberechnungen der Simulation verglichen, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung aller Konzentrationsverläufe. Sowohl die Durchbruchszeitpunkte als auch die charakteristischen S-Formen der Durchbruchskurven im Stoffsysten n-Hexan / Cyclohexan und des Benzols im Stoffsysten n-Hexan / Benzol werden

in hoher Genauigkeit wiedergegeben. Des Weiteren zeigt die Simulation des Verdrängungspeaks von n-Hexan in Form und Maximalkonzentration eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die leichten Abweichungen zwischen den Durchbruchskurvenmessungen und der Simulation können auf die im vorigen Abschnitt diskutierten geringfügigen Abweichungen bei der Modellierung des Mehrkomponentengleichgewichts durch die IAST zurückgeführt werden.

Trotz der leichten Abweichungen kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass das lediglich auf Reinstoffparametern basierende Simulationsmodell eine gute Vorhersage für die reale Adsorptionsdynamik der C₆-Kohlenwasserstoffe im binären Gemisch liefert. Somit ist zum einen die Annahme der Idealität der Stoffsysteme zur Gleichgewichtsberechnung im Gemisch durch die IAST und zum anderen die Annahme, dass sich die Diffusion bzw. Kinetik der Einkomponentensysteme in guter Näherung auf die Mehrkomponentensysteme übertragen lässt, valide.

Vergleich der n-Alkane

Abbildung 48 zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Durchbruchskurven der binären Adsorption der n-Alkane. Im linken Diagramm sind die Ergebnisse für die Mischung von n-Hexan / n-Heptan und auf der rechten Seite die von n-Heptan / n-Oktan dargestellt.

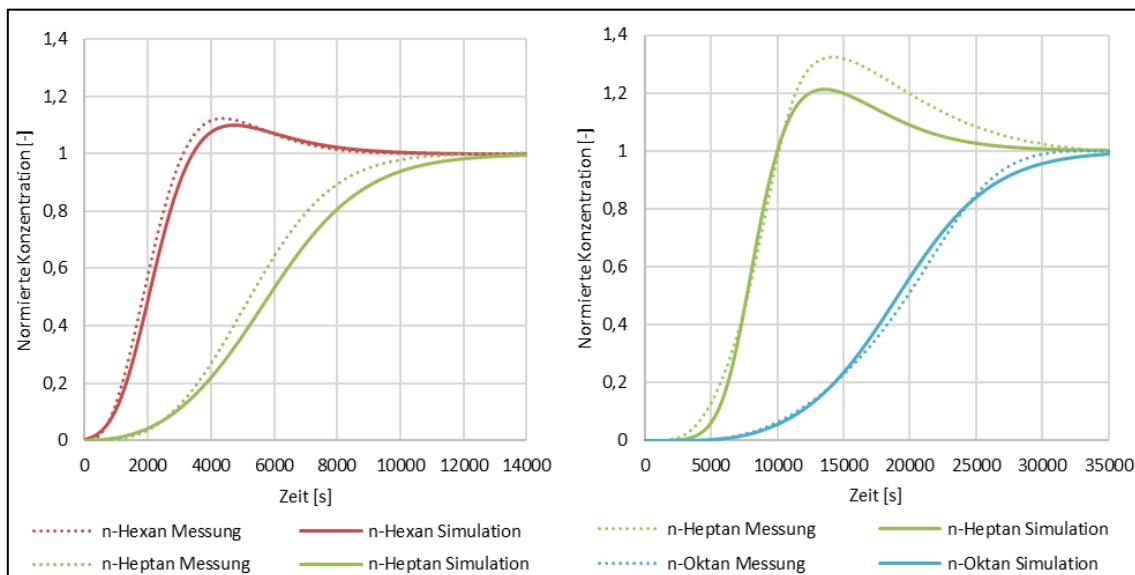


Abbildung 48: Durchbruchskurven des Gemisches n-Hexan / n-Heptan (links) und n-Heptan / n-Oktan (rechts) an Sorbead H bei 25 °C

Für beide n-Alkan-Gemische ergibt sich ein „Roll-Up“-Effekt infolge der Verdrängung durch die stärker adsorbierende Komponente. Während im binären Gemisch mit n-Hexan das C₇-Alkan n-Heptan die Komponente mit der größeren Adsorptionsaffinität darstellt und folglich eine cha-

rakteristische S-Form zeigt, ist n-Heptan im Gemisch mit n-Oktan die schwächer adsorbierende Komponente, bei der sich ein „Roll-Up“ ausbildet. Während der Verdrängungsspeak von n-Hexan ein maximales Übersteigen der Eingangskonzentration von 10 % zeigt, wird bei n-Heptan ein Übersteigen der eintretenden Gaskonzentration von bis zu 30 % im binären System mit n-Oktan detektiert. Der Grund für den in der Maximalkonzentration ausgeprägteren „Roll-Up“ stellt die höhere Beladung des n-Heptans bei gleicher Gasphasenkonzentration dar.

Auch hier liefert das auf den Reinstoffparametern basierende Simulationsmodell eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Durchbruchskurven. Die geringfügigen Abweichungen, die vor allem im Stoffsyste n-Heptan / n-Oktan zu erkennen sind, könnten wiederum mit der Abweichung in der Beschreibung des Mehrkomponentengleichgewichts durch die IAST erklärt werden.

Vergleich der Aromaten

Zur Untersuchung der simultanen Adsorption der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind in Abbildung 49 die experimentell und simulativ ermittelten Durchbruchskurven des Stoffgemischs Benzol / Toluol dargestellt.

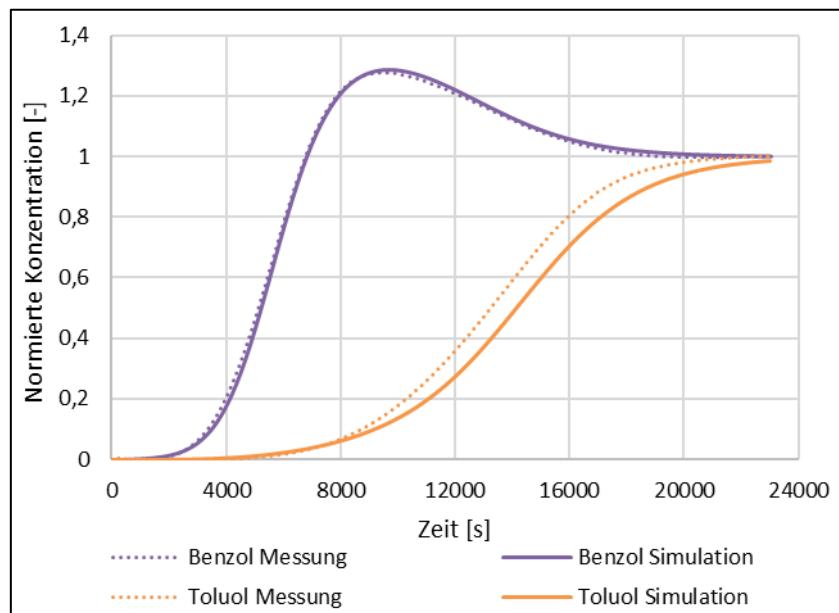


Abbildung 49: Durchbruchskurven des Gemisches Benzol / Toluol an Sorbead H bei 25 °C

Auch bei diesem binären Stoffsyste wird die schwächer adsorbierende Komponente, hier Benzol, von Toluol, der stärker adsorbierenden Komponente, verdrängt. Benzol bricht früher durch und die gemessene Konzentration am Adsorberaustritt übersteigt die vorgegebene Eingangskonzentration bedingt durch den Verdrängungseffekt zeitweise um bis zu 30 %. Die Durch-

bruchskurve von Toluol weist eine charakteristische S-Form auf, da die Toluolmoleküle aufgrund ihrer stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen nur schwach vom Benzol beeinflusst werden.

Vergleich des Kapazitätsunterschiedes

In Abbildung 50 ist das dynamische Verhalten des Kohlenwasserstoffgemisches mit der größten Kapazitätsdifferenz der Einkomponentenadsorption (Cyclohexan / Toluol) sowie zum Vergleich das mit der geringsten Kapazitätsdifferenz (Cyclohexan / n-Hexan) dargestellt.

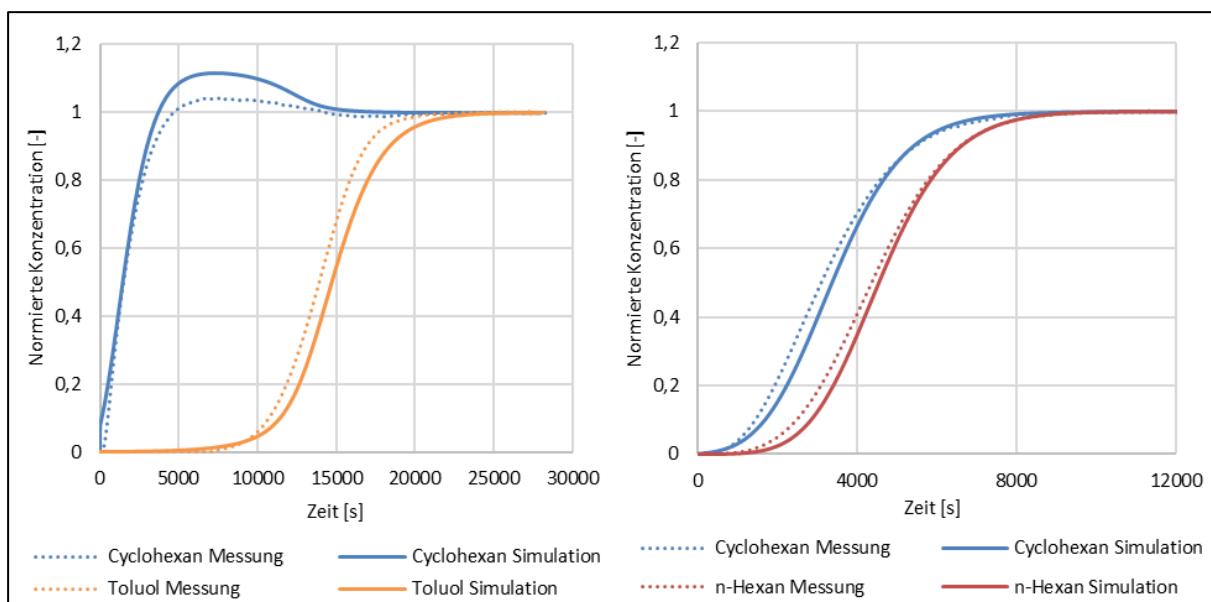


Abbildung 50: Durchbruchskurven des Gemisches Cyclohexan / Toluol (links) und Cyclohexan / n-Hexan (rechts) an Sorbead H bei 25 °C

In dem Stoffsystem Cyclohexan / Toluol lässt sich im Vergleich zu den anderen Systemen ein Initialdurchbruch der schwächer adsorbierenden Komponente Cyclohexan detektieren. Der Initialdurchbruch sowie das sich anschließende Konzentrationsmaximum des Cyclohexans lassen sich auf die große Diskrepanz der Adsorptionsaffinitäten zwischen den beiden Adsorptiven im Gemisch zurückführen. Während das Cyclohexan von allen untersuchten Kohlenwasserstoffen die geringste isostere Adsorptionsenthalpie sowie die geringste Reinstoffbeladung aufweist, besitzt Toluol die höchste Beladung und Enthalpie. Somit wird die Adsorption von Toluol im binären Gemisch im Vergleich zur Reinstoffdurchbruchskurve kaum beeinflusst, während Cyclohexan eine starke Verdrängung erfährt. Das bereits in dem Vergleich der C₆-Kohlenwasserstoffe beschriebene System Cyclohexan / n-Hexan zeigt hingegen aufgrund der geringen Differenzen in der Adsorptionsaffinität zwei charakteristische S-förmige Durchbruchskurven.

Wird die Simulationsgenauigkeit der beiden Systeme gegenübergestellt, so detektiert man größere Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten Durchbruchskurven und der Simulation bei dem System mit der höheren Beladungsdifferenz, was auf die IAST Vorhersage des Mehrkomponentengleichgewichtes zurückzuführen ist. Bedingt durch die Unterschätzung der Gemischbeladung durch die IAST, wird bei der Simulation des Cyclohexans eine deutlich höhere Verdrängung angenommen, als tatsächlich stattfindet. Gleichzeitig führt die Überschätzung der Toluolbeladung dazu, dass die simulierte Durchbruchskurve einen späteren Durchbruchszeitpunkt aufweist als die Messung. Das Stoffsystem mit der geringeren Beladungsdifferenz wird hingegen in sehr guter Genauigkeit abgebildet.

Bewertung des Vorhersagemodells

Alle experimentell ermittelten Durchbruchskurven der binären C₆-C₈-Kohlenwasserstoffsysteme lassen sich mit dem auf den Reinstoffdaten basierenden Simulationsmodell in ausreichender Genauigkeit vorausberechnen. Sowohl die Durchbruchszeitpunkte als auch die Form der S-förmigen Durchbruchskurven sowie der durch Verdrängungseffekte entstehende „Roll-Up“ können durch das Simulationsmodell gut abgebildet werden. Auch das Stoffsystem mit der geringsten Vorhersagegenauigkeit des Mehrkomponentengleichgewichts durch die ideal adsorbierende Lösungstheorie (Cyclohexan / Toluol) wird durch das dynamische Simulationsmodell in ausreichender Genauigkeit wiedergegeben.

Die meist geringfügigen Abweichungen zwischen den Vorausberechnungen des Modells und den experimentell ermittelten Durchbruchskurven konnten auf die Abweichungen der IAST in der Quantifizierung des binären Gleichgewichts, wie in Abschnitt 5.2.1 diskutiert, zurückgeführt werden.

Im Allgemeinen kann das entwickelte Modell bestehend aus dem kinetischen LDF-Modell aus Abschnitt 3.1.1 sowie der IAST genutzt werden, um die binäre Kohlenwasserstoffadsorption im Erdgasbereich basierend auf wenigen Reinstoffdaten vorherzusagen und so die Adsorberauslegung maßgeblich zu unterstützen bzw. zu optimieren. Aufgrund der guten Vorhersage der unterschiedlichen C₆-C₈-Kohlenwasserstoffkombinationen zeigt das Modell einen universellen Charakter, sodass keine stoffspezifische Anpassung des Modells im Bereich der Kohlenwasserstoffadsorption erfolgen muss.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es, die Adsorption der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an Silica-Alumina-Gelen für einen in der Erdgasaufbereitung relevanten Konzentrationsbereich systematisch zu untersuchen sowie Vorhersagemodelle für das Adsorptionsgleichgewicht und die Adsorptionsdynamik zu erarbeiten und somit die Auslegung und Optimierung der Aufbereitungsanlagen zu unterstützen.

Für die Adsorption von C₆-C₈-Kohlenwasserstoffen an dem Silica-Alumina-Gel Sorbead H sowie einer modifizierten Variante wurden Gleichgewichtsisothermen für Einzelkomponenten und für binäre Gemische bei 25 °C – 75 °C bestimmt. Dazu wurden in einem kontinuierlich durchströmten Festbettadsorber kumulative Durchbruchskurven gemessen und die Beladung des Adsorbens über eine Massenbilanz ermittelt. Aus den temperaturabhängigen Isothermen wurden isostere Adsorptionsenthalpien der vermessenen Stoffsysteme berechnet.

Für beide Adsorbentien zeigen die Aromaten Benzol und Toluol im Vergleich mit den n-Alkanen und dem Cyclohexan die höchste Kapazität und Adsorptionsenthalpie. Dies wird auf stärkere Wechselwirkungen der Aromaten mit der Adsorbensoberfläche aufgrund des Quadrupolmoments und der höheren Polarisierbarkeit zurückgeführt. Ein Vergleich der n-Alkane zeigte eine proportionale Zunahme der Gleichgewichtskapazität und Adsorptionsenthalpie mit steigender Kettenlänge. Die Zunahme der isosteren Adsorptionsenthalpie kann für die n-Alkane mit ca. 8-9 kJ·mol⁻¹ je zusätzlichem C-Atom und für die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 11-12 kJ·mol⁻¹ je C-Atom quantifiziert werden. Neben der steigenden Adsorptionsenthalpie konnte auch ein Ansteigen der Heterogenität der Adsorption mit steigender Anzahl an C-Atomen detektiert werden. Ein Vergleich zwischen n-Hexan und Cyclohexan zeigte leicht höhere Kapazitäten und Adsorptionsenthalpien des für die Adsorption geometrisch günstigeren linearen Alkans.

Beim Vergleich der Beladungen der Adsorbentien erkennt man für alle Adsorptive eine deutlich erhöhte Adsorptionskapazität des modifizierten Materials gegenüber Sorbead H. Dieser Effekt wird mit dem höheren Mikroporenvolumen des modifizierten Sorbead H erklärt. Wegen der größeren Anzahl an energetisch höherwertigen Plätzen sind ebenfalls die isosteren Adsorptionsenthalpien auf dem modifizierten Material durchgehend höher.

Des Weiteren wurde ein temperaturabhängiges Modell auf Basis des Adsorptionspotentials und der Freundlich-Gleichung hergeleitet und an die Messdaten angepasst. Alle vermessenen Systeme werden über den betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich mit einer sehr

guten Genauigkeit beschrieben. Das Modell erlaubt überdies eine Abschätzung der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie. Durch einen Vergleich der isosteren Adsorptionsenthalpien, der Adsorptionsenthalpien des temperaturabhängigen Modells und einer kalorimetrischen Vergleichsmessung konnten die Validität sowie die Grenzen der Modelle und Methoden aufgezeigt werden. Es wurde eine Korrelation zwischen der Höhe der Adsorptionsenthalpie, der Ausprägung der energetischen Heterogenität und der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie gefunden.

Zur Beschreibung der Adsorptionsdynamik wurde ein physikalisches Modell basierend auf dem LDF-Ansatz verwendet. Durch eine Anpassung der modellierten Ergebnisse an experimentell ermittelte Durchbruchskurven wurden effektive Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten sind unabhängig von der Konzentration. Für alle untersuchten Stoffsysteme ist das verwendete Modell in der Lage, die experimentell ermittelten Durchbruchskurven in guter Genauigkeit abzubilden. Daher konnte auf eine Erweiterung des Simulationsmodells zur Berücksichtigung einzelner Diffusionsmechanismen verzichtet werden.

Basierend auf den Erkenntnissen der Einkomponentenadsorption wurde das binäre Adsorptionsverhalten der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe an Sorbead H mit der Messung von Gemisch-Isothermen bei 25 °C charakterisiert. Die Kohlenwasserstoffe zeigen je nach Mischung und Adsorptionsaffinität ein unterschiedliches Verhalten. Liegt eine große Diskrepanz zwischen der Adsorptionsaffinität der betrachteten Kohlenwasserstoffe vor, so erfährt das Adsorptiv mit der geringeren Affinität bedingt durch starke Verdrängungseffekte eine deutliche Beladungsreduktion im Vergleich zur Reinstoffkapazität. Die stärker adsorbierende Komponente im Gemisch wird hingegen wesentlich geringer beeinflusst. Werden Gemische mit ähnlichen Adsorptionsaffinitäten untersucht, so ist der Konkurrenz- bzw. Verdrängungseffekt der beiden Kohlenwasserstoffe im Gemisch ähnlich.

Anhand der binären Gemisch-Isothermen ausgewählter Stoffpaare wurde die Anwendbarkeit und Genauigkeit der Theorie der ideal adsorbierenden Lösungen (IAST) untersucht. Für alle vermessenen Zweikomponentensysteme beschreibt die IAST den realen Adsorptionszustand mit sehr hoher Genauigkeit. Zumeist wird die Beladung der stärker adsorbierenden Komponente etwas überschätzt und die Beladung der schwächer adsorbierenden Komponente unterschätzt. Die Genauigkeit der Vorhersage der IAST ist besser, wenn die beiden Komponenten der Mischung möglichst ähnliche Wechselwirkungen mit der Oberfläche und mit benachbarten adsorbierten Molekülen ausbilden wie bei der Reinstoffadsorption. Dies lässt sich gut mit den Werten der symmetrisch normierten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in der flüssigen Phase korrelieren, die bei Stoffpaaren mit sehr ähnlichen Wechselwir-

kungen nicht stark von eins abweichen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage der IAST besser bei kleinen Bedeckungsgraden und geringen Beladungsdifferenzen der reinen Komponenten ist.

Zur Untersuchung der Adsorptionsdynamik wurden anschließend binäre Durchbruchskurvenexperimente durchgeführt und das Verhalten der Adsorptive diskutiert. Ein binäres Kohlenwasserstoffgemisch mit Adsorptiven stark unterschiedlicher Affinität zeigt für die schwächer adsorbierende Komponente ein Übersteigen der Eingangskonzentration („Roll-Up“) aufgrund der starken Verdrängung durch das Adsorptiv mit größerer Adsorptionsaffinität. Das dynamische Verhalten von zwei Kohlenwasserstoffen ähnlicher Affinität zeigt dagegen zwar eine Konkurrenz um die vorhandenen Adsorptionsplätze, jedoch keine ausgeprägte Verdrängung und es bilden sich zwei S-förmige Durchbruchskurven aus, wie im Falle der Einkomponentenadsorption.

Die Durchbruchskurven der Mehrkomponentenadsorption wurden mit einem dynamischen Simulationsmodell basierend auf dem LDF-Ansatz sowie der IAST modelliert und mit Messungen verglichen. Als Datengrundlage dienten lediglich Reinstoffisothermen sowie die im Einkomponentensystem ermittelten stoffspezifischen effektiven Diffusionskoeffizienten.

Die dynamischen Durchbruchskurven der binären Kohlenwasserstoffgemische konnten mit dem Modell in sehr guter Genauigkeit vorhergesagt werden. Es konnte sowohl das Verhalten unterschiedlich stark adsorbierender Komponenten, die bei der Beladung des Festbettes einen „Roll-Up“-Effekt erzeugen, als auch der Durchbruch von Komponenten mit ähnlicher Adsorptionsaffinität, deren Durchbruchskurven beide einen charakteristischen S-Verlauf zeigen, sehr genau beschrieben werden.

6.2 Kritische Diskussion der Arbeit

Das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Modell zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie zeigt bei Stoffsystmen mit hoher Adsorptionsenthalpie und ausgeprägter energetischer Heterogenität eine starke Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie. Im Falle der Adsorption von Toluol auf modifiziertem Sorbead H findet man zum Beispiel eine Veränderung von mehr als $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen 25 und 75 °C. Diese Temperaturabhängigkeit scheint im Vergleich zu den meisten anderen Systemen sehr groß, für die eine Veränderung im Bereich von 5 bis $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden wurde. Vermutlich ist der übergroße Zahlenwert auf Schwächen des mathematischen Modells zurückzuführen. Durch das Zusammenfassen der thermodynamisch herleitbaren Größen in die Fitting-Paramter (siehe Gleichung 2.16 und 2.17) bekommt das Modell einen halbempirischen Charakter, der einen möglichen

Grund für eine Überschätzung der Temperaturabhängigkeit durch das Modell darstellen könnte.

Da kalorimetrische Vergleichsmessungen nur bei 25 °C zur Verfügung standen, war eine experimentelle Überprüfung mit einer unabhängigen Methode nicht möglich. Da jedoch die meisten Stoffsysteme physikalisch plausible Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionsenthalpie zeigen und die Validität des Modells bei 25 °C an unabhängigen kalorimetrischen Messungen gezeigt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Abschätzung in den meisten Fällen eine gute Näherung der realen Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionsenthalpie liefert.

Ein weiterer Aspekt, der bei der Vorhersage der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpie diskutiert werden sollte, sind die mathematischen Grenzen des eingesetzten Freundlich-Isothermen-Modells, dass insbesondere für Adsorptionsenthalpien bei sehr geringen Beladungen, wie in Abschnitt 5.1.1 diskutiert, unphysikalisch hohe Werte liefert. Somit ist mit der hier verwendeten Freundlich-Gleichung eine Abschätzung der Adsorptionsenthalpie im Bereich sehr geringer Beladungen kaum möglich. Die Freundlich-Gleichung wurde dennoch gewählt, da diese zum einen eine sehr gute mathematische Beschreibung des Gleichgewichts im relevanten Beladungsbereich liefert und zum anderen bei allen in der dieser Arbeit angewendeten Modellen (IAST, LDF-Modell) zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts verwendet werden kann. Die Verwendung von Isothermengleichungen wie z.B. der Toth-Isotherme, die bei geringen Beladungen einen linearen Anstieg vorhersagen, könnte die Einschränkung der Freundlich-Gleichung in geringen Beladungsbereichen beheben. Da jedoch für ein solches Isothermen-Modell die Kenntnis der Sättigungsbeladung erforderlich ist, die aus den Messungen in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich nicht zu ermitteln ist, wurde auf die Anwendung einer solchen Gleichung verzichtet.

Das in Kapitel 3 vorgestellte LDF-Modell zur Simulation der instationären Adsorptionsprozesse nutzt einige vereinfachende Annahmen, die eine Auswirkung auf die Größe der ermittelten Kinetikparameter (effektive Diffusionskoeffizienten) besitzen können. So werden z.B. durch die eindimensionale Simulationsmethodik radiale Effekte auf die Diffusionsprozesse vernachlässigt, die abhängig von den hydrodynamischen Versuchsparametern einen signifikanten Einfluss haben könnten [96,102]. Jedoch lässt sich an den Simulationsergebnissen zeigen, dass das gewählte Modell die experimentell ermittelte Dynamik erfolgreich beschreiben kann und darüber hinaus die ermittelten Kinetikparameter als Grundlage für die komplexere Gemischadsorption verwendet werden können.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die IAST eine gute Vorausberechnung des Mehrkomponentengleichgewichtes liefert, wobei die geringfügigen Abweichungen zwi-

schen den Experimenten und der Vorausberechnung mit der begrenzten Idealität der Stoffsysteme sowie der Beladungsdifferenz erklärt werden konnten. Die Abweichung bei der IAST-Modellierung des Mehrkomponentengleichgewichtes wird ebenfalls für die geringfügigen Abweichungen zwischen der auf dem LDF-Modell und der IAST basierenden dynamischen Simulation der binären Gemische und den experimentell ermittelten Durchbruchskurven angeführt. Jedoch kann an dieser Stelle auch hinterfragt werden, ob die Verwendung der angepassten Diffusionskoeffizienten aus den Einkomponentenmessungen gerechtfertigt ist. Diese beruht auf der Annahme, dass die Diffusionsprozesse im Einkomponentensystem auch eine genaue Beschreibung der Diffusion in den binären Systemen liefern. Da zurzeit kein genaues Modell zur Vorhersage des Mehrkomponentengleichgewichtes vorliegt, kann dieser Zusammenhang nicht vollständig aufgeklärt werden.

6.3 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit liefern einige Ansätze zur weiterführenden Forschung bezüglich der Adsorption höherer Kohlenwasserstoffe in der Erdgasaufbereitung.

Mit Kenntnis der in dieser Arbeit beschriebenen Einflussgrößen und Mechanismen könnte eine Weiterentwicklung von oxidischen Adsorbentien zur verbesserten Abscheidung der höheren Kohlenwasserstoffe bei der Erdgasaufbereitung erfolgen. Die Ziele sollten dabei die Erhöhung der Adsorptionskapazität und die Verbesserung der Selektivität bei der Trennung der komplexen Gasgemische sein.

Das in dieser Arbeit gezeigte Modell zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie sollte in weiteren Forschungsarbeiten validiert und in anderen Anwendungsfällen geprüft werden. Hierzu sind vor allem kalorimetrische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen erforderlich.

Das in der dynamischen Simulation genutzte kinetische Diffusionsmodell, das alle ablaufenden Diffusionsmechanismen im Poresystem in einem effektiven Diffusionskoeffizienten zusammenfasst, könnte in folgenden Arbeiten durch ein genaueres Modell ersetzt werden, das Aufschluss über die maßgeblichen Diffusionsmechanismen im Poresystem liefern kann. Ein Ansatz wäre die Modellierung einer parallel ablaufenden Porendiffusion (Knudsendiffusion und freie Diffusion) und Oberflächendiffusion. Modelle zur mathematischen Beschreibung der Oberflächendiffusion sind der Ansatz nach Valiullin [86] und das Darken-Modell [30,107].

Die Vorhersagen der IAST in der vorliegenden Arbeit zur konkurrierenden Adsorption von zwei Komponenten könnten auf ternäre und höhere Gemische erweitert werden, um die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf komplex zusammengesetzte Erdgase zu verbessern. Eine interessante Fragestellung ist dabei, ob die Annahme einer idealen adsorbierenden Lösung auch in komplexen Gemischen noch zu guten Vorhersagen führt oder ob deutliche Abweichungen gefunden werden, die durch die Einführung von Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden müssen.

In weiteren Forschungsarbeiten sollte ebenfalls das für den binären Fall entwickelte Simulationsmodell auf beispielweise ternäre Kohlenwasserstoffsysteme erweitert und dessen Vorhersagequalität geprüft werden. Bei der Erweiterung des Simulationsmodells muss ein Weg gefunden werden, um die Steigung der Mehrkomponenten-Isotherme zu bestimmen, die für die Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten benötigt wird (siehe Gleichung 3.5). Dazu kann zum einen die in Abschnitt 2.3.3 vorgestellte Erweiterung der IAST, die eine analytische Lö-

sung und damit eine für das kinetische Modell analytisch ableitbare Isotherme liefert, auf ternäre Systeme erweitert werden. Zum anderen könnte eine numerische Ableitung der Mehrkomponenten-Isotherme mit Hilfe der iterativ bestimmten Lösung der IAST berechnet werden. Die im kinetischen Modell verwendeten effektiven Diffusionskoeffizienten der Einzelkomponentenadsorption sollten auch im Falle von drei oder mehr Komponenten eine gute Beschreibung der Diffusion im Gemisch liefern, da sich die betrachteten Konzentrationen aller höheren Kohlenwasserstoffe in der technischen Erdgasaufbereitung im Spurenbereich befinden, so dass keine gegenseitige Beeinflussung des Stofftransports zu erwarten ist.

Neben der Ausweitung der Forschung zur Kohlenwasserstoffabscheidung wäre es von großem Interesse, die hier ermittelten Erkenntnisse auf die Abtrennung anderer Erdgaskomponenten anzuwenden. Von besonderer Bedeutung ist die Untersuchung der Tauglichkeit der Modelle zur Beschreibung des Einflusses von Schwefelkomponenten sowie Wasser und CO₂.

V. Literaturverzeichnis

1. BP energy economics. *BP Energy Outlook 2018*, 2018.
2. Mokhatab, S. *Handbook of liquefied natural gas*; Gulf: Oxford u.a., 2014.
3. Demirbas, A. *Methane Gas Hydrate. (Green Energy and Technology)*, 1. Aufl.; Springer Verlag London Limited: s.l., 2010.
4. Kohl, A.L.; Nielsen, R.B. *Gas purification*, 5. ed.; Gulf Publ: Houston Texas, 1997.
5. MOKHATAB, S.P.W.A.M.J.Y. *HANDBOOK OF NATURAL GAS TRANSMISSION AND PROCESSING. Principles and practices*; GULF PROFESSIONAL: [S.l.], 2018.
6. Faramawy, S.; Zaki, T.; Sakr, A.A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2016**, *34*, 34–54, doi:10.1016/j.jngse.2016.06.030.
7. Tagliabue, M.; Farrusseng, D.; Valencia, S.; Aguado, S.; Ravon, U.; Rizzo, C.; Corma, A.; Mirodatos, C. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155*, 553–566, doi:10.1016/j.cej.2009.09.010.
8. Baker, R.W.; Lokhandwala, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2109–2121, doi:10.1021/ie071083w.
9. Alcheikhhamdon, Y.; Hoorfar, M. Natural gas quality enhancement: A review of the conventional treatment processes, and the industrial challenges facing emerging technologies. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2016**, *34*, 689–701, doi:10.1016/j.jngse.2016.07.034.
10. Bahadori, A. *Natural gas processing. Technology and engineering design*; Elsevier Science: Amsterdam, 2014.
11. Mitariten, M.; Lind, W. *The Sorbead Quick-Cycle Process For Simultaneous Removal of Water, Heavy Hydrocarbons and Mercaptans from Natural Gas*, 2007.
12. Mokhatab, S.; Meyer, P. *Selecting Best Technology Lineup for Designing Gas Processing Units*, 2009.
13. Al-Megren, H.A. *Advances in natural gas technology*, 1st ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012.
14. Netusil, M.; Ditzl, P. Comparison of three methods for natural gas dehydration. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 471–476, doi:10.1016/S1003-9953(10)60218-6.
15. Daiminger, U.; Lind, W. *Adsorption Processes for Natural Gas Treatment*, 2004.
16. Stewart, M.; Arnold, K. *Gas sweetening and processing field manual*, 2011.
17. Berg, C.H.O. Adsorption process and apparatus.
18. Kahle, H. Process for the purification and separation of gas mixture.
19. Howard, K.; Lafferty, J.L.; Montgomery, R.R. Selective adsorption process.
20. Bonjour, J.; Chalfen, J.-B.; Meunier, F. Temperature Swing Adsorption Process with Indirect Cooling and Heating. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5802–5811, doi:10.1021/ie011011j.
21. Salazar Duarte, G.; Schürer, B.; Voss, C.; Batten, D. Adsorptive Separation of CO₂ from Flue Gas by Temperature Swing Adsorption Processes. *CBEN* **2017**, *4*, 277–288, doi:10.1002/cben.201600029.
22. Duarte, G.S.; Schürer, B.; Voss, C.; Batten, D. Modeling and Simulation of a Tube Bundle Adsorber for the Capture of CO₂ from Flue Gases. *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88*, 336–345, doi:10.1002/cite.201500031.
23. Mulgundmath, V.; Tezel, F.H. Optimisation of carbon dioxide recovery from flue gas in a TPSA system. *Adsorption* **2010**, *16*, 587–598, doi:10.1007/s10450-010-9255-9.

24. Su, F.; Lu, C. CO₂ capture from gas stream by zeolite 13X using a dual-column temperature/vacuum swing adsorption. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9021, doi:10.1039/c2ee22647b.

25. Su, F.; Lu, C.; Chung, A.-J.; Liao, C.-H. CO₂ capture with amine-loaded carbon nanotubes via a dual-column temperature/vacuum swing adsorption. *Applied Energy* **2014**, *113*, 706–712, doi:10.1016/j.apenergy.2013.08.001.

26. Herlod, R.H.M.; Mokhatab, S. *Optimal Design and Operation of Molecular Sieve Dehydration Units - Part 1*, 2017.

27. Mokhatab, S.; Northrop, S.; Mitariten, M. Controlling the hydrocarbon dew point of pipeline gas. *Petroleum Technology Quarterly* **2017**, 109–116.

28. Campbell, J.M.; Hubbard, R.A. *Gas conditioning and processing*, 8th ed.; John M. Campbell and Company: Norman, Oklahoma, 1966-2004.

29. Sadighi, S.; Asgari, M.; Mohammadi, H.; Noorbakhsh, F. Increasing the efficiency of a temperature swing adsorption (TSA) natural gas dehydration plant. *Petroleum and Coal* **2016**, 260–269.

30. Do, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*; Imperial College Press, 1998.

31. Wang, G.; Dou, B.; Zhang, Z.; Wang, J.; Liu, H.; Hao, Z. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *Journal of environmental sciences (China)* **2015**, *30*, 65–73, doi:10.1016/j.jes.2014.10.015.

32. Zhang, X.; Gao, B.; Creamer, A.E.; Cao, C.; Li, Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of hazardous materials* **2017**, *338*, 102–123, doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.013.

33. Yang, Q.; Wiersum, A.D.; Llewellyn, P.L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: A computational exploration. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, *47*, 9603–9605, doi:10.1039/c1cc13543k.

34. Réguer, A.; Sochard, S.; Hort, C.; Platel, V. Measurement and modelling of adsorption equilibrium, adsorption kinetics and breakthrough curve of toluene at very low concentrations on to activated carbon. *Environmental technology* **2011**, *32*, 757–766, doi:10.1080/09593330.2010.512297.

35. Guelli Ulson de Souza, S.M.d.A.; da Luz, A.D.; da Silva, A.; Ulson de Souza, A.A. Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 6461–6469, doi:10.1021/ie2026772.

36. Lillo-Ródenas, M.A.; Fletcher, A.J.; Thomas, K.M.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. *Carbon* **2006**, *44*, 1455–1463, doi:10.1016/j.carbon.2005.12.001.

37. Malek, A.; Farooq, S. Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel. *AIChE J.* **1997**, *43*, 761–776, doi:10.1002/aic.690430321.

38. Bläker, C. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kombination von Adsorptionsvolumetrie und -kalorimetrie*, 1. Auflage; Shaker: Herzogenrath, 2018.

39. Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Dreisbach, F.; Batten, D. Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *241*, 1–10, doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.037.

40. Barthomeuf, D.; Ha, B.-H. Adsorption of benzene and cyclohexane on faujasite-type zeolites. Part 1.—Thermodynamic properties at low coverage. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1973**, *69*, 2147, doi:10.1039/F19736902147.

41. Barthomeuf, D.; Ha, B.-H. Adsorption of benzene and cyclohexane on faujasite-type zeolites. Part 2.—Adsorption site efficiency and zeolite field influence at high coverage. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1973**, *69*, 2158, doi:10.1039/F19736902158.

42. Bezzu, A.G.; Kočířík, M.; Kiselev, A.V.; Lopatkin, A.A.; Vasilyeva, E.A. Potential energy of adsorption in Na-X zeolite and adsorption thermodynamic characteristics of molecules with quadrupole moments. *Zeolites* **1986**, *6*, 101–106, doi:10.1016/S0144-2449(86)80005-7.

43. Song, L.; Rees, L.V.C. Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency-response techniques. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35-36*, 301–314, doi:10.1016/S1387-1811(99)00229-2.

44. Takahashi, A.; Yang, F.H.; Yang, R.T. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 2487–2496, doi:10.1021/ie0109657.

45. PAPAOANNOU, C. Examination of the adsorption of hydrocarbons at low coverage on faujasite zeolites. *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 799–805, doi:10.1016/S0167-2738(97)00184-7.

46. Inel, O. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some hydrocarbons on 4A and 13X zeolites by inverse gas chromatography. *Chemical Engineering Journal* **2002**, *88*, 255–262, doi:10.1016/S1385-8947(02)00026-8.

47. Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A.; Coca, J. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1049*, 139–146, doi:10.1016/j.chroma.2004.07.061.

48. Steffan, D.G.; Akgerman, A. Single-Component and Binary-Mixture Adsorption of Volatile Organic Contaminants on Silica Gel. *Environmental Engineering Science* **1998**, *15*, 191–202.

49. Steffan, D.G.; Akgerman, A. Thermodynamic modeling of binary and ternary adsorption on silica gel. *AICHE J.* **2001**, *47*, 1234–1246, doi:10.1002/aic.690470530.

50. Wang, C.-M.; Chang, K.-S.; Chung, T.-W.; Wu, H. Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 527–531, doi:10.1021/je0302102.

51. Birkmann, F.; Pasel, C.; Luckas, M.; Batten, D. Trace Adsorption of Ethane, Propane, and n-Butane on Microporous Activated Carbon and Zeolite 13X at Low Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 1973–1982, doi:10.1021/acs.jced.6b01068.

52. Song, L.; Sun, Z.; Duan, L.; Gui, J.; McDougall, G.S. Adsorption and diffusion properties of hydrocarbons in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *104*, 115–128, doi:10.1016/j.micromeso.2007.01.015.

53. Liu, J.-c.; Shen, B.-x.; Dong, J.-h. Analysis of n-C4~n-C10 mixtures in 5A molecular sieves using IAS theory with multi-site Langmuir isotherms. *Adsorption* **2009**, *15*, 423–428, doi:10.1007/s10450-009-9191-8.

54. Song, L.; Sun, Z.-L.; Ban, H.-Y.; Dai, M.; Rees, L.V.C. Benzene Adsorption in Microporous Materials. *Adsorption* **2005**, *11*, 325–339, doi:10.1007/s10450-005-5400-2.

55. Berg, F.; Pasel, C.; Luckas, M.; Eckardt, T.; Batten, D. Adsorption of Cyclic Hydrocarbons on Silica Alumina Gels in Natural Gas Processing. *Chemie Ingenieur Technik* **2017**, *89*, 935–943, doi:10.1002/cite.201600183.

56. Birkmann, F.; Pasel, C.; Luckas, M.; Batten, D. Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Light Hydrocarbons on Microporous Activated Carbon at Low Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 8023–8035, doi:10.1021/acs.iecr.8b00678.

57. Ushiki, I.; Ota, M.; Sato, Y.; Inomata, H. Prediction of VOCs adsorption equilibria on activated carbon in supercritical carbon dioxide over a wide range of temperature and pressure by using pure component adsorption data: Combined approach of the Dubinin–Astakhov equation and the non-ideal adsorbed solution theory (NIAST). *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *375*, 293–305, doi:10.1016/j.fluid.2014.05.004.

58. Ushiki, I.; Ota, M.; Sato, Y.; Inomata, H. VOCs (acetone, toluene, and n-hexane) adsorption equilibria on mesoporous silica (MCM-41) over a wide range of supercritical carbon

dioxide conditions: Experimental and theoretical approach by the Dubinin–Astakhov equation. *Fluid Phase Equilibria* **2015**, *403*, 78–84, doi:10.1016/j.fluid.2015.06.019.

59. Ushiki, I.; Sato, Y.; Ota, M.; Inomata, H. Adsorption equilibria of volatile organic compounds on various adsorbents in supercritical carbon dioxide: Measurement and analysis by the Dubinin-Astakhov equation. *Fluid Phase Equilibria* **2016**, *420*, 58–67, doi:10.1016/j.fluid.2016.02.007.

60. Chen, S.; Jin, L.; Chen, X. The effect and prediction of temperature on adsorption capability of coal/CH4. *Procedia Engineering* **2011**, *26*, 126–131, doi:10.1016/j.proeng.2011.11.2149.

61. Fox, J.P.; Rooy, V.; Bates, S.P. Simulating the adsorption of linear, branched and cyclic alkanes in silicalite-1 and AlPO4-5. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *69*, 9–18, doi:10.1016/j.micromeso.2003.12.022.

62. Vlugt, T.J.H.; Krishna, R.; Smit, B. Molecular Simulations of Adsorption Isotherms for Linear and Branched Alkanes and Their Mixtures in Silicalite. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1102–1118, doi:10.1021/jp982736c.

63. Askalany, A.A.; Saha, B.B. Derivation of isosteric heat of adsorption for non-ideal gases. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2015**, *89*, 186–192, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.05.018.

64. Askalany, A.A.; Saha, B.B. Towards an accurate estimation of the isosteric heat of adsorption - A correlation with the potential theory. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *490*, 59–63, doi:10.1016/j.jcis.2016.11.040.

65. Srinivasan, K.; Dutta, P.; Ng, K.C.; Saha, B.B. Calculation of Heat of Adsorption of Gases and Refrigerants on Activated Carbons from Direct Measurements Fitted to the Dubinin–Astakhov Equation. *Adsorption Science & Technology* **2012**, *30*, 549–565, doi:10.1260/0263-6174.30.7.549.

66. Condon, J.B. Heats of physisorption and the predictions of chi theory. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *53*, 21–36, doi:10.1016/S1387-1811(02)00321-9.

67. Cao, D.V.; Sircar, S. Temperature Dependence of the Isosteric Heat of Adsorption. *Adsorption Science & Technology* **2016**, *19*, 887–894, doi:10.1260/0263617011494646.

68. HUANG, Y. The temperature dependence of isosteric heat of adsorption on the heterogeneous surface. *Journal of Catalysis* **1972**, *25*, 131–138, doi:10.1016/0021-9517(72)90210-2.

69. Farooq, S.; Ruthven, D.M. Dynamics of kinetically controlled binary adsorption in a fixed bed. *AIChE J.* **1991**, *37*, 299–301, doi:10.1002/aic.690370219.

70. Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*; Wiley: New York, 1984.

71. Yang, R.T. Gas separation by adsorption processes. *Can. J. Chem. Eng.* **1987**, *67*, 174, doi:10.1002/cjce.5450670126.

72. Myers, A.L.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* **1965**, *11*, 121–127, doi:10.1002/aic.690110125.

73. Walton, K.S.; Sholl, D.S. Predicting multicomponent adsorption: 50 years of the ideal adsorbed solution theory. *AIChE J.* **2015**, *61*, 2757–2762, doi:10.1002/aic.14878.

74. LeVan, M.D.; Vermeulen, T. Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3247–3250, doi:10.1021/j150622a009.

75. Valenzuela, D.P.; Myers, A.L. *Adsorption equilibrium data handbook*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1989.

76. Al-Baghli, N.A.; Loughlin, K.F. Binary and Ternary Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene on Titanosilicate ETS-10 Zeolite. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 248–254, doi:10.1021/je050364c.

77. Guo, Y.; Thibaud-Erkey, C.; Akgerman, A. Gas-Phase Adsorption and Desorption of Single-Component and Binary Mixtures of Volatile Organic Contaminants on Soil. *Environmental Engineering Science* **1998**, *15*, 203–213, doi:10.1089/ees.1998.15.203.

78. Bazan, R.E.; Bastos-Neto, M.; Staudt, R.; Papp, H.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante, C.L. Adsorption Equilibria of Natural Gas Components on Activated Carbon: Pure and Mixed Gas Isotherms. *Adsorption Science & Technology* **2008**, *26*, 323–332, doi:10.1260/026361708787548783.

79. He, P.; Liu, H.; Li, Y.; Zhu, J.; Huang, S.; Lei, Z.; Wang, P.; Tian, H. Adsorption of benzene and propene in zeolite MCM-22: a grand canonical Monte Carlo study. *Adsorption* **2012**, *18*, 31–42, doi:10.1007/s10450-011-9378-7.

80. Chen, H.; Sholl, D.S. Examining the accuracy of ideal adsorbed solution theory without curve-fitting using transition matrix Monte Carlo simulations. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 6431–6437, doi:10.1021/la700351c.

81. Yun, J.-H.; Choi, D.-K. Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed. *AICHE J.* **1999**, *45*, 751–760.

82. Batten, D.; Breitbach, M. *Adsorptionstechnik*, Reprint; Springer: Berlin, 2001.

83. Farooq, S.; Ruthven, D.M. A comparison of linear driving force and pore diffusion models for a pressure swing adsorption bulk separation process. *Chemical Engineering Science* **1990**, *45*, 107–115, doi:10.1016/0009-2509(90)87085-7.

84. Joly, A.; Perrard, A. Linear driving force models for dynamic adsorption of volatile organic compound traces by porous adsorbent beds. *Mathematics and Computers in Simulation* **2009**, *79*, 3492–3499, doi:10.1016/j.matcom.2009.04.011.

85. Wu, C.-Y.; Chung, T.-W.; Yang, T.C.K.; Chen, M.-T. Dynamic determination of the concentration of volatile alcohols in a fixed bed of zeolite 13X by FT-IR. *Journal of hazardous materials* **2006**, *137*, 893–898, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.03.007.

86. Valiullin, R.; Karger, J.; Glaser, R. Correlating phase behaviour and diffusion in mesopores: perspectives revealed by pulsed field gradient NMR. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2009**, *11*, 2833–2853, doi:10.1039/B822939B.

87. Choudhary, V.R. Evaluation of effective diffusivity of adsorbate in the absence of adsorption and surface diffusion. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1983**, *33*, 191–195, doi:10.1002/jctb.504330405.

88. TRAEGNER, U.; SUIDAN, M. Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. *Water Research* **1989**, *23*, 267–273, doi:10.1016/0043-1354(89)90091-2.

89. Möller, A.; Eschrich, R.; Reichenbach, C.; Guderian, J.; Lange, M.; Möllmer, J. Dynamic and equilibrium-based investigations of CO₂-removal from CH₄-rich gas mixtures on microporous adsorbents. *Adsorption* **2016**, *23*, 197–209, doi:10.1007/s10450-016-9821-x.

90. *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*; Weiß, S., Ed., 2., völlig neu bearb. Aufl.; VCH-Verl.-Ges: Weinheim, 1996.

91. Atkins, P.W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*, 5. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, Bergstr, 2013.

92. Martinez, C.R.; Iverson, B.L. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191, doi:10.1039/C2SC20045G.

93. Sander, S. Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Evaluation von Adsorptionsgleichgewichtsmodellen. Dissertation; Carl von OssietzkyUniversität Oldenburg, Oldenburg, 2000.

94. Urano, K.; Koichi, Y.; Nakazawa, Y. Equilibria for adsorption of organic compounds on activated carbons in aqueous solutions I. Modified Freundlich isotherm equation and adsorption potentials of organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* **1981**, *81*, 477–485, doi:10.1016/0021-9797(81)90429-X.

95. HUANG, T.-C.; CHO, L.-T. Relationships between constants of the freundlich equation and temperature for gaseous adsorption. *Chemical Engineering Communications* **1989**, *75*, 181–194.

96. Kast, W. *Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*; VCH: Weinheim, 1988.

97. Butt, J.B. *Reaction kinetics and reactor design*: 2nd ed., revised and expanded.

98. Karger, J.; Ruthven, D.M.; Theodorou, D.N. *Diffusion in nanoporous materials*; Wiley-VCH: Weinheim, op. 2012.

99. Choi, J.-G.; DO, D.D.; DO, H.D. Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4005–4031, doi:10.1021/ie010195z.

100. Schneider, P.; Smith, J.M. Chromatographic study of surface diffusion. *AICHE J.* **1968**, *14*, 886–895, doi:10.1002/aic.690140613.

101. Gunn, D.J. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chemical Engineering Science* **1987**, *42*, 363–373, doi:10.1016/0009-2509(87)85066-2.

102. Tsotsas, E.; Schlünder, E.-U. Strömungsungleichverteilung und axiale Dispersion in Festbetten. *Chemie Ingenieur Technik* **1989**, *61*, 243–246, doi:10.1002/cite.330610313.

103. Sontheimer, H. *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*; DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe - TH: Karlsruhe, 1985.

104. Steuten, B. Adsorptive Entfernung von Schwefelverbindungen aus Erdgas. Dissertation; Universität Duisburg-Essen, 2014.

105. Wakao, N.; Kagei, S. *Heat and mass transfer in packed beds*; Gordon and Breach Science Publishers: New York, 1982.

106. Wakao, N.; Smith, J.M. Diffusion and Reaction in Porous Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1964**, *3*, 123–127, doi:10.1021/i160010a007.

107. Birkmann, F. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen; Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2018.

108. Schweighart, P.J. Adsorption mehrerer Komponenten in biporösen Adsorbentien. Dissertation; TU München, 1993.

109. Ulm, J. *Numerische Lösung gewöhnlicher und partieller Differenzialgleichungen. Finite-Elemente-Methode (FEM) - Finite-Differenzen-Methode (FDM) - Aufgaben mit Lösungen*; expert verlag: Renningen, 2018.

110. *VDI-Wärmeatlas. Mit 320 Tabellen*; Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 11., bearb. und erw. Aufl.; Springer Vieweg: Berlin, 2013.

111. Fuller, E.N.; Ensley, K.; Giddings, J.C. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 3679–3685, doi:10.1021/j100845a020.

112. Yang, R.T. *Adsorbents. Fundamentals and applications*; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2003.

113. Ide, M.; El-Roz, M.; Canck, E. de; Vicente, A.; Planckaert, T.; Bogaerts, T.; van Driessche, I.; Lynen, F.; van Speybroeck, V.; Thybault-Starzyk, F.; et al. Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: total versus accessible silanols. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 642–650, doi:10.1039/c2cp42811c.

114. Boer, J.H. de. Constitution and properties of silica-alumina-catalysts. *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, *52*, 109, doi:10.1039/DF9715200109.

115. Ponec, V.; Knor, Z.; Černý, S. *Adsorption on solids*; Butterworth: London, 1974.

116. Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, [Nachdr.]; Acad. Press: Boston, 2008.

117. Hensen, E.J.M.; Poduval, D.G.; Magusin, P.C.M.M.; Coumans, A.E.; van Veen, J.A.R. Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. *Journal of Catalysis* **2010**, *269*, 201–218, doi:10.1016/j.jcat.2009.11.008.

118. Iler, R.K. *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*; Wiley: New York NY u.a., 1979.

119. Hensen, E.J.M.; Poduval, D.G.; Ligthart, D. A. J. Michel; van Veen, J. A. Rob; Rigutto, M.S. Quantification of Strong Brønsted Acid Sites in Aluminosilicates. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8363–8374, doi:10.1021/jp9106348.

120. Zhuravlev, L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir* **1987**, *3*, 316–318, doi:10.1021/la00075a004.

121. Hensen, E.J.M.; Poduval, D.G.; Degirmenci, V.; Ligthart, D.A.J.M.; Chen, W.; Maugé, F.; Rigutto, M.S.; van Veen, J.R. Acidity Characterization of Amorphous Silica–Alumina. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21416–21429, doi:10.1021/jp309182f.

122. Lastoskie, C.; Gubbins, K.E.; Quirke, N. Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: A density functional theory model. *Langmuir* **1993**, *9*, 2693–2702, doi:10.1021/la00034a032.

123. Haul, R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, *86*, 957, doi:10.1002/bbpc.19820861019.

124. Schönbucher, A. *Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2002.

125. Lide, D.R. *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 88th ed.; CRC: Boca Raton, Fla., London, 2008.

126. Vrbancich, J.; Ritchie, G.L.D. Quadrupole moments of benzene, hexafluorobenzene and other non-dipolar aromatic molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 648, doi:10.1039/F29807600648.

127. Craven, I.E.; Hesling, M.R.; Laver, D.R.; Lukins, P.B.; Ritchie, G.L.D.; Vrbancich, J. Polarizability anisotropy, magnetic anisotropy, and quadrupole moment of cyclohexane. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 627–631, doi:10.1021/j100339a026.

128. Schauer, M.; Bernstein, E.R. Calculations of the geometry and binding energy of aromatic dimers: Benzene, toluene, and toluene–benzene. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 3722–3727, doi:10.1063/1.448908.

129. Elola, M.D.; Ladanyi, B.M.; Scodinu, A.; Loughnane, B.J.; Fourkas, J.T. Effects of molecular association on polarizability relaxation in liquid mixtures of benzene and hexafluorobenzene. *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 24085–24099, doi:10.1021/jp054733n.

130. Applequist, J. Atom charge transfer in molecular polarizabilities: Application of the Olson-Sundberg model to aliphatic and aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6016–6023, doi:10.1021/j100124a039.

131. *Enthalpies of vaporization of organic compounds. A crit. review and data compilation*; Majer, V.; Svoboda, V., Eds.; Blackwell Scient. Publ: Oxford, 1985.

132. Bey, O.; Eigenberger, G. Fluid flow through catalyst filled tubes. *Chemical Engineering Science* **1997**, *52*, 1365–1376, doi:10.1016/S0009-2509(96)00509-X.

133. Steuten, B.; Pasel, C.; Luckas, M.; Bathen, D. Trace Level Adsorption of Toxic Sulfur Compounds, Carbon Dioxide, and Water from Methane. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 2465–2473, doi:10.1021/je400298r.

134. Barlow, R.J. *Statistics. A Guide to the Use of Statistical Methods in the Physical Sciences*; Wiley: Hoboken, 2013.

135. Grabe, M. *Grundriss der Generalisierten Gauß'schen Fehlerrechnung*; Springer Berlin Heidelberg: s.l., 2011.

136. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, 6., vollst. überarb. erw. Aufl. 2014; Springer: Berlin, 2014.

137. Bläker, C.; Luckas, M.; Pasel, C.; Dreisbach, F.; Bathen, D. Entwicklung eines Messgeräts zur Kopplung von kalorimetrischen und volumetrischen Sorptionsmessungen. *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88*, 282–290, doi:10.1002/cite.201500142.

138. Berg, F.; Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M., Eckardt, T.; Batten, D. Load-dependent heat of adsorption of C6 hydrocarbons on silica alumina gel. *Micorporous and Mesoporous Materials* **2018**, 264, S.208-217, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.01.021
139. Berg, F.; Gohlke, K.; Pasel, C.; Luckas, M.; Eckardt, T.; Batten, D. Single and Binary Mixture Adsorption Behaviors of C6-C8 Hydrocarbons on Slica-Alumina Gel, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2018**, 48, 16451-16463, doi: 10.1021/acs.iecr.8b04498

VI. Anhang

A1 Vergleich IAST und LeVan und Vermeulen Erweiterung

Anhand einiger Stoffsysteme wurden die Ergebnisse der ursprünglichen IAST-Berechnung mit den Ergebnissen der Berechnung nach dem Ansatz von LeVan und Vermeulen verglichen. Abbildung 51 zeigt beispielhaft für das Stoffsystem n-Hexan / Benzol die Vorhersagen der beiden Ansätze für die Beladung im Mehrkomponentenfall.

Der Vergleich der beiden Ansätze zeigt deutlich, dass die Ergebnisse der originalen IAST-Berechnung für das betrachtete System mit dem Ansatz von LeVan und Vermeulen nahezu exakt übereinstimmen. Ein Test mit weiteren Stoffsystemen konnte dieses Ergebnis für alle betrachteten Adsorptive bestätigen. Daher konnte der Ansatz von LeVan und Vermeulen aufgrund seiner analytischen Charakteristik stellvertretend für die IAST im Rahmen der Simulation zur Berechnung der Beladungen genutzt werden.

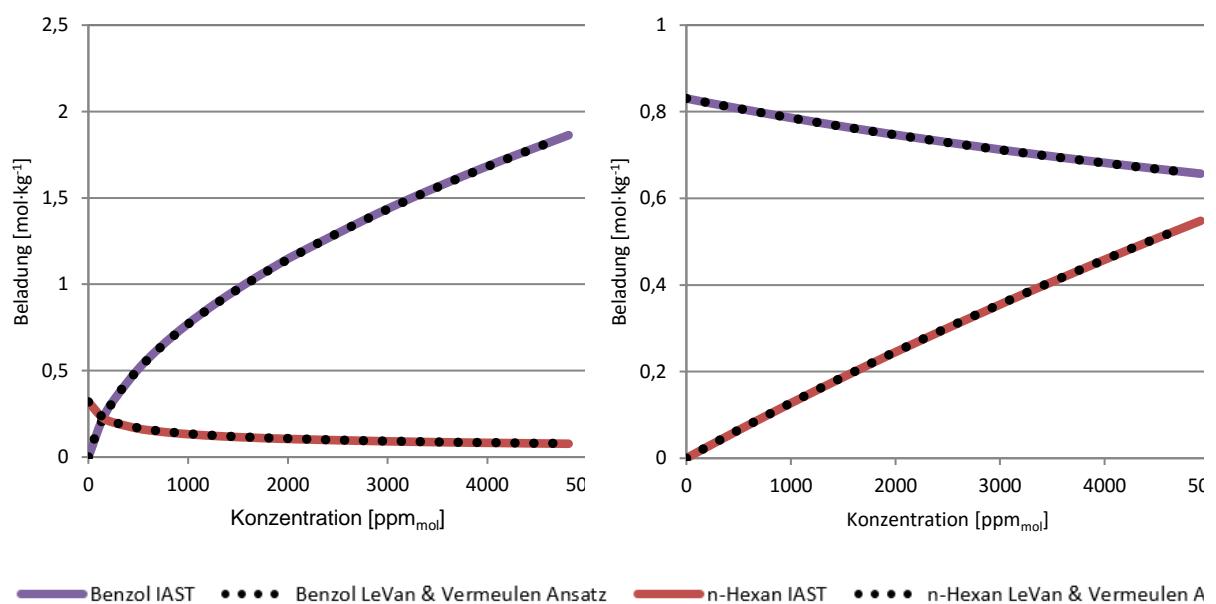


Abbildung 51: Vergleich der Theorie der ideal adsorbierten Lösung mit dem Ansatz von LeVan und Vermeulen

A2 Freundlich-Isothermenparameter

Tabelle 15: Freundlich-Parameter der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe des Einzel-Fit an Sorbead H

Adsorptiv	Adsorbens	T [°C]	k _f [10 ⁻⁶ ·mol·kg ⁻¹]	n	R ²
Benzol	Sorbead H	25	1,56·10 ⁻²	0,549	0,998
		35	1,03·10 ⁻²	0,561	0,999
		45	5,81·10 ⁻³	0,589	0,999
		55	4,51·10 ⁻³	0,595	0,997
		65	1,40·10 ⁻³	0,697	0,999
		75	1,21·10 ⁻³	0,674	0,999
Cyclohexan	Sorbead H	25	1,51·10 ⁻³	0,694	0,998
		35	1,38·10 ⁻³	0,661	0,997
		45	4,42·10 ⁻⁴	0,763	0,999
		55	3,01·10 ⁻⁴	0,778	0,998
		65	2,06·10 ⁻⁴	0,788	0,998
		75	1,18·10 ⁻⁴	0,798	0,998
n-Hexan	Sorbead H	25	2,69·10 ⁻³	0,648	0,999
		35	1,71·10 ⁻³	0,686	0,999
		45	1,01·10 ⁻³	0,682	0,999
		55	5,15·10 ⁻⁴	0,727	0,999
		65	3,11·10 ⁻⁴	0,735	0,998
		75	5,26·10 ⁻⁵	0,929	0,999
Toluol	Sorbead H	25	5,63·10 ⁻²	0,468	0,999
		35	2,62·10 ⁻²	0,524	0,998
		45	1,73·10 ⁻²	0,544	0,998
		55	1,06·10 ⁻²	0,565	0,999
		65	6,79·10 ⁻³	0,582	0,999
		75	3,75·10 ⁻³	0,623	0,995
n-Heptan	Sorbead H	25	8,72·10 ⁻³	0,602	0,999
		35	6,05·10 ⁻³	0,589	0,999
		45	3,22·10 ⁻³	0,617	0,998
		55	1,90·10 ⁻³	0,650	0,999
		65	1,03·10 ⁻⁴	0,688	0,996
		75	3,41·10 ⁻⁴	0,789	0,998
n-Oktan	Sorbead H	25	1,89·10 ⁻²	0,589	0,996
		35	1,66·10 ⁻²	0,553	0,997
		45	9,92·10 ⁻³	0,563	0,996
		55	3,95·10 ⁻³	0,652	0,999
		65	1,90·10 ⁻³	0,699	0,997
		75	1,54·10 ⁻³	0,686	0,999

Tabelle 16: Freundlich-Parameter der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe des Einzel-Fit an modifiziertem Sorbead H

Adsorptiv	Adsorbens	T [°C]	k _f [10 ⁻⁶ ·mol·kg ⁻¹]	n	R ²
Benzol	Mod. Sorbead H	25	7,13·10 ⁻²	0,409	0,993
		35	2,60·10 ⁻²	0,490	0,999
		45	1,50·10 ⁻²	0,534	0,999
		55	6,91·10 ⁻³	0,603	0,998
		65	3,59·10 ⁻³	0,645	0,997
		75	2,20·10 ⁻³	0,678	0,998
Cyclohexan	Mod. Sorbead H	25	3,65·10 ⁻³	0,661	0,998
		35	1,63·10 ⁻³	0,712	0,999
		45	9,91·10 ⁻⁴	0,730	0,998
		55	6,49·10 ⁻⁴	0,753	0,998
		65	2,57·10 ⁻⁴	0,811	0,999
		75	1,95·10 ⁻⁴	0,813	0,998
n-Hexan	Mod. Sorbead H	25	1,00·10 ⁻²	0,542	0,998
		35	4,96·10 ⁻³	0,590	0,997
		45	3,01·10 ⁻³	0,623	0,998
		55	1,31·10 ⁻³	0,679	0,999
		65	6,45·10 ⁻⁴	0,725	0,999
		75	3,22·10 ⁻⁴	0,773	0,998
Toluol	Mod. Sorbead H	25	1,83·10 ⁻¹	0,331	0,994
		35	6,83·10 ⁻²	0,428	0,996
		45	4,68·10 ⁻²	0,441	0,998
		55	4,09·10 ⁻²	0,434	0,996
		65	2,17·10 ⁻²	0,488	0,997
		75	1,41·10 ⁻²	0,505	0,997
n-Heptan	Mod. Sorbead H	25	4,40·10 ⁻²	0,417	0,998
		35	2,20·10 ⁻²	0,477	0,997
		45	9,90·10 ⁻³	0,545	0,996
		55	4,88·10 ⁻³	0,601	0,998
		65	2,34·10 ⁻³	0,669	0,999
		75	1,43·10 ⁻³	0,685	0,998
n-Oktan	Mod. Sorbead H	25	1,30·10 ⁻¹	0,322	0,988
		35	6,53·10 ⁻²	0,389	0,997
		45	3,70·10 ⁻²	0,443	0,996
		55	1,78·10 ⁻²	0,500	0,998
		65	1,03·10 ⁻²	0,547	0,998
		75	4,31·10 ⁻³	0,636	0,999

Tabelle 17: Freundlich-Parameter der C₆-C₈-Kohlenwasserstoffe des globalen Fit an Sorbead H und modifiziertem Sorbead H

Adsorptiv	Adsorbens	a [10 ⁻⁶ ·mol·kg ⁻¹]	b [K ⁻¹]	m	z
Benzol	Sorbead H	891053	0,05917	0,00366	-0,5729
	Mod. Sorbead H	26091400	0,06693	0,0051	-1,08734
n-Hexan	Sorbead H	4633550	0,07066	0,00454	-0,73297
	Mod. Sorbead H	3651140	0,06609	0,00434	-0,75216
Cyclohexan	Sorbead H	89960	0,05952	0,00348	-0,36646
	Mod. Sorbead H	166712	0,05941	0,00314	-0,26873
Toluol	Sorbead H	1836940	0,05776	0,00364	-0,62882
	Mod. Sorbead H	1301000	0,05324	0,00394	-0,83356
n-Heptan	Sorbead H	1457380	0,06286	0,00361	-0,51144
	Mod. Sorbead H	12077800	0,06569	0,00497	-1,03970
n-Oktan	Sorbead H	3974630	0,06300	0,00376	-0,5894
	Mod. Sorbead H	7869020	0,06058	0,00512	-1,1776

A3 Versuchsparameter der experimentellen Durchburchskurven-Versuche**Tabelle 18: Versuchsparameter Einkomponenten-Durchbruchskurven an Sorbead H bei 25°C und 1,3 bar**

Adsorptiv	Adsorbens	y_{in} [ppm _{mol}]	m_a [g]	\dot{V} [l _N ·min ⁻¹]
Benzol	Sorbead H	231	130,03	10,04
		489	129,86	10,09
		1041	138,84	10,24
		2029	129,19	10,42
		2972	129,66	10,63
Cyclohexan	Sorbead H	226	129,72	5,02
		472	131,36	5,04
		1022	138,84	5,12
		2027	129,36	5,22
		2839	120,91	5,32
n-Hexan	Sorbead H	254	129,45	10,04
		523	129,38	10,08
		1133	140,47	10,2
		2056	129,13	10,40
		3119	129,49	10,55
Toluol	Sorbead H	233	126,03	10,08
		529	113,15	10,2
		1066	116,97	10,4
		2195	119,36	10,8
		2653	122,229	11,00
n-Heptan	Sorbead H	248	109,27	10,05
		535	112,27	10,12
		1080	114,72	10,24
		2016	113,33	10,47
		3030	123,87	10,70
n-Oktan	Sorbead H	223	114,43	5,08
		554	111,21	5,2
		1096	114,13	5,4
		1637	114,67	5,7
		2520	113,63	6,0

Tabelle 19: Versuchsparameter Einkomponenten-Durchbruchskurven an modifiziertem Sorbead H bei 25°C und 1,3 bar

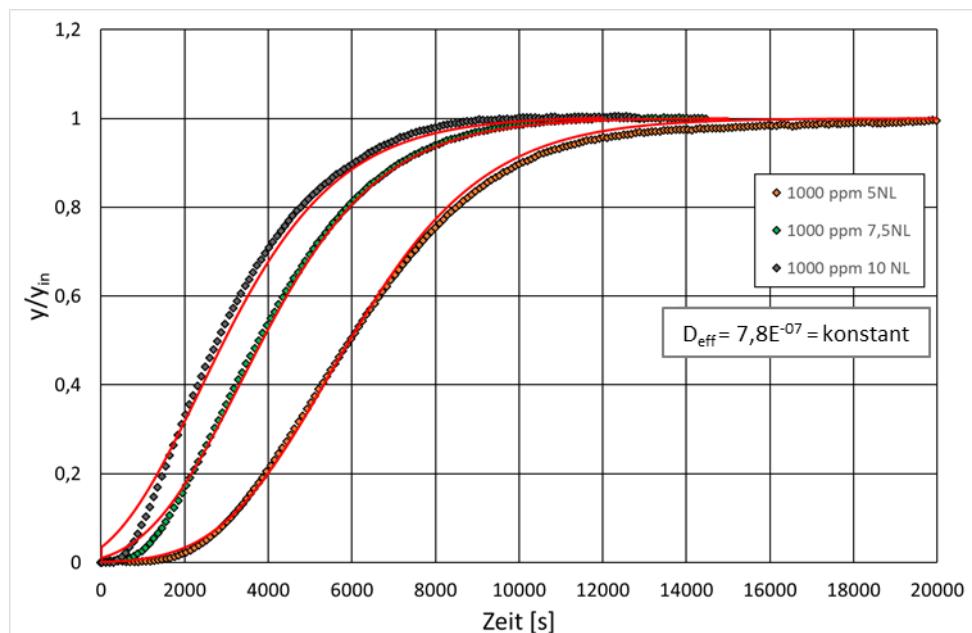
Adsorptiv	Adsorbens	y_{in} [ppm _{mol}]	m_a [g]	\dot{V} [l _N ·min ⁻¹]
Benzol	Mod. Sorbead H	232	110,93	10,04
		471	109,73	10,09
		1027	110,73	10,20
		2021	110,06	10,40
		2933	110,16	10,60
Cyclohexan	Mod. Sorbead H	220	111,04	10,04
		483	108,43	10,09
		1000	110,6	10,22
		1944	110,92	10,40
		2872	108,61	10,60
n-Hexan	Mod. Sorbead H	250	109,83	10,04
		462	109,95	10,08
		1021	110,80	10,20
		1979	110,44	10,40
		2964	110,93	10,58
Toluol	Mod. Sorbead H	191	109,11	10,08
		538	109,05	10,20
		1019	105,63	10,40
		2113	109,11	10,80
		227	104,26	10,15
n-Heptan	Mod. Sorbead H	503	102,97	10,21
		1033	97,5	10,34
		2124	105,23	10,62
		3047	103,72	10,88
		268	106,32	5,08
n-Oktan	Mod. Sorbead H	423	106,64	5,20
		1096	103,89	5,40
		1424	106,69	5,70
		2356	108,43	6,00

Tabelle 20: Versuchsparameter binären Durchbruchskurven-Messungen an Sorbead H bei 25°C und 1,3 bar

Adsorptiv	Adsorbens	y_{in} [ppm _{mol}]	m_a [g]	\dot{V} [l _N ·min ⁻¹]
Benzol / n-Hexan	Sorbead H	2095 / 2073	122,66	10,64
Cyclohexan/ n-Hexan	Sorbead H	2051 / 2073	124,65	5,32
n-Hexan/ n-Heptan	Sorbead H	2009 / 2000	122,85	10,87
n-Heptan/ n-Oktan	Sorbead H	1931 / 1770	115,17	6,06
Toluol/ Benzol	Sorbead H	2057 / 2047	124,26	10,17
Cyclohexan/ Toluol	Sorbead H	1934 / 2056	116,43	10,97

Volumenstromunabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten

In Abbildung 52 sind exemplarisch Durchbruchskurvenmessungen bei unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen durchgeführt worden, um den Einfluss eines variierenden Gesamtvolumenstroms auf den Fittingparameter des in 3.1 beschriebenen LDF-Modells zu überprüfen. Da jedoch, wie in der Abbildung zu sehen ist, alle Durchbruchskurven mit konstantem Fitting-Parameter sehr gut angenähert werden, kann eine Volumenstromabhängigkeit für die untersuchten Stoffsysteme ausgeschlossen werden.

**Abbildung 52: Einzeldurchbruchskurvenmessung und Simulation von Cyclohexan an Sorbead H bei variierenden Volumenströmen und 25 °C**