

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen  
zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe  
bei tiefen Temperaturen**

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  
Florian Birkmann  
aus  
Engelskirchen

Gutachter:

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

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Tobias Fieback

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2018

# 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 das in mich und in das neue Themenfeld gesetzte Vertrauen sowie für die kontinuierliche Unterstützung und Förderung in den letzten vier Jahren. Vor allem die Möglichkeiten zur schöpferischen Freiheit motivierten mich neue Lösungsansätze zu entwickeln, was den Fortschritt der Arbeit maßgeblich positiv beeinflusst hat.

Den akademischen Oberräten, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn PD Dr. Michael Luckas, danke ich für den herausragenden fachlichen Meinungsaustausch, der einen erheblichen Teil zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Im Besonderen Christoph Pasel stand mir für die Diskussion neuartiger Ansätze jederzeit als Sparringspartner zur Seite und verhalf dadurch zur Schärfung des Denkvermögens.

Den technischen Angestellten, Anja Elsner und Guido Schraven, danke ich für die Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlage und der Umsetzung theoretischen Wissens in praktische Forschung. Bei unserer Sekretärin, Frau Iris Di Nisio, möchte ich mich für die organisatorische Unterstützung bedanken.

Bei den Arbeitskollegen, Jan Birkmann, Frederik Berg, Christian Bläker, Dirk Bucher, Jonas Moritz Ambrosy, Johanna Muthmann, Sonja Schmidtman, Bernd Burrichter, Roman Ortman, Christoph Cox und Volkmar Chowanietz bedanke ich mich für den regen fachlichen Austausch und für die Freundschaften, die entstanden sind.

Darüber hinaus begleiteten mich Katja Matschulat, Nicolai Marek, Ozan Cengiz, Karina Gohlke und Aastik Malhotra als Abschlussarbeiter und wissenschaftliche Hilfskräfte. Für die Unterstützung im Labor und am Computer möchte ich mich bedanken.

Meiner Familie möchte ich ganz herzlich für das entgegengebrachte Verständnis und die Unterstützung während der gesamten Ausbildungszeit danken.

Für den fantastischen und bedingungslosen Rückhalt gilt der größte Dank meiner Frau Katharina, die mir half die Motivation für diese Arbeit über den gesamten Weg aufrechtzuerhalten.

## II Inhaltsverzeichnis

I	Danksagung.....	II
II	Inhaltsverzeichnis .....	III
III	Abbildungsverzeichnis .....	VI
IV	Symbolverzeichnis .....	IX
V	Kurzfassung .....	XIII
1	Einleitung und Motivation .....	1
1.1	Abscheidung kurzketziger Kohlenwasserstoffe aus Prozessabläufen .....	2
1.2	Stand der Forschung .....	6
1.3	Aufgabenstellung.....	12
2	Theoretischer Hintergrund .....	13
2.1	Grundlagen der Adsorption .....	13
2.2	Thermodynamik der Adsorption .....	15
2.3	Kinetik der Adsorption .....	22
2.3.1	Filmdiffusion.....	24
2.3.2	Diffusion im Porensystem.....	25
2.4	Dynamik der Adsorption .....	29
2.5	Wechselwirkungen bei der Adsorption .....	34
3	Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption .....	37
3.1	Massenbilanz der fluiden Phase .....	37
3.2	Massenbilanz der festen Phase .....	39
3.2.1	Kinetisches Modell (Linear-Driving-Force-Ansatz).....	40
3.2.2	Diffusionsmodell.....	40
3.2.3	Vergleich der Modelle.....	45
4	Experimentelles und Methoden .....	46
4.1	Materialien.....	47
4.1.1	Adsorptive und Trägergas .....	47
4.1.2	Adsorbentien .....	48

---

4.2	Dynamische Adsorptionsexperimente .....	55
4.2.1	Versuchsanlage.....	55
4.2.2	Versuchsdurchführung .....	58
4.3	Bestimmung der thermodynamischen Daten.....	60
4.3.1	Berechnung der Gleichgewichtsdaten.....	60
4.3.2	Bestimmung der Isothermengleichungen.....	62
4.3.3	Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpie .....	65
4.4	Fehlerdiskussion .....	66
4.4.1	Mathematische Berechnung der experimentellen Unsicherheiten .....	66
4.4.2	Experimentelle Reproduzierbarkeit.....	71
4.4.3	Einfluss des Trägergases .....	73
4.5	Bestimmung der kinetischen Daten durch dynamische Simulation experimenteller Durchbruchskurven .....	74
4.5.1	Rahmenbedingungen und Hilfgleichungen .....	75
4.5.2	Methodik der Simulation.....	77
5	Ergebnisse und Diskussion .....	78
5.1	Thermodynamik der Adsorption .....	78
5.1.1	Thermodynamik der Adsorption von Alkanen an der Aktivkohle RX .....	78
5.1.2	Thermodynamik der Adsorption von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen .....	85
5.1.3	Thermodynamik der Adsorption von Alkanen am Zeolith 13X .....	95
5.1.4	Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse.....	104
5.2	Dynamik und Kinetik der Adsorption .....	105
5.2.1	Dynamik und Kinetik der Adsorption von Alkanen an der Aktivkohle RX....	106
5.2.2	Dynamik und Kinetik der Adsorption von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen	116
5.2.3	Dynamik und Kinetik der Adsorption von Alkanen am Zeolith 13X .....	123
5.2.4	Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse.....	132
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	134



---

6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	134
6.2	Kritische Diskussion.....	137
6.3	Ausblick.....	138
VI	Literaturverzeichnis.....	XIV
VII	Anhang .....	XXIV
A1	Berechnung der Schüttgutparameter .....	XXIV
A2	Ergebnisse der Parameterstudie.....	XXVI
A3	Versuchsparameter der experimentellen DBK-Versuche.....	XXV

### III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 - Prinzipskizze einer zweistufigen Aufbereitung einer mit kurzkettingen Kohlenwasserstoffen beladenen Abluft. ....	4
Abbildung 2 - Schematische Darstellung der Adsorption.....	14
Abbildung 3 - Henry-Isothermen mit typischen Henry-Konstanten.....	16
Abbildung 4 - Langmuir-Isothermen mit typischen Affinitätskonstanten und $X_{\text{mon}} = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .....	18
Abbildung 5 - Sips- und Toth-Isothermen mit typischen Heterogenitätskonstanten und $X_{\text{mon}} = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ und $b = 0,05 \text{ kPa}^{-1}$ .....	20
Abbildung 6 - Schematische Darstellung der Gleichgewichtsbeladung als Funktion der Temperatur am Beispiel der Toth-Isotherme. ....	22
Abbildung 7 - Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption. ....	23
Abbildung 8 - Diffusionsmechanismen im Porensystem. ....	25
Abbildung 9 - Prinzip des Hopping-Mechanismus. ....	27
Abbildung 10 - Konzentrationsprofil im Festbett. ....	30
Abbildung 11 - Einfluss der Isothermensteigung auf die Massentransferzone.....	31
Abbildung 12 - Verschiedene Arten axialer Dispersion in Festbettschüttungen nach [89]. ....	32
Abbildung 13 - Disperses (links) und konstantes (rechts) Konzentrationsprofil. ....	33
Abbildung 14 - Durchbruchkurven eines idealen und eines realen Systems.....	34
Abbildung 15 - Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen. ....	35
Abbildung 16 - Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen.....	36
Abbildung 17 - Mathematischer Bilanzraum für die Modellierung der Adsorption nach [93]. ....	38
Abbildung 18 - Massenströme am differentiellen Kugelschalenelement. ....	41
Abbildung 19 - Porengrößenverteilung der eingesetzten Aktivkohlen bis 10.000 nm (links) und bis 10 nm (rechts). ....	52
Abbildung 20 - Superkäfing Zeolith Typ X aus [87]. ....	53
Abbildung 21 - Porengrößenverteilung des eingesetzten Zeolithen bis 10.000 nm (links) und bis 10 nm (rechts). ....	54
Abbildung 22 - Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage. ....	55
Abbildung 23 - Schematische Darstellung der Ermittlung von Gleichgewichtsbeladungen aus Durchbruchkurven. ....	61
Abbildung 24 - Schematische Darstellung der Ermittlung der isosteren Adsorptionsenthalpie. ....	65

Abbildung 25 - Berechnete Unsicherheiten des Gleichgewichtspartialdrucks und der Gleichgewichtsbeladung bei der Messung einer kumulativen Isotherme von Ethan an der Aktivkohle RX bei -20 °C.....	70
Abbildung 26 - Wiederholungsmessungen von Ethan an der Aktivkohle RX bei T = -20 °C und $p_{A,GI} = 500$ Pa. ....	71
Abbildung 27 - Reproduzierbarkeit von Adsorptionsisothermen von Ethan an der Aktivkohle RX bei T = -20 °C. ....	72
Abbildung 28 - Vergleich von kumulativer Messung und Einzelmessung von Ethan an der Aktivkohle RX bei T = -20 °C. ....	73
Abbildung 29 - Adsorptionsisothermen von Ethan an der Aktivkohle RX aus Stickstoff und aus Helium bei verschiedenen Temperaturen. ....	74
Abbildung 30 - Iterative Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten $Deff$ an eine experimentell ermittelte DBK von Ethan an der Aktivkohle RX. ....	77
Abbildung 31 - Adsorptionsisothermen von a) Ethan, b) Propan und c) n-Butan an der Aktivkohle RX bei +60 °C bis -80 °C.....	79
Abbildung 32 - Isostere Adsorptionsenthalpien von Ethan, Propan und n-Butan an der Aktivkohle RX. ....	80
Abbildung 33 - Gleichgewichtsbeladungen von Ethan, Propan und n-Butan an der Aktivkohle RX bei $p_{A,GI} = 500$ Pa in Abhängigkeit der Temperatur. ....	83
Abbildung 34 - Adsorptionsisothermen von Ethan an den Aktivkohlen a) RX, b) CMS 55, c) CMS 47, d) DGF, e) HOK. ....	86
Abbildung 35 - Adsorptionsisothermen von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei a) 20 °C und b) bei -80 °C bis 1200 Pa und bei c) 20 °C und d) -80 °C bis 120 Pa.....	88
Abbildung 36 - Isostere Adsorptionsenthalpien von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen....	89
Abbildung 37 - Porengrößenverteilung der untersuchten Aktivkohlen für eine Porenweite bis 1 nm.....	90
Abbildung 38 - Gleichgewichtsbeladungen von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei $p_{A,GI} = 500$ Pa in Abhängigkeit der Temperatur. ....	93
Abbildung 39 - Adsorptionsisothermen von a) Ethan, b) Propan und c) n-Butan am Zeolith 13X. ....	95
Abbildung 40 - Isostere Adsorptionsenthalpien von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X und Vergleich mit kalorimetrischen Messungen von Bläker et al. [47].....	98
Abbildung 41 - Adsorptionsisothermen von Propan am Zeolith 13X bei verschiedenen Temperaturen bis 500 Pa.....	100

Abbildung 42 - Gleichgewichtsbeladungen von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X bei $p_{A,GI} = 500$ Pa in Abhängigkeit der Temperatur.....	102
Abbildung 43 - Experimentelle und simulierte DBK von a); b) Ethan, c); d) Propan und e); f) n-Butan an der Aktivkohle RX bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen.....	107
Abbildung 44 - Effektive Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten der Alkane an der Aktivkohle RX bei a); c) verschiedenen Konzentrationen und b); d) verschiedenen Temperaturen. ....	109
Abbildung 45 - Betaausnutzungsgrad für eine DBK bei a) $T_1$ und b) $T_2$ mit $T_1 > T_2$ . ....	114
Abbildung 46 - Betaausnutzungsgrad der Alkane an Aktivkohle RX bei $p_{A,GI} = 500$ Pa für verschiedene Temperaturen.....	115
Abbildung 47 - Experimentelle und simulierte DBK von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei $T = -20$ °C und verschiedenen Konzentrationen. ....	117
Abbildung 48 - Experimentelle und simulierte DBK von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei $p_{A,GI} = 500$ Pa und verschiedenen Temperaturen. ....	118
Abbildung 49 - Effektive Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei a); c) verschiedenen Konzentrationen und b); d) verschiedenen Temperaturen. ....	120
Abbildung 50 - Betaausnutzungsgrad von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei $p_{A,GI} = 500$ Pa für verschiedene Temperaturen. ....	123
Abbildung 51 - Experimentelle und simulierte DBK von a) Ethan, b) Propan und c) n-Butan am Zeolith 13X bei $p_{A,GI} = 500$ Pa und verschiedenen Temperaturen.....	124
Abbildung 52 - DBK und Adsorptionsisothermen von Propan am Zeolith 13X. ....	126
Abbildung 53 - a) Effektive Diffusionskoeffizienten und b) Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X bei $p_{A,GI} = 500$ Pa und verschiedenen Temperaturen. ....	129
Abbildung 54 - Betaausnutzungsgrad von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X $p_{A,GI} = 500$ Pa für verschiedene Temperaturen. ....	131
Abbildung 55 - Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan an Aktivkohle RX bei $T = -20$ °C, $p_{A,GI} = 500$ Pa und verschiedenen Leerrohrgeschwindigkeiten. ....	XXVI
Abbildung 56 - Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan an Aktivkohle RX bei $p_{A,GI} = 500$ Pa und verschiedenen Temperaturen in Adsorbentien mit unterschiedlichen inneren Durchmessern.....	XXVI

## IV Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$A_{\text{Adsorber}}$	$\text{m}^2$	Querschnittsfläche des Adsorbers
$A_{\text{BET}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Innere Oberfläche des Partikels
$A_{\text{Kugel}}$	$\text{m}^2$	Kugeloberfläche
$A_{\text{Pore}}$	$\text{m}^2$	Querschnittsfläche der Pore
$b$	$\text{Pa}^{-1}$	Affinitätskonstante
$c_{\text{A},\text{g}}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase
$c_{\text{A},\text{s}}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration des Adsorptivs in der sorbierten Phase
$\bar{d}_{\text{pore}}$	$\text{m}$	Mittlere Porenweite
$d_p$	$\text{m}$	Durchmesser der Äquivalentkugel
$D_{1,2}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Binärer Diffusionskoeffizient
$D_{\text{ax}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
$D_{\text{Adsorber}}$	$\text{mm}$	Innerer Durchmesser des Adsorbers
$D_{\text{eff}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Film}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient im Grenzfilm
$D_{\text{Kn}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
$D_{\text{pore}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Porendiffusionskoeffizient
$D_s$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Oberflächendiffusionskoeffizient
$D_s^*$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Grenzoberflächendiffusionskoeffizient bei Nullbeladung
$D_s^{**}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Grenzoberflächendiffusionskoeffizient bei Nullbeladung und unendlich hoher Temperatur
$E_A$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
$E_{\text{Des}}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Desorptionsenergie

$k_{Des,\infty}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Desorption bei unendlich hoher Temperatur
$k_{eff}$	$\text{s}^{-1}$	Effektiver Stoffdurchgangskoeffizient
$k_H$	$\text{Pa}^{-1}$	Henry-Koeffizient
$Kn$	-	Knudsen-Zahl
$L$	m	Länge des Festbetts
$m_A$	kg	Masse der Adsorbensschüttung
$\dot{m}_{Film}$	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Massenstrom durch den Grenzfilm
$M$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse
$n$	-	Heterogenitätskonstante
$n_{ads}$	mol	Adsorbierte Stoffmenge
$\dot{n}_{in}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	In den Adsorber eintretender Stoffstrom
$p_{ges}$	bar	Systemdruck
$p_{A,Gl}$	Pa	Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht
$Q$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	Adsorptionsenthalpie bei Nullbeladung und unendlich hoher Temperatur
$r$	m	Radiale Position innerhalb eines Partikels
$r_{Ads}, r_{Des}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Adsorptions- bzw. Desorptionsrate
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$R_p$	m	Radius des Partikels
$R$	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	Universelle Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ )
$R^2$	-	Bestimmtheitsmaß
$Sc$	-	Schmidt-Zahl
$Sh$	-	Sherwood-Zahl
$t$	s	Zeit
$t_{BT}$	s	Durchbruchszeit
$t_{Gl}$	s	Gleichgewichtszeit
$T$	K	Temperatur

$T_{Ref}$	K	Referenztemperatur
$u_i$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Mittlere Wanderungsgeschwindigkeit eines Volumenelements
$v_s$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$V_{pore}$	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Porenvolumen
$V_{mikro}$	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Mikroporenvolumen
$\dot{V}_g$	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	Volumenstrom innerhalb des Adsorbers
$w_{MTZ}$	s	Breite der Massentransferzone
$X_{mon}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Sättigungsbeladung
$X_{DB}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Durchbruchbeladung
$X_{Gl}$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Gleichgewichtsbeladung
$\bar{X}$	$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Mittlere Beladung der festen Phase
$X_{Bulk}$	$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Beladung der festen Phase im Gleichgewicht mit $c_A$
$y_{in}$	mol ppm	Eingangskonzentration des Adsorptivs
$y_{out}$	mol ppm	Ausgangskonzentration des Adsorptivs
$z$	m	Axiale Position im Festbett

### Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	-	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Heterogenitätskonstante
$\beta_{Film}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Stofftransportkoeffizient im Film
$\gamma$	-	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbeladung
$\delta$	m	Dicke des Grenzfilms
$\Delta h_{Ads}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Adsorptionsenthalpie
$\Delta v$	-	Diffusionsvolumen
$\varepsilon_L$	-	Lückengrad der Schüttung

---

$\varepsilon_p$	-	Partikelporosität
$\eta_{Bett}$	-	Bettausnutzungsgrad
$\theta$	-	Bedeckungsgrad
$\lambda$	m	Freie Weglänge
$\mu$	-	Tortuosität
$\mu_0$	J·mol <sup>-1</sup>	Chemisches Potential im Standardzustand
$\rho_{schütt}$	kg·m <sup>-3</sup>	Schüttdichte
$\rho_l$	mol·m <sup>-3</sup>	Molare Dichte der Flüssigkeit
$\rho_p$	kg·m <sup>-3</sup>	Scheinbare Partikeldichte
$\rho_s$	kg·m <sup>-3</sup>	Feststoffdichte

---



## V Kurzfassung

Die Abtrennung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Gasen im Spurenbereich gewinnt zunehmend an Bedeutung. Hierzu können adsorptive Verfahren verwendet werden. Die Kapazität kommerzieller Adsorbentien für kurzkettige Kohlenwasserstoffe ist unter Umgebungsbedingungen gering und kann durch Absenkung der Temperatur gesteigert werden. Problematisch ist, dass mit sinkender Temperatur auch die Diffusionsprozesse in den Poren der Adsorbentien verlangsamt werden. Da zu beiden Effekten keine belastbaren Daten vorliegen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu quantifizieren, wie stark die Beladung der Adsorbentien steigt und wie stark sich die Kinetik der Adsorption im Temperaturbereich zwischen 20 °C und -80 °C verlangsamt. Diese Fragestellung wird durch eine Kombination aus Experimenten an Adsorbenschüttungen und dynamischen Simulationen der Adsorption von Ethan, Propan und n-Butan an kohlenstoffhaltigen und oxidischen Adsorbentien beantwortet.

Die Adsorptionsgleichgewichte der Alkane an den untersuchten Adsorbentien zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Dabei wird durch Absenken der Temperatur die Kapazität für Ethan, Propan und n-Butan in unterschiedlichem Maße erhöht. Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtskapazität wird im Bereich hoher Temperaturen und geringer Beladung maßgeblich durch die Stärke der Wechselwirkungen und im Bereich sehr tiefer Temperaturen und hoher Beladungen maßgeblich durch die Größe des Porenvolumens bestimmt.

Dynamische Durchbruchkurvenversuche zeigen mit Absenken der Temperatur eine Erhöhung der Kapazität bei gleichzeitiger Verlangsamung der Kinetik. Die Erhöhung der Kapazität bei einer Temperaturabsenkung von 20 °C auf -80 °C überkompensiert bei allen Stoffsystemen die Verlangsamung der Kinetik. Eine Absenkung zu sehr tiefen Temperaturen ( $< -40$  °C) führt vor allem bei der Adsorption von Ethan zu deutlich höheren Betaausnutzungsgraden.

Die dynamische Simulation der experimentellen Durchbruchkurven zeigt, dass einfache Stofftransportmodelle wie das LDF-Modell im Bereich hoher Temperaturen gute Ergebnisse liefern, während im Bereich tiefer Temperaturen komplexere Modelle wie das Diffusionsmodell zur genauen Beschreibung notwendig sind. Der intrapartikuläre Diffusionsstrom in den untersuchten mikroporösen Adsorbentien wird durch die Diffusion in der sorbierten Phase dominiert.

## 1 Einleitung und Motivation

Die Abscheidung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Prozessströmen und industriellen Abgasen ist in vielen (umwelt-)technischen Anwendungen von großer Bedeutung. Industrielle Anwendungen finden sich vor allem im Bereich der Verarbeitung von Erdgas und Flüssiggasen sowie der Herstellung von hochreinen Synthesegasen für die chemische Industrie [1,2]. Während im ökonomischen Kontext die Erhöhung der Produktreinheit im Vordergrund steht, rückt die Aufbereitung von industriellen Ablüften aufgrund zunehmend schärferer Grenzwerte für den Ausstoß klimaschädlicher Gase in den Fokus produzierender Unternehmen. Hier besteht seit geraumer Zeit ein Bedarf für eine effektive Abscheidung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe.

Hierzu wären adsorptive Prozesse in Festbett-Reaktoren prinzipiell geeignet. Es zeigt sich jedoch, dass für komplexe Trennaufgaben oder strengere Emissionsgrenzen die Kapazität industrieller Adsorbentien bei Umgebungsbedingungen gering ist. Durch Absenken der Adsorptionstemperatur deutlich unter die Umgebungstemperatur, wie es zum Beispiel durch Energieintegration an LNG-Terminals möglich wäre, könnte die Kapazität so gesteigert werden, dass auch Spurenkonzentrationen sicher reduziert werden können.

Für die Auslegung solcher Tieftemperatur-Adsorptionsprozesse sind thermodynamische und kinetische Stoffdaten unerlässlich, die für die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Spurenbereich an industriellen Adsorbentien jedoch nur in unzureichendem Maße vorhanden sind. Darüber hinaus fehlen systematische Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption bei tiefen Temperaturen in einem Festbett-Adsorber gänzlich. In dynamischen Adsorptionsprozessen wirkt der Erhöhung der Kapazität mit Absenken der Temperatur eine Verlangsamung der Diffusionsprozesse entgegen. Zu beiden Effekten liegen jedoch keine belastbaren Daten vor.

Dies hat zur Folge, dass der Einfluss wichtiger Stoffeigenschaften der Adsorptiv-Adsorbens-Paarung wie die Kohlenstoff-Kettenlänge des Adsorptivs, die Struktur des Porensystems oder die Porengrößenverteilung sowie der Einfluss der Temperatur und der Konzentration des Adsorptivs nicht fundiert beschrieben werden können und die Auslegung technischer Adsorptionsprozesse nur mit großen Unsicherheiten möglich ist.

## 1.1 Abscheidung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Prozessabläften

Mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen beladene Abläufe entstehen hauptsächlich bei der Verarbeitung und Lagerung von fossilen Energieträgern wie Erdöl, Braun- und Steinkohle oder Erdgas sowie in der Massentierhaltung. Obwohl in den letzten zwei Jahrzehnten große Anstrengungen unternommen wurden, die Emission solcher Abläufe zu reduzieren oder zu unterbinden [3], stieg die Konzentration kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre u.a. aufgrund steigender Produktionsmengen an [4–6]. Als Zukunftsträger unter den fossilen Brennstoffen gilt Erdgas, dessen Nachfrage als günstige und saubere Alternative zu Rohöl in den letzten zwei Dekaden um 50% gewachsen ist. Um diese Nachfrage bedienen zu können, wurden die weltweiten Erdgasreserven durch neuartige Förderungstechniken wie dem Hydraulic Fracturing (kurz Fracking) und der Erschließung neuer Fördergebiete durch die großindustrielle Verflüssigung von Offshore-Erdgas zu LNG (liquefied natural gas, kurz LNG) von 1996 bis 2016 nahezu verdoppelt [7]. Mit der vermehrten Prozessierung von Erdgas ist jedoch der Ausstoß kurzkettiger Kohlenwasserstoffe weiter angestiegen [4,7,8]. Im Vergleich zu anderen fossilen Energieträgern besteht Erdgas hauptsächlich aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen [9]. Hinzu kommt die in den letzten Jahren vermehrte Erschließung von sogenanntem „nassem“ Erdgas durch Fracking [10], dessen Gehalt an C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen deutlich über dem von konventionell gefördertem Erdgas („trockenes“ Erdgas) liegt [9]. Dieser Trend führte in den Jahren 2010 bis 2015 insgesamt zu einem Anstieg der Emission kurzkettiger Kohlenwasserstoffe von rund 5% pro Jahr [11].

Während eine Reduzierung der Abläufe aus örtlich veränderlichen Quellen wie Leckagen durch Optimierung von Werkstoffen und Apparaten erreicht werden kann, ist besonders für lokal auftretende, größere Abluftströme eine nachgeschaltete Aufbereitung notwendig [12]. Einen häufig auftretenden Anwendungsfall stellt die Aufbereitung von Abläufen aus mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen gefüllten Flüssiggastanks dar [13]. Hier kann zwischen drei Arten von Abläufen unterschieden werden [14]:

- Sogenannte „Atmungsemissionen“ entstehen durch Temperaturänderungen innerhalb des Flüssigtanks, die z.B. durch einen Tag-Nacht-Wechsel hervorgerufen werden können. Sinkt die Temperatur innerhalb des Flüssiggastanks, entsteht Unterdruck, während sich bei einem Anstieg der Temperatur Überdruck einstellt. Da Flüssiggastanks für die Lagerung von brennbaren Flüssigkeiten strikten Druckarbeitsbereichen von wenigen Millibar Über- bzw. Unterdruck unterliegen (siehe z.B. DIN 14015), muss der Tank entsprechend be- bzw. entlüftet werden. Da bei der Lagerung von Kohlenwasserstoffen

als Flüssiggas zwingend die Bildung eines Luft-Kohlenwasserstoff-Gemischs verhindert werden muss, wird die Belüftung häufig mit einem Inertgas durchgeführt. Bei der Entlüftung tritt dann ein Gemisch aus Inertgas und Flüssiggas als Abluft aus dem Tank [15].

- Bei der Befüllung von Flüssiggastanks wird das Flüssiggas in einen zuvor inertisierten Tank überführt. Teile des Flüssiggases lösen sich bei diesem Vorgang im Inertgas und werden mitsamt dem Inertgas aus dem Flüssiggastank verdrängt. Liegt das Flüssiggas als tiefkalt verflüssigtes Gas vor, wie es zum Beispiel bei Methan oder Ethan der Fall ist, kommt es zudem zur Verdampfung des Flüssiggases, wodurch die Beladung der Abluft steigt.
- Wird das Flüssiggas gewechselt oder muss der Innenraum des Flüssiggastanks gewartet werden, muss dieser zunächst vollständig vom Flüssiggas befreit werden. Dazu wird der Tank geleert und ggf. auf Umgebungstemperatur aufgeheizt. Anschließend wird der Tank entgast, indem die im Tank zurückgebliebene Gasphase durch ein Inertgas, üblicherweise Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid, verdrängt wird. Je nach Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des Tanks entsteht dabei eine Verdrängungs- oder Verdünnungsströmung [16]. Erstere entsteht bei hohen Höhe:Durchmesser-Verhältnissen und ist zu bevorzugen, da die austretende Abluft eine hohe Konzentration an Kohlenwasserstoffen aufweist und ggf. in Generatoren zur Stromerzeugung genutzt oder in Rückverflüssigungsanlagen erneut kondensiert werden kann [1]. Bei geringen Höhe:Durchmesser-Verhältnissen entsteht hingegen eine Verdünnung des Flüssiggases, die eine Nutzung als Wertstoff erschwert.

Während die Entstehung von Atmungsemissionen durch den Einsatz von Pufferbehältern wie Gasometern oder Schwimmdachtanks weitgehend vermieden werden kann [17], ist eine Reduzierung der Emission kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei der Befüllung bzw. Inertisierung der Flüssiggastanks häufig nur durch Verbrennung in einer Fackel oder durch thermische Abluftreinigung möglich [9]. Da damit ein Verlust des Wertstoffs einhergeht und aufgrund von zunehmend strikteren Emissionsgrenzwerten für Kohlendioxid und Stickoxide, besteht zukünftig ein großer Bedarf an effektiven Rückgewinnungsmöglichkeiten für kurzkettige Kohlenwasserstoffe.

Ein Verfahren zur Rückgewinnung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Tankabläften stellt die indirekte Kondensation mit nachgeschalteter Adsorption dar, die zur Abscheidung lösemittelhaltiger Dämpfe oder Volatile Organic Compounds (kurz VOC) aus Tankabläften bereits zum industriellen Standard gehört [18–21]. Abbildung 1 zeigt eine Prinzipskizze des Verfahrens. Die mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen gesättigte Abluft wird zunächst in einer Tieftemperatur-Kondensationseinheit in indirekten Kontakt mit einem Kühlmittel, üblicherweise flüssigem Stickstoff gebracht. Durch Absenken der Temperatur unterhalb des Taupunkts kommt es zur Kondensation der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, die anschließend als Wertstoff rückgeführt werden können. Im Kondensator wird die Konzentration der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe auf wenige g/m<sup>3</sup> in der Gasphase reduziert. Zur Einhaltung gesetzlicher Emissionsgrenzwerte ist jedoch eine weitere Absenkung der Konzentration notwendig. Zur Feinreinigung wird daher eine Adsorptionseinheit nachgeschaltet, die aus mindestens zwei Festbettreaktoren besteht und die üblicherweise bei Umgebungsbedingungen betrieben wird.

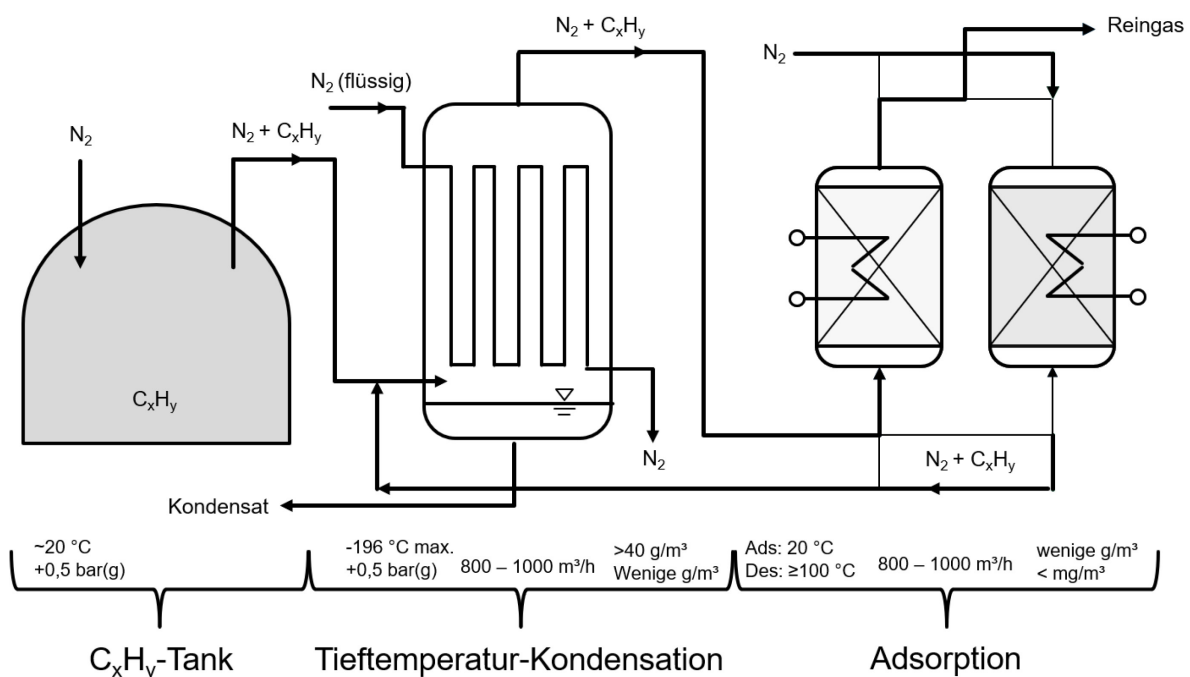


Abbildung 1 - Prinzipskizze einer zweistufigen Aufbereitung einer mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen beladenen Abluft.

Trotz großer Bemühungen ist der Abscheidegrad solcher Anlagen für kurzkettige Kohlenwasserstoffe gering oder unter wirtschaftlichen Aspekten nicht vertretbar. Dies liegt unter anderem am geringen Abscheidegrad der Kondensationsstufe. Aufgrund der deutlich tieferen Taupunkttemperaturen kurzkettiger Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu längerkettigen VOCs werden

für hohe Abscheidegrade ein hoher Kühlmitteldurchfluss und/oder große Wärmeübertragerflächen benötigt, was zu hohen Kosten führt [20]. Geringe Abscheidegrade in der Kondensationseinheit führen in der Folge zu einer höheren Belastung der Adsorptionsstufe. Problematisch ist dabei, dass die Kapazität industrieller Adsorbentien wie Aktivkohle oder Zeolithe für kurzkettige Kohlenwasserstoffe bei Umgebungsbedingungen gering ist. Darüber hinaus wurde bisher von einer detaillierten Auslegung der Adsorptionseinheit abgesehen, da deren Relevanz im Bereich der Abscheidung längerkettiger VOCs häufig gering ist. Im Falle der Abscheidung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe rückt die Bedeutung dieser Einheit jedoch in den Fokus der Auslegung.

Um zukünftig eine effektive Rückgewinnung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Tankablüften zu ermöglichen und die Einhaltung gesetzlicher Grenzwerte zu gewährleisten, ist eine Optimierung des zweistufigen Verfahrens erwünscht. Hier bietet die Optimierung der Adsorptionsstufe großes Potential, den Abscheidegrad zu erhöhen. Primäres Ziel ist die Erhöhung der Kapazität der Adsorbentien. Verfahrenstechnisch kann dies durch Erhöhung des Gesamtdrucks im Adsorber und/oder durch Absenken der Adsorptionstemperatur erreicht werden. Aufgrund der schmalen Druckarbeitsbereiche der Flüssiggastanks ist nur eine minimale Druckanpassung möglich, weshalb eine Erhöhung des Gesamtdrucks nur in geringem Maße möglich wäre. Eine Absenkung der Temperatur wäre andererseits mit geringerem Aufwand umzusetzen. Beispielsweise könnte durch Energieintegration, wie es z.B. an LNG-Terminals oder Tieftemperatur-Rektifikationskolonnen möglich wäre [16–19], die Temperatur der Adsorptionseinheit auf bis zu  $-80\text{ °C}$  abgesenkt werden [22–25]. Obwohl eine derartige Absenkung der Temperatur eine vielversprechende Möglichkeit zur Erhöhung des Abscheidegrads darstellt, sind Stoffdaten bei diesen Temperaturen bisher nur in unzureichendem Maße vorhanden. Eine Absenkung der Temperatur führt zudem zu einer Verlangsamung der Stofftransportkinetik, die zu kürzeren Standzeiten der Adsorberkolonnen führen könnte. Eine systematische Untersuchung der gegenläufigen Temperatureinflüsse auf die Dynamik des Adsorptionsprozesses bei Temperaturen  $< 0\text{ °C}$  ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht verfügbar und eine Auslegung des dynamischen Adsorptionsprozesses daher nur mit großen Unsicherheiten möglich. Darüber hinaus ist bisher auch wissenschaftlich nur wenig über das Adsorptionsverhalten kurzkettiger Kohlenwasserstoffe im Spurenbereich in diesem Temperaturbereich bekannt. Fraglich ist zum Beispiel, ob Modelle zur Beschreibung des Phasengleichgewichts und der Transportkinetik im Bereich tiefer Temperaturen ihre Gültigkeit behalten.

## 1.2 Stand der Forschung

Es existieren viele Forschungsarbeiten zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei Umgebungsbedingungen, jedoch keine systematischen Untersuchungen bei Temperaturen unter 0 °C und im Spurenbereich. Vereinzelt finden sich Untersuchungen in volumetrischen Apparaturen, in denen Reinstoff-Isothermen an wenigen Adsorbens-Körnern bei Temperaturen < 0 °C aufgenommen wurden; systematische Untersuchungen mit Schüttungen sind in diesem Temperaturbereich nicht veröffentlicht.

Als Adsorbentien wurden hauptsächlich industriell verfügbare meso- und mikroporöse Aktivkohlen, Typ A- und X-Zeolithe und vereinzelt Silicagele untersucht. Seit der Jahrtausendwende nimmt außerdem die Anzahl an Veröffentlichungen zur Adsorption an neuartigen Adsorbentien wie metallorganischen Gerüstverbindungen zu. Diese verfügen zwar im Einzelfall über hohe Kapazitäten [26–28], weisen aber häufig Stabilitätsprobleme insbesondere in feuchten Atmosphären auf und können zum jetzigen Zeitpunkt nicht im industriellen Maßstab und zu wirtschaftlich vertretbaren Kosten hergestellt werden [29]. Vor diesem Hintergrund werden im Folgenden die wissenschaftliche Literatur und der Stand der Forschung im Detail diskutiert.

### Oxidische Adsorbentien

Die Adsorption von Methan als Reinstoff an 4A-Zeolithen wurde in einer volumetrischen Versuchsanordnung bei Temperaturen von -75 °C, -65 °C, -50 °C, -25 °C und +6 °C von Grande et al. untersucht [30]. Eine Temperaturabsenkung von 10 °C führt zu einer durchschnittlichen Erhöhung der Methan-Kapazität um den Faktor 1,8. Der Isothermenverlauf bei +6 °C folgt einem Henry-Verhalten, während bei tieferen Temperaturen Freundlich-Isothermen beobachtet werden. Aus einer Anpassung der Virial-Gleichung ermitteln die Autoren die Adsorptionseenthalpie von Methan am 4A-Zeolith zu 18,8 kJ mol<sup>-1</sup>. Grande et al. untersuchten darüber hinaus die Reinstoffadsorption von Methan an 13X-Zeolithen. Die Kapazität des 13X-Zeolithen gegenüber dem 4A-Zeolithen ist bei -75 °C und 1 bar um den Faktor 1,5 und bei 6 °C und 1 bar um den Faktor 1,3 größer.

Harper et al. befassten sich mit der volumetrischen Adsorption von u.a. Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Reinstoffe bei Temperaturen zwischen -78 °C und 50 °C an einem 4A-Zeolith [31]. Zentrale Aussage ist, dass die Adsorptionskapazität abhängig von der Kettenlänge ist und mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Molekül steigt. Zudem ist die Kapazität

für ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu gesättigten signifikant höher. Mit steigendem Bedeckungsgrad sinkt der Temperatureinfluss auf das Gleichgewicht der Adsorption. Zu vergleichbaren Schlüssen gelangen Rege et al. [32]. Die Autoren adsorbierten in einer volumetrischen Messapparatur Ethan und Ethen bei +25 °C und +70 °C. Für eine Trennung zwischen Ethan und Ethen mit 4A-Zeolithen empfehlen die Autoren die Temperatur abzusenken. Zwar ist dann die Differenz der Gleichgewichtsbeladungen geringer, aber der Unterschied der Massentransferkoeffizienten steigt und eine Trennung durch einen kinetischen Effekt ist möglich. Generell finden die Autoren eine exponentielle Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur. Neben einem kinetischen Effekt können auch sterische Effekte zur Trennung kurzkettiger Kohlenwasserstoffgemische führen [32,33].

Zur Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an 5A-Zeolithen werden ähnliche Ergebnisse veröffentlicht. Loughlin et al. adsorbierten u.a. Methan und Propan bei Temperaturen zwischen 0 °C und +175 °C [34]. Auch sie konnten einen Anstieg der Kapazität mit steigender C-Kettenlänge beobachten, der in seiner Ausprägung temperaturabhängig ist und untermauern die These, dass der Temperatureinfluss auf das Gleichgewicht der Adsorption hin zu kürzeren C-Kettenlängen steigt.

Wie Triebe et al. zeigen, unterscheiden sich die Gleichgewichtsbeladungen von Ethan am 4A- und 5A-Zeolith nur geringfügig [35]. Betrachtet man jedoch die Kapazität für Ethen, ist ein deutlicher Unterschied festzustellen. Die Autoren begründen das mit der zweiwertigen Ladung des Calciumkations in der Gitterstruktur des 5A-Zeolithen.

Die Trennung zwischen Propan und Propen an 4A- und 5A-Zeolithen bei +25 °C betrachteten Järvelin et al. [36]. Die Beladung mit Propen am 5A-Zeolith ist dabei größer als am 4A-Zeolith. Durchbruchskurven von Propen zeigen, dass der 4A-Zeolith die langsamere Kinetik aufweist.

Loughlin et al. liefern eine Übersicht über in der Literatur veröffentlichte Adsorptionseenthalpien der Alkane an 5A- und 13X-Zeolithen [34]. Mit steigender Kettenlänge ist ein Anstieg der Enthalpie zu erkennen und tendenziell liegen die Werte des 13X-Zeolithen niedriger.

Bei Temperaturen von +25 °C und +50 °C haben Danner et al. volumetrisch Reinstoff- und Gemischisothermen von Ethan und Ethen am Zeolith 13X aufgenommen. Der Einfluss der



Temperaturänderung auf das Verhältnis der adsorbierten Stoffmengen bei der Gemischadsorption ist nach Danner et al. zu vernachlässigen. Zwar steigt die insgesamt adsorbierte Stoffmenge mit sinkender Temperatur, doch ist die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Ethan und Ethen gering [37].

### **Kohlenstoffhaltige Adsorbentien**

Ein direkter Vergleich von Aktivkohlen verschiedener Hersteller ist wegen der Vielzahl der möglichen Kombinationen von Rohstoffen (Kokosnuss, Steinkohle, Braunkohle, Torf, Polymere, ...) und Aktivierungsmethoden (Dampfaktivierung mit verschiedenen Aktivierungsbedingungen oder chemische Aktivierung) schwierig. Deshalb werden in der folgenden Literaturübersicht Aktivkohlen nur grob nach der Größe ihrer inneren Oberfläche in meso- ( $500\text{--}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) und mikroporöse Aktivkohlen ( $1000\text{--}1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) sowie Kohlenstoffmolekularsiebe eingeteilt.

Reich et al. untersuchen die Adsorption von Methan, Ethan und Ethen als Reinstoffe sowie deren Gemische an einer mikroporösen Aktivkohle bei  $-60,45\text{ °C}$ ,  $-12,95\text{ °C}$  und  $+28,25\text{ °C}$  und Drücken bis 35 bar volumetrisch [38]. Im Vergleich zeigt Ethan bei niedrigen Partialdrücken das größte Adsorptionsvermögen. Mit steigendem Partialdruck nähern sich die Adsorptionsisothermen von Ethan und Methan einander an und die Adsorptionsisotherme von Ethen übersteigt jene für Ethan. Bei der Gemischadsorption sind höhere Beladungen für Adsorptive mit höheren Reinstoffbeladungen zu erkennen. So wird aus einem äquimolaren Ethan/Methan-Gemisch Ethan stärker adsorbiert als Methan. Eine Temperaturabsenkung führt unabhängig von der Gemischzusammensetzung zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Adsorptivs mit der höheren Reinstoffbeladung.

Zhu et al. führten volumetrische Reinstoffmessungen mit Ethan und Ethen bei  $-80\text{ °C}$  und  $\geq 0\text{ °C}$  sowie mit Propan und Propen bei  $\geq 0\text{ °C}$  bis 10 bar an einer mikroporösen Aktivkohle durch [39]. Der Temperatureinfluss auf die Kapazität der Aktivkohle für Ethen ist dabei größer als für Ethan. Die Autoren beobachten zudem, dass die Reinstoffkapazität der Aktivkohle für ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Partialdrücken kleiner ist als für gesättigte, sich dieses Verhalten bei hohen Partialdrücken und im Bereich der Sättigungsbeladung jedoch umkehrt. Zhu et al. begründen dies mit dem für die Adsorption zur Verfügung stehenden Porenvolumen, welches durch die kleineren Moleküle Ethen und Propen besser gefüllt werden kann.

Systematische Untersuchungen zur Kinetik der Adsorption von Ethan und n-Butan aus Stickstoff an einer mikroporösen Aktivkohle führten Mayfield et al. im Temperaturbereich zwischen +10 °C und +200 °C durch [40]. Durch Variation der Temperatur sowie der Partikelgröße der Aktivkohle und des Kohlenwasserstoffanteils konnten sie Aussagen zum vorherrschenden Diffusionsmechanismus und dessen Abhängigkeit von der Temperatur treffen. Durch eine Absenkung der Adsorptionstemperatur um 50 °C sinkt der effektive Diffusionskoeffizient beider Adsorptive um den Faktor 1,35, während die monomolekulare Beladung um den Faktor 1,7 bzw. 1,3 steigt.

Zhu et al. untersuchten die Thermodynamik und die Kinetik der Adsorption von n- und iso-Butan bei Temperaturen zwischen +25 °C und +100 °C an einer mikroporösen pulverförmigen Aktivkohle und beobachteten eine schnellere Kinetik für n-Butan [41]. Wie Rege et al. bereits für die Selbstdiffusion im 4A-Zeolith beschreiben, finden Zhu et al. eine exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur in Form eines Arrhenius-Ansatzes.

Einen Vergleich der Adsorptionskapazitäten verschiedener mikroporöser Adsorbentien für Methan, darunter ein 5A und 13X Zeolith sowie eine Aktivkohle, führten Blanco et al. durch [42]. Dazu wurden volumetrisch Reinstoffisothermen in einem Temperaturbereich von 5 °C bis 50 °C und in einem Druckbereich von wenigen mbar bis 50 bar aufgenommen. Die Autoren beobachten im geringen Druckbereich deutlich höhere Kapazitäten an der Aktivkohle als an den Zeolithen 5A und 13X, deren Kapazitäten in etwa gleich groß sind. Grund dafür sind nach Blanco et al. die schmalen Mikroporen der Aktivkohle, die zu starken Wechselwirkungen führen und die Adsorption begünstigen. Darüber hinaus vergleichen Blanco et al. die isothermen Adsorptionseenthalpien. Im Vergleich sind die Adsorptionseenthalpien an den Zeolithen höher als an der Aktivkohle, was die Autoren auf die energetisch höherwertigen Wechselwirkungen des Methans mit der polaren Oberfläche der Zeolithe zurückführen.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen Yang et al., die u.a. Ethan und Propan an verschiedenen Zeolithen und Aktivkohlen in einem durchströmten Festbett bei 26 °C adsorbierten [43]. Durch Variation des Gitterkations eines NaY-Zeolithen untersuchten die Autoren den Einfluss der Gitterladung auf die Adsorptionskapazität, konnten jedoch keinen einheitlichen Zusammenhang feststellen. Neben dem Gitterkation haben weitere Charakteristika wie die Größe des Kations, die Anzahl der Kationen pro Kaverne und die innere Oberfläche einen entscheidenden

Einfluss auf die Kapazität. Einen eindeutigen Zusammenhang beobachten die Autoren hingegen zwischen innerer Oberfläche respektive Mikroporenvolumen einer Aktivkohle und deren Kapazität. Die Adsorption an fünf Aktivkohlen unterschiedlicher Ausgangsmaterialien aber steigender innerer Oberfläche zeigt einen klaren Trend zu hohen Kapazitäten bei hohen inneren Oberflächen.

Cheripally et al. veröffentlichten Adsorptionsenthalpien der Alkane Methan bis iso-Butan an einer mesoporösen Aktivkohle [44]. Mit steigender C-Kettenlänge ist ein linearer Anstieg der Adsorptionsenthalpie zu erkennen. Diese Ergebnisse stimmen mit anderen in der Literatur veröffentlichten Enthalpien überein [39,41,45–47]. Der Einfluss der Temperatur auf die Adsorptionsenthalpie wurde von Walton et al. untersucht [46]. Mit Hilfe eines einfachen Gruppenbeitragsmodells berechneten die Autoren die Adsorptionsenthalpie von Methan, Ethan und n-Butan für Temperaturen zwischen 0 °C und +100 °C an einer mikroporösen Aktivkohle. Nach Walton et al. ist die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich gering.

### **Modellierung der Stofftransportkinetik**

Untersuchungen zur Modellierung der Kinetik der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei Umgebungstemperatur oder bei höheren Temperaturen wurden bereits vielfach veröffentlicht [33,45,48–57]. Häufig wird eine lineare Beladungsdifferenz zwischen fluider und fester Phase als Triebkraft (linear-driving-force Ansatz) angesetzt, während der Stofftransportwiderstand formal durch einen effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten beschrieben wird [58–60]. Eine Vorausberechnung des effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten ist jedoch schwierig und aufwendige Experimente sind zur Anpassung notwendig.

Auf Basis von Diffusionsmodellen ist prinzipiell die Abschätzung des Stoffdurchgangskoeffizienten möglich. Als limitierender Stofftransportmechanismus bei der Adsorption an mikroporösen Materialien wird häufig die Diffusion innerhalb des Partikels identifiziert [48,61,62]. Der Diffusionsstrom innerhalb des Partikels kann als Summe aus Diffusion in der Gasphase und Diffusion in der sorbierten Phase beschrieben werden, wobei der Anteil der Diffusion in der sorbierten Phase am gesamten Stofftransport einen Anteil von bis zu 80% aufweisen kann [48,63,64]. Die Berechnung des Diffusionsstroms in der Gasphase ist dabei über Diffusionsmodelle möglich [58,63], während der Diffusionsstrom in der sorbierten Phase in komplexer Weise von der Beladung [53,56,65] des Adsorbens und von der Temperatur [66,67] abhängt,

was eine Vorausberechnung erschwert. Modelle zur Beschreibung dieser Abhängigkeiten wurden von Medved' et al. in einem Übersichtsartikel zusammengefasst [68]. Die Anwendbarkeit vieler der dort besprochenen physikalischen Modelle leidet jedoch unter der hohen Anzahl an nicht bekannten Energie-Parametern. In einem anwendungsorientierten Umfeld bieten sich die thermodynamischen Modelle nach Darken [69] und Valiullin [70,71] an, die aufgrund der geringeren Anzahl an Parametern einfacher nutzbar sind.

### **Fazit zum Stand der Forschung**

Die Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wurde in vielen Veröffentlichungen im Temperaturbereich von 0 °C bis 150 °C untersucht. Es existiert ein breites Spektrum an volumetrisch gemessenen Gleichgewichtsdaten und Modellen zur Beschreibung der Adsorptionskinetik. Die Adsorption im Spurenbereich und bei Temperaturen zwischen 0 °C und -80 °C ist hingegen nur sporadisch und nicht systematisch untersucht. Es existieren erste Messdaten zur Adsorption an Zeolithen und Aktivkohlen; zur Adsorption von Propan und n-Butan sowie deren ungesättigter Derivate an kohlenstoffhaltigen oder oxidischen Adsorbentien fehlen Untersuchungen für Temperaturen < 0 °C gänzlich. Zudem fehlt bislang eine systematische Untersuchung des Konzentrations- und Temperatureinflusses auf die Dynamik der Adsorption im Spurenbereich über einen weiten Temperaturbereich, der auch tiefe Temperaturen einschließt. Anhand der vorgestellten Literaturübersicht lassen sich jedoch einige zentrale Thesen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an mikroporösen Adsorbentien aufstellen:

- Die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption zeigt an oxidischen sowie kohlenstoffhaltigen Adsorbentien eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit.
- Durch Absenken der Temperatur steigt die Gleichgewichtskapazität, während die Stofftransportkinetik abnimmt.
- Das Ausmaß der Temperaturabhängigkeit hängt von der Kohlenstoff-Kettenlänge ab und ist nur wenig vom eingesetzten Adsorbens abhängig.
- Mit zunehmender Kohlenstoff-Kettenlänge steigt die Adsorptionskapazität überproportional an, während die Kinetik der Adsorption abnimmt.
- Die Adsorptionskapazität mikroporöser Aktivkohlen für kurzkettige Paraffine übersteigt die Kapazität oxidischer Adsorbentien deutlich, während kurzkettige Olefine stärker an oxidischen Adsorbentien adsorbieren.
- Die Adsorptionskapazität wird maßgeblich durch die strukturellen und chemisch-physikalischen Eigenschaften des Adsorbens bestimmt.
- Der Stofftransportkoeffizient hängt exponentiell von der Temperatur ab.

### 1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den im vorherigen Kapitel beschriebenen Stand der Forschung zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe für einen Temperaturbereich deutlich unterhalb der Umgebungstemperatur und für Adsorptiv-Konzentrationen im Spurenbereich zu erweitern. Der Fokus der Arbeit liegt dabei auf der Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption bei tiefen Temperaturen.

Dazu werden in einem durchströmten Festbettadsorber Durchbruchkurvenversuche mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Adsorbentien aufgenommen. Diese werden hinsichtlich der Thermodynamik und Kinetik der Adsorption ausgewertet. Damit soll die Basis geschaffen werden, um zukünftig die Vorausberechnung der Dynamik der Adsorption bei tiefen Temperaturen und im Spurenbereich zu ermöglichen. Durch systematische Variation der Stoffsysteme sollen zudem Erkenntnisse über den Einfluss charakteristischer Eigenschaften der Adsorbentien und Adsorptive wie der Oberflächenchemie, der Porengrößenverteilung oder der Kohlenstoffkettenlänge herausgearbeitet werden.

Den ersten Teil der Arbeit bildet die systematische Aufnahme von Durchbruchkurven kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in einem Temperaturbereich zwischen  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  und unter Variation der Adsorptiv-Konzentration von wenigen Pa bis 1200 Pa an kohlenstoffhaltigen und oxidischen Adsorbentien. Aus den experimentellen Durchbruchkurven sollen Adsorptionsisothermen und -enthalpien abgeleitet und mit gängigen Phasengleichgewichtsmodellen temperaturabhängig beschrieben werden. Damit sollen Erkenntnisse bezüglich des Temperatureinflusses auf die Thermodynamik der Adsorption gewonnen und mechanistische Unterschiede bei der Adsorption verschiedener Stoffsysteme beleuchtet werden. Darüber hinaus sind Aussagen über die Art und Stärke der auftretenden Wechselwirkungen zu erwarten.

Im zweiten Teil der Arbeit soll auf Basis der im vorherigen Kapitel angesprochenen Modellvorstellungen ein Stofftransportmodell für die Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe im Spurenbereich entwickelt werden. Mit Hilfe der dynamischen Simulation der experimentellen Durchbruchkurven soll anschließend das Modell validiert und zur Ermittlung von charakteristischen Parametern für die Kinetik der Adsorption eingesetzt werden. Die Analyse und Interpretation der Parameter für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen soll anschließend erlauben, den Einfluss von Konzentration und Temperatur auf die Stofftransportparameter abzubilden und zu modellieren.

Schließlich soll der Fragestellung nachgegangen werden, in welchem Maße eine Absenkung der Temperatur den Abscheidegrad eines Festbettadsorbers für kurzkettige Kohlenwasserstoffe erhöhen kann. Dazu sollen die gegenläufigen Einflüsse einer höheren Kapazität und einer verlangsamen Stofftransportkinetik bei Absenken der Temperatur für verschiedene Stoffsysteme gegenübergestellt und bewertet werden.

Als kurzkettige Kohlenwasserstoffe sollen die Alkane Ethan, Propan und n-Butan untersucht werden. Ethan adsorbiert bei Umgebungsbedingungen nur in geringem Maße und eine deutliche Erhöhung der Kapazität ist mit Absenken der Temperatur zu erwarten. Propan und n-Butan adsorbieren bei Umgebungsbedingungen in größerem Maße, weshalb Propan und n-Butan als Referenz zu Ethan untersucht werden sollen. Darüber hinaus soll anhand der homologen Reihe der Alkane der Einfluss der Kohlenstoff-Kettenlänge beleuchtet werden.

Aus dem Stand der Forschung ist ersichtlich, dass Aktivkohlen die höchsten Kapazitäten für kurzkettige Kohlenwasserstoffe aufweisen. Vorranging sollen daher verschiedene Aktivkohlen untersucht werden, die sich in ihren Eigenschaften wie der Porengrößenverteilung, dem Porenvolumen oder der inneren Oberfläche unterscheiden. Dadurch soll das Ausmaß des Temperatureinflusses auf die Adsorption an verschiedenen Aktivkohlen untersucht werden. Zudem soll die Gültigkeit der für Aktivkohlen gewonnenen Erkenntnisse für einen handelsüblichen Zeolithen überprüft werden.

## **2 Theoretischer Hintergrund**

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind, beschrieben und erläutert.

### **2.1 Grundlagen der Adsorption**

Die Adsorption gehört zur Gruppe der thermischen Trennverfahren und beschreibt die exotherme Anlagerung eines Moleküls aus einer fluiden Phase an die Grenzfläche eines Feststoffs und damit den Stoffübergang im Zweiphasensystem Fluid/Feststoff. Die Umkehrung der Adsorption, die als Desorption bezeichnet wird, beschreibt den Übergang eines Moleküls aus dem adsorbierten Zustand in die fluide Phase und verläuft endotherm. Im nicht-adsorbierten Zustand wird die zu adsorbierende Komponente in der fluiden Phase als Adsorptiv bezeichnet, während sie im adsorbierten Zustand Adsorpt genannt wird. Der Feststoff heißt Adsorbens und

bildet mit der Grenzschicht das Adsorbat. Abbildung 2 skizziert schematisch die Begriffsdefinitionen.

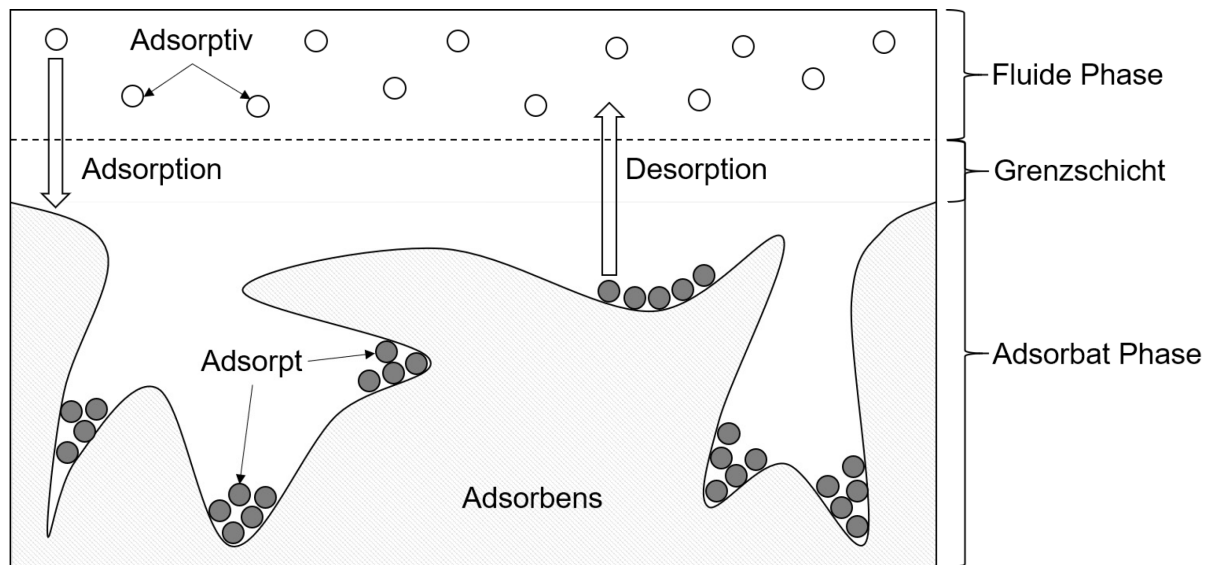


Abbildung 2 - Schematische Darstellung der Adsorption.

Der Vorgang der Adsorption ist die Folge eines dem Zweiphasensystem aufgeprägten thermodynamischen Ungleichgewichts. Das Ungleichgewicht beruht auf Gradienten der Temperatur, des Drucks oder des chemischen Potentials zwischen der fluiden und festen Phase. Durch die Anlagerung des Adsorptivs an der Oberfläche des Adsorbens wird das Ungleichgewicht ausgeglichen und die Adsorptionswärme frei.

Eine Klassifizierung der Adsorption ist anhand der auftretenden Bindungsart zwischen Adsorptiv und Adsorbens in Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation möglich. Bei der Physisorption werden zwischen Adsorptiv und Adsorbens vorwiegend intermolekulare Wechselwirkungen ausgebildet, wie z.B. Dispersions- und/oder induzierte Wechselwirkungen. Als Chemisorption wird eine chemische Reaktion zwischen Adsorptiv und Adsorbens beschrieben, bei der es zu einem Elektronenübergang zwischen den Reaktionspartnern kommt. Die bei der Physisorption frei werdende Adsorptionswärme liegt häufig im Bereich des 1,5 bis 2-fachen der Verdampfungsenthalpie, während bei der Chemisorption höhere Adsorptionswärmen im Bereich von Reaktionsenthalpien frei werden können [72]. In technischen Prozessen werden bevorzugt Adsorbentien eingesetzt, die das Adsorptiv über Physisorption binden, da diese z.B. durch Heißdampfdesorption einfach regeneriert und dem Prozess erneut zugeführt werden können. Adsorbentien, die eine chemische Bindung mit dem Adsorptiv eingehen, eignen sich im besonderen Maße für sogenannte „Polizeiﬁlter“. Eine Desorption des Adsorbats ist bei Chemisorption üblicherweise unwirtschaftlich [58]. Einen Spezialfall stellt die Kapillarkondensation

dar. Diese tritt vorwiegend bei sehr hohen Adsorptiv-Konzentrationen und/oder Porendurchmessern von  $< 100$  nm auf. Sie beschreibt die Kondensation von Adsorptiv-Molekülen in einer bereits benetzten Kapillare aufgrund einer Dampfdruckabsenkung infolge der konkaven Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus. Die Adsorptionswärme entspricht in diesem Fall der Verdampfungsenthalpie. Eine strikte Unterscheidung zwischen Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation ist aufgrund eines fließenden Übergangs der Mechanismen häufig nicht möglich.

## 2.2 Thermodynamik der Adsorption

Die Thermodynamik der Adsorption beschäftigt sich mit der Beschreibung des Gleichgewichtszustandes zwischen fluider und adsorbierter Phase. Das Gleichgewicht wird dabei durch mechanische, thermische und chemische Gleichheit der beiden Phasen charakterisiert. Zur eindeutigen Beschreibung genügen die Größen Temperatur  $T$ , Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase  $p_{A,Gl}$  und Beladung des Adsorbens  $X_{Gl}$ .

In Forschung und Praxis hat sich die Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts als Isotherme bewährt und wurde auch für die vorliegende Arbeit als Darstellungsvariante gewählt. Eine Isotherme beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsbeladung und Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur. Eine Temperaturerhöhung führt bei konstantem Partialdruck zu einer Verringerung der Beladung, während eine Absenkung der Temperatur eine Erhöhung der Beladung bewirkt.

Im folgenden Abschnitt sollen beispielhaft einige zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten häufig angewandte Isothermengleichungen vorgestellt werden. Ein besonderes Augenmerk gilt der Langmuir-Isotherme, die thermodynamisch fundiert ist und die Basis vieler erweiterter Isothermengleichungen darstellt.

Die einparametrische Henry-Isotherme stellt das einfachste Modell zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten dar. Die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  wird hier als lineare Funktion des Partialdrucks  $p_{A,Gl}$  beschrieben, wobei der Henry-Koeffizient  $k_H$  die Proportionalitätskonstante darstellt:

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = k_H(T) * p_{A,Gl} \quad 2-1$$



Dabei wird angenommen, dass die Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze unendlich groß ist, jeder Adsorptionsplatz die gleiche energetische Wertigkeit aufweist und keine Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen auftreten. Diese Bedingungen werden üblicherweise nur bei sehr schwach adsorbierenden Adsorptiven oder sehr geringen Adsorptivkonzentrationen erfüllt. In Abbildung 3 sind Henry-Isothermen mit typischen Henry-Konstanten beispielhaft dargestellt.

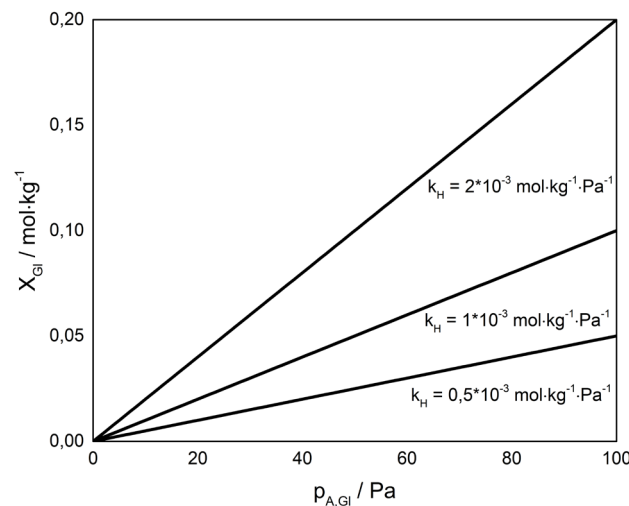


Abbildung 3 - Henry-Isothermen mit typischen Henry-Konstanten.

Eine in Praxis und Forschung oft verwendete Isothermengleichung ist die Langmuir-Isotherme [63], die aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden kann [58]. Werden die im Folgenden beschriebenen Bedingungen vorausgesetzt, kann die Langmuir-Isotherme aus der Gleichheit der Adsorptions- und Desorptionsrate hergeleitet werden:

- Die Oberfläche des Adsorbens verhält sich bezüglich des Adsorptivs homogen. Jeder Adsorptionsplatz ist energetisch gleichwertig.
- Alle Adsorptionsplätze sind für das Adsorptiv zugänglich und können besetzt werden.
- Es treten keine Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen auf.
- Die Adsorbatphase wird monomolekular ausgebildet, d.h. es findet keine Mehrschicht- oder Kapillarkondensation statt.
- Die fluide Phase unterliegt dem Gesetz idealer Gase.

Nach der kinetischen Gastheorie liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor, wenn die Änderungsrate der Hinreaktion der Änderungsrate der Rückreaktion gleicht. Übertragen auf die Ad-

sorption kann das dynamische Gleichgewicht durch Gleichheit der Adsorptions- und Desorptionsrate beschrieben werden. In den Gleichungen 2-2 und 2-3 sind die Ad- und Desorptionsrate für die Adsorption dargestellt.

$$r_{Ads} = \frac{p_{A,Gl}}{\sqrt{2\pi * M_A * R * T}} * (1 - \theta) \quad 2-2$$

Die Adsorptionsrate ist proportional zum Partialdruck des Adsorptivs  $p_{A,Gl}$  und zum freien nicht besetzten Anteil der Adsorbensoberfläche  $(1 - \theta)$  sowie invers proportional zur Wurzel aus dem Molgewicht  $M_A$  und der Temperatur  $T$ .

$$r_{Des} = k_{Des,\infty} * \exp\left(-\frac{E_{Des}}{R * T}\right) * \theta \quad 2-3$$

Die Desorptionsrate ist proportional zur Geschwindigkeitskonstante der Desorption bei unendlich hoher Temperatur  $k_{Des,\infty}$  und dem belegten Anteil der Adsorbensoberfläche  $\theta$  sowie exponentiell abhängig von der zur Desorption benötigten Aktivierungsenergie  $E_{Des}$ . Letztere kann rein formal auch durch die Adsorptionseenthalpie  $\Delta h_{Ads}$  beschrieben werden, da beide Größen betragsmäßig gleich groß sind.

Durch Gleichsetzen der Ad- und Desorptionsrate und umstellen nach dem Bedeckungsgrad  $\theta$  erhält man die Langmuir-Isotherme:

$$\theta = \frac{\frac{\exp\left(\frac{\Delta h_{Ads}}{R * T}\right)}{k_{Des,\infty} * \sqrt{2\pi * M_A * R * T}} * p_{A,Gl}}{1 + \frac{\exp\left(\frac{\Delta h_{Ads}}{R * T}\right)}{k_{Des,\infty} * \sqrt{2\pi * M_A * R * T}} * p_{A,Gl}} \quad 2-4$$

Durch Zusammenfassen der Vorfaktoren zur Affinitätskonstante  $b$  und Definition des Bedeckungsgrads als Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge  $X$  zur adsorbierten Stoffmenge  $X_{mon}$ , die zur Bildung einer Monoschicht benötigt wird, erhält man schließlich die allgemein bekannte zweiparametrische Form der Langmuir-Isotherme:

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = X_{mon} * \frac{b(T) * p_{A,Gl}}{1 + b(T) * p_{A,Gl}} \quad 2-5$$

Die Langmuir-Isotherme ist zur Beschreibung geringer und hoher Konzentrationsbereiche geeignet. Bei hohen Adsorptiv-Konzentrationen erreicht die Langmuir-Isotherme asymptotisch ein Sättigungsplateau und konvergiert gegen die Monoschichtbeladung  $X_{mon}$ . Für geringe Konzentrationen geht die Langmuir-Isotherme in die Henry-Isotherme über (Gl. 2-6). Das Produkt aus Monoschicht-Beladung und Affinitätskonstante wird in der Literatur oft als Henry-Koeffizient bezeichnet.

$$\lim_{p_{A,Gl} \rightarrow 0} X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = X_{mon} * b(T) * p_{A,Gl} = k_H(T) * p_{A,Gl} \quad 2-6$$

Die Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Isotherme ist auf die Temperaturabhängigkeit der Affinitätskonstante  $b$  zurückzuführen, die sich aus Gleichung 2-4 zu  $b \propto \exp\left(\frac{dh_{Ads}}{R*T}\right) * T^{-\frac{1}{2}}$  ergibt. Die Affinitätskonstante kann als Maß für die Affinität des Adsorptivs zur Oberfläche des Adsorbens verstanden werden und steigt mit Absenken der Temperatur rapide an [73]. Dies führt in der Langmuir-Isotherme zu einem steileren Anstieg und einer anschließenden stärkeren Krümmung der Isotherme. In Abbildung 4 sind beispielhaft Langmuir-Isothermen mit typischen Werten für die Affinitätskonstante dargestellt.

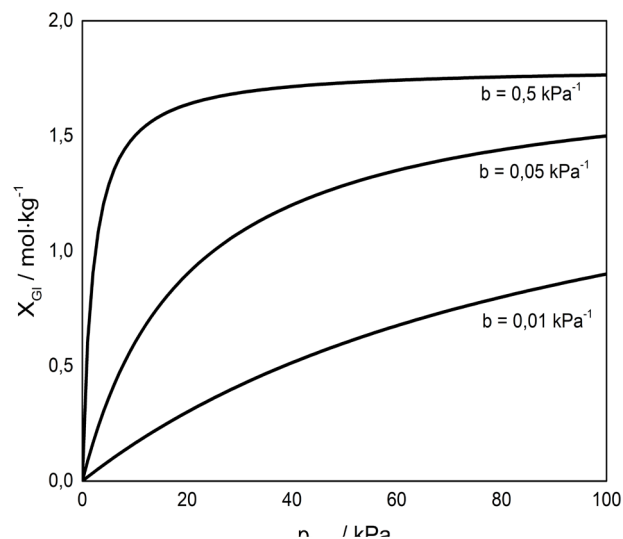


Abbildung 4 - Langmuir-Isothermen mit typischen Affinitätskonstanten und  $X_{mon} = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Obwohl nach der theoretischen Herleitung der Langmuir-Isotherme die Monoschichtbeladung keine Temperaturabhängigkeit aufweisen darf, wurden experimentell häufig gegensätzliche Beobachtungen gemacht [74–77]. So wird oftmals ein Anstieg der Monoschichtbeladung mit Absenken der Temperatur beobachtet.

Bei der Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an kohlenstoffhaltigen und oxidischen Adsorbentien haben sich in der Vergangenheit die Isothermengleichungen nach Sips (Gl. 2-7) und Toth (Gl. 2-8) bewährt [33,63,75,78].

$$\text{Sips} \quad X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = X_{mon}(T) * \frac{(b(T) * p_{A,Gl})^{n(T)}}{1 + (b(T) * p_{A,Gl})^{n(T)}} \quad 2-7$$

$$\text{Toth} \quad X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = X_{mon}(T) * \frac{b(T) * p_{A,Gl}}{(1 + (b(T) * p_{A,Gl})^{n(T)})^{\frac{1}{n(T)}}} \quad 2-8$$

Beide Isothermengleichungen sind empirische Erweiterungen der Langmuir-Isotherme und berücksichtigen durch Einführung eines dritten Parameters, der Heterogenitätskonstante  $n$ , die energetische Heterogenität der Adsorbensoberfläche. Dabei wird angenommen, dass die energetische Wertigkeit eines Adsorptionsplatzes nicht überall gleich, wie von Langmuir angenommen, sondern entsprechend den strukturellen und chemisch-physikalischen Eigenschaften des Adsorbens verteilt ist. Ein Beispiel für eine strukturelle Verteilung von Adsorptionsplätzen stellt das Porensystem einer typischen mikroporösen Aktivkohle dar. Neben wenigen Makroporen besteht das Porensystem maßgeblich aus Mikroporen. Liegen diese Mikroporen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers des Adsorptivs, können Wechselwirkungen des Adsorptivs mit mehr als einer Porenwand auftreten. Ein solcher Adsorptionsplatz ist als energetisch hochwertig einzustufen. Im Vergleich dazu ist die energetische Wertigkeit eines in einer Makropore gelegenen Adsorptionsplatzes geringer, da Wechselwirkungen mit nur einer Wand auftreten können. Dies führt insgesamt zu einer Verteilung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze, wobei anzunehmen ist, dass energetisch hochwertige Adsorptionsplätze vorrangig und erst bei höherer Belegung Adsorptionsplätze geringerer energetischer Wertigkeit belegt werden. Außerdem kann die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze aufgrund verschiedener Möglichkeiten zur Ausbildung von Wechselwirkungen verschieden sein, wie es zum Beispiel bei der Adsorption an Zeolithen zu erwarten ist. Darüber hinaus ist eine Überla-

gerung verschiedener Verteilungen möglich, wie es beispielsweise bei der Adsorption an dotierten Aktivkohlen vorkommen kann. Eine Differenzierung nach der Ursache der Heterogenität ist daher häufig nicht möglich.

Die Größenordnung der Heterogenitätskonstante ist ein Maß für die Ausprägung der Heterogenität. Allgemein gilt, je größer die Abweichung von 1, desto breiter ist die Verteilung der energetischen Wertigkeit. Üblicherweise werden in der Literatur für die Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an oxidischen und kohlenstoffhaltigen Adsorbentien Werte der Heterogenitätskonstante zwischen 0,2 und 0,8 beschrieben [33,78,79]. Für den Spezialfall, dass die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze homogen verteilt ist, nimmt  $n$  den Wert 1 an. Dann gehen die Sips- und die Toth-Isotherme in die Langmuir-Isotherme über. Eine Grenzwertbetrachtung zeigt darüber hinaus, dass beide Isothermen ähnlich der Langmuir-Isotherme gegen die Monoschichtbeladung  $X_{mon}$  konvergieren. Im Bereich niedriger Konzentrationen geht die Toth-Isotherme in die Henry-Isotherme über, während die Sips-Isotherme in eine Potenzfunktion übergeht. Eine thermodynamisch korrekte Beschreibung im Bereich niedriger Konzentrationen wird daher nur mit der Toth-Isotherme erreicht. In Abbildung 5 sind Sips- und Toth-Isothermen mit typischen Heterogenitätskonstanten dargestellt.

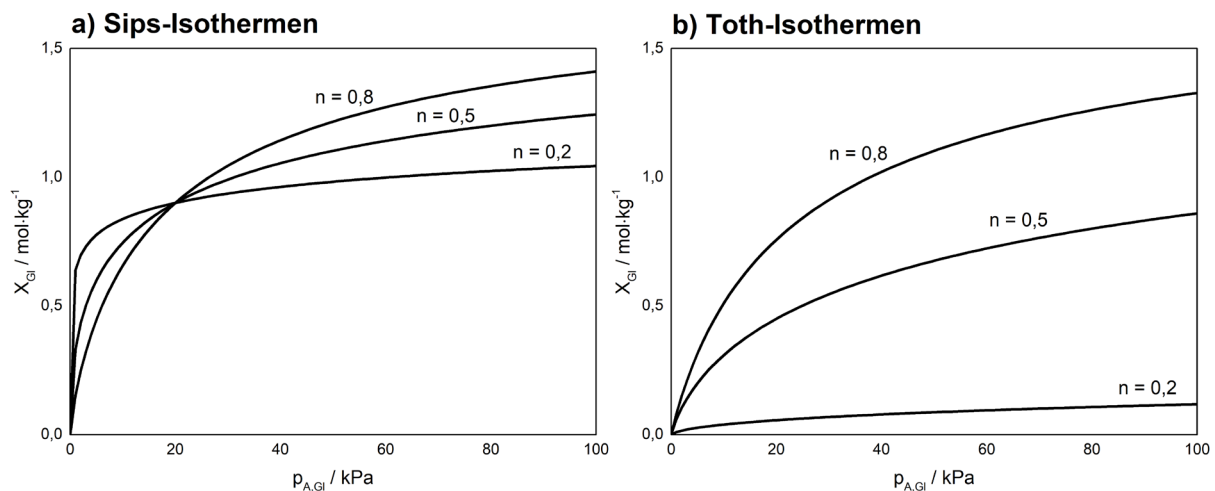


Abbildung 5 - Sips- und Toth-Isothermen mit typischen Heterogenitätskonstanten und  $X_{mon} = 1,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $b = 0,05 \text{ kPa}^{-1}$ .

Für die Auslegung technischer Adsorptionsprozesse werden häufig Adsorptionsisothermen in einem weiten Temperaturbereich benötigt. Um zukünftig den experimentellen Aufwand zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte zu reduzieren, sind Möglichkeiten zur Inter- und Extrapolation der Adsorptionsisothermen bei weiteren Temperaturen gefragt. Dazu sind jedoch Kenntnisse zur Temperaturabhängigkeit der Isothermenparameter notwendig. Bis heute sind

physikalische Modellvorstellungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeiten nur eingeschränkt vorhanden, weshalb auch hier auf empirische Modelle zurückgegriffen wird. Ein in der Literatur oft verwendeter Ansatz stammt von Do [63]. Für die Isothermenparameter der Sips- und Toth-Isotherme schlägt Do die folgenden Zusammenhänge vor, die auch in dieser Arbeit Anwendung finden:

$$X_{mon}(T) = X_{mon,0}(T = T_{ref}) * \exp \left[ \gamma * \left( \frac{T}{T_{ref}} - 1 \right) \right] \quad 2-9$$

$$b(T) = b_0(T = T_{ref}) * \exp \left[ \frac{Q}{R * T_{ref}} * \left( \frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] \quad 2-10$$

$$n(T) = n_0(T = T_{ref}) + \alpha * \left( 1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \quad 2-11$$

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Isothermenparameter geht man von einem bekannten Referenzzustand mit  $X_{mon,0}$ ,  $b_0$ , und  $n_0$  bei einer Referenztemperatur  $T_{ref}$  aus. Die Werte der Parameter bei T erhält man durch Korrekturterme, die weitere anpassbare Modellkonstanten ( $\gamma$ ,  $Q$  und  $\alpha$ ) enthalten. Eine ausführliche Beschreibung der Ermittlung der Isothermenparameter ist in Kapitel 4.3.2 gegeben.

Für die Monoschichtbeladung wird ähnlich wie für die Affinitätskonstante eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur vorausgesetzt, wobei letztere an die bereits bekannte Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Isotherme angelehnt ist. Für die Heterogenitätskonstante wird hingegen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur vorausgesetzt. Anhand der Gleichungen 2-9 bis 2-11 wird die Entwicklungsrichtung der Isothermenparameter mit der Temperatur deutlich. Mit Absenken der Temperatur steigt die Monoschichtbeladung an, wie es bereits in der Literatur beobachtet wurde. Mit Absenken der Temperatur steigt ebenfalls die Affinitätskonstante an, während die Heterogenitätskonstante geringere Werte annimmt. Letzteres ist verständlich, da bei tieferen Temperaturen zunehmend energetisch geringwertige Adsorptionsplätze besetzt werden können und die energetische Verteilung der Adsorptionsplätze breiter wird.

Werden die temperaturabhängigen Isothermenparameter aus den Gleichungen 2-9 bis 2-11 zum Beispiel in die Toth-Isotherme eingesetzt, kann die Gleichgewichtsbeladung für einen konstanten Partialdruck als Funktion der Temperatur ermittelt werden. Dies ermöglicht die Analyse des Temperatureinflusses auf die Gleichgewichtsbeladung. Schematisch ist die Gleichgewichtsbeladung als Funktion der Temperatur in Abbildung 6 dargestellt.

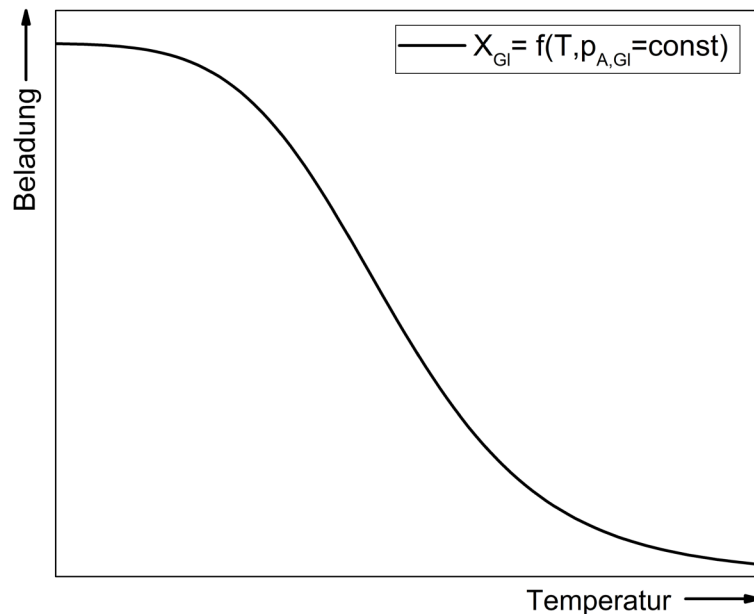


Abbildung 6 - Schematische Darstellung der Gleichgewichtsbeladung als Funktion der Temperatur am Beispiel der Toth-Isotherme.

Prinzipiell verläuft die Toth-Isotherme in Abhängigkeit der Temperatur S-kurvenförmig, wobei sich der Verlauf aus der Überlagerung der Temperaturabhängigkeiten der Isothermenparameter ergibt. Bei hohen Temperaturen wird die Änderung der Beladung maßgeblich durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Affinitätskonstante bestimmt, da die Anzahl der freien Adsorptionsplätze hoch und der Einfluss der Sättigung des Adsorbens gering ist. Daher kommt es zu einem nahezu exponentiellen Anstieg der Beladung mit Absenken der Temperatur. Durch weiteres Absenken der Temperatur nimmt die Anzahl der freien Adsorptionsplätze ab und der Einfluss der Sättigung steigt zunehmend an. Dies führt zu einer Reduzierung der Beladungsänderung. Ist das Adsorbens vollständig beladen, führt auch eine weitere Absenkung der Temperatur lediglich zu einer geringen Erhöhung der Beladung in der Größenordnung der Änderung der Sättigungsbeladung mit der Temperatur.

### 2.3 Kinetik der Adsorption

Die Kinetik der Adsorption beschreibt die Geschwindigkeit, mit der das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird und ist ein Maß für die Zeit, die das Adsorptiv benötigt, um von der fluiden Phase in die adsorbierte Phase überzugehen. Der Adsorption stehen dabei mehrere Transportwiderstände entgegen, die je nach Stoffsystem unterschiedlich ausgeprägt sein können [80].

Abbildung 7 gibt einen Überblick über die verschiedenen Stoff- und Wärmetransportschritte bei der Adsorption. Der Stofftransport kann insgesamt in 4 Teilschritte unterteilt werden, wobei der konvektive bzw. diffusive Stofftransport von der fluiden Phase an die Grenzschicht des Partikels (1-2) üblicherweise sehr schnell verläuft und daher der Kinetik der Adsorption nicht zugerechnet wird [58]. Der weitere Stofftransport erfolgt durch Diffusion durch die Grenzschicht um das Adsorbenspartikel (2-3), Diffusion innerhalb des Porensystems (3-4) und anschließende Adsorption (4). Letztere verläuft in der Regel nahezu instantan und hat wie der Stofftransport in der fluiden Phase keinen nennenswerten Beitrag zum Stofftransportwiderstand.

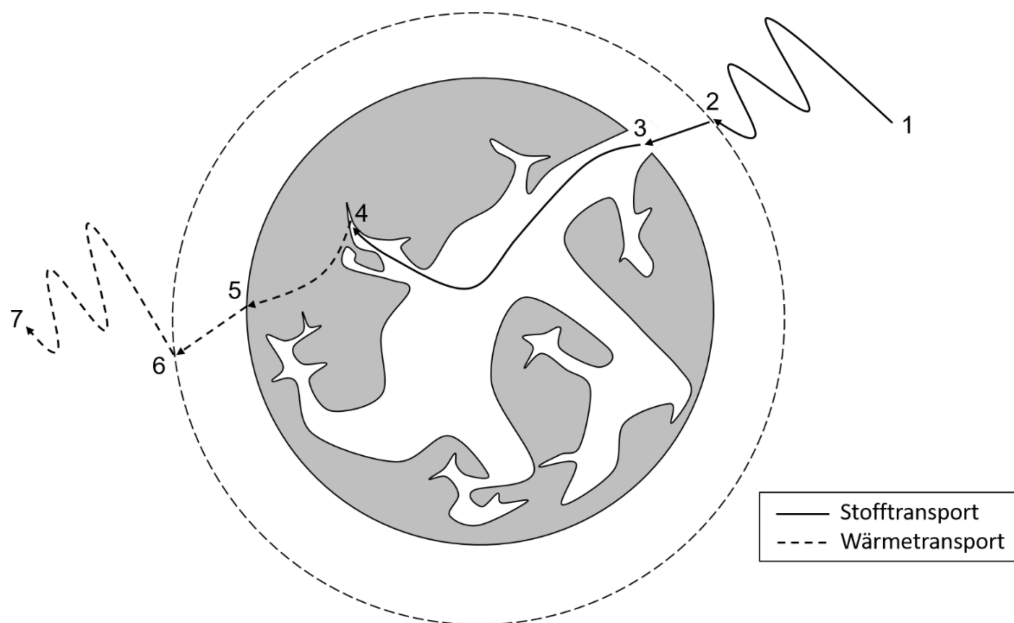


Abbildung 7 - Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption.

Die bei der Adsorption freiwerdende Wärme wird anschließend durch das Adsorbenspartikel (4-5) und die Grenzschicht (5-6) in die fluide Phase (6-7) transportiert. Der Wärmetransportwiderstand ist bei der Adsorption aus der Gasphase aufgrund niedriger Wärmekapazitäten der fluiden Phase üblicherweise nicht zu vernachlässigen [58]. Wegen der bei der Spurenadsorption insgesamt sehr geringen Adsorptionswärmen kann der Einfluss in diesem Fall jedoch als sehr klein eingestuft werden, weshalb der Wärmetransportwiderstand für die vorliegende Fragestellung nicht berücksichtigt wurde.

Für die Gasphasenadsorption in durchströmten Schüttungen ist der Stofftransportwiderstand im Grenzfilm häufig deutlich kleiner als im Porensystem des Partikels. Dies kann auf die geringe Grenzfilmdicke bei typischen Prozessbedingungen und moderaten Adsorptionstemperaturen zurückgeführt werden [58]. Daher wird dieser bei der Betrachtung der Kinetik üblicherweise



vernachlässigt. Im Bereich tiefer Temperaturen ist der Einfluss der Filmdiffusion bisher noch ungeklärt. Eine Abschätzung des Einflusses auf den Stofftransport kann mit der Biot-Zahl für den Stofftransport erfolgen [81], die das Verhältnis aus äußerem Stoffübergang zur Diffusion innerhalb des Partikels darstellt. Erste Abschätzungen der Biot-Zahl für gängige Prozessbedingungen und für den hier untersuchten Temperaturbereich lassen jedoch keine einheitliche Aussage zum Einfluss der Grenzfildiffusion zu, weshalb eine pauschale Vernachlässigung nicht gerechtfertigt ist.

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffsysteme können die Stofftransportwiderstände im Grenzfilm und im Inneren des Porensystems daher als die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Adsorption aufgefasst werden. Im Folgenden soll auf beide Diffusionsmechanismen näher eingegangen werden.

### 2.3.1 Filmdiffusion

Bei der Adsorption einer Komponente aus einem inerten Trägergas in einem durchströmten Festbett, kommt es unabhängig von den hydrodynamischen Bedingungen zur Ausbildung eines laminaren Grenzfilms um das Adsorbenspartikel [82]. Bevor das Adsorptiv in das Porensystem eindringen kann, muss dieser Grenzfilm passiert werden. Die Dicke des Grenzfilms wird durch physikalische Eigenschaften des Fluids wie z.B. der Viskosität und hydrodynamische Parameter wie z.B. der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Als Triebkraft der Filmdiffusion wirkt der Konzentrationsgradient zwischen fluider Phase und äußerer Oberfläche des Adsorbenspartikels. Für sphärische Partikel kann der Massenstrom durch den Grenzfilm  $\dot{m}_{Film}$  nach dem 1. Fick'schen Gesetz geschrieben werden als:

$$\dot{m}_{Film} = D_{Film} * A_{Kugel} * \frac{\partial c_{A,g}}{\partial r} \approx D_{Film} * A_{Kugel} * \frac{c_{A,gBulk} - c_{A,g0}}{\delta} \quad 2-12$$

Hier beschreibt  $D_{Film}$  den Diffusionskoeffizienten im Grenzfilm,  $A_{Kugel}$  die äußere Oberfläche des Partikels und  $\frac{\partial c_{A,g}}{\partial r}$  den Konzentrationsgradienten über dem Radius  $r$ . Der Konzentrationsgradient kann dabei in guter Näherung durch die Differenz der Konzentrationen in der fluider Phase und an der Oberfläche des Partikels  $c_{A,gBulk} - c_{A,g0}$  bezogen auf die Dicke des Grenzfilms  $\delta$  ausgedrückt werden [58,82]. Da die Grenzfildicke üblicherweise nicht bekannt ist, werden der Diffusionskoeffizient im Film und die Grenzsichtdicke zu einem Stoffübergangs-

koeffizienten im Grenzfilm  $\beta_{Film}$  zusammengefasst. Mit der Sherwood-Zahl kann  $\beta_{Film}$  abgeschätzt werden [81,82]. Gleichung 2-13 zeigt die vereinfachte Form zur Berechnung des Massenstroms durch den Grenzfilm.

$$\dot{m}_{Film} = \beta_{Film} * A_{Kugel} * (c_{A,g_{Bulk}} - c_{A,g_o}) \quad 2-13$$

### 2.3.2 Diffusion im Porensystem

Die Diffusion innerhalb des Porensystems setzt sich aus verschiedenen Diffusionsmechanismen zusammen, die teilweise parallel und teilweise nacheinander ablaufen. Für den Fall der Spurenadsorption aus der Gasphase und bei konstantem Gesamtdruck, wie er in der vorliegenden Arbeit untersucht wird, kann die Anzahl der auftretenden Mechanismen auf die freie Gasdiffusion, die Knudsen-Diffusion und die Oberflächendiffusion reduziert werden [45,48,82]. Abbildung 8 gibt einen Überblick über die auftretenden Diffusionsmechanismen und deren Verschaltung.

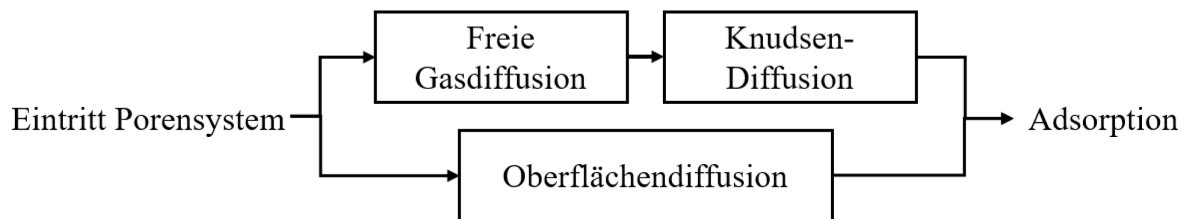


Abbildung 8 - Diffusionsmechanismen im Porensystem.

Grundsätzlich zu unterscheiden sind die Diffusion in der fluiden Phase des Porensystems, die durch die freie Gasdiffusion und die Knudsen-Diffusion beschrieben wird und die Diffusion in der sorbierten Phase, die durch die Oberflächendiffusion beschrieben wird.

#### Freie Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion

In der fluiden Phase führt der Konzentrationsgradient zwischen der Konzentration am Eintritt des Porensystems und der Konzentration im Zentrum des Partikels zu einem Stofftransport des Adsorptivmoleküls in Richtung des Partikelzentrums. Der Massenstrom in der fluiden Phase kann analog zum 1. Fickschen Gesetz als Produkt aus Porendiffusionskoeffizient  $D_{Pore}$ , der Porenquerschnittsfläche  $A_{Pore}$  und dem Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial c_{A,g}}{\partial r}$  geschrieben werden:

$$\dot{m}_{Pore} = D_{Pore}(T) * A_{Pore} * \frac{\partial c_{A,g}}{\partial r} \quad 2-14$$

Je nach Größe der zu durchquerenden Pore findet der Stofftransport vornehmlich durch Stöße des Adsorptivs mit Molekülen der fluiden Phase oder durch Stöße mit der Porenwand statt. Erstere Diffusionsart wird als freie Gasdiffusion bezeichnet und tritt vorwiegend in Poren auf, deren Durchmesser deutlich größer ist als die freie Weglänge des Adsorptivs. Letztere bezeichnet man als Knudsen-Diffusion. Diese findet man vorwiegend in Poren, deren Durchmesser deutlich kleiner ist als die freie Weglänge des Adsorptivs. Eine grobe Unterscheidung ist nach der in Gleichung 2-15 angegebenen Knudsen-Zahl möglich, die das Verhältnis aus freier Weglänge und mittlerem Porendurchmesser  $\bar{d}_{pore}$  beschreibt [80].

$$Kn = \frac{\lambda}{\bar{d}_{pore}} \quad 2-15$$

Anhand der Knudsen-Zahl lassen sich drei Diffusionsbereiche definieren:

- Für  $Kn \leq 0,1$  überwiegt der Einfluss der freien Gasdiffusion.
- Für  $0,1 \leq Kn \leq 10$  kommt es zur Überlagerung von freier Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion.
- Für  $Kn \geq 10$  überwiegt der Einfluss der Knudsen-Diffusion.

Der Porendiffusionskoeffizient  $D_{pore}$  stellt dabei den Diffusionskoeffizienten des vorherrschenden Diffusionsmechanismus dar. Die Berechnungsvorschriften für die Diffusionskoeffizienten der freien Gasdiffusion  $D_g(T)$  und der Knudsen-Diffusion  $D_{Kn}(T)$  sind in den Gleichungen 2-16 und 2-17 angegeben.

$$D_g(T) = \frac{D_{12} * M_A}{\mu_g * R * T} \quad 2-16$$

$$D_{Kn}(T) = \frac{4}{3} * \frac{\bar{d}_{pore}}{\mu_{Kn}} * \sqrt{\frac{R * T}{2\pi * M_A}} \quad 2-17$$

Hier ist  $D_{12}$  der binäre Diffusionskoeffizient des Adsorptivs im Trägergas und  $M_A$  die molare Masse des Adsorptivs. Der Adsorbensparameter  $\mu$  heißt Umweg- oder Tortuositätsfaktor und ist ein Maß für die Verlängerung des Diffusionsweges durch Umlenkungen, Erweiterungen, Verengungen und ähnliches im Porensystem des Adsorbens [58].

Liegt der mittlere Porendurchmesser im Bereich der freien Weglänge des Adsorptivs ( $0,1 \leq Kn \leq 10$ ), kommt es zur Überlagerung von freier Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion. Der Porendiffusionskoeffizient kann dann aus der reziproken Summe der Diffusionskoeffizienten beider Diffusionsmechanismen bestimmt werden [82]:

$$\frac{D_{pore}}{\mu_{pore}} = \left( \frac{1}{D_g} + \frac{1}{D_{Kn}} \right)^{-1} \quad 2-18$$

### Oberflächendiffusion

Neben der Diffusion in der fluiden Phase trägt die Diffusion in der sorbierten Phase zum Stofftransport bei. Die Diffusion in der sorbierten Phase wird als Oberflächendiffusion bezeichnet und ist entgegen der Porendiffusion ein aktivierter Prozess. Eine häufig zur Beschreibung der Oberflächendiffusion verwendete Modellvorstellung ist die des „Hopping“-Mechanismus [83]. Dabei wechselt ein adsorbiertes Molekül durch Energieeintrag den Adsorptionsplatz. Dem adsorbierten Molekül wird dabei gerade so viel Energie zugeführt, dass es eine definierte Potentialbarriere überschreitet und zum nächstgelegenen freien Adsorptionsplatz „springen“ kann. Ist ein benachbarter Adsorptionsplatz bereits von einem Adsorptiv besetzt, kommt es zu weiteren Sprüngen, bis ein freier Adsorptionsplatz erreicht wird. Die zur Oberflächendiffusion zu überschreitende Potentialbarriere wird als Aktivierungsenergie  $E_A$  bezeichnet und ist geringer als die zur Desorption benötigte Energie  $E_{Des}$ . Abbildung 9 veranschaulicht das Prinzip des Hopping-Mechanismus.

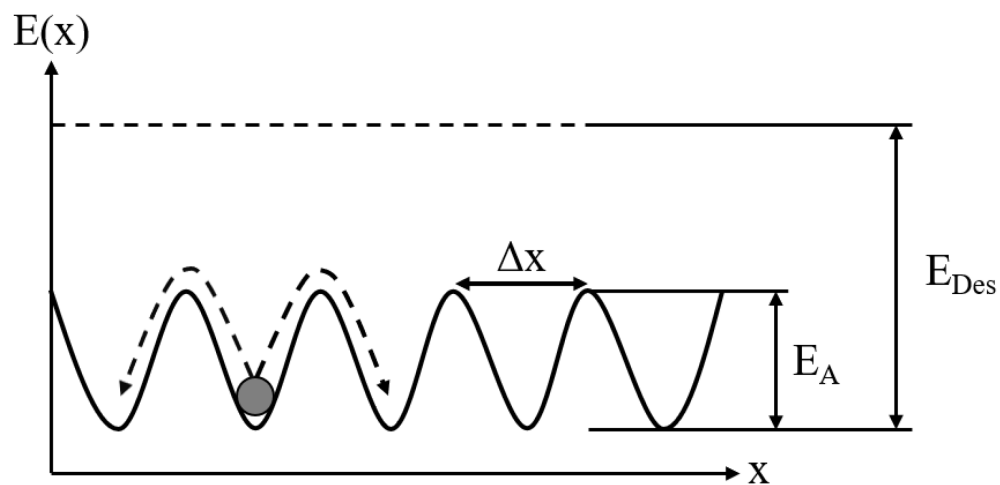


Abbildung 9 - Prinzip des Hopping-Mechanismus.

Die Triebkraft der Oberflächendiffusion stellt der Konzentrationsgradient in der adsorbierten Phase  $\frac{\partial c_{A,s}}{\partial x}$  dar. Für sphärische Partikel kann die Triebkraft auf die abnehmende Oberflächenbeladung in Richtung des Partikelzentrums zurückgeführt werden. Der Massenstrom in der sorbierten Phase kann analog zum 1. Fickschen Gesetz geschrieben werden als:

$$\dot{m}_s = D_s(T, c_{A,s}) * A_{s,pore} * \frac{\partial c_{A,s}}{\partial r} \quad 2-19$$

Hier beschreibt  $D_s$  den Oberflächendiffusionskoeffizienten und  $A_{s,pore}$  die Oberfläche der Porenwand.

Methoden zur Berechnung des Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_s$  sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht veröffentlicht. Neben einer exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur wird in der Literatur u.a. eine komplexe Abhängigkeit von der Konzentration der Sorbatphase beschrieben [68]. Dies ist verständlich, da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Adsorptiv, das bereits die Potentialbarriere überschritten hat, einen freien Adsorptionsplatz vorfindet, mit der Anzahl der bereits besetzten Adsorptionsplätze variiert. Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche steigt die Anzahl der Sprünge, die notwendig sind, um einen freien Adsorptionsplatz einzunehmen und der Oberflächendiffusionskoeffizient steigt an [83]. Da es sich bei Oberflächendiffusion um einen aktivierten Prozess handelt, ist der Oberflächendiffusionskoeffizient zudem von der Bindungsenergie zwischen Adsorptiv und Adsorbens abhängig und damit von der energetischen Heterogenität der Oberfläche [65]. Physikalische Modelle zur Beschreibung dieser Abhängigkeiten wurden u.a. von Yang et al. [84], Suzuki und Fujii [85] und Chen und Yang [86] vorgeschlagen. Aufgrund ihrer Komplexität sind diese Ansätze jedoch nur bedingt für den Einsatz in der vorliegenden Arbeit geeignet. Eine einfachere Zugänglichkeit bieten z.B. die Modelle von Darken et al. [69] und Valiullin et al. [71], die einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Oberflächendiffusionskoeffizienten und dem Bedeckungsgrad beschreiben.

Im Folgenden soll der in dieser Arbeit verwendete Ansatz nach Darken näher vorgestellt werden. Das Darken-Modell basiert auf der Annahme, dass der Stoffstrom in der Sorbatphase proportional zum Produkt aus der Konzentration in der Sorbatphase und dem Gradienten des chemischen Potentials ist [63]. Unter dieser Annahme kann der Oberflächendiffusionskoeffizient als Produkt aus einem Grenzdifusionskoeffizienten  $D_{s,Da}^*(T)$  und einem thermodynamischen Korrekturfaktor  $\frac{\partial \ln c_A}{\partial \ln X}$  geschrieben werden (Gl. 2-20-1). Der Grenzdifusionskoeffizient stellt

dabei den Oberflächendiffusionskoeffizienten bei Nullbeladung dar. Die Temperaturabhängigkeit des Grenzdifusionskoeffizienten wird häufig über einen Arrhenius-Ansatz ausgedrückt, wobei der präexponentielle Faktor  $D_{s,Da}^{**}$  den Grenzdifusionskoeffizienten bei unendlich hoher Temperatur und  $E_A$  die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion beschreibt (Gl. 2-20-2).

$$D_s(T, X) = D_s^*(T) * \frac{\partial \ln c_A}{\partial \ln X_{Gl}} \quad 2-20-1$$

$$D_s^*(T) = D_s^{**} * \exp\left(-\frac{E_A}{R * T}\right) \quad 2-20-2$$

Wird lokales Adsorptionsgleichgewicht zwischen fluider und fester Phase vorausgesetzt, kann der thermodynamische Korrekturfaktor durch eine Isothermengleichung ersetzt werden. Wird z.B. die Toth-Isotherme (Gl. 2-8) in Gleichung 2-20-1 eingesetzt, erhält man den Oberflächendiffusionskoeffizienten als Funktion des Bedeckungsgrads:

$$D_s(T, X) = D_s^*(T) * \frac{1}{1 - \theta^n} \quad 2-21$$

Aus Gl. 2-21 wird ersichtlich, dass mit steigendem Bedeckungsgrad der Oberflächendiffusionskoeffizient ansteigt. Eine Grenzwertbetrachtung zeigt, dass für geringe Bedeckungsgrade  $\lim_{\theta \rightarrow 0} D_s(T, X) = D_s^*(T)$  gilt, während für hohe Bedeckungsgrade  $\lim_{\theta \rightarrow 1} D_s(T, X) = \infty$  erreicht wird. Der Oberflächendiffusionskoeffizient für hohe Bedeckungsgrade wird dabei physikalisch nicht korrekt wiedergegeben, wie experimentelle Untersuchungen zeigen [68]. Dennoch ist die Verwendung des Modells bei kleinen und mittleren Bedeckungsgraden gerechtfertigt [87].

## 2.4 Dynamik der Adsorption

Industriell findet die Stofftrennung durch Adsorption hauptsächlich in durchströmten Festbett-schüttungen statt. Hier wird das zu trennende Stoffgemisch auf ein (vollständig) regeneriertes Adsorberbett aufgegeben und es kommt zu einer für das Stoffsystem charakteristischen Adsorptionsdynamik in Form von zeitlich und örtlich abhängigen Konzentrations- und Beladungsprofilen innerhalb des Festbetts. Im Fall idealer Strömungsbedingungen (homogene Schüttung, konstanter Volumenstrom, keine Randgängigkeit) bewegt sich die Konzentrations- bzw. Beladungsfront in Form einer Pfropfen-Strömung durch den Adsorber, d.h. die Front-Geschwindig-

keit  $u$  ist unabhängig von der radialen Position im Adsorber. Für die isotherme Einkomponenten-Adsorption ist beispielhaft ein Konzentrationsprofil für ein zur Hälfte beladenes Adsorberbett mit der Höhe  $H$  in Abbildung 10 dargestellt. Für konstante Prozessbedingungen (Volumenstrom, Konzentration, Temperatur und Gesamtdruck) kommt es innerhalb des Festbetts zur Ausbildung von drei Zonen [58]:

- A – Gleichgewichtszone 1: In diesem Teil des Adsorbers ist das Adsorbens vollständig unbeladen. Der Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase  $p_A$  ist Null. Erst mit fortschreitender Zeit ist die Kapazität der vorgelagerten Schüttung erschöpft und es kommt zur Adsorption in diesem Segment. Zu Beginn des Prozesses nimmt dieser Bereich den gesamten Adsorber ein.
- B – Massentransferzone: In diesem Bereich findet die Adsorption statt. Die Massentransferzone wandert mit der Geschwindigkeit  $u$  durch den Adsorber. Die Breite der Massentransferzone wird im Wesentlichen durch die Thermodynamik sowie die Kinetik der Adsorption bestimmt.
- C – Gleichgewichtszone 2: Das Adsorbens ist in diesem Bereich entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht vollständig beladen. Der Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase entspricht dem Partialdruck am Eingang des Adsorbers  $p_{A,Gl}$ . Am Ende des Prozesses erstreckt sich die Gleichgewichtszone 2 über den gesamten Adsorber.

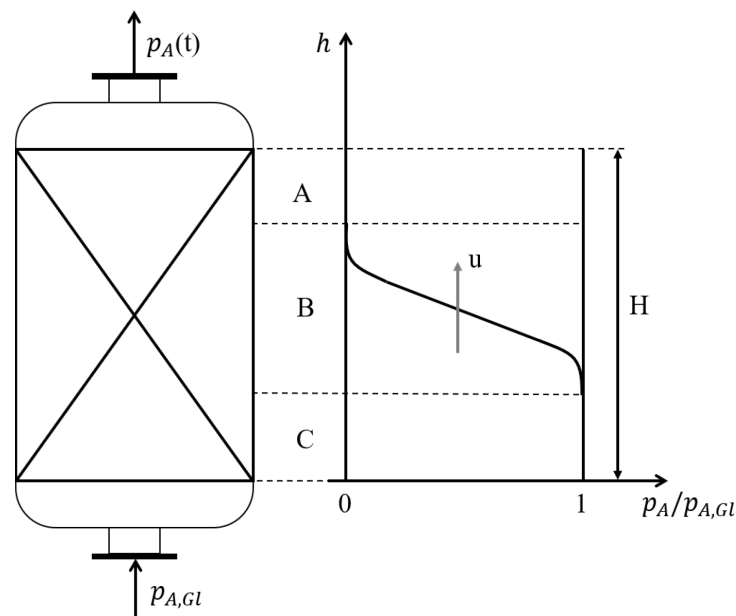


Abbildung 10 - Konzentrationsprofil im Festbett.

Die in Abbildung 10 dargestellte Massentransferzone stellt lediglich eine Momentaufnahme dar und ändert sich in Abhängigkeit der Thermodynamik und Kinetik der Adsorption sowie durch

Dispersionsvorgänge über der Höhe des Festbetts. Weitere Einflussfaktoren stellen die allgemeine Prozessführung sowie strukturelle Eigenschaften des Adsorbens wie die Partikelgröße dar [58].

Der Einfluss der Thermodynamik auf die Massentransferzone kann auf die Form der Adsorptionsisotherme zurückgeführt werden. Durch Bilanzierung der ein- und austretenden Stoffströme und unter Vernachlässigung disperser Effekte kann die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit  $u$  eines Volumenelements  $i$  aus der Gleichgewichtstheorie hergeleitet werden [58,80]:

$$u_i = \frac{\frac{v_s}{\varepsilon_L}}{1 + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} * \rho_p * \frac{dX_{Gl,i}}{dp_{A,Gl,i}}} \quad 2-22$$

Aus Gleichung 2-22 wird ersichtlich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit eines Volumenelements invers proportional zur Steigung der Adsorptionsisotherme ist. Eine große Isothermensteigung führt zu einer geringen Wanderungsgeschwindigkeit des Volumenelements, während eine kleine Steigung zu einer hohen Wanderungsgeschwindigkeit führt. Je nach Form der Isotherme gibt es innerhalb des Festbetts Volumenelemente unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit. Liegt dem Prozess eine konkave Isotherme zu Grunde, wandern Volumenelemente mit geringer Beladung langsamer als Volumenelemente mit hoher Beladung und es kommt zum Aufsteilen der Massentransferzone über der Höhe des Festbetts. Entsprechend bewirkt eine konvexe Isotherme ein Abflachen der Massentransferzone, während eine lineare Isotherme zu einer konstanten Breite der Massentransferzone führt. Abbildung 11 verdeutlicht dieses Verhalten am Beispiel einer konkaven Isotherme.

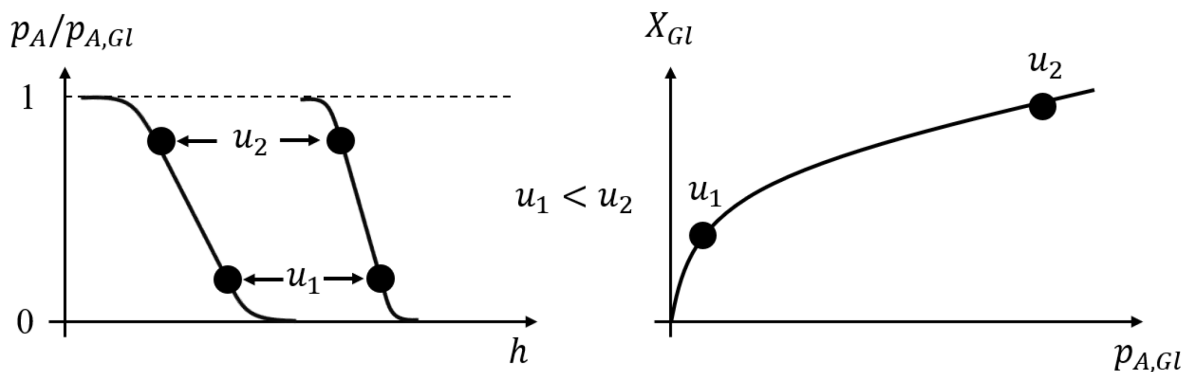


Abbildung 11 - Einfluss der Isothermensteigung auf die Massentransferzone.



Der Einfluss der Kinetik auf die Massentransferzone kann anhand der Triebkraft der Diffusion beschrieben werden. Unter der Annahme konstanter Diffusionskoeffizienten, ist der Diffusionsstrom des Adsorptivs nur noch eine Funktion des Konzentrations- bzw. Beladungsgradienten (siehe Kapitel 2.3). Mit Zunahme der Beladung nehmen der Konzentrations- bzw. Beladungsgradient zunehmend geringere Werte an. Volumenelemente mit einer hohen Beladung werden demnach zunehmend langsamer beladen als Volumenelemente mit einer geringen Beladung. Dieser kinetische Effekt trägt unabhängig von der Form der Isotherme stets zu einer Verbreiterung des Konzentrationsprofils auf dem Weg durch das Festbett bei [73].

Wird eine Festbettschüttung mit einem Fluid durchströmt, kommt es aufgrund starker Querschnittsänderungen im Festbett zu einer Ungleichverteilung der Strömung in axialer und radialer Richtung [88]. Die dadurch hervorgerufenen örtlichen Geschwindigkeit- und Konzentrationsunterschiede führen zu einer Vermischung und damit einer Verbreiterung der Massentransferzone auch ohne Adsorption. Dieser Effekt wird allgemein als axiale bzw. radiale Dispersion bezeichnet. Der Einfluss radialer Dispersion kann dabei in Festbettschüttungen, in denen der Adsorberdurchmesser deutlich größer ist als der Partikeldurchmesser, in der Regel vernachlässigt werden [58,73]. Axiale Dispersion kann in drei Arten unterteilt werden [89]. Mikroskopische Dispersion beschreibt eine Ungleichverteilung der Strömung in jedem einzelnen Strömungskanal aufgrund des variierenden Kanalquerschnitts. Mesoskopische Dispersion tritt bei der Umströmung von Partikel-Agglomeraten unterschiedlicher Geometrie auf. Makroskopische Dispersion entsteht aufgrund des erhöhten Lückengrads in Wandnähe des Adsorbers. Abbildung 12 zeigt schematisch die drei Arten der axialen Dispersion.

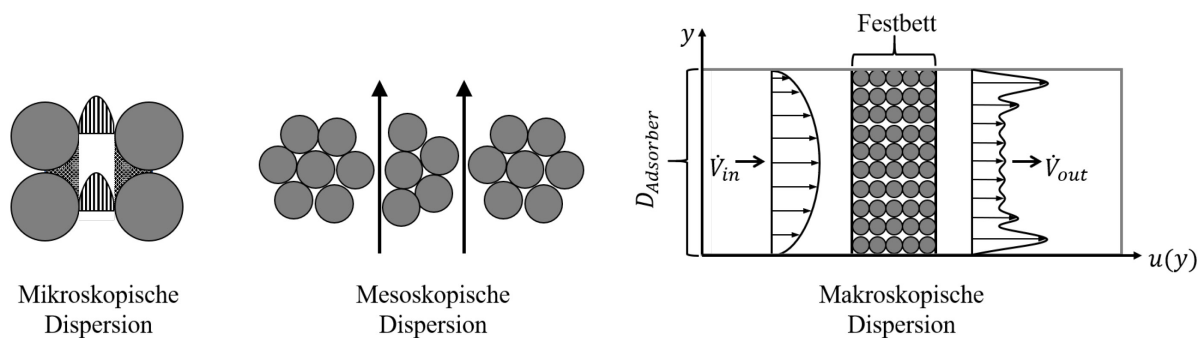


Abbildung 12 - Verschiedene Arten axialer Dispersion in Festbettschüttungen nach [89].

Anhand der beschriebenen Einflüsse auf die Form der Massentransferzone können zwei Fälle unterschieden werden. Im Falle konkaver Isothermen, überlagern sich die Einflüsse der Thermodynamik, der Kinetik und der Dispersion auf die Breite der Massentransferzone. Dabei wird der abflachende Einfluss der Kinetik und der Dispersion durch den aufsteilenden Einfluss der Thermodynamik kompensiert und es kommt zur Ausbildung eines konstanten von der Höhe des Festbetts unabhängigen Konzentrationsprofils [72,73]. Dieses wird allgemein als „constant pattern“-Profil bezeichnet. Bei linearer und/oder konvexer Form der Isotherme findet kein Aufsteilen des Konzentrationsprofils statt und die Massentransferzone flacht mit zunehmender Betthöhe ab. Ein solches Profil wird als disperses Profil bezeichnet. Abbildung 13 veranschaulicht das disperse und konstante Konzentrationsprofil.

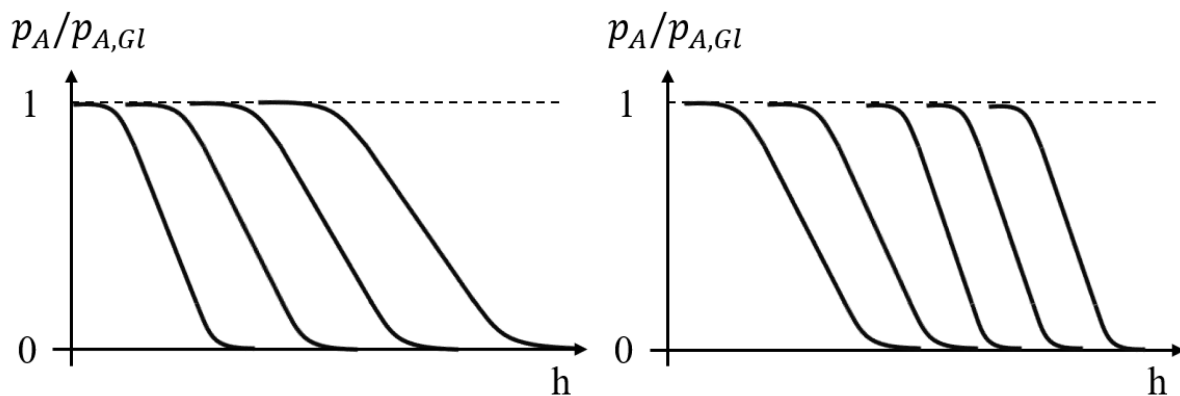


Abbildung 13 - Disperses (links) und konstantes (rechts) Konzentrationsprofil.

Die Adsorptiv-Konzentration als Funktion der Position im Festbett ist messtechnisch nur mit hohem Aufwand zugänglich. Dagegen kann mit geringem Aufwand die Adsorptiv-Konzentration am Austritt des Adsorbers in Abhängigkeit der Zeit gemessen werden. Eine solche Darstellung wird als Durchbruchskurve bezeichnet und ermöglicht analog zur Massentransferzone Aussagen zum dynamischen Adsorptionsverhalten.

Abbildung 14 zeigt exemplarisch eine typische Durchbruchskurve als relative Konzentration aufgetragen über der Zeit. Zu Beginn des Adsorptionsprozesses wird die Adsorptivstoffmenge vollständig vom Festbett aufgenommen und am Austritt des Adsorbers ist die Adsorptiv-Konzentration Null. Mit zunehmender Versuchsdauer bewegt sich die gekoppelte Konzentrations- und Beladungsfront aufgrund zunehmender Erschöpfung der Adsorptionskapazität durch das Festbett. Erreicht die Konzentrationsfront das Ende des Festbetts, kommt es zum Durchbruch des Adsorptivs. Dieser Zeitpunkt wird als Durchbruchszeit  $t_{DB}$  bezeichnet. Zu diesem Zeit-

punkt hat das Adsorbens die Durchbruchbelastung  $X_{DB}$  erreicht. Geprägt von den vorherrschenden Stoff- und Wärmetransportmechanismen nähert sich die Ausgangskonzentration mit zunehmender Beladungsdauer der Eingangskonzentration an. Im idealen Fall unendlich kleiner Stoff- und Wärmetransportwiderstände kommt es zur instantanen Gleichgewichtseinstellung und die Durchbruchkurve nimmt die Form eines Rechteck-Profiles an. Im realen Fall kommt es aufgrund von Stoff- und Wärmetransportwiderständen zu einer Verzögerung zwischen Durchbruchzeit und der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Der Adsorptionsvorgang gilt als beendet, wenn Eintritts- und Austrittskonzentration identisch sind. Die bis zur Einstellung des Gleichgewichts vergangene Zeit wird als Gleichgewichtszeit  $t_{Gl}$  bezeichnet. Das Adsorbens ist nun entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  beladen.

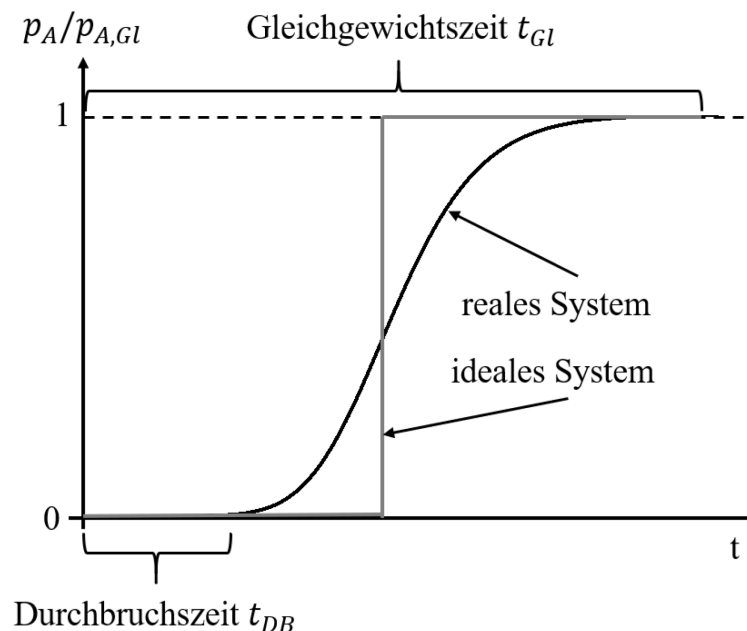


Abbildung 14 - Durchbruchkurven eines idealen und eines realen Systems.

## 2.5 Wechselwirkungen bei der Adsorption

Die bei der Adsorption auftretenden Wechselwirkungen können grundsätzlich in drei Beiträge aufgeteilt werden: Schwache und starke elektrostatische Wechselwirkungen sowie chemische Bindungen [87]. Schwache elektrostatische Wechselwirkungen umfassen Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen und treten in allen Adsorptiv-Adsorbens-Systemen auf. Starke elektrostatische Wechselwirkungen basieren auf dem von elektrischen Ladungen generierten Potentialfeld und treten in Adsorptiv-Adsorbens-Systemen auf, die elektrische Ladungen aufweisen [72,87].

Bei der Adsorption unpolarer Alkane an kohlenstoffhaltigen und oxidischen Adsorbentien, wie in der vorliegenden Arbeit untersucht, treten hauptsächlich Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen sowie Induktionswechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Oberfläche des Adsorbens sowie zwischen Adsorptmolekülen in der adsorbierten Phase auf (siehe Kapitel 4.1). Daher beschränkt sich das folgende Kapitel auf die Beschreibung dieser Wechselwirkungsmechanismen.

### Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen

Alle Moleküle, auch wenn diese Moleküle unpolar sind, wechselwirken miteinander. Grund dafür sind kurzzeitige Ladungsdichteverchiebungen innerhalb des Moleküls. Diese Ladungsdichteverchiebungen bewirken die Ausbildung temporärer (kurzzeitiger) Dipole. Zwei temporäre Dipole bilden bei ausreichender Kontaktzeit anziehende Wechselwirkungen aus, die als Dispersionswechselwirkungen bezeichnet werden (Abbildung 15). Die Stärke von Dispersionswechselwirkungen wird durch den Abstand der in Wechselwirkung stehenden Moleküle und deren Polarisierbarkeit bestimmt [90].

Ist der räumliche Abstand zwischen zwei Molekülen sehr gering, treten repulsive Wechselwirkungen auf. Dabei kommt es zur Überlappung der Ladungsverteilungen, wodurch abstoßende Kräfte entstehen. Diese Kräfte sind unabhängig von der elektrostatischen Eigenschaft der Moleküle und treten somit bei polaren und unpolaren Stoffen auf [90].

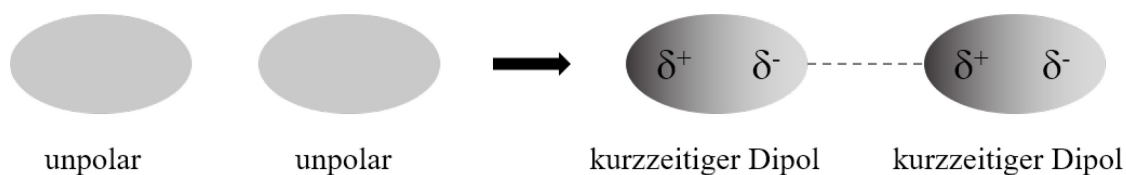


Abbildung 15 - Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen.

### Induktionswechselwirkungen

Wechselwirkungen zwischen polaren Molekülen oder Ionen und unpolaren Molekülen werden als Induktionswechselwirkungen bezeichnet. Induktionswechselwirkungen beruhen auf der Anziehung bzw. Abstoßung gegensätzlicher bzw. gleicher Ladungen. Nähern sich ein polares und ein unpolares Molekül an, führt die Partialladung des polaren Moleküls zu einer temporären Ladungsverschiebung innerhalb des unpolaren Moleküls. Das unpolare Molekül weist für die Dauer der Wechselwirkung polare Eigenschaften auf und wird als induzierter Dipol bezeichnet.

Zwischen polarem Molekül und induziertem Dipol kommt es zur wechselseitigen Anziehung (Abbildung 16).

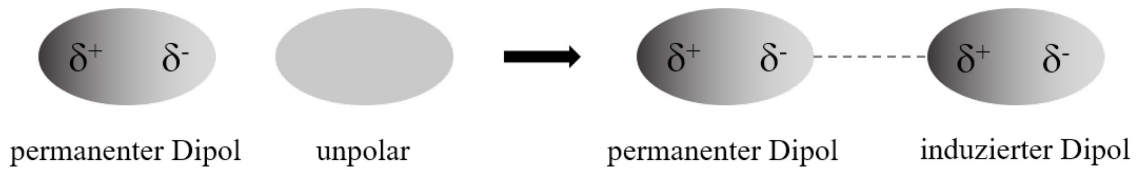


Abbildung 16 - Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen.

Die Stärke der Wechselwirkung setzt sich aus dem Abstand der Moleküle, der elektrischen Ladung des polaren Moleküls oder Ions und der Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls zusammen. Die Polarisierbarkeit ist dabei ein Maß für die Verschiebbarkeit der Ladung innerhalb eines Moleküls [87,90].

### Laterale Wechselwirkungen

Neben den beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Oberfläche des Adsorbens können Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen in der Adsorbatphase auftreten. Solche Wechselwirkungen werden als laterale Wechselwirkungen bezeichnet und können anziehend oder abstoßend sein. Die Stärke der Wechselwirkung ist dementsprechend die Summe aus vertikaler Adsorptiv-Adsorbat sowie lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung. Ob laterale Wechselwirkungen einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten ausüben, hängt von den chemisch-physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Adsorptive und des Adsorbens sowie vom Bedeckungsgrad bei der Adsorption ab. Im Bereich sehr geringer Beladungen ist der Abstand der Adsorptmoleküle groß und laterale Wechselwirkungen sind vernachlässigbar klein. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad wird der Abstand der Adsorptmoleküle zueinander kleiner. Dadurch können laterale Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen ausgebildet werden, deren Ausprägung mit steigendem Bedeckungsgrad zunimmt [63]. Im Falle anziehender lateraler Wechselwirkungen wird die Adsorption begünstigt, während abstoßende laterale Wechselwirkungen die Adsorption behindern.

### 3 Physikalisches Modell der Gasphasenadsorption

Um den Adsorptionsprozess in einem durchströmten Festbettreaktor mathematisch zu erfassen, wurde ein physikalisches Modell auf Basis eines dispersed-plug-flow Modells entwickelt. Da es sich um ein instationäres Problem handelt, erhält man unter Annahme einer Einkomponenten-Adsorption vier gekoppelte partielle Differentialgleichungen – zwei Massen- und zwei Energiebilanzen. Die energetische Bilanzierung kann dabei in guter Genauigkeit vernachlässigt werden, da die Wärmetönung bei der Adsorption im Spurenbereich gering ist und von isothermer Adsorption ausgegangen werden kann [58]. Darüber hinaus wurden die folgenden Vereinfachungen getroffen:

- Die fluide Phase folgt dem Gesetz idealer Gase.
- Es herrschen konstante, homogene Strömungsbedingungen im gesamten Bilanzraum (Volumenstrom, Strömungsgeschwindigkeit, Systemdruck, Bettporosität, Adsorbenseigenschaften).
- Die Geometrie der Partikel wird über äquivalente Kugeln beschrieben.
- Radiale Konzentrations- und Beladungsgradienten sind vernachlässigbar klein.
- Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{Film}$  im Grenzfilm wird über die Sherwood-Zahl abgeschätzt [63].
- Der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  wird nach Wakao et al. abgeschätzt [91].

Mit den genannten Vereinfachungen genügen zur mathematischen Beschreibung eine Massenbilanz für die fluide Phase und eine Massenbilanz für die feste Phase, deren Herleitung im folgenden Abschnitt vorgestellt wird und an die von Schweighart [92], Mersmann [93] und Bathen [58] vorgeschlagenen Herleitungen angelehnt ist.

#### 3.1 Massenbilanz der fluiden Phase

Die Massenbilanz der fluiden Phase basiert auf der Bilanzierung der in die Adsorberkolonne mit der Höhe  $H$  und dem Durchmesser  $D_A$  ein- und austretenden Stoffströme. Der Bilanzraum resultiert aus der Diskretisierung der Adsorberkolonne in  $n$  Volumenelemente mit der Höhe  $dz$  und ist in Abbildung 17 dargestellt.

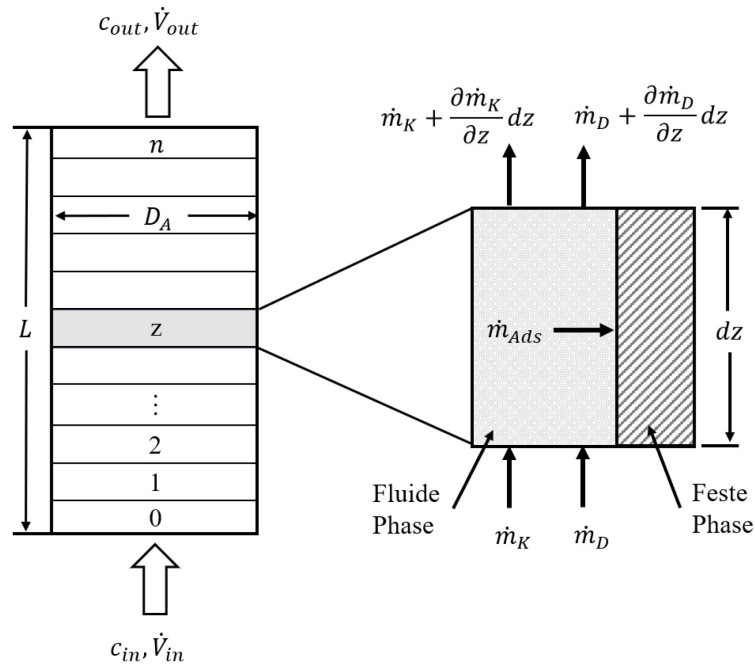


Abbildung 17 - Mathematischer Bilanzraum für die Modellierung der Adsorption nach [93].

Das Strömungsprofil in einem durchströmten Festbettadsorber wird durch eine ideale Pfropfenströmung beschrieben, die durch axiale Dispersion überlagert wird. Der in ein Volumenelement  $z$  eintretende Massenstrom kann in einen konvektiven Massenstrom  $\dot{m}_K$  und einen dispersiven Massenstrom  $\dot{m}_D$  aufgeteilt werden. Die eintretenden Massenströme müssen dabei gleich der Summe aus austretenden Massenströmen und dem vom Adsorbens aufgenommenen Massestrom  $\dot{m}_{Ads}$  plus der zeitlichen Änderung der Fluidkonzentration im Volumeninkrement sein (Gl. 3-1).

$$\dot{m}_K + \dot{m}_D = \dot{m}_K + \dot{m}_D + \frac{\partial \dot{m}_K}{\partial z} dz + \frac{\partial \dot{m}_D}{\partial z} dz + d\dot{m}_{Ads} + \frac{\partial}{\partial t} (c_{A,g} * \varepsilon_L * A dz) \quad 3-1$$

Der konvektive Massenstrom  $\dot{m}_K$  lässt sich als Produkt aus Leerrohrgeschwindigkeit  $v_s$ , Querschnittsfläche des Adsorbers  $A_{Adsorber}$  und Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase  $c_{A,g}$  beschreiben:

$$\dot{m}_K = v_s * A_{Adsorber} * c_{A,g} \quad 3-2$$

Der Dispersionsstrom  $\dot{m}_D$  ist das Produkt aus Querschnittsfläche des Adsorbers, Lückengrad der Schüttung  $\varepsilon_L$ , axialem Dispersionskoeffizienten  $D_{ax}$  und der Änderung der Konzentration in der Gasphase über der Inkrementhöhe  $\frac{\partial c_{A,g}}{\partial z}$ :

$$\dot{m}_D = -A_{\text{Adsorber}} * \varepsilon_L * D_{ax} \frac{\partial c_{A,g}}{\partial z} \quad 3-3$$

Schließlich kann der vom Adsorbens aufgenommene Stoffstrom  $d\dot{m}_{\text{Ads}}$  mit der scheinbaren Partikeldichte  $\rho_p$  und einer zu diesem Zeitpunkt erreichten gemittelten Beladung  $\bar{X}$  geschrieben werden als:

$$d\dot{m}_{\text{Ads}} = A_{\text{Adsorber}} * (1 - \varepsilon_L) * \rho_p * \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} dz \quad 3-4$$

Einsetzen der Gleichungen 3-2 bis 3-4 in Gleichung 3-1 und Umstellen nach  $\frac{\partial c_{A,g}}{\partial t}$  führt zur ersten partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c_{A,g}}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial c_{A,g}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_{A,g}}{\partial z^2} - \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} * \rho_p \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \quad 3-5$$

Gleichung 3-5 stellt die Massenbilanz der fluiden Phase dar und beschreibt die zeitliche Änderung der Adsorptivkonzentration in der fluiden Phase als Summe aus konvektivem und dispersivem Stofftransport sowie der zeitlichen Akkumulation des Adsorptivs in der festen Phase.

### 3.2 Massenbilanz der festen Phase

Die Massenbilanz der festen Phase beschreibt den Stoffübergang von der fluiden auf die feste Phase. Zur Beschreibung des Stoffübergangs existieren verschiedene Modellansätze, die sich grob in Gleichgewichts-, Kinetik- und Diffusionsmodelle eingruppierten lassen [80,94]. Dabei unterscheiden sich die Modelle primär im Detailgrad der Beschreibung und damit im numerischen Aufwand zur Lösung der Differentialgleichungen. Das Gleichgewichtsmodell stellt die einfachste Modellvariante dar. Hier werden sämtliche Stofftransportwiderstände vernachlässigt und es wird instantanes Gleichgewicht zwischen fluiden und fester Phase angenommen. Aufgrund der geringen Komplexität des Modells lässt es sich vergleichsweise einfach in Modellstrukturen implementieren, versagt jedoch häufig bei der Beschreibung experimenteller Daten [92]. Das Gleichgewichtsmodell wird üblicherweise nur für erste Abschätzungen der Adsorptionsdynamik eingesetzt und findet daher keine Anwendung in der vorliegenden Arbeit. Eine detailliertere Beschreibung des Stoffübergangs bieten das kinetische Modell und das Diffusionsmodell, die im Folgenden näher vorgestellt werden sollen.



### 3.2.1 Kinetisches Modell (Linear-Driving-Force-Ansatz)

Ein in Forschung und Praxis weit verbreitetes Modell ist der Linear-Driving-Force-Ansatz (kurz LDF-Ansatz). Hier werden alle Stofftransportwiderstände zu einem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_{eff}$  zusammengefasst und in einen hypothetischen Grenzfilm ausgelagert. Als Triebkraft wird eine lineare Differenz zwischen der zur Adsorptiv-Konzentration gehörenden Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$  und einer zu dieser Zeit erreichten mittleren Beladung  $\bar{X}$  angesetzt [80]:

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} = k_{eff} * (X_{Gl} - \bar{X}) \quad 3-6$$

Der effektive Stoffdurchgangskoeffizient kann unter Annahme der Glückauf-Korrelation [95] und unter Berücksichtigung von Film – und intrapartikulärer Diffusion geschrieben werden als [80,92]:

$$k_{eff} = \left( \frac{R_p^2}{15} * \frac{1}{D_{eff}} + \frac{R_p}{3} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}} * \frac{1}{\beta_{Film}(T)} \right)^{-1} \quad 3-7$$

Aus Gleichung 3-7 wird ersichtlich, dass der Stoffdurchgangskoeffizient nicht nur eine Funktion des Stofftransports ist, sondern zusätzlich durch das Adsorptionsgleichgewicht in Form der Isothermensteigung geprägt wird. Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  ist wie der effektive Stoffdurchgangskoeffizient  $k_{eff}$  ein Summenparameter und fasst alle auftretenden Diffusionsmechanismen innerhalb des Porensystems zusammen.

### 3.2.2 Diffusionsmodell

Das Diffusionsmodell stellt das komplexeste und numerisch aufwendigste Modell dar. Im Diffusionsmodell werden alle auftretenden Stofftransportmechanismen berücksichtigt und über die Maxwell-Stefan-Diffusion abgebildet. Als Triebkraft wird der Gradient des chemischen Potentials innerhalb der einzelnen Phasen und entlang des Partikelradius angesetzt.

Um alle Diffusionsmechanismen korrekt abbilden zu können, ist eine genaue Kenntnis der Partikelgeometrie, der Porenstruktur und der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Adsor-

bensoberfläche sowie der vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche notwendig. Da diese Informationen häufig nur durch sehr aufwendige Messverfahren bestimmt werden und die Verhältnisse zudem innerhalb einer Schüttung variieren können, sind vereinfachende Annahmen gängig:

- Eine erste Vereinfachung stellt die Reduzierung der Anzahl zu berücksichtigender Diffusionsmechanismen dar. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, kann der Stofftransport der hier betrachteten Stoffsysteme als in Reihe geschaltete Grenzfilm- und Porendiffusion aufgefasst werden. Letztere kann in einen Diffusionsstrom in der gasförmigen Phase und in einen Diffusionsstrom in der adsorbierten Phase aufgeteilt werden.
- Eine zweite Vereinfachung ist die Reduzierung der Maxwell-Stefan-Diffusion auf den Grenzfall der Fick'schen Diffusion. Diese Vereinfachung ist legitim, da es sich bei den vorliegenden Stoffsystemen um nahezu ideal verdünnte Systeme handelt, die durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden können. Als Triebkraft wird folglich der Konzentrationsgradient entlang des Partikelradius für jede Phase angenommen.

Mit den beschriebenen Vereinfachungen kann der Stoffübergang von der fluiden auf die feste Phase durch die Bilanzierung der einzelnen Diffusionsströme beschrieben werden. Da die Diffusionsströme eine Funktion des Partikelradius darstellen, wird als Bilanzraum das differentielle Kugelschalenelement gewählt (Abbildung 18).

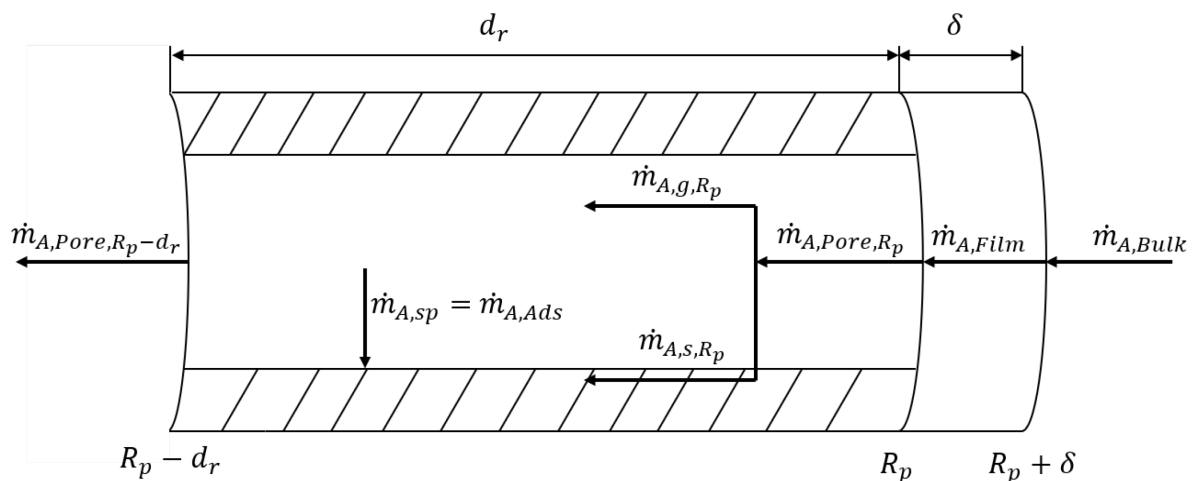


Abbildung 18 - Massenströme am differentiellen Kugelschalenelement.

Durch stoffliche Bilanzierung am differentiellen Kugelschalenelement erhält man zunächst die allgemeine Massenbilanz:

$$\dot{m}_{A,Bulk} = \dot{m}_{A,Film} = \dot{m}_{A,Pore,Rp} = \dot{m}_{A,Pore,Rp-dr} + \dot{m}_{A,Sp} \quad 3-8$$

Aus der Massenbilanz ist ersichtlich, dass der Massenstrom in der Bulk-Phase  $\dot{m}_{A,Bulk}$ , der Massenstrom durch den Grenzfilm um das Partikel  $\dot{m}_{A,Film}$  und der Massenstrom innerhalb der Pore des Partikels  $\dot{m}_{A,Pore,Rp}$  gleich groß sind. Weiter kann der Massenstrom am Eintritt der Pore  $\dot{m}_{A,Pore,Rp}$  in einen Massenstrom in der Gasphase  $\dot{m}_{A,g,Rp}$  und in der Sorbatphase  $\dot{m}_{A,s,Rp}$  aufgeteilt werden. Der Speicherterm  $\dot{m}_{A,Sp}$  beschreibt die Zunahme der Adsorptiv-Konzentration in der Gasphase des Porensystems und in der adsorbierten Phase und kann aus der Differenz aus den ein- und austretenden Massenströmen ermittelt werden. Der Speicherterm  $\dot{m}_{A,Sp}$  entspricht dem Adsorptionsterm  $\dot{m}_{A,Ads}$ , wenn die Anreicherung der Komponente im Porensystem der Adsorption zugerechnet wird und kann folglich geschrieben werden als:

$$\dot{m}_{A,Ads} = \frac{\partial m_{A,g}}{\partial t} + \frac{\partial m_{A,s}}{\partial t} = - \left( \frac{\partial \dot{m}_{A,g,Rp}}{\partial r} dr + \frac{\partial \dot{m}_{A,s,Rp}}{\partial r} dr \right) \quad 3-9$$

Wird Gleichung 3-9 in Abhängigkeit der Konzentration geschrieben und die Konzentration der Adsorbatphase  $\frac{\partial c_{A,s}}{\partial t}$  durch die Beladung  $\rho_s * \frac{\partial X}{\partial t}$  ausgedrückt, erhält man Gleichung 3-10. Hier entspricht  $\varepsilon_p$  der Kornporosität und  $V_{Kugel}$  dem Volumen des Partikels.

$$\frac{\partial m_{A,g}}{\partial t} + \frac{\partial m_{A,s}}{\partial t} = V_{Kugel} * \varepsilon_p * \left( \frac{\partial c_{A,g}}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial t} \right) \quad 3-10$$

Durch Umschreiben von Gleichung 3-10 unter der Anwendung des 2. Fick'schen Gesetzes und durch Einführung der um die Tortuosität  $\mu_i$  korrigierten Diffusionskoeffizienten in der Gasphase  $D_{Pore}(T)$  und der adsorbierten Phase  $D_s(X, T)$ , kann die zeitliche Änderung der Adsorptiv-Konzentration in der Gasphase des Porensystems ausgedrückt werden als:

$$\frac{\partial c_{A,g}}{\partial t} = \frac{\frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X, T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}}{1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}} * \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} * \left( r^2 \frac{\partial c_{A,g}}{\partial r} \right) \quad 3-11$$

Die zeitliche Änderung der Adsorptiv-Konzentration ist jetzt noch von der radialen Position innerhalb des Partikels abhängig. Der numerische Aufwand zur Bestimmung der Konzentration in Abhängigkeit des Partikelradius ist bei der Adsorption in durchströmten Schüttungen aufgrund der hohen Anzahl an Partikeln immens, weshalb üblicherweise auf eine Mittelung der Konzentration zurückgegriffen wird [92].

Die mittlere Konzentration im Partikel  $\bar{c}_{A,g}$  kann aus einer Gewichtung der Konzentrationen in den Kugelschalen mit der Oberfläche  $A(r) = 4\pi r^2$  bis zum Partikelrand und nach Differenzierung nach der Zeit beschrieben werden durch:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}_{A,g}}{\partial t} &= \frac{3}{R_p^3} * \int_0^{R_p} \frac{c_{A,g}}{\partial t} * r^2 dr \\ &= \frac{3}{R_p} * \frac{\frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}}{1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}} * \left( \frac{\partial c_{A,g}}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_p} \end{aligned} \quad 3-12$$

Unter der Annahme, dass die Steigung der Isotherme bei der Adsorptiv-Konzentration am Rand des Partikels und bei der gemittelten Adsorptiv-Konzentration im Partikel gleich groß sind, was eine bereichsweise lineare Isotherme voraussetzt [92], kann Gleichung 3-12 geschrieben werden als:

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} = \frac{3}{R_p} * \frac{\frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}}{1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}} * \left( \frac{\partial X}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_p} \quad 3-13$$

Wird weiter angenommen, dass sich innerhalb des Partikels ein symmetrisches parabolisches Beladungsprofil zum Partikelzentrum ausbildet, wie es experimentell häufig beobachtet wurde [73], kann die zeitliche Änderung der mittleren Beladung als Produkt des Stofftransportwiderstands im Porensystem und der Beladungsdifferenz zwischen dem Partikelrand und der mittleren Beladung geschrieben werden als:

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} = \frac{15}{R_p^2} * \frac{\frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}}{1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}} * (X|_{r=R_p} - \bar{X}) \quad 3-14$$

Um den Stofftransportwiderstand im Grenzfilm zu berücksichtigen, muss nun noch die zeitliche Änderung der mittleren Beladung in Abhängigkeit der Grenzfilmdiffusion bestimmt werden. Der durch den Grenzfilm tretende Massenstrom  $\dot{m}_{A,Film}$  kann nach dem Ansatz von Fick für kugelförmige Partikel beschrieben werden durch:

$$\dot{m}_{Film} = D_{Film}(T) * A_{Kugel} * \frac{\partial c_{A,g}}{\partial r} = V_{Kugel} * \rho_p * \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \quad 3-15$$

Mit  $\frac{\partial c_{A,g}}{\partial r} * \frac{\partial X}{\partial X} = \frac{\partial c_{A,g}}{\partial X} * \frac{\partial X}{\partial r}$  und unter der Annahme, dass

$$\begin{aligned} A_{Sp} &= \frac{A_{Kugel}}{V_{Kugel}} \\ \frac{\partial X}{\partial r} &= \frac{\Delta X}{\delta} = \frac{X_{Bulk} - X|_{r=R_p}}{\delta} \\ X_{Bulk} &= X(c_{A,g,Bulk}) \\ \beta_{Film}(T) &= \frac{D_{Film}(T)}{\delta} \end{aligned}$$

gilt, erhält man durch Umstellen von Gleichung 3-15 nach  $\frac{\partial \bar{X}}{\partial t}$  die zeitliche Änderung der mittleren Beladung als Produkt des Stofftransportwiderstands im Grenzfilm und der Beladungsdifferenz zwischen der Bulk-Phase und dem Partikelrand:

$$\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} = \frac{\beta_{Film}(T) * A_{Sp}}{\rho_p * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}} * (X_{Bulk} - X|_{r=R_p}) \quad 3-16$$

Nun müssen beide Diffusionsmechanismen durch eine gemeinsame Triebkraft beschrieben werden. Dazu wird Gleichung 3-16 nach  $X|_{r=R_p}$  umgestellt und in Gleichung 3-14 eingesetzt:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} = \frac{15}{R_p^2} * \frac{\frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}}{1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}} \\
* \frac{1}{1 + \frac{15 * \rho_p * \left( \frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}} \right) * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}}{\left( 1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}} \right) * R_p^2 * \beta_{Film}(T) * A_{Sp}}} \\
* (X_{Bulk} - \bar{X})
\end{aligned} \tag{3-17}$$

Mit der Vereinfachung  $1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}} \approx \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}$  erhält man schließlich die Massenbilanz der festen Phase:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{X}}{\partial t} = \frac{15}{R_p^2} * \frac{\frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}}{\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}}} \\
* \frac{1}{1 + \frac{15 * \varepsilon_p * \left( \frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}} \right)}{R_p^2 * \beta_{Film}(T) * A_{Sp}}} \\
* (X_{Bulk} - \bar{X})
\end{aligned} \tag{3-18}$$

Wie im kinetischen Modell kann aus der Summe der Diffusionsbeiträge in der Gasphase der Pore und in der sorbierten Phase ein effektiver Diffusionskoeffizient formuliert werden:

$$D_{eff,Diff.Modell}(T,X) = \frac{D_{Pore}(T)}{\mu_{Pore}} + \frac{D_s(X,T)}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\partial X}{\partial c_{A,g}} \tag{3-19}$$

Anders als im kinetischen Modell stellt der effektive Diffusionskoeffizient im Diffusionsmodell eine Funktion der Beladung und der Steigung der Adsorptionsisotherme dar.

### 3.2.3 Vergleich der Modelle

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Modelle zur Beschreibung des Stoffübergangs von der fluiden auf die feste Phase unterscheiden sich grundlegend in ihrer Herleitung, zeigen im Resultat jedoch ähnliche Abhängigkeiten. So sind beide Modelle von dem vorherrschenden

Stofftransportmechanismus und von der Steigung der Adsorptionsisotherme abhängig. Unterschiede sind bei der Beschreibung der intrapartikulären Diffusion zu finden. Das kinetische Modell fasst alle im Partikel auftretenden Diffusionsmechanismen zu einem konstanten effektiven Diffusionskoeffizienten zusammen, während im Diffusionsmodell eine Differenzierung der einzelnen Mechanismen möglich ist.

Der Vorteil des kinetischen Modells gegenüber dem Diffusionsmodell liegt in der Abstraktion des Stofftransports im Porensystem. Dieser ist bis heute nicht vollständig erforscht und es existieren viele Kontroversen über die Art und Dominanz einzelner Diffusionsmechanismen [61]. So wird für die Adsorption im Spurenbereich von Scholl [61] und Kast [80] der limitierende Stofftransport in der Diffusion in der Gasphase der Makroporen vermutet, während Costa [48] und Choi [67] den Stofftransport in der adsorbierten Phase als limitierend ansehen. Durch Anpassen des effektiven Diffusionskoeffizienten an experimentelle Daten wie z.B. Durchbruchkurven, erhält man daher wichtige Informationen über die Diffusion innerhalb des Partikels ohne das Simulationsergebnis durch weitere Annahmen zu beeinflussen. Nachteilig am kinetischen Modell ist die fehlende physikalische Interpretierbarkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten.

Anders als das kinetische Modell erlaubt das Diffusionsmodell die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten einzelner Diffusionsmechanismen. Da die Diffusionsmechanismen der freien Gasdiffusion und der Knudsen-Diffusion bereits gut erforscht sind, können mit dem Diffusionsmodell Aussagen zum Einfluss der Oberflächendiffusion getroffen werden. Durch Anpassen des Oberflächendiffusionskoeffizienten an experimentelle Daten wie z.B. Durchbruchkurven können Aussagen zu dessen physikalischer Relevanz getroffen werden. Wird der Oberflächendiffusionskoeffizient weiter in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration bestimmt, lässt sich durch einen Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Abhängigkeiten die physikalische Bedeutung validieren.

## 4 Experimentelles und Methoden

Das folgende Kapitel beschreibt Aufbau und Durchführung der Experimente und die Methoden, die zur Auswertung angewendet wurden. Im ersten Teil werden die untersuchten Stoffsysteme im Detail vorgestellt. Anschließend wird die für dynamische Adsorptionsexperimente eingesetzte Versuchsanlage beschrieben. In den Kapiteln 4.3 und 4.4 wird erläutert, wie aus Durchbruchkurvenversuchen thermodynamische und kinetische Daten ermittelt werden können.

## 4.1 Materialien

Als Grundlage für die Interpretation und zur Einordnung der experimentellen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Stoffsysteme vorgestellt. Dabei werden die eingesetzten Adsorptive und das Trägergas sowie die Adsorbentien beschrieben.

### 4.1.1 Adsorptive und Trägergas

Beispielhaft für die in Erdgasen und als Flüssiggase hauptsächlich vorkommenden kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wurden die Adsorptive Ethan (99,5%, Air Liquide), Propan (99,5%, Air Liquide) und n-Butan (99,95%, Air Liquide) aus der homologen Reihe der n-Alkane eingesetzt. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Reinheit von 99,999% aus der internen Infrastruktur der Universität bezogen. In Tabelle 1 sind ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften der eingesetzten Gase angegeben.

Da die Elektronegativitäten des Wasserstoff- und des Kohlenstoffatoms ähnlich groß sind, können n-Alkane als unpolar beschrieben werden. Daher sind bei der Adsorption je nach Adsorbens lediglich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen zu erwarten. Die Stärke dieser Wechselwirkungen wird hauptsächlich von der Anzahl der Bindungsstellen sowie der Polarisierbarkeit der Moleküle geprägt. Von Ethan bis n-Butan steigen die Anzahl der Kohlenstoffatome sowie die Polarisierbarkeit an. [90].

Tabelle 1 - Chemisch-physikalische Eigenschaften der eingesetzten Gase [80,96]

			Ethan	Propan	n-Butan	Stickstoff
Summenformel	-	-	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	N <sub>2</sub>
Molare Masse	$M_A$	g·mol <sup>-1</sup>	30,07	44,1	58,12	28,01
Siedepunkt (1 atm)	$T_S$	°C	-88,6	-42,1	-0,5	-195,9
Normdichte (0 °C, 1 atm)	$\rho_N$	kg·m <sup>-3</sup>	1,36	2,01	2,71	1,25
Dampfdruck (20 °C)	$p_0$	bar	37,8	8,33	2,08	-
Verdampfungsenthalpie	$\Delta h_V$	kJ·mol <sup>-1</sup>	16,69	19,04	22,4	5,58
Polarisierbarkeit	$\alpha_A$	10 <sup>-24</sup> ·cm <sup>3</sup>	4,47	6,29	8,2	0,39
Kritischer						
Moleküldurchmesser	$d_{A,krit}$	10 <sup>-9</sup> m	0,44	0,49	0,49	0,36



Stickstoff kommt in Form zweiatomiger Moleküle ( $N_2$ ) vor und ist mit  $\sim 79\%$  Hauptbestandteil der Luft. Stickstoff verhält sich nahezu inert und wird deshalb häufig als Schutz- oder Spülgas eingesetzt. Aufgrund der industriellen Relevanz bei der Befüllung und Entgasung von Flüssig-gastanks wird Stickstoff im Rahmen dieser Arbeit als Trägergas eingesetzt [90].

Neben den chemisch-physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Gase ist bei der Adsorption die Größe der Adsorptiv-Moleküle wichtig und gibt Aufschluss über mögliche sterische Hinderungseffekte. Als Charakteristikum dient der kritische Moleküldurchmesser  $d_{A,krit}$ , der die kleinste Projektionsfläche des Adsorptivs beschreibt und jenen Durchmesser angibt, bei dem die Diffusion in eine Pore noch stattfinden kann [80]. In Tabelle 1 sind die kritischen Moleküldurchmesser der hier eingesetzten Gase aufgelistet. Mit zunehmender Anzahl an C-Atomen nimmt die Kettenlänge von Ethan bis n-Butan zu, die kleinste Projektionsfläche ändert sich jedoch nur geringfügig, da die Ausdehnung sich entlang der Kernachse entwickelt.

#### 4.1.2 Adsorbentien

Technische Adsorbentien sind poröse Feststoffe, die durch ihr ausgeprägtes Porensystem eine große innere Oberfläche zur Verfügung stellen. Die Struktur des Porensystems wird durch die Größe und Verteilung der Poren geprägt. Nach dem IUPAC-Standard (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden Poren entsprechend ihrem Durchmesser in vier Klassen eingeteilt:

Tabelle 2 - Einteilung der Porenklassen nach IUPAC [97]

Porenklasse	Porendurchmesser [nm]
Submikroporen	$< 0,4$
Mikroporen	0,1-2,0
Mesoporen	2,0-50
Makroporen	$> 50$

Adsorbentien besitzen üblicherweise eine Verteilung von Poren mit unterschiedlichem Durchmesser. Dabei dienen Meso- und Makroporen vornehmlich dem Stofftransport, während die Adsorption hauptsächlich in (Sub)-Mikroporen stattfindet.

Zur Ermittlung der inneren Oberfläche und der Porengrößenverteilung werden Informationen über die Größe des Gesamtporenvolumens und des Mikroporenvolumens benötigt. Diese erhält

man z.B. durch Quecksilberintrusions- oder Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K (DIN 66133 bzw. DIN 66134). In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der eingesetzten Adsorbentien Stickstoffsorptionsmessungen mit dem *BELSORP-max* der Firma *MicrotracBEL Corporation* und Quecksilberintrusionsmessungen mit dem *Pascal 140/440* der Firma *POROTEC GmbH* durchgeführt. Tabelle 3 gibt eine Übersicht der verwendeten Methoden zur Auswertung dieser Messungen. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Methoden sei auf die Fachliteratur verwiesen [98–102].

Tabelle 3 - Verwendete Methoden zur Charakterisierung von Adsorbentien

Charakterisierung von	Bezeichnung	Methode	Norm
Innere Oberfläche	$A_{BET}$	BET-Theorie	ISO 9277
Porengrößenverteilung ( $<10$ nm)	-	Non-local-density-functional-theory (NLDFT)	ISO 15901
Porengrößenverteilung ( $>10$ nm)	-	Washburn-Gleichung	ISO 15901
Gesamtporenvolumen	$V_P$	Gurvich-Regel	DIN 66134
Mikroporenvolumen	$V_{mikro}$	Dubinin-Astakhov-(DA-)Plot	DIN 66135-3

### Aktivkohle

Aktivkohle zählt zur Klasse der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien und gehört zu den industriell am häufigsten verwendeten Adsorbentien [87]. Der Einsatzzweck von Aktivkohle ist breit gefächert und erstreckt sich von der Lösemittelrückgewinnung über die Aufbereitung von Erdgas bis hin zur Entfernung von Geruchs- (Büroumlüfte) oder toxischen Komponenten (industrielle Ablüfte, Gasmaskenfilter) [80].

Bei der Adsorption von unpolaren Alkanen kommt es vorwiegend zu Dispersionswechselwirkungen mit unpolaren Kohlenwasserstoffen der Adsorbensoberfläche, die durch spontane Ladungsverschiebung innerhalb der Moleküle entstehen. Die energetische Wertigkeit eines Adsorptionsplatzes ist dabei wesentlich von der Porenweite abhängig. In Mikroporen mit Porenweiten im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers ist die Adsorption besonders begünstigt, da Dispersionswechselwirkungen mit mehr als einer Porenwand auftreten können. In Meso- und Makroporen ist die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze dementsprechend

geringer. Aufgrund der Verteilung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze wird Aktivkohle als heterogenes Adsorbens angesehen.

In der vorliegenden Arbeit wurden 5 verschiedene Aktivkohlen untersucht. Die Auswahl der Aktivkohlen zielte darauf ab, systematisch den Einfluss der Größe der inneren Oberfläche und der Porengrößenverteilung bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Dazu wurden die handelsüblichen Aktivkohlen (AK) RX 1.5 Extra (RX) der Firma *Cabot Corporation* (USA), CMS H2 55/2 (CMS 55), CMS H2 47/3 (CMS 47) sowie DGF 2/70 (DGF) der Firma *CarboTech GmbH* (Deutschland) und ein Herdofenkoks (HOK) der Firma *Rheinbraun Brennstoff GmbH* (Deutschland) eingesetzt. Alle Aktivkohlen mit Ausnahme des Herdofenkoks HOK wurden als gebrochenes Extrudat in Zylinderform mit Durchmessern zwischen 1,5 mm und 3 mm eingesetzt. Der Herdofenkoks liegt als Granulat mit Partikeldurchmessern zwischen 1,5 nm und 3,5 mm vor. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die charakteristischen Eigenschaften der Aktivkohlen.

Tabelle 4 - Charakteristische Eigenschaften der eingesetzten Aktivkohlen

			AK RX	AK CMS 55	AK CMS 47	AK DGF	AK HOK
BET-Oberfläche	$A_{BET}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1593	718	1070	980	271
Porenvolumen	$V_{pore}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,744	0,298	0,499	0,465	0,186
Mikroporenvolumen	$V_{mikro}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,602	0,279	0,409	0,365	0,107
Mittlere Porenweite	$\bar{d}_{pore}$	nm	0,69	0,77	0,69	0,70	0,57
Schüttdichte <sup>1</sup>	$\rho_{schütt}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	366	588	485	492	544
Scheinbare Partikeldichte <sup>2</sup>	$\rho_p$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	522	840	692	702	777
Feststoffdichte <sup>2</sup>	$\rho_s$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	855	1122	1059	1044	908
Partikelporosität <sup>2</sup>	$\varepsilon_p$	-	0,75	0,40	0,51	0,52	0,28
Durchmesser der Äquivalentkugel <sup>2</sup>	$d_p$	$10^{-3} \text{ m}$	2,38	2,84	3,79	2,80	1,86
Tortuosität freie Gasdiffusion <sup>3</sup>	$\mu_g$	-	1,30	1,37	1,32	1,33	1,42
Tortuosität Knudsen- / Oberflächendiffusion <sup>3</sup>	$\mu_{Kn}/\mu_s$	-	3,16	3,71	3,27	3,33	5,77

<sup>1</sup>Experimentell im Labor bestimmt, <sup>2</sup>Berechnungsvorschrift im Anhang A1, <sup>3</sup>Berechnungsvorschrift in Kapitel 4.5.1

Anhand von Tabelle 4 wird deutlich, dass sich die hier untersuchten Aktivkohlen in Bezug auf die Struktur des inneren Porensystems deutlich unterscheiden, es sich jedoch bei allen Adsorbentien mit Ausnahme des Herdofenkokes um hauptsächlich mikroporöse Adsorbentien handelt. Die Unterschiede in der Porenstruktur können auf die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und/oder Aktivierungsgrade zurückgeführt werden. Bei der Aktivkohle RX dient Steinkohle als Ausgangsmaterial und die Aktivierung erfolgt mit Wasserdampf und anschließender Säurewäsche. Die Aktivkohle RX stellt im Vergleich das größte (Mikro-)Porenvolumen und die größte BET-Oberfläche mit ca.  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  zur Verfügung. Ebenfalls auf Steinkohle basiert die wasserdampfaktivierte Aktivkohle DGF, die im Vergleich ein mittleres Porenvolumen und eine BET-Oberfläche von ca.  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  aufweist. Die Aktivkohlen CMS 55 und CMS 47 basieren auf dem selben Ausgangsmaterial (Anthrazit) und unterscheiden sich lediglich in der Dauer der Aktivierung mit Wasserdampf. Dabei erfährt die Aktivkohle CMS 55 eine kürzere Aktivierungszeit als die Aktivkohle CMS 47, was zu einem insgesamt geringeren (Mikro-)Porenvolumen und einer kleineren BET-Oberfläche führt. Der auf Braunkohle als Ausgangsmaterial basierende Herdofenkoks HOK stellt streng genommen ein Voraktivat dar und wird nach dem sogenannten „Herdofenverfahren“ hergestellt [98]. Anders als bei den anderen hier eingesetzten Aktivkohlen wird es nach der Karbonisierung nicht aktiviert, was das geringe Porenvolumen und die geringe BET Oberfläche erklärt. Im Vergleich begrenzt die Aktivkohle HOK mit ca.  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  den Bereich betrachteter BET-Oberflächen nach unten.

In Abbildung 19 sind die Porengrößenverteilungen der Aktivkohlen dargestellt. Durch Auswertung von Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K mittels der NLDFT-Methode mit der Annahme schlitzartiger Poren wurden die Porengrößenverteilungen im Mikroporenbereich ausgewertet, während der Meso- und Makroporenbereich durch Daten aus Quecksilberintrusionsmessungen ergänzt wurde.

Alle Aktivkohlen zeigen eine multimodale Porengrößenverteilung mit Maxima im Mikroporen- und Makroporenbereich. Während die Aktivkohle HOK hauptsächlich Makroporen mit Porenweiten im Bereich von 50 nm bis 1000 nm aufweist, befindet sich der Makroporenbereich der restlichen Aktivkohlen im Bereich zwischen 500 nm und 10.000 nm. Zudem ist das Makroporenvolumen der Aktivkohle HOK im Vergleich kleiner ausgeprägt. Für Porenweiten  $< 10$  nm weisen alle Aktivkohlen mit Ausnahme der Aktivkohle CMS 55 einen Peak im Mikroporenbereich  $< 1$  nm und einen Peak zwischen 1 nm und 10 nm auf. Die Aktivkohle CMS 55 besitzt

keine Mesoporen und weist lediglich einen schmalen Peak im Mikroporenbereich auf. Im Vergleich stellt die länger aktivierte Aktivkohle CMS 47 ein geringeres Mikroporenvolumen bei ähnlichen Porenweiten  $< 1$  nm bereit und weist zusätzlich größere Mikroporen und Mesoporen im Bereich zwischen 1 nm und 3 nm auf. Die längere Aktivierung führt zu einer Aufweitung der bereits vorhandenen Mikroporen und zur Verschiebung der Porengrößenverteilung hin zu höheren Porenweiten. Insgesamt ist der Anteil des durch Mikroporen mit Porenweiten  $< 1$  nm gebildeten Porenvolumens für alle Aktivkohlen mit Ausnahme der Aktivkohle HOK am größten. Bei der Aktivkohle HOK hingegen stellt das Mesoporenvolumen im Bereich zwischen 2 nm und 10 nm den größten Anteil am Porenvolumen dar.

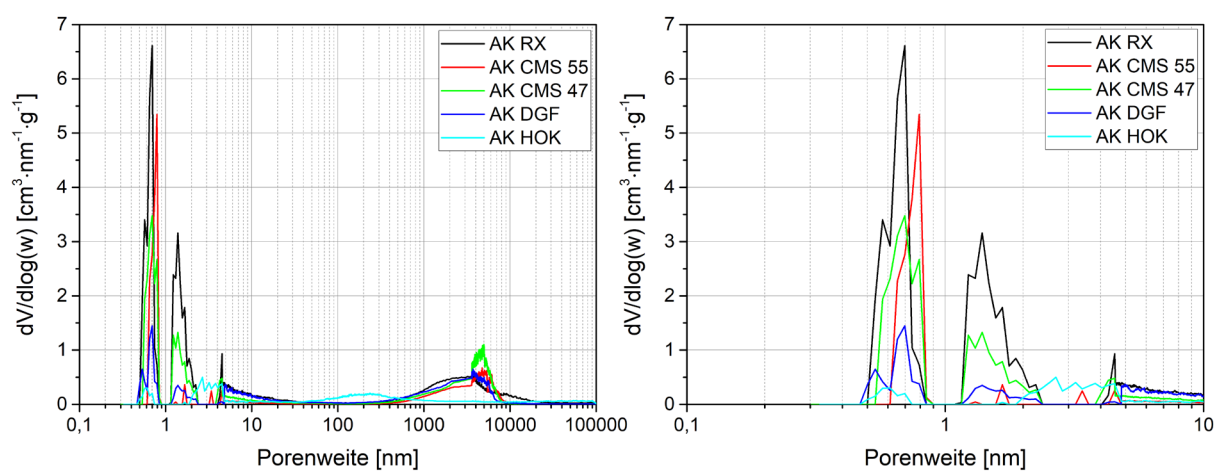


Abbildung 19 - Porengrößenverteilung der eingesetzten Aktivkohlen bis 10.000 nm (links) und bis 10 nm (rechts).

## Zeolithe

Zeolithische Adsorbentien können sowohl natürlicher als auch synthetischer Herkunft sein und werden vorrangig zur Trennung von Mehrkomponenten-Gemischen eingesetzt. Ein besonderer Nutzen von Zeolithen basiert auf dem sogenannten Molekularsiebeffekt, bei dem nur Moleküle einer bestimmten Molekülgröße adsorbiert werden. Der Anwendungsbereich erstreckt sich über die Trocknung von Gasen und Lösemitteln, die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff in Luftzerlegern bis hin zur Trennung von Kohlenwasserstoff-Gemischen [80].

In dieser Arbeit wurde der handelsübliche Zeolith (Z) 13X-APG (13X) der Firma Honeywell UOP (USA) eingesetzt. Das eingesetzte Material besteht aus kugelförmigen Partikeln mit Durchmessern zwischen 1,5 mm und 2,5 mm und ist ein Gemisch aus Zeolith-Kristallen und einem meso- und makroporösen Bindermaterial. Die Beimengung von Bindermaterialien dient dem Zweck, die Adsorptionskinetik durch den Eintrag von Transportporen zu verbessern.

Der Zeolith des Typs X gehört zur Klasse der Faujasit-Zeolithe und zeichnet sich durch eine käfigförmige Porenstruktur aus. Zum Ladungsausgleich sind Natrium-Atome in die Gitterstruktur inkorporiert. Wie in Abbildung 20 exemplarisch dargestellt, besteht die Gitterstruktur des 13X-Zeolithen aus 8 Sodalith-Käfigen, die tetraederförmig angeordnet und über 6er-Doppelringe miteinander verbunden sind. Der so erzeugte Hohlraum wird als Superkäfig bezeichnet und ist über vier Zwölfringfenster zugänglich. Der effektive Porendurchmesser des Zwölfringfensters beträgt 0,74 nm [87].

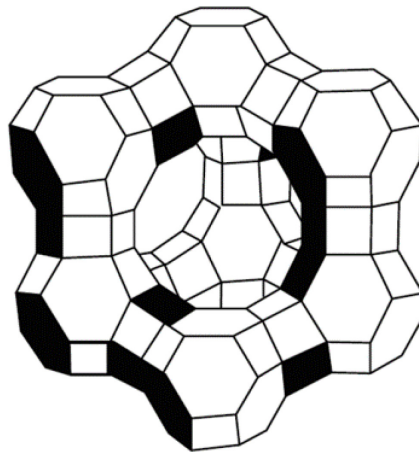


Abbildung 20 - Superkäfig Zeolith Typ X aus [87].

Bei der Adsorption von unpolaren Alkanen kann es aufgrund der in die Gitterstruktur inkorporierten Natriumkationen neben Dispersionswechselwirkungen mit der wenig polaren Aluminumsilikatstruktur im Käfig zu induzierten Wechselwirkungen mit den Natriumkationen kommen [87]. Dabei induziert das Natriumkation durch Ladungsverschiebung innerhalb des Alkans einen momentanen Dipol und es kommt zu wechselseitiger Anziehung. Wegen der definierten, regelmäßigen Porenstruktur innerhalb des Zeolith-Kristalls haben alle Adsorptionsplätze eine vergleichbare energetische Wertigkeit und die Oberfläche wird als homogen beschrieben [87,103].

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die charakteristischen Eigenschaften des 13X-Zeolithen. Die Porengrößenverteilung des Zeolithen wurde unter Anwendung der NLDFT-Methode mit der Annahme zylinderförmiger Poren und der Washburn-Gleichung ausgewertet. Abbildung 21 stellt die Porengrößenverteilung des Zeolithen 13X im Vergleich mit der mikroporösen Aktivkohle RX dar.

Tabelle 5 - Charakteristische Eigenschaften des eingesetzten Zeolithen

13X			
BET-Oberfläche	$A_{BET}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	602
Porenvolumen	$V_{pore}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,334
Mikroporenvolumen	$V_{mikro}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,229
Mittlerer Porendurchmesser	$\bar{d}_{pore}$	nm	0,55
Schüttdichte <sup>1</sup>	$\rho_{schütt}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	737
Scheinbare Partikeldichte <sup>2</sup>	$\rho_p$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1228
Feststoffdichte <sup>2</sup>	$\rho_s$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2082
Partikelporosität <sup>2</sup>	$\varepsilon_p$	-	0,41
Durchmesser der Äquivalentkugel <sup>2</sup>	$d_p$	$10^{-3} \text{ m}$	2
Tortuosität freie Gasdiffusion <sup>3</sup>	$\mu_g$	-	1,29
Tortuosität Knudsen- / Oberflächendiffusion <sup>3</sup>	$\mu_{Kn}/\mu_s$	-	3,12

<sup>1</sup>Experimentell im Labor bestimmt, <sup>2</sup>Berechnungsvorschrift im Anhang A1, <sup>3</sup>Berechnungsvorschrift in Kapitel 4.5.1

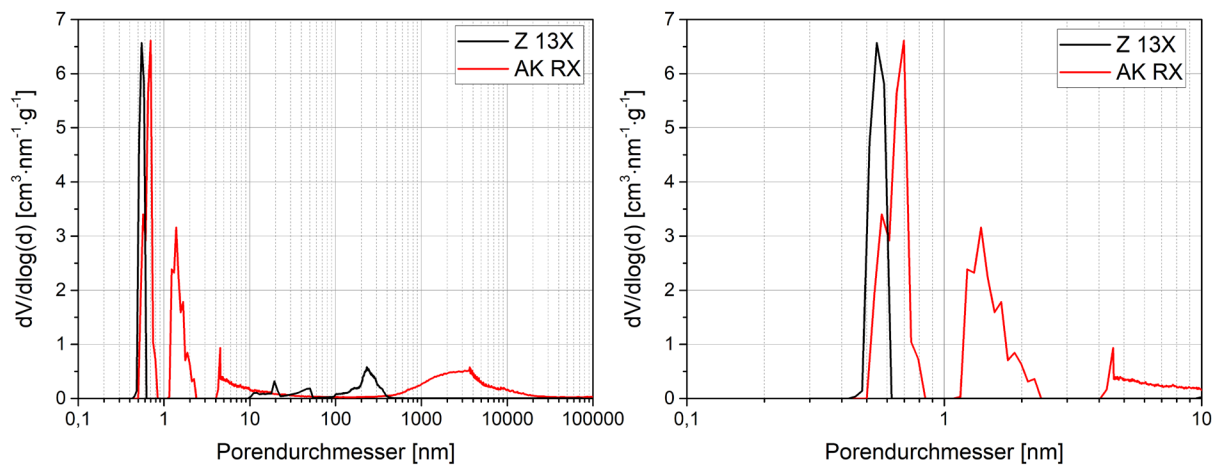


Abbildung 21 - Porengrößenverteilung des eingesetzten Zeolithen bis 10.000 nm (links) und bis 10 nm (rechts).

Im Vergleich mit den hier untersuchten Aktivkohlen hat der Zeolith 13X mit  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  eine geringere BET-Oberfläche. Aus der Porengrößenverteilung ist ersichtlich, dass der Zeolith 13X Maxima im Mikro-, Meso- und Makroporenbereich aufweist. Dabei stellt das durch die Zeolith-Kristalle gebildete Mikroporenvolumen mit rund 70% den größten Anteil am Porenvolumen dar. Das Meso- und Makroporenvolumen wird hingegen vom eingesetzten Bindermaterial zur Verfügung gestellt. Im Vergleich zur mikroporösen Aktivkohle RX besitzt der Zeolith 13X eine

sehr schmale Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich  $<1$  nm und der mittlere Porendurchmesser ist mit 0,55 nm etwas kleiner (RX: 0,7 nm). Zudem weist der Zeolith 13X keine Poren im Bereich zwischen 1 nm und 10 nm auf, besitzt jedoch im Bereich zwischen 10 nm und 500 nm zwei ausgeprägte Maxima.

## 4.2 Dynamische Adsorptionsexperimente

Zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Adsorptionsdaten wurden Durchbruchkurvenversuche in einer eigens entwickelten Versuchsanlage mit Festbettadsorber durchgeführt. Im Folgenden werden die Versuchsanlage sowie die Durchführung dynamischer Adsorptionsversuche vorgestellt und erläutert.

### 4.2.1 Versuchsanlage

Die in Abbildung 22 als Fließbild dargestellte Versuchsanlage kann in die vier Verfahrensschritte Dosieren und Mischen (1), thermische Konditionierung (2), Adsorption (3) und Gasanalyse (4) unterteilt werden.

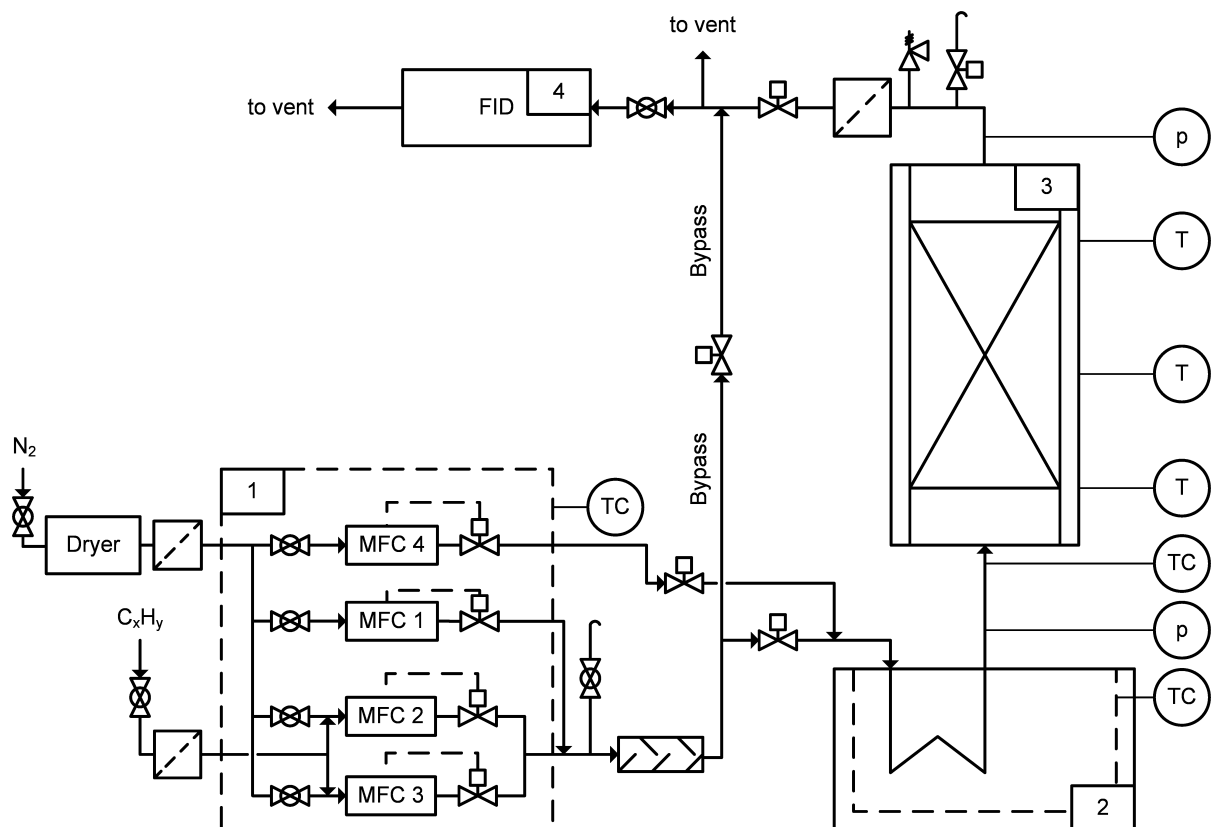


Abbildung 22 - Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage.



Der erste Verfahrensschritt umfasst die Erzeugung eines Gasgemisches definierter Konzentration. Dazu werden drei thermische Massendurchflussregler (MFC 1-3) des Typs *GF40* der Firma *Brooks Instrument GmbH* (Deutschland) eingesetzt. MFC 1 wird mit dem Trägergas und MFC 2 und 3 mit dem Adsorptiv beaufschlagt. Über vorgeschaltete Druckminderer wird der Eingangsdruck der MFCs konstant auf einen Vordruck von 1,5 bar eingestellt. Die Aufteilung des Adsorptivstroms auf zwei MFCs erfolgt, da die Dosiermenge der MFCs durch die Größe des Regelventils nach unten sowie nach oben begrenzt ist. Durch Aufteilen des Adsorptivstroms ist der Einsatz von MFCs mit kleineren Regelventilen möglich und geringe als auch hohe Adsorptivkonzentrationen können unter Einsatz eines oder beider Adsorptiv-MFCs erzeugt werden. Für einen Volumenstrom des Trägergases von  $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  ist es dadurch möglich, Gasgemische mit einer Adsorptivkonzentration von 50 molppm bis 10.000 molppm zu erzeugen. Ein vierter vom Gasmischsystem entkoppelter und mit dem Trägergas beaufschlagter Massendurchflussregler (MFC 4) wird zur Vortemperierung der Adsorberschüttung verwendet. Zur Vermeidung von Vereisungen innerhalb der Versuchsanlage wird eine mögliche Restfeuchte des Trägergases in einem Druck-Wechsel-Adsorber (PSA) abgeschieden. Der Taupunkt des Trägergases nach der Trocknung ist dadurch dauerhaft niedriger als  $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Alle MFCs sind zudem in ein Gehäuse integriert, dessen innere Temperatur mit einem Peltier-Element konstant auf  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Dies ist notwendig, da spontane Temperaturänderungen zu einer Verfälschung des Dosierstroms führen können. In einem in das Rohrleitungssystem integrierten statischen Mischelement wird das Gasgemisch homogenisiert und entweder über den Adsorber oder über einen Bypass zur Analyseeinheit geleitet.

Zur thermischen Konditionierung des Gasstroms und der Festbettschüttung wird ein Tiefkälteumwälzthermostat des Typs *Proline RP 1290* der Firma *Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG* (Deutschland) eingesetzt. Innerhalb des Umwälzbads können stufenlos Temperaturen zwischen  $-88 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt werden. Die Einstellung der Adsorptionstemperatur im Festbett erfolgt durch direkte und indirekte Wärmeübertragung. Der in den Adsorber eintretende Gasstrom wird vorab in einer Kühlschlange aus Edelstahl, die in das Umwälzbad eingelassen ist, temperiert und überträgt die Wärme direkt an das Adsorbens. Die indirekte Wärmeübertragung findet durch Umpumpen der Temperierflüssigkeit aus dem Umwälzbad durch einen den Adsorber umgebenden Doppelmantel statt. Zur Reduzierung der Wärmeverluste ist der Adsorber über einen Aufsatz aus Phenolharz direkt über dem Umwälzbad platziert. Zur weiteren Reduzierung der Wärmeverluste sowie zur Verhinderung von Eisbildung sind sämtliche Rohrleitungen sowie der Adsorber mit Isoliermaterial umkleidet. Als

Temperierflüssigkeit kommt bei Temperaturen  $\leq 0\text{ °C}$  Ethanol und bei Temperaturen  $> 0\text{ °C}$  Wasser zum Einsatz. Mit der beschriebenen Konstruktion ist es möglich, im Festbett Adsorptionstemperaturen von  $80\text{ °C}$  bis  $-80\text{ °C}$  einzustellen.

Die Adsorption findet in einem Festbettadsorber aus Edelstahl statt. Dieser hat wahlweise einen inneren Durchmesser von 30 mm oder 40 mm bei einer Höhe von 200 mm. Das Verhältnis aus Partikeldurchmesser zu Adsorberdurchmesser ist damit für alle eingesetzten Adsorbentien  $>10$  und das Verhältnis aus Schütthöhe zu Adsorberdurchmesser ist für einen komplett gefüllten Adsorber  $>3$ . Damit werden gängige Richtwerte der Adsorberauslegung eingehalten und der Einfluss von Strömungseffekten wie Randströmungen kann vernachlässigt werden [104–106]. Um die Strömung vor Eintritt in die Festbettschüttung zu laminarisieren, wird der Strömungskanal vor dem Adsorber erweitert. Zudem wird der Gasstrom durch einen auf den Ausgang der Kühlschlange aufgeschraubten Sintermetallfilter dispergiert. Die Temperatur vor Eintritt in den Adsorber sowie innerhalb der Adsorberschüttung wird mit insgesamt 5 Thermoelementen des Typs T gemessen. Die erste Messstelle befindet sich im Zulauf zum Adsorber und kennzeichnet die Prozesstemperatur. Die weiteren Messstellen befinden sich auf einer Adsorberhöhe von 0, 50, 100 und 150 mm. Der Prozessdruck wird jeweils kurz vor und kurz nach dem Adsorber mit piezoelektrischen Drucksensoren des Typs *DMP 331i* der Firma *BD Sensors GmbH* (Deutschland) aufgenommen. Da die Versuchsanlage gegen die Umgebung geöffnet ist, ergibt sich der Druck innerhalb des Adsorbers aus dem durch das strömende Fluid erzeugten Staudruck. Dieser hängt vom Volumenstrom ab und variiert in der vorliegenden Arbeit zwischen 1,05 bar und 1,15 bar.

Zur kontinuierlichen Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration in der fluiden Phase wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Der eingesetzte FID des Typs *2010T* stammt von der Firma *Testa GmbH* (Deutschland) und erlaubt die kontinuierliche Messung des Gesamtkohlenwasserstoffgehalts in einem Bereich von 0,1 molppm bis 100.000 molppm bei einer Auflösung von 0,1 molppm. Die Kalibrierung des FIDs erfolgt durch eine Zweipunkt-Kalibrierung, wobei das Nullpunktsignal durch Stickstoff mit einer Reinheit von 99,999% und ein definierter Messpunkt durch ein Prüfgas mit 8190 ppm Propan in Stickstoff festgelegt wird.

### 4.2.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung kann in vier Teilschritte eingegliedert werden:

- Vorbereitung
- Konditionierung
- Versuch
- Beendigung des Versuchs

#### Vorbereitung

Die Vorbereitung der Adsorbentien beginnt bei der Lagerung. Umgebungseinflüsse wie Luftfeuchte oder Luftsauerstoff können die Oberfläche der Adsorbentien verändern. Um den Einfluss der Umgebung zu minimieren, wurden daher alle Adsorbentien in verschließbaren Fässern unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Trotzdem kann es im Vorfeld zur Kontamination mit Umgebungsfeuchte oder Spurenkomponenten der Luft kommen, die eine Vorbeladung des Adsorbens zur Folge haben. Daher wurden die Adsorbentien vor einem Versuch für einen definierten Zeitraum in einem Ofen an Umgebungsluft ausgeheizt. In Wägeversuchen hat sich gezeigt, dass die hier eingesetzten Aktivkohlen nach zwei Stunden bei 175 °C und der hier eingesetzte Zeolith nach 24 Stunden bei 300 °C keinen nennenswerten Masseverlust mehr aufweisen und daher keine Vorbeladung der Adsorbentien mehr auftritt.

Um den Eintritt von Umgebungskomponenten in die Versuchsanlage zu unterbinden, wird zwischen zwei Versuchen dauerhaft Stickstoff durch die Versuchsanlage geleitet. Durch den so erzeugten Staudruck herrscht Überdruck in der Versuchsanlage, sodass eine Kontamination aus der Umgebung in die Versuchsanlage verhindert wird. Durch das Spülen der Versuchsanlage werden zudem Rückstände aus vorherigen Versuchen aus der Versuchsanlage entfernt. Die Versuchsanlage gilt als frei von Kohlenwasserstoffen, wenn die mit dem FID gemessene Konzentration  $< 0,1$  molppm beträgt.

Die Versuchsanlage wurde darüber hinaus in regelmäßigen Abständen einer Differenzdruck-Prüfung in Anlehnung an die DIN EN 1779 unterzogen, um mögliche Leckagen rechtzeitig zu erkennen.

Nach Ausheizen des Adsorbens und Spülung der Versuchsanlage, wird das Adsorbens gewogen und im heißen Zustand in den Adsorber überführt. Je nach Adsorbens und Adsorptiv wurden

Einwaagen zwischen 30 g und 180 g gewählt. Als Waage wurde die Analysen- und Präzisionswaage *ALC 3100.2* der Firma *ACCULAB* (USA) verwendet.

### **Konditionierung**

Nach der Überführung des Adsorbens in den Adsorber, werden die Prozesstemperatur im Adsorber sowie die Adsorptivkonzentration im Feedstrom eingestellt. Dazu wird über MFC 4 das Trägergas durch das Umwälzbad geleitet, dort auf Prozesstemperatur abgekühlt und anschließend in den Adsorber geführt. Parallel wird mit den MFCs 1-3 im Bypass die gewünschte Adsorptivkonzentration eingestellt. Der Flammenionisationsdetektor wird vor jedem Versuch kalibriert. Der Versuch kann gestartet werden, wenn sich die Konzentration im Bypass im Mittel um nicht mehr als 2% in einem Zeitraum von 20 Minuten, die Temperatur im Adsorber im Mittel um nicht mehr als  $\pm 0,1$  K in einem Zeitraum von 20 Minuten und um nicht mehr als  $\pm 1$  K von der geforderten Prozesstemperatur ändert. Die mittlere Temperatur im Adsorber ist dabei das arithmetische Mittel über die Temperaturmessstellen auf 0, 50, 100 und 150 mm.

### **Versuch**

Der Versuch wird gestartet, indem MFC 4 geschlossen und das Gasgemisch definierter Konzentration über den Adsorber geleitet wird. Ab diesem Zeitpunkt werden die Konzentration, die Temperatur im Adsorber sowie der Druck aufgezeichnet. Thermodynamisches Gleichgewicht wird angenommen, wenn die Ausgangskonzentration den Wert der Eingangskonzentration erreicht und sich die Ausgangskonzentration im Mittel um nicht mehr als 1% in einem Zeitraum von 20 Minuten ändert. Danach kann die Konzentration des Adsorptivs erhöht und ein weiterer Gleichgewichtspunkt angefahren oder der Versuch beendet werden.

### **Beendigung des Versuchs**

Der Versuch wird beendet, indem die Zufuhr des Adsorptivstroms durch Schließen der MFCs 2 und 3 gestoppt wird. Für die Durchführung von Versuchsreihen mit dem gleichen Typ Adsorbens wird im Anschluss die Festbettschüttung innerhalb des Adsorbers desorbiert. Dies hat zwei Vorteile. Einerseits kann der Einfluss unterschiedlicher Schüttungen auf die Dynamik der Adsorption, die aufgrund der Heterogenität des großtechnisch produzierten Adsorbensmaterials zwischen verschiedenen Schüttungen auftreten können, ausgeschlossen werden. Andererseits ändern sich die charakteristischen Schüttungsparameter wie die Schüttdichte oder der Lückengrad nicht. Dadurch ist es möglich, gezielt den Einfluss der Temperatur oder Konzentration auf

die Dynamik der Adsorption zu untersuchen. Die Desorption findet durch eine gekoppelte Konzentrations- und Temperatur-Wechseldesorption statt. Dazu wird die Temperatur innerhalb des Adsorbers auf  $\geq 60$  °C erhöht und reines Trägergas auf die Festbettschüttung aufgegeben. Vorversuche haben gezeigt, dass unter diesen Bedingungen eine vollständige Desorption nach 12h erreicht wird.

### 4.3 Bestimmung der thermodynamischen Daten

Durch Auswertung der dynamischen Durchbruchkurvenversuche können thermodynamische Daten abgeleitet werden. Im Folgenden wird die Auswertemethodik zur Bestimmung dieser Daten vorgestellt.

#### 4.3.1 Berechnung der Gleichgewichtsdaten

Mit der in Gleichung 4-1 gegebenen Massenbilanz um den Adsorber kann aus der Durchbruchskurve die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl,i}$  als Verhältnis aus Exzessstoffmenge  $n_{ads}$  und Masse des Adsorbens  $m_A$  bestimmt werden. Dabei wird die Verdrängung der Stoffmenge des Stickstoffs vernachlässigt, die vor Beginn des Versuchs im inter- und intrapartikulären Gasraum vorliegt, da der Einfluss dieses Effekts deutlich kleiner ist als der experimentelle Fehler. Darüber hinaus wurde in Vorarbeiten das Totvolumen der Versuchsanlage quantifiziert. Wie für Gasphasensorptionsprozesse in durchströmten Festbetten üblich, ist das Totvolumen aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Fluids vernachlässigbar klein. Gleichung 4-1 zeigt, wie mit den technisch zugänglichen Messgrößen die Gleichgewichtsbeladung berechnet wurde.

$$X_{Gl,i} = \frac{n_{ads}}{m_A} = X_{Gl,i-1} + \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} * \sum_{j=j_{i,0}}^{j=j_{i,Gl}} \left( \frac{y_{in,i} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} \right) * \Delta t \quad 4-1$$

Hier ist  $\dot{n}_{in}$  die Summe der Stoffmengenströme der MFCs 1-3,  $y_{out}$  die gemessene Ausgangskonzentration als arithmetisches Mittel zweier aufeinanderfolgender Konzentrationssignale und  $\Delta t$  die Messzeit zwischen zwei Messpunkten - in der Regel 2 Sekunden. Der Index  $i$  steht für den jeweiligen Gleichgewichtszustand und der Index  $j$  für den jeweiligen Zeitschritt. Die Eingangskonzentration  $y_{in}$  wird aus dem arithmetischen Mittel der Ausgangskonzentration im Gleichgewicht über einen Zeitraum von mindestens 10 Minuten (300 Messwerte) nach Gleichung 4-2 bestimmt.

$$y_{in,i} = \bar{y}_{out_{Gl}} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+300} y_{out,j}}{300} \quad 4-2$$

Der Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht  $p_{A,Gl}$  wird aus dem Produkt der Eingangskonzentration  $y_{in}$  und dem mittleren Gesamtdruck im Gleichgewicht  $\bar{p}_{ges,Gl}$  bestimmt:

$$p_{A,Gl,i} = y_{in,i} * \bar{p}_{ges,Gl,i} \quad 4-3$$

Der mittlere Gesamtdruck entspricht dem arithmetischen Mittel des direkt vor und nach dem Adsorber gemessenen Drucks ( $p_{vor,j}$  bzw.  $p_{nach,j}$ ) im Gleichgewicht über einen Zeitraum von 10 min (300 Messwerte):

$$\bar{p}_{ges,Gl,i} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+300} \bar{p}_{ges,j}}{300} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+300} (p_{vor,j} + p_{nach,j})}{600} \quad 4-4$$

Zur Aufnahme mehrerer Gleichgewichtsbeladungen während eines Versuchsdurchlaufs wird die Adsorptivkonzentration nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts schrittweise erhöht. Diese als kumulative Messung bezeichnete Methode erlaubt es, zeit- und ressourcenschonend eine große Zahl von Experimenten durchzuführen. Abbildung 23 zeigt das Ergebnis einer solchen kumulativen Messung und veranschaulicht die Methode zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladungen auf Basis von Gleichung 4-1.

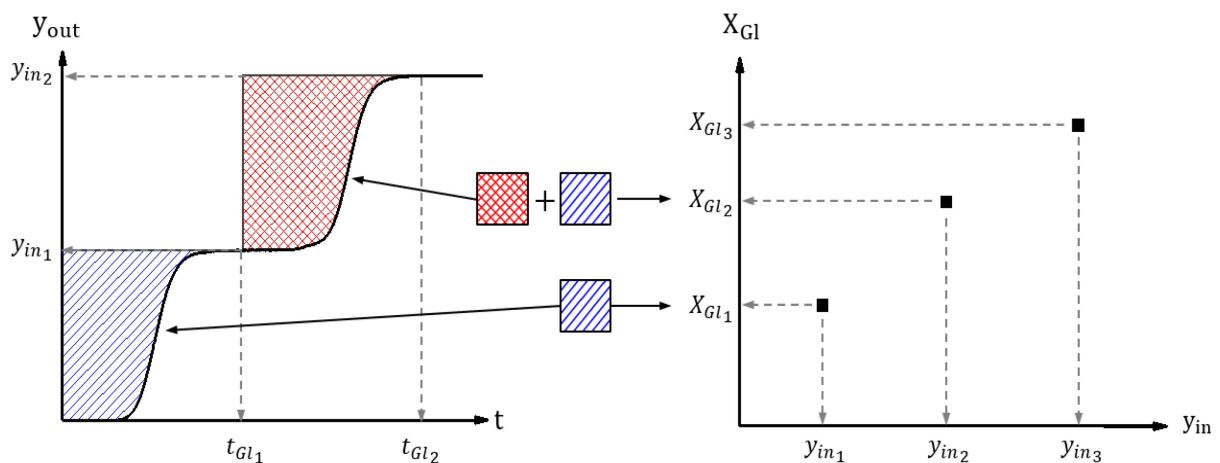


Abbildung 23 - Schematische Darstellung der Ermittlung von Gleichgewichtsbeladungen aus Durchbruchskurven.

### 4.3.2 Bestimmung der Isothermengleichungen

Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptionsisotherme wird die in Kapitel 2.2 vorgestellte Toth-Isothermengleichung an die ermittelten Gleichgewichtsbeladungen angepasst. Mit den beschriebenen Temperaturabhängigkeiten der Isothermenparameter ist eine globale Anpassung der Isothermengleichungen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich möglich. Gleichung 4-5 zeigt die temperaturabhängige Toth-Isothermengleichung. Hier wurden die Sättigungsbeladung  $X_{mon}(T)$ , die Affinitätskonstante  $b(T)$ , und die Heterogenitätskonstante  $n(T)$  durch die in den Gleichungen 2-9 und 2-11 angegebenen temperaturabhängigen Ausdrücke ersetzt.

$$\begin{aligned}
 X_{Gl}(T, p_A) &= X_{mon,0}(T_{ref}) * \exp \left[ \gamma * \left( 1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \\
 &\quad * \frac{b_0(T_{ref}) * \exp \left[ \frac{Q}{R * T_{ref}} * \left( \frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] * p_A}{\left( 1 + b_0(T_{ref}) * \exp \left[ \frac{Q}{R * T_{ref}} * \left( \frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right] * p_A \right)^{n_0(T_{ref}) + \alpha * \left( 1 - \frac{T_{ref}}{T} \right)} * \frac{1}{n_0(T_{ref}) + \alpha * \left( 1 - \frac{T_{ref}}{T} \right)}}
 \end{aligned}$$

Unbekannte Parameter in **rot**

4-5

In Gleichung 4-5 verbleiben insgesamt 6 unbekannte Parameter, die durch Anpassen an die experimentell bestimmten Gleichgewichtsbeladungen ermittelt werden können.

Während die Bestimmung der Sättigungsbeladung  $X_{mon,0}$  für die Adsorption am Zeolith 13X mit Gleichung 2-9 erfolgreich war, hat sich für die Adsorption an Aktivkohle gezeigt, dass die Bestimmung der Sättigungsbeladung aus dem Fit problematisch ist, wenn bei den Messungen der Bereich der Sättigung nicht erreicht wird. In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption im Spurenbereich untersucht. Aufgrund der geringen Adsorptivkonzentration im Trägergas wird eine Sättigung der Aktivkohle auch bei tiefen Temperaturen üblicherweise nicht beobachtet. Eine mathematische Anpassung von Gleichung 4-5 führte daher zu unphysikalisch hohen Sättigungsbeladungen. Lediglich für die Adsorption von n-Butan an der Aktivkohle RX wurde bei tiefen Temperaturen ein ausgeprägtes Sättigungsplateau gefunden, das durch die Anpassung von  $X_{mon,0}$  korrekt beschrieben werden kann (siehe Kapitel 5.1).

Um die physikalische Interpretierbarkeit der angepassten Sättigungsbeladung auch für höhere Temperaturen oder andere Stoffsysteme zu gewährleisten, wurde der temperaturabhängige Ausdruck für die Sättigungsbeladung für die Adsorption an Aktivkohlen verworfen und ein neuer Ansatz verfolgt. Die Herleitung dieses Ansatzes basiert auf drei Annahmen:

- Die Adsorbatphase im Bereich der Sättigungsbeladung verhält sich wie die korrespondierende Flüssigkeit bei Adsorptionstemperatur, so wie es zum Beispiel zur Berechnung der BET-Oberfläche in der BET-Theorie oder zur Berechnung des Porenvolumens nach der Gurvich-Regel angenommen wird [98]:
  - Die Dichte der Adsorbatphase kann durch die molare Dichte der Flüssigkeit beschrieben werden.
- Die Zugänglichkeit des Porensystems eines Adsorbens ist nicht von der Temperatur abhängig:
  - Innerhalb eines Stoffsystems ist die Änderung der Sättigungsbeladung mit der Temperatur proportional zur Änderung der molaren Dichte der Flüssigkeit mit der Temperatur.
- Im Bereich der Sättigungsbeladung ist das gesamte Porenvolumen mit Adsorbat gefüllt:
  - Für die Adsorption verschiedener Adsorptive an einem Adsorbens kann die Sättigungsbeladung über das Verhältnis der molaren Dichte der Flüssigkeiten bestimmt werden.
  - Für die Adsorption eines Adsorptivs an verschiedenen Adsorbentien kann die Sättigungsbeladung über das Verhältnis der nach Gurvich ermittelten Porenvolumina bestimmt werden.

Ausgehend von der für die Adsorption von n-Butan an der Aktivkohle RX bei -80 °C ermittelten Sättigungsbeladungen kann die Sättigungsbeladung in Abhängigkeit der Temperatur, des Adsorptivs und des Adsorbens folglich berechnet werden durch:

$$X_{mon,i}(T) = X_{mon,n-Butan,AK\ RX}(-80\text{ °C}) * \frac{\rho_{l,i}(T)}{\rho_{l,n-Butan}(-80\text{ °C})} * \frac{V_{pore,j}}{V_{pore,AK\ RX}} \quad 4-6$$

Hier steht  $\rho_l(T)$  für die molare Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur  $T$ , der Index  $i$  für das untersuchte Adsorptiv und der Index  $j$  für das untersuchte Adsorbens. Die Sättigungsbeladungen der weiteren hier eingesetzten Aktivkohlen wurden ermittelt, indem die Sättigungsbeladung



bzw. das Porenvolumen der Aktivkohle RX als Referenz eingesetzt wurde. Die molare Dichte wurde mit der Rackett-Gleichung abgeschätzt [107].

Mit dem vorgestellten Ansatz kann die temperaturabhängige Toth-Isotherme geschrieben werden als:

$$\begin{aligned}
 X_{Gl}(T, p_A) &= X_{mon, n-Butan, AK\ RX}(-80\text{ }^{\circ}\text{C}) * \frac{\rho_{l,i}(T)}{\rho_{l, n-Butan}(-80\text{ }^{\circ}\text{C})} * \frac{V_{pore,j}}{V_{pore, AK\ RX}} \\
 &* \frac{b_0(T_{ref}) * \exp\left[\frac{Q}{R * T_{ref}} * \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right] * p_A}{\left(1 + b_0(T_{ref}) * \exp\left[\frac{Q}{R * T_{ref}} * \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right] * p_A\right)^{n_0(T_{ref}) + \alpha * \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)} * \frac{1}{n_0(T_{ref}) + \alpha * \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)}}
 \end{aligned}$$

Unbekannte Parameter in **rot**

4-7

Die Anzahl unbekannter Parameter reduziert sich auf die temperaturunabhängigen Parameter  $b_0(T_{ref})$  und  $Q$  sowie  $n_0(T_{ref})$  und  $\alpha$ .

Da für die Adsorption am Zeolith 13X deutlich höhere Bedeckungsgrade ermittelt wurden, war es möglich, die Sättigungsbeladung mit dem von Do vorgeschlagen temperaturabhängigen Ausdruck abzubilden. Daher wurde für die Beschreibung der Gleichgewichtsdaten Gleichung 4-5 verwendet.

Je nach Adsorbens wurden die in Gleichung 4-5 oder Gleichung 4-6 vorgestellten Ansätze zur Anpassung an die Gleichgewichtsdaten verwendet. Die Isothermen-Parameter wurden mit Hilfe der Software *OriginLab* in der Version 2016 durch globale Approximation an das gesamte Isothermenfeld ermittelt. Als Referenztemperatur wird für alle Systeme die niedrigste vermessene Temperatur verwendet. Die Approximation erfolgte durch nichtlineare Regression unter Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit dem Ziel der Minimierung der Summe der Fehlerquadrate. Eine Gewichtung von Gleichgewichtspunkten wurde dabei nicht vorgenommen. Als Gütekriterium der Approximation wird das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  betrachtet.

### 4.3.3 Berechnung der isosteren Adsorptionseenthalpie

Neben der Gleichgewichtsbeladung ist die bei der Adsorption freiwerdende Adsorptionseenthalpie für die Charakterisierung eines Adsorptiv-Adsorbens-Systems von großer Bedeutung. Die Kenntnis der Adsorptionseenthalpie ermöglicht einerseits eine genauere Auslegung technischer Adsorptionsprozesse und andererseits Aussagen über die Art und Ausprägung der Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens [73].

Die in Praxis und Forschung am häufigsten eingesetzte Methode zur Berechnung der einer Beladung zugehörigen Adsorptionseenthalpie ist die Isosterenmethode [108]. Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale in der fluiden und in der sorbierten Phase kann mit der Annahme einer temperaturunabhängigen Adsorptionseenthalpie in Anlehnung an die Gleichung von Clausius-Clapeyron geschrieben werden [58]:

$$\frac{\Delta h_{ads,i}}{R} = \left( \frac{\partial \ln(p_{A,Gl,i})}{\partial \frac{1}{T}} \right) \bigg|_{X_{Gl,i}=const.} \quad 4-8$$

Die isostere Adsorptionseenthalpie  $\Delta h_{ads,i}$  entspricht der Steigung der Isostere, die das Verhältnis aus logarithmischem Partialdruck des Adsorptivs  $\ln(p_{A,i})$  und dem Kehrwert der Temperatur  $T$  bei konstanter Beladung  $X_{Gl,i}$  entspricht (siehe Abbildung 24). Zur Ermittlung der Steigung der Isostere werden aus mehreren Adsorptionsisothermen Wertepaare aus konstanter Beladung und zugehörigem Partialdruck bei verschiedenen Temperaturen gebildet. Diese Wertepaare werden als logarithmischer Druck über dem Kehrwert der Temperatur in das Isosterendiagramm eingetragen. Die Steigung der Isostere wird durch lineare Regression unter

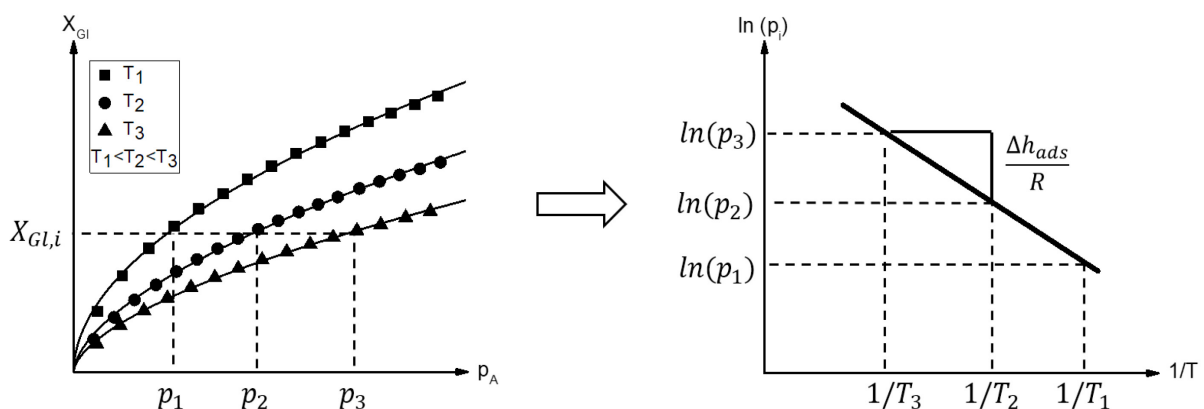


Abbildung 24 - Schematische Darstellung der Ermittlung der isosteren Adsorptionseenthalpie.

Minimierung der Fehlerquadrate an die Wertepaare ermittelt. Abbildung 24 zeigt schematisch die Ermittlung der Steigung der Isostere aus einem Feld von Isothermen. Um die Adsorptionsenthalpie in Abhängigkeit der Beladung zu beschreiben, können Isosteren bei verschiedenen Beladungen ausgewertet werden.

## 4.4 Fehlerdiskussion

Im folgenden Kapitel wird die zur Ermittlung der thermodynamischen Daten verwendete Versuchsanlage hinsichtlich der bei einer Messung auftretenden Unsicherheiten analysiert. Dazu werden im ersten Teil des Kapitels experimentelle Unsicherheiten mathematisch ermittelt und in systematische und statistische Unsicherheiten aufgeteilt. Im zweiten Teil wird die Reproduzierbarkeit der experimentellen Methoden anhand von Wiederholungsmessungen vorgestellt. Im dritten Teil wird eine mögliche Koadsorption des Trägergases bei der Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen diskutiert.

### 4.4.1 Mathematische Berechnung der experimentellen Unsicherheiten

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Apparaturen unterliegen systematischen und statistischen Fehlern. Diese Fehler müssen bei der Angabe der Gleichgewichtsbeladung und des dazugehörigen Gleichgewichtspartialdrucks berücksichtigt werden. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die eingesetzten Apparate und die zugehörigen, vom Hersteller angegebenen Messunsicherheiten.

Tabelle 6 - Messunsicherheiten der eingesetzten Apparate

Apparat	Messgröße	Systematische		Statistische	
		Messunsicherheit		Messunsicherheit	
FID	Konzentration	$\frac{\Delta y_{sys}}{y}$	$\pm 1\%$ Drift / 24h	$\frac{\Delta y_{stat}}{y}$	n.a.
FID	Prüfgaskonzentration	$\frac{\Delta y_{Prüf,sys}}{y_{Prüf}}$	$\pm 2\%$	-	-
MFC	Stoffmengenstrom	$\frac{\Delta \dot{n}_{sys}}{\dot{n}}$	$\pm 1\%$	$\frac{\Delta \dot{n}_{stat}}{\dot{n}}$	$\pm 0,2\%$
Waage	Adsorbenseinwaage	$\Delta m_{A,sys}$	$\pm 0,02$ g	$\Delta m_{A,stat}$	$\pm 0,1$ g
Druck-sensor	Gesamtdruck	$\Delta p_{ges,sys}$	$\pm 0,002$ bar	$\Delta p_{ges,stat}$	n.a.

### Systematische Messunsicherheit

Die systematische Unsicherheit einer berechneten Größe kann aus der Summe der maximalen systematischen Unsicherheiten der zur Berechnung der Größe verwendeten Messgrößen ermittelt werden [109].

Die relative systematische Unsicherheit des Gleichgewichtspartialdrucks erhält man daher als Summe der relativen systematischen Unsicherheiten des Konzentrationssignals, der Prüfgaskonzentration sowie des Drucksignals und wird nach Gleichung 4-9 berechnet. Die Versuchsdauer  $t_{Versuch,i}$  beschreibt hierbei die Dauer zwischen der Kalibrierung des FIDs und der Einstellung des entsprechenden Gleichgewichtszustandes  $i$ .

$$\frac{\Delta p_{A,Gl,i,sys}}{p_{A,Gl,i}} = \pm \left( \frac{\Delta y_{in,sys}}{y_{in,i}} * t_{Versuch,i} + \frac{\Delta y_{Prüf,sys}}{y_{Prüf}} + \frac{\Delta p_{ges,sys}}{\bar{p}_{ges,i}} \right) \quad 4-9$$

Die relative systematische Messunsicherheit der Gleichgewichtsbeladung setzt sich entsprechend aus der Summe der relativen systematischen Unsicherheiten des Konzentrationssignals, der Prüfgaskonzentration, des Stoffmengenstroms und der Waage wie folgt zusammen:

$$\frac{\Delta X_{Gl,i,sys}}{X_{Gl,i}} = \pm \left( \frac{\Delta y_{in,sys}}{y_{in,i}} * t_{Versuch,i} + \frac{\Delta y_{Prüf,sys}}{y_{Prüf}} + \frac{\Delta \dot{n}_{MFC_1,sys}}{\dot{n}_{MFC_1}} + \frac{\Delta m_{A,sys}}{m_A} \right) \quad 4-10$$

In Gleichung 4-10 wird die Messunsicherheit des Stoffmengenstroms auf die Messunsicherheit des Trägergas führenden MFC 1 reduziert. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da der durch die Adsorptiv-MFCs 2 und 3 geförderte Stoffmengenstrom im Maximum 1% des Gesamtstoffmengenstroms ausmacht und der Einfluss der Messunsicherheiten der MFCs 2 und 3 daher als gering einzuschätzen ist.

Wie anhand der Gleichungen 4-9 und 4-10 ersichtlich ist, bestehen die systematischen Unsicherheiten des Gleichgewichtspartialdrucks und der Gleichgewichtsbeladung aus konstanten Anteilen und einem zeitlich veränderlichen Anteil. Der zeitlich veränderliche Anteil wird durch die Drift des Konzentrationssignals dargestellt und beträgt 1% des Konzentrationssignals innerhalb von 24h (siehe Tabelle 6). Mit steigender Versuchszeit nimmt die systematische Unsicherheit daher zu.

### Statistische Messunsicherheit

Die statistische Unsicherheit  $\Delta z_{stat}$  einer berechneten Größe  $z = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  kann allgemein nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz in Abhängigkeit der statistischen Unsicherheiten  $\Delta x_i$  der zur Berechnung der Größe  $z$  verwendeten Messgrößen  $x_i$  wie folgt berechnet werden:

$$\Delta z_{stat} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x_1} * \Delta x_{1,stat}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2} * \Delta x_{2,stat}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_n} * \Delta x_{n,stat}\right)^2} \quad 4-11$$

Die relative statistische Unsicherheit des  $i$ -ten Gleichgewichtspartialdrucks ist abhängig von den statistischen Unsicherheiten der Eingangskonzentration und des Gesamtdrucks und kann unter Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gleichung 4-3 wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\Delta p_{A,i,stat}}{p_{A,i}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta y_{in,i,stat}}{y_{in,i}}\right)^2 + \sum_{n=1}^i \left(\frac{\Delta p_{ges,i,stat}}{\bar{p}_{ges,i}}\right)^2} \quad 4-12$$

In Gleichung 4-12 beschreiben  $\Delta y_{in,i,stat}$  und  $\Delta \bar{p}_{ges,i,stat}$  die statistischen Unsicherheiten des Konzentrationssignals und des gemittelten Drucksignals des  $i$ -ten Gleichgewichtszustandes und werden wie in den Gleichungen 4-13 und 4-14 angegeben über die Standardabweichung der jeweiligen Messgröße im Gleichgewicht über einen Zeitraum von 10 min (300 Messwerte) berechnet [109].

$$\Delta y_{in,i,stat} = \sqrt{\frac{1}{(300-1)} * \sum_{j=j_{i,eq}}^{j=j_{i,eq}+300} (y_{out,j} - y_{in,i})^2} \quad 4-13$$

$$\Delta \bar{p}_{ges,i,stat} = \sqrt{\frac{1}{(300-1)} * \sum_{j=j_{i,eq}}^{j=j_{i,eq}+300} (\bar{p}_{ges,j} - \bar{p}_{ges,i})^2} \quad 4-14$$

Da in der vorliegenden Arbeit die Aufnahme mehrerer Gleichgewichtszustände in einem Versuchsdurchlauf durch eine schrittweise Erhöhung der Eingangskonzentration erfolgt (kumulative Messung, siehe Kapitel 4.3.1), wirkt sich die statistische Unsicherheit der vorherigen

Gleichgewichtszustände auf die statistische Unsicherheit des aktuellen Gleichgewichtszustandes aus und muss bei dessen Berechnung berücksichtigt werden. Dies bedeutet, dass mit steigender Anzahl an gemessenen Gleichgewichtszuständen die statistische Unsicherheit der Gleichgewichtsbeladung zunimmt.

Die relative statistische Unsicherheit der i-ten Gleichgewichtsbeladung ist abhängig von den statistischen Unsicherheiten des Stoffmengenstroms, der Adsorbensmasse sowie der Eingangs- bzw. Ausgangskonzentration und kann unter Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gleichung 4-1 wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\Delta X_{Gl,i,stat}}{X_{Gl,n}} = \pm \left( \begin{aligned} & \left( \frac{\Delta \dot{n}_{MFC1,stat}}{\dot{n}_{MFC1}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta m_{A,stat}}{m_A} \right)^2 \\ & + \sum_{n=1}^i \frac{\sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j_{Gl,n}} \left( \frac{\Delta t}{1 - y_{out,j}} \right)^2 * \Delta y_{in,n,stat}^2}{\left( \sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j_{Gl,n}} \frac{y_{in,n} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} * \Delta t \right)^2} \\ & + \sum_{n=1}^i \frac{\sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j_{Gl,n}} \left( \frac{y_{in,n} - 1}{(1 - y_{out,j})^2} * \Delta t \right)^2 * \Delta y_{in,n,stat}^2}{\left( \sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j_{Gl,n}} \frac{y_{in,n} - y_{out,j}}{1 - y_{out,j}} * \Delta t \right)^2} \end{aligned} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 4-14$$

In Gleichung 4-14 beschreiben die ersten beiden Summanden den Beitrag der statistischen Unsicherheiten des Stoffmengenstroms und der Adsorbenseinwaage. Da sich während einer kumulativen Messung der Stoffmengenstrom und die Adsorbenseinwaage nicht ändern, wird die jeweilige statistische Unsicherheit in Gleichung 4-14 unabhängig der Anzahl der Gleichgewichtszustände nur einfach berücksichtigt. Der dritte bzw. vierte Summand beschreibt den Beitrag der statistischen Unsicherheit der Eingangs- bzw. der Ausgangskonzentration. Dabei wird angenommen, dass die statistische Unsicherheit der Ausgangskonzentration der statistischen Unsicherheit der Eingangskonzentration entspricht. Der Beitrag der statistischen Unsicherheit der Eingangs- bzw. Ausgangskonzentration ist von der Anzahl der Gleichgewichtszustände abhängig und steigt daher mit deren Anzahl an.

Die gesamte Unsicherheit des Gleichgewichtspartialdrucks bzw. der i-ten Gleichgewichtsbeladung wird durch die Summe der systematischen und statistischen Unsicherheit beschrieben:

$$\frac{\Delta p_{A,i}}{p_{A,i}} = \frac{\Delta p_{A,i,sys}}{p_{A,i}} + \frac{\Delta p_{A,i,stat}}{p_{A,i}} \quad 4-15$$

$$\frac{\Delta X_{Gl,i}}{X_{Gl,i}} = \frac{\Delta X_{Gl,i,sys}}{X_{Gl,i}} + \frac{\Delta X_{Gl,i,stat}}{X_{Gl,i}} \quad 4-16$$

Anhand der in Abbildung 25 dargestellten kumulativ aufgenommenen Adsorptionsisotherme von Ethan an der Aktivkohle RX Extra bei -20 °C sollen die mathematisch ermittelten Unsicherheiten des Gleichgewichtspartialdrucks und der Gleichgewichtsbeladung beispielhaft diskutiert werden. Mit zunehmender Anzahl der Gleichgewichtspunkte nimmt die Unsicherheit des Gleichgewichtspartialdrucks und der Gleichgewichtsbeladung zunehmend größere Werte an. Dies kann einerseits auf die von der Versuchsdauer abhängige systematische Unsicherheit und andererseits auf die Abhängigkeit der statistischen Unsicherheit der Gleichgewichtsbeladung von der Anzahl der Gleichgewichtszustände zurückgeführt werden. Insgesamt beträgt die Unsicherheit des Gleichgewichtspartialdrucks im letzten gemessenen Gleichgewichtspunkt ca. 2,5% während die Gleichgewichtsbeladung mit einer Unsicherheit von ca. 6% behaftet ist. In der vorliegenden Arbeit wurden für Adsorptive, wie Propan und n-Butan, die höhere Kapazitäten aufweisen und daher längere Versuchszeiten bedingen, im Maximum Unsicherheiten des Gleichgewichtspartialdrucks von bis zu 10% und Unsicherheiten der Gleichgewichtsbeladung von bis zu 11% berechnet.

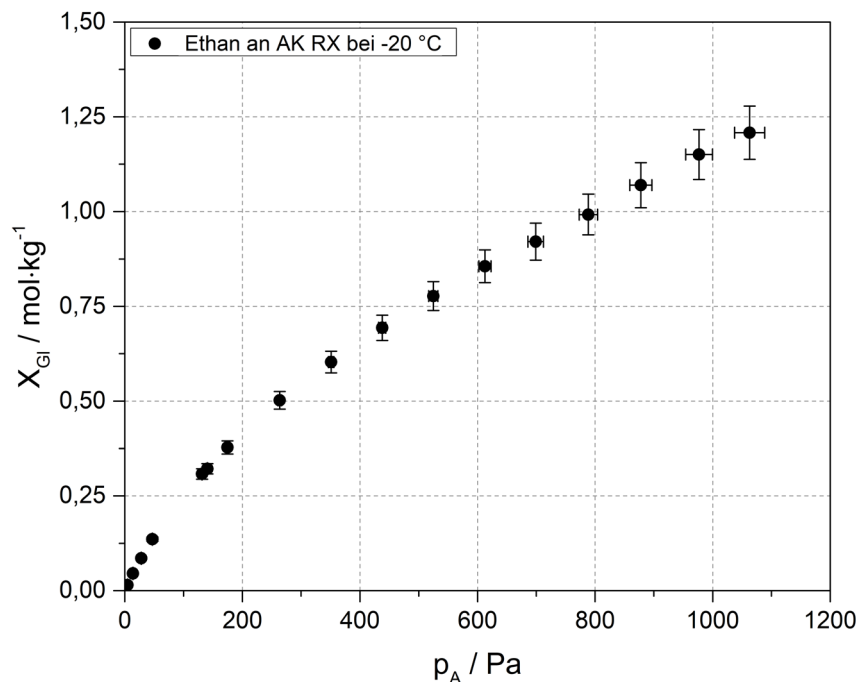


Abbildung 25 - Berechnete Unsicherheiten des Gleichgewichtspartialdrucks und der Gleichgewichtsbeladung bei der Messung einer kumulativen Isotherme von Ethan an der Aktivkohle RX bei -20 °C.

#### 4.4.2 Experimentelle Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit von Messwerten wurde mit Wiederholungsmessungen untersucht. In einem ersten Schritt wurden wiederholt DBK von Ethan an der Aktivkohle RX bei  $-20\text{ °C}$  und einem Partialdruck von 500 Pa unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen. In Abbildung 26 ist das Ergebnis dieser Untersuchung dargestellt. Die Wiederholungsmessungen zeigen eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Versuchsanlage für die Aufnahme von DBK. Zwischen den drei gemessenen DBK sind keine nennenswerten Unterschiede festzustellen. Die auf Basis von Gleichung 4-1 berechneten Gleichgewichtsbeladungen ergeben  $0,827\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  für DBK 1,  $0,826\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  für DBK 2 und  $0,829\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  für DBK 3 und zeigen lediglich geringfügige Unterschiede im Bereich von  $< 0,4\%$ .

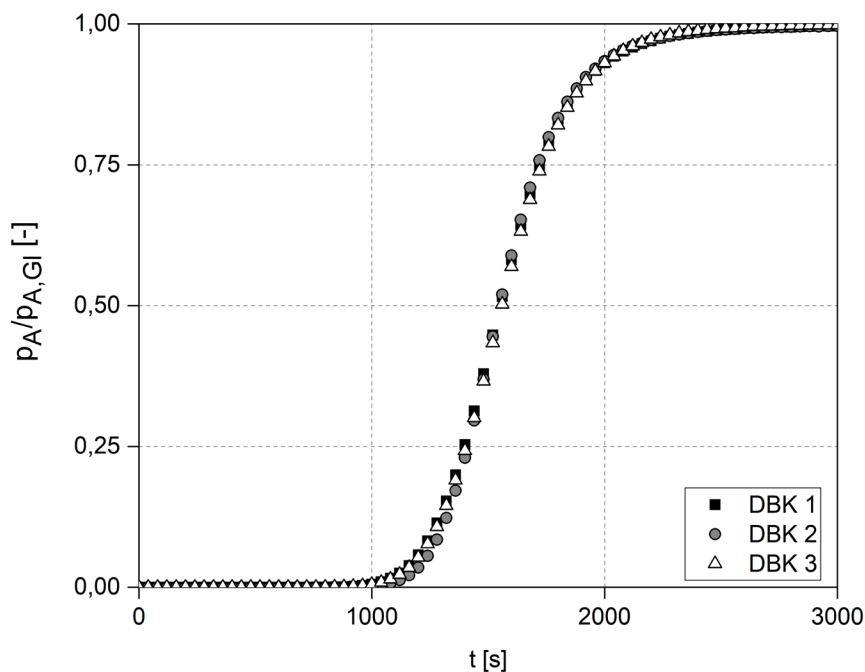


Abbildung 26 - Wiederholungsmessungen von Ethan an der Aktivkohle RX bei  $T = -20\text{ °C}$  und  $p_{A,Gl} = 500\text{ Pa}$ .

In einem zweiten Schritt wurde die Reproduzierbarkeit von kumulativen Messungen untersucht. Dazu wurden drei Adsorptionsisothermen von Ethan an der Aktivkohle RX bei  $-20\text{ °C}$  und in einem Partialdruckbereich von 5 Pa bis 1000 Pa kumulativ vermessen und ausgewertet. Einen Vergleich der Adsorptionsisothermen zeigt Abbildung 27.



Die dargestellten Adsorptionsisothermen zeigen nahezu identische Verläufe. Lediglich im Bereich höherer Partialdrücke nimmt die absolute Abweichung zwischen den gezeigten Messungen geringfügig zu. Die mathematisch berechneten Unsicherheiten betragen im letzten Gleichgewichtszustand im Mittel 3,5% für den Gleichgewichtspartialdruck und 4,5% für die Gleichgewichtsbeladung und sind in Abbildung 27 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für den letzten Gleichgewichtspunkt als Fehlerbalken aufgetragen. Damit überschätzen die mathematisch berechneten Unsicherheiten die realen Unsicherheiten, die im letzten Gleichgewichtspunkt in etwa 2% für den Gleichgewichtspartialdruck sowie für die Gleichgewichtsbeladung betragen.

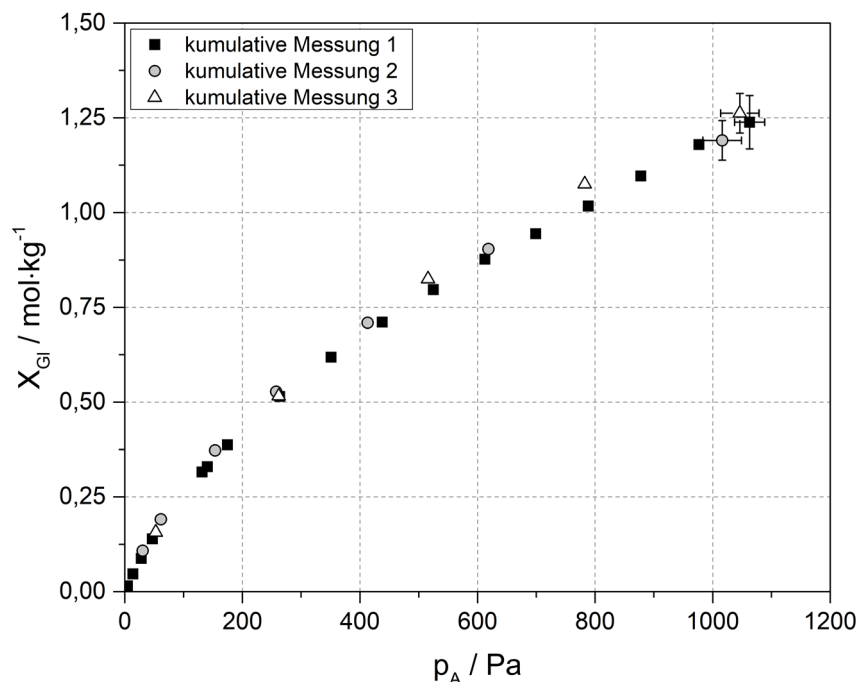


Abbildung 27 - Reproduzierbarkeit von Adsorptionsisothermen von Ethan an der Aktivkohle RX bei  $T = -20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Neben der kumulativen Messung von Adsorptionsisothermen wird die Dynamik der Adsorption durch die Messung von Durchbruchkurven bei verschiedenen Partialdrücken und Temperaturen untersucht. Ob die aus diesen Einzelmessungen berechneten und die aus kumulativen Messungen berechneten Gleichgewichtsbeladungen vergleichbar sind, wurde durch die Messung von 6 Durchbruchkurven von Ethan an der Aktivkohle RX bei  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und unterschiedlichen Partialdrücken untersucht. In Abbildung 28 ist der Vergleich von kumulativer und Einzelmessung dargestellt.

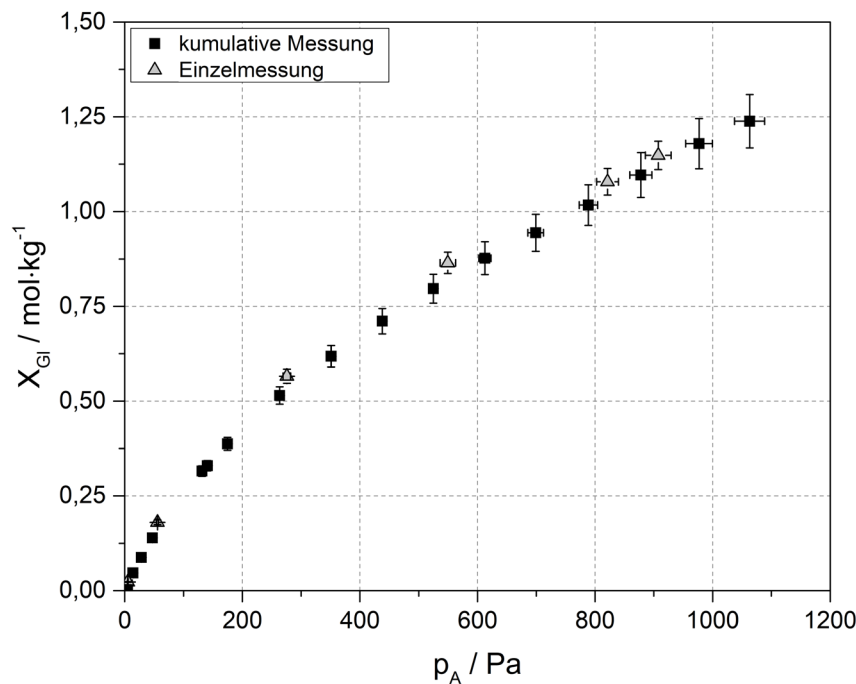


Abbildung 28 - Vergleich von kumulativer Messung und Einzelmessung von Ethan an der Aktivkohle RX bei  $T = -20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Die aus Einzelmessungen berechneten Gleichgewichtsbeladungen unterscheiden sich über den gesamten Partialdruckbereich lediglich im Bereich der Messunsicherheit von der kumulativen Messung. Ein Unterschied zwischen diesen beiden Messmethoden ist daher nicht zu erwarten.

#### 4.4.3 Einfluss des Trägergases

Bei den hier gezeigten dynamischen Durchbruchkurvenexperimenten findet die Adsorption der in Spuren vorliegenden kurzkettigen Kohlenwasserstoffe aus dem Trägergas Stickstoff statt. Der Partialdruck des Stickstoffs ist dabei deutlich höher als der Partialdruck des Adsorptivs. Daher ist im Besonderen bei der Adsorption kleinerer Kohlenwasserstoffe wie Ethan eine zunehmende Koadsorption des Stickstoffs zu erwarten. Ob die Adsorption der hier untersuchten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe durch die Anwesenheit von Stickstoff beeinflusst wird, wurde am Beispiel von Ethan durch einen Wechsel des Trägergases von Stickstoff zu Helium untersucht. Dazu wurden kumulativ Adsorptionsisothermen von Ethan aus Stickstoff und aus Helium an der Aktivkohle RX bei drei verschiedenen Temperaturen vermessen und verglichen. Helium wurde als Referenz gewählt, da es sich bei Helium um ein Edelgas handelt und das Adsorptionsvermögen im Vergleich zu Stickstoff deutlich geringer ist [110,111]. Abbildung 29 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung.

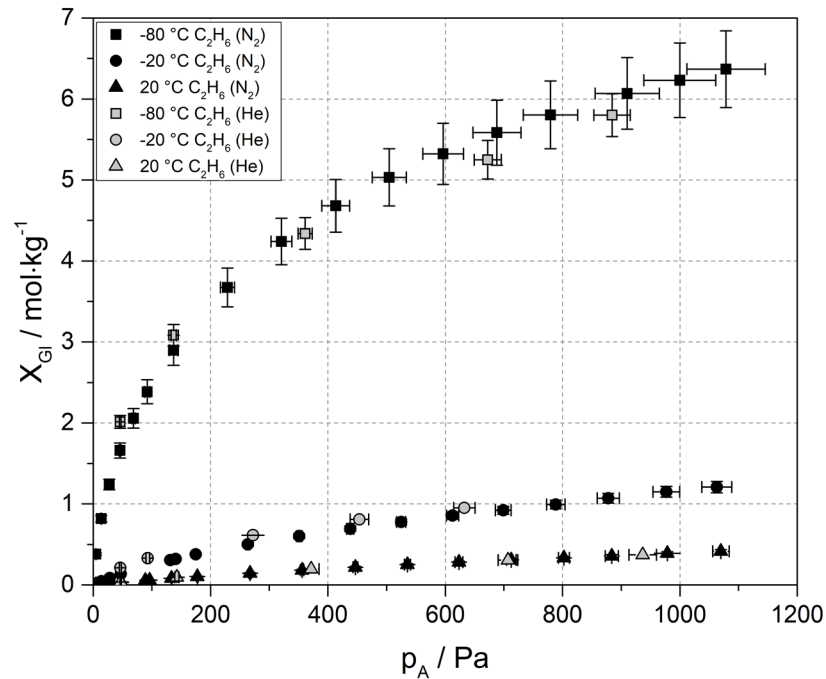


Abbildung 29 - Adsorptionsisothermen von Ethan an der Aktivkohle RX aus Stickstoff und aus Helium bei verschiedenen Temperaturen.

Aus Abbildung 29 wird ersichtlich, dass die Gleichgewichtsbeladungen für Ethan aus Stickstoff und für Ethan aus Helium nahezu gleich groß sind. Lediglich bei einer Adsorptionstemperatur von  $-80\text{ °C}$  ist die absolute Abweichung geringfügig größer. Alle Abweichungen befinden sich jedoch im Bereich der messtechnischen Unsicherheiten, sodass kein systematischer Einfluss des Trägergases gezeigt werden kann. Es wird daher davon ausgegangen, dass eine Koadsorption des Trägergases keinen messbaren Einfluss auf die Adsorption der hier untersuchten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe ausübt. Unter dieser Annahme ist es gerechtfertigt, die in Kapitel 2 vorgestellten theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Thermodynamik und Kinetik der Einkomponenten-Adsorption auf die hier untersuchten Stoffsysteme anzuwenden.

#### 4.5 Bestimmung der kinetischen Daten durch dynamische Simulation experimenteller Durchbruchkurven

Neben thermodynamischen Daten können kinetische Parameter durch dynamische Simulation der Durchbruchkurven ermittelt werden. Dazu wird das in Kapitel 3 vorgestellte physikalische Modell zur Beschreibung des dynamischen Adsorptionsverhaltens kontinuierlich durchströmter Festbettreaktoren in die Simulationsumgebung *Aspen Custom Modeler* der Firma *Aspen Tech* (USA) implementiert und numerisch gelöst.

#### 4.5.1 Rahmenbedingungen und Hilfsgleichungen

Das aus zwei partiellen Differentialgleichungen, der Massenbilanz für die fluide Phase und der Massenbilanz für die feste Phase bestehende nichtlineare Gleichungssystem enthält drei orts- und zeitabhängige Unbekannte: die Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase  $c_{A,g}$ , die mittlere Beladung  $\bar{X}$  und die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl}$ , die über die Isothermengleichung zugänglich ist. Hierfür wird die an das jeweilige experimentell ermittelte Isothermenfeld angepasste temperaturabhängige Isothermengleichung verwendet. Die Massenbilanz der festen Phase wird wahlweise durch das kinetische Modell (Gl. 3-7) oder das Diffusionsmodell (Gl. 3-18) beschrieben.

Der im Aspen Custom Modeler verwendete Algorithmus zur Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems basiert auf dem Prinzip der Finite-Differenzen-Methode (FDM). Zunächst wird der Bilanzierungsraum (das Festbett) in n-finite, äquidistante Gitterpunkte (Inkremente) diskretisiert. Für jeden Gitterpunkt werden die entsprechenden partiellen Differentialgleichungen (PDGL) aufgestellt. Zur numerischen Lösung müssen die Funktionswerte an jedem Gitterpunkt gefunden werden. Dabei geht man von Gitterpunkten aus, deren Funktionswerte durch Nebenbedingungen bekannt sind. Nun wird die PDGL in je eine gewöhnliche DGL für jede Variable umgeformt, indem die Strecke zum nächsten unbekannten Gitterpunkt so gewählt wird, dass sich jeweils nur eine Variable verändert. Dies ist der Fall, wenn die Strecke parallel zu einer der Gitterachsen liegt.

Zur Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichungen wird das implizite Euler-Verfahren verwendet, bei dem die gesuchte Funktion durch lineare Abschnitte angenähert wird. In diesem Fall können für die Beschreibung des Wegs von einem Gitterpunkt zum nächsten anstelle der Differentialquotienten die Differenzenquotienten verwendet werden. Auf diese Weise erhält man für jeden Gitterpunkt mit unbekanntem Funktionswert eine Gleichung und es entsteht ein nichtlineares Gleichungssystem, das mit dem Newton-Verfahren gelöst wird.

Um das beschriebene Anfangs- und Randwertproblem lösen zu können, sind Start- und Randbedingungen notwendig. In Anlehnung an Bathen [58] wurden die folgenden Start- und Randbedingungen gewählt:

- Zu Beginn des Adsorptionsprozesses herrscht stoffliches Gleichgewicht über der gesamten Höhe des Festbetts:

$$c_{A,g}(z, t = 0) = c_{A,g,0}$$

$$\bar{X}(z, t = 0) = \bar{X}_0$$

Für ein vollständig unbeladenes Adsorbens gilt demnach  $c_{A,g,0} = 0$  und  $\bar{X}_0 = 0$ .

- Für das erste Inkrement des Festbetts werden die Eingangskonzentration sowie die Gleichgewichtsbeladung festgelegt:

$$c_{A,g}(z = 0, t) = c_{A,g,in}$$

$$\bar{X}(z = 0, t) = \bar{X}(c_{A,g,in})$$

- Zur Simulation wird ein halboffenes Modell verwendet. Daher werden Rückströmungen im letzten Inkrement zu Null gesetzt:

$$\frac{\partial^2 c_{A,g}}{\partial z^2}(z = H, t) = 0$$

Darüber hinaus werden die für die Simulation benötigten hydrodynamischen und für das Adsorbens spezifischen Parameter mit Hilfe bewährter Berechnungsvorschriften bestimmt, die in Tabelle 7 vorgestellt werden.

Tabelle 7 - Berechnungsmethoden für hydrodynamische und Adsorbens-Parameter

Parameter	Formel	Quelle
hydrodynamische Parameter		
Binärer Diffusionskoeffizient $D_{1,2}$	$D_{1,2} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \cdot [M_1^{-1} - M_2^{-1}]^{\frac{1}{2}}}{10^{-4} \cdot \bar{p}_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot \left[ (\sum \Delta v_1)^{\frac{1}{3}} + (\sum \Delta v_2)^{\frac{1}{3}} \right]^2}$	VDI Wärmeatlas [112]
Axialer Dispersionskoeffizient $D_{ax}$	$D_{ax} = \frac{20}{\varepsilon_L} \cdot D_G + 0,5 \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot d_p}{A_{Adsorber} \cdot \varepsilon_L}$	Wakao et al. [91]
Stofftransportkoeffizient im Film $\beta_{Film}$	$\beta_{Film} = \frac{D_{1,2}}{d_p} \cdot \left( 2 + 1,1 \cdot Re^{0,6} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \right)$	Wakao und Kaguei [113]
Adsorbens-Parameter		
Tortuosität der freien Gasdiffusion $\mu_G$	$\mu_G = 1 + 0,5 \cdot (1 - \varepsilon_p)$	Akanni et al. [114]
Tortuosität der Knusendiffusion $\mu_{Kn}$	$\mu_{Kn} = \frac{\varepsilon_p}{0,4 \cdot \varepsilon_p - 0,0328}$	Akanni et al. [114]
Tortuosität der Oberflächendiffusion $\mu_s$	$\mu_{Kn} = \mu_s$	n.a.

Da Berechnungsvorschriften zur Abschätzung der Tortuosität bei Oberflächendiffusion bisher nicht veröffentlicht sind, wird die Tortuosität der Oberflächendiffusion in erster Näherung der Tortuosität der Knudsen-Diffusion gleichgesetzt.

#### 4.5.2 Methodik der Simulation

Durch iteratives Anpassen der im partiellen Differentialgleichungssystem unbekannten kinetischen Parameter wird die experimentelle DBK simulativ nachgebildet. Wird für die Massenbilanz der festen Phase das kinetische Modell verwendet, wird der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  angepasst, während bei der Verwendung des Diffusionsmodells der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient  $D_s^*$  als Anpassungsparameter dient. Zur Beschreibung der Beladungsabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten wird im Diffusionsmodell der Ansatz nach Darken verwendet (siehe Kapitel 2.3.2). Beispielhaft ist die Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan an der Aktivkohle RX in Abbildung 30 dargestellt.

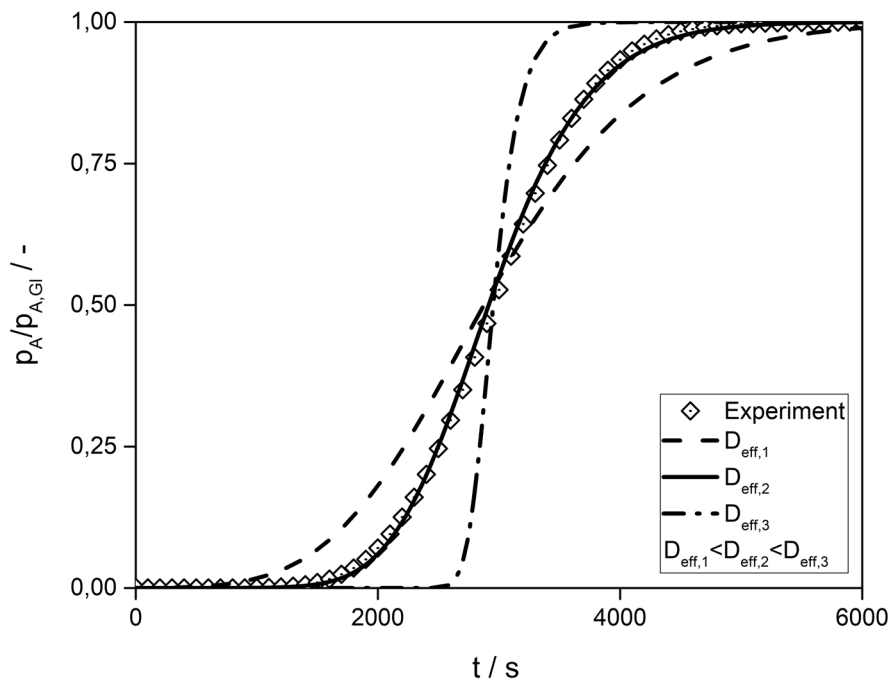


Abbildung 30 - Iterative Anpassung des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  an eine experimentell ermittelte DBK von Ethan an der Aktivkohle RX.

Das Ziel der iterativen Anpassung ist eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen experimenteller und simulierter DBK. Der kinetische Parameter wird dabei solange iteriert, bis die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum erreicht. Für das Beispiel in Abbildung 30 trifft dies für den Zahlenwert von  $D_{eff,2}$  zu. Die simulierten DBK mit  $D_{eff,1}$  und  $D_{eff,3}$  zeigen entweder eine zu schnelle Kinetik ( $D_{eff,3}$ ) oder eine zu langsame Kinetik ( $D_{eff,1}$ ). Zur Beschreibung der

Güte einer Simulation werden ein Hauptkriterium und zwei Nebenkriterien verwendet. Als Hauptkriterium dient das Korrelationsquadrat, das die Beschreibungsgüte über die gesamte DBK widerspiegelt. Als Nebenkriterien werden die relativen zeitlichen Abweichungen der Durchbruchzeitpunkte sowie die relativen zeitlichen Abweichungen der Wendepunkte der DBK zwischen simulierter und experimenteller DBK verwendet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse zur Thermodynamik und Kinetik der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen vorgestellt und diskutiert.

### 5.1 Thermodynamik der Adsorption

Im Folgenden werden die thermodynamischen Daten in Form von Isothermenfeldern und beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpien dargestellt. Die Ermittlung der thermodynamischen Daten erfolgte nach der in Kapitel 4.3 beschriebenen Vorgehensweise. Die Isothermenfelder zeigen die Gleichgewichtsbeladung in  $[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$  über dem Gleichgewichtspartialdruck in  $[\text{Pa}]$ . Die Symbole stellen die experimentell bestimmten Gleichgewichtsbeladungen dar, während sich die Linien aus den angepassten Isothermengleichungen ergeben. Bei der Darstellung der beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpie ist die isostere Adsorptionsenthalpie in  $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$  über der Gleichgewichtsbeladung in  $[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$  aufgetragen. In den Abbildungen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der mathematisch ermittelten Unsicherheiten verzichtet. Die Originaldaten sind am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen hinterlegt.

#### 5.1.1 Thermodynamik der Adsorption von Alkanen an der Aktivkohle RX

Gleichgewichtsdaten von Ethan, Propan und n-Butan an der Aktivkohle RX sind als Adsorptionsisothermen für Temperaturen zwischen 60 °C und -80 °C im Konzentrationsbereich von 5 Pa bis 1200 Pa in Abbildung 31 dargestellt. Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptionsisotherme wurde die temperaturabhängige Toth-Isotherme verwendet. Die angepassten Isothermenparameter sind in Tabelle 8 aufgeführt. In Abbildung 32 sind die beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpien abgebildet.

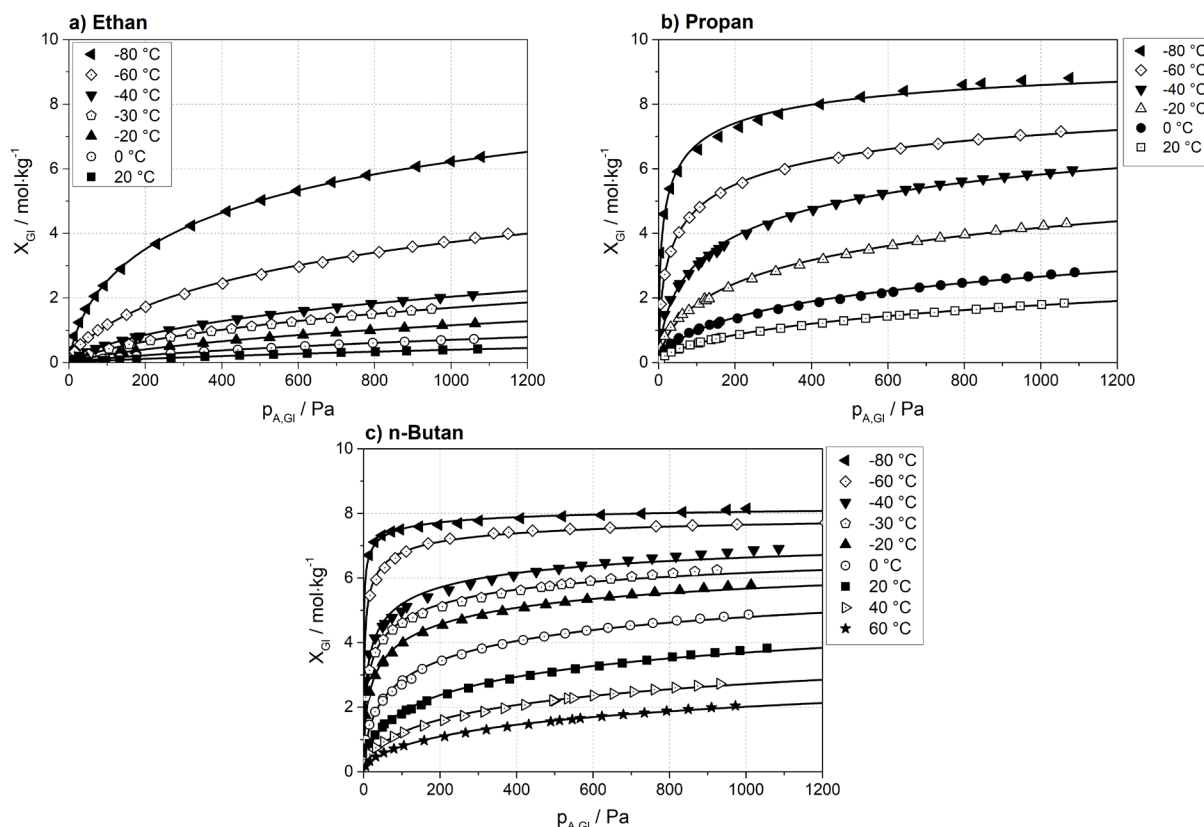


Abbildung 31 - Adsorptionsisothermen von a) Ethan, b) Propan und c) n-Butan an der Aktivkohle RX.

Tabelle 8 - Angepasste Toth-Isothermen-Parameter für die Isothermen von Ethan, Propan und n-Butan an der Aktivkohle RX

Adsorptiv	$T_{Ref}$ / K	$X_{mon}(T_{Ref})$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$b_0(T_{Ref})$ / Pa <sup>-1</sup>	$Q$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$n_0(T_{Ref})$ / -	$\alpha$ / -
Ethan	193	12,84	9,82E-3	22,16	0,43	0
Propan	193	10,23	8,99E-1	28,87	0,39	0
n-Butan	193	8,48	64,38	35,63	0,36	0

Alle Isothermen zeigen einen konkaven Verlauf, der nach IUPAC dem Isothermen-Typ I zugeordnet werden kann. Die Steigungen der Isothermen nehmen mit zunehmendem Partialdruck ab, wobei im betrachteten Messbereich nur n-Butan bei -80 °C ein ausgeprägtes Sättigungsplateau erreicht. Die Kapazität der Aktivkohle steigt für alle Adsorptive mit Absenken der Temperatur an. Dabei weisen die Isothermen bei tieferen Temperaturen eine größere Steigung im Bereich geringer Partialdrücke auf und flachen zu höheren Partialdrücken hin stärker ab. Insgesamt führt eine Absenkung der Temperatur zu einer stärkeren Krümmung der Isotherme. Alle einer Isotherme zuzuordnenden Gleichgewichtspunkte können mit einem Bestimmtheitsmaß



von  $R^2 > 99\%$  durch die temperaturabhängige Toth-Isotherme beschrieben werden. Die Sättigungsbeladung  $X_{mon}$  wurde nach der in Kapitel 4.3.2 vorgestellten Berechnungsvorschrift ermittelt und nimmt entsprechend den Molekülgrößen von Ethan bis n-Butan geringere Werte an. Die Affinitätskonstante  $b_0$  befindet sich im Bereich von  $10^2$ - $10^3$  Pa $^{-1}$  und steigt mit Zunahme der C-Kettenlänge von Ethan bis n-Butan deutlich an. Der Parameter  $Q$ , ein Maß für die Adsorptionseenthalpie bei Nullbeladung und unendlich hoher Temperatur, steigt mit jedem weiteren C-Atom um ca. 7 kJ·mol $^{-1}$  an. Der Heterogenitätsparameter  $n_0$  ist für alle Adsorptive  $< 1$  und nimmt von Ethan bis n-Butan geringfügig kleinere Werte an. Eine Temperaturabhängigkeit der Heterogenitätskonstante wird nicht beobachtet ( $\alpha = 0$ ). Das Verhalten der Isothermenparameter ist charakteristisch für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an mikroporösen Aktivkohlen [63].

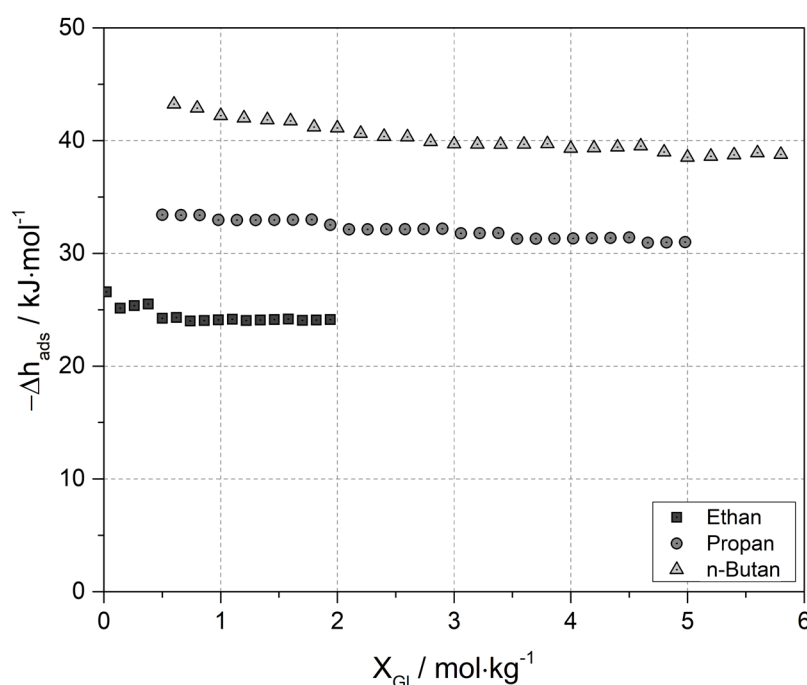


Abbildung 32 - Isostere Adsorptionsenthalpien von Ethan, Propan und n-Butan an der Aktivkohle RX.

Die in Abbildung 32 dargestellten isosteren Adsorptionsenthalpien der Alkane liegen im Bereich zwischen 25 kJ·mol $^{-1}$  und 45 kJ·mol $^{-1}$ . Mit steigender C-Kettenlänge der Alkane kann eine Zunahme der isosteren Adsorptionsenthalpie um durchschnittlich 8 kJ·mol $^{-1}$  pro Kohlenstoffatom beobachtet werden. Diese Ergebnisse stimmen gut mit in der Literatur veröffentlichten Adsorptionsenthalpien an mikroporösen Aktivkohlen überein [39,41,46,47]. An der Aktivkohle RX kann für alle Adsorptive eine leichte Abnahme der isosteren Adsorptionsenthalpie

mit der Gleichgewichtsbeladung beobachtet werden, die charakteristisch für die Adsorption an heterogenen Oberflächen ist [39].

Die Adsorption der unpolaren Alkane an Aktivkohle findet vornehmlich durch Dispersionswechselwirkungen mit der Oberfläche der Aktivkohle statt. Dabei werden vorrangig die energetisch hochwertigen Adsorptionsplätze in den Mikroporen der Aktivkohle besetzt. Anschließend kommt es zur Adsorption an den energetisch geringwertigeren Adsorptionsplätzen in den Meso- und Makroporen. Zusätzlich zu Wechselwirkungen mit der Oberfläche kann es nach Ritter et al. [115] bei der Adsorption unpolarer Alkane zu anziehenden lateralen Dispersionswechselwirkungen mit benachbarten Adsorptmolekülen kommen, deren Ausprägung mit Zunahme der Beladung ansteigt. Nach Ritter et al. führen anziehende laterale Wechselwirkungen bei der Adsorption an heterogenen Adsorbentien bereits bei einer sehr geringen Beladung zu einem begünstigenden Effekt auf die Adsorptionskapazität. Daher wird angenommen, dass es über den gesamten hier betrachteten Partialdruckbereich zur Überlagerung von Dispersionswechselwirkungen mit der Oberfläche und benachbarten Adsorptmolekülen kommt. Dies führt zu einem steilen Anstieg der Adsorptionsisotherme bei geringen Partialdrücken. Die mit zunehmender Beladung stärkere Ausprägung lateraler Wechselwirkungen wird bei höheren Partialdrücken durch die abnehmende Anzahl an energetisch hochwertigen Adsorptionsplätzen überkompensiert, sodass es zu einem Abflachen der Adsorptionsisotherme sowie einer Abnahme der isosteren Adsorptionseenthalpie mit der Beladung kommt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass laterale Wechselwirkungen bei der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle wahrscheinlich schwächer ausgeprägt sind als die Wechselwirkungen mit der Oberfläche und daher vermutlich von geringer Bedeutung sind.

Im Vergleich ist die Kapazität der Aktivkohle RX in weiten Teilen des Isothermenfeldes für n-Butan am höchsten und für Ethan am geringsten, da die Stärke der Dispersionswechselwirkungen mit der Anzahl an molekularen Bindungsstellen und der Polarisierbarkeit der Adsorptive ansteigt. Lediglich bei einer Temperatur von  $-80\text{ °C}$  übersteigt die Kapazität für Propan die Kapazität für n-Butan. Während es bei der Adsorption von n-Butan bei  $-80\text{ °C}$  zu einer Sättigung des Adsorbens und damit zu einer vollständigen Befüllung des Porensystems kommt, ist die Sättigungsbeladung für Propan bei  $-80\text{ °C}$  aufgrund der geringeren Molekülgröße noch nicht erreicht. Die Steigung der Isotherme im Bereich geringer Partialdrücke wird durch das Produkt aus Sättigungsbeladung und Affinitätskonstante bestimmt. Da die Sättigungsbeladungen aller Adsorptive ähnliche Werte annehmen, sich die Affinitätskonstanten jedoch um mehr als zwei

Zehnerpotenzen unterscheiden, werden die Unterschiede in der Steigung maßgeblich durch die Affinitätskonstante bestimmt. Die Affinitätskonstante beschreibt die Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens und kann als Maß für die Stärke der Wechselwirkungen verstanden werden. Da die Stärke der Dispersionswechselwirkungen mit der Anzahl an molekularen Bindungsstellen und der Polarisierbarkeit ansteigt, werden für n-Butan die größten Affinitätskonstanten und isothermen Adsorptionseenthalpien ermittelt. Die Krümmung der Isotherme sowie der Grad der Abnahme der isothermen Adsorptionseenthalpie wird durch die Heterogenitätskonstante beschrieben. Da n-Butan die größte Affinität zur Oberfläche der Aktivkohle aufweist, können im Vergleich zu Propan und Ethan auch energetisch geringerwertigere Adsorptionsplätze besetzt werden. Daher stellt die Oberfläche der Aktivkohle bei der Adsorption von n-Butan eine breitere energetische Verteilung der Adsorptionsplätze zur Verfügung, weshalb die Heterogenitätskonstante für n-Butan den geringsten Wert annimmt. Die größere Heterogenität bei der Adsorption von n-Butan führt im Vergleich zu den übrigen Adsorptiven zu stärker gekrümmten Isothermen und einer größeren Änderung der isothermen Adsorptionseenthalpie.

Für alle Adsorptive ist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichts zu beobachten. Durch Absenken der Temperatur steigt die Kapazität der Aktivkohle RX für alle Adsorptive deutlich an. Die Affinitätskonstante der Adsorptive nimmt zu tieferen Temperaturen entsprechend Gleichung 2-10 exponentiell zu, da die kinetische Energie der Adsorptive herabgesetzt und dadurch energetisch geringwertige Adsorptionsplätze bereits bei geringeren Partialdrücken besetzt werden können. Die Änderung der Sättigungsbeladung mit der Temperatur folgt entsprechend Gleichung 4-6 der Änderung der molaren Dichte mit der Temperatur, die im betrachteten Temperaturbereich mit fallender Temperatur nahezu linear ansteigt. Die Sättigungsbeladung ist dabei in geringerem Maße von der Temperatur abhängig als die Affinitätskonstante, weshalb die Krümmung der Isothermen zu tieferen Temperaturen hin zunimmt. Die Heterogenitätskonstante ist für die Adsorption von Alkanen an Aktivkohle RX unabhängig von der Temperatur. Dies bedeutet, dass sich im betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich die Verteilung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze durch eine Änderung der Temperatur nicht verändert.

Der Einfluss einer Temperaturabsenkung auf die Gleichgewichtsbeladung ist je nach Adsorptiv unterschiedlich stark ausgeprägt. Abbildung 33 veranschaulicht die Gleichgewichtsbeladungen der Alkane bei einem mittleren Partialdruck von 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Die Symbole stehen für die gemessenen Gleichgewichtsbeladungen, während die Linie die Toth-

Isotherme als Funktion der Temperatur angibt. Charakteristisch für die temperaturabhängige Toth-Isotherme erhält man S-kurvenförmige Verläufe, die sich für die untersuchten Adsorptive aufgrund der unterschiedlichen Isothermenparameter in ihrer Ausprägung und Steigung unterscheiden (siehe Kapitel 2.4).

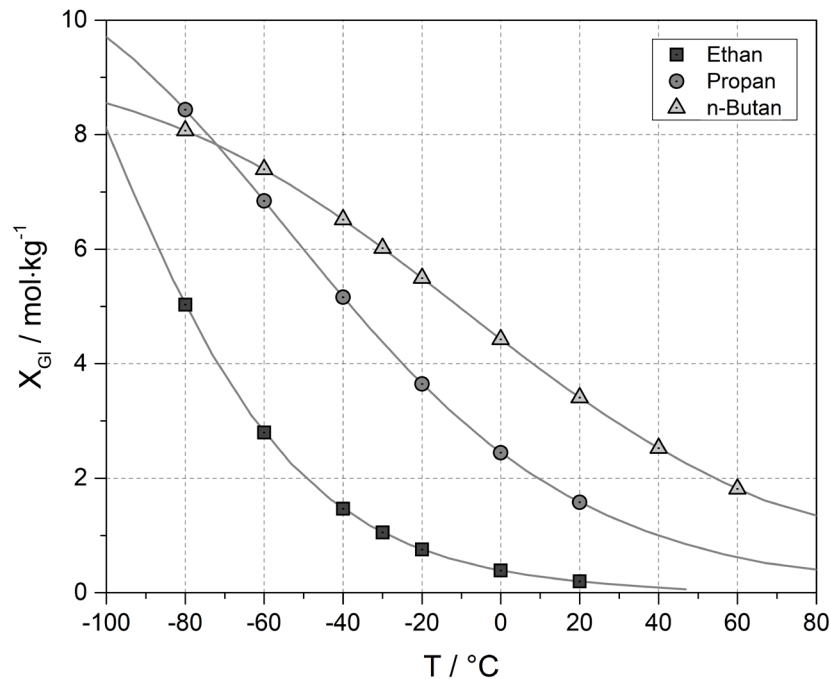


Abbildung 33 - Gleichgewichtsbeladungen von Ethan, Propan und n-Butan an der Aktivkohle RX bei  $p_{A,GI} = 500 \text{ Pa}$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Die mit der temperaturabhängigen Toth-Isotherme berechneten Linien bilden die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen in guter Genauigkeit ab. Bei einem Partialdruck von 500 Pa ist die Gleichgewichtsbeladung von n-Butan in weiten Teilen des betrachteten Temperaturbereichs am größten. Durch Absenken der Temperatur nähern sich die Gleichgewichtsbeladungen von Propan und n-Butan zunehmend an, bis die Kapazität für Propan ab ca.  $-70 \text{ °C}$  größer ist als für n-Butan. Für Ethan werden im betrachteten Temperaturbereich die geringsten Beladungen ermittelt und eine Sättigung des Adsorbens wird nicht beobachtet.

Die Steigungen der S-Kurven unterscheiden sich für jedes Adsorptiv und innerhalb des Temperaturbereichs. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten lassen sich für jedes Adsorptiv Bereiche definieren, in denen eine Temperaturabsenkung die größte Beladungszunahme bewirkt. Im Temperaturbereich zwischen  $60 \text{ °C}$  und  $-40 \text{ °C}$  nimmt die Kapazität für n-Butan bei einer Temperaturabsenkung von  $20 \text{ °C}$  nahezu linear um ca.  $0,95 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  zu. Für Temperaturen  $< -40 \text{ °C}$  sinkt die Änderung der Beladung in Folge der Sättigung des Adsorbens.

Für Propan ist zwischen 20 °C und -20 °C ein mehr als linearer Anstieg der Beladung zu beobachten. Für Temperaturen < -20 °C erkennt man bei einer Temperaturabsenkung von 20 °C einen linearen Anstieg mit einer Steigung von ca.  $1,6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , der damit stärker ausgeprägt ist als bei n-Butan. Für Ethan ist der Anstieg der Beladung mit Absenken der Temperatur am deutlichsten. Im untersuchten Temperaturbereich wird ein mehr als linearer Anstieg der Beladung beobachtet, der mit  $2,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  von -60 °C auf -80 °C den größten Wert der hier untersuchten Adsorptive zeigt.

Die Steigung der S-Kurve beschreibt die Änderung der Beladung mit der Temperatur und quantifiziert den Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtsbeladung. Die Änderung der Beladung wird dabei durch zwei Effekte geprägt. Einerseits ergibt sich die Änderung der Beladung aus der Überlagerung der Temperaturabhängigkeiten der Sättigungsbeladung, der Affinitätskonstante und der Heterogenitätskonstante. Da die Sättigungsbeladung nur in geringem Maße von der Temperatur abhängt und die Heterogenitätskonstante keine Temperaturabhängigkeit aufweist, wird der Temperatureinfluss maßgeblich durch die Temperaturabhängigkeit der Affinitätskonstante bestimmt, die über den Parameter  $Q$  zugänglich ist. Die Affinitätskonstante nimmt exponentiell mit der Temperatur zu (siehe Gl. 2-10). Andererseits führt eine Absenkung der Temperatur zu einem höheren Bedeckungsgrad, da die Affinitätskonstante mit fallender Temperatur schneller ansteigt als die Sättigungsbeladung. Dadurch wird die Anzahl der freien Adsorptionsplätze geringer und das Adsorptionsvermögen gehemmt. Die charakteristische S-Form ergibt sich daher aus der Überlagerung der gegenläufigen Effekte einer zunehmenden Affinität und einer abnehmenden Anzahl an freien Adsorptionsplätzen.

Im Bereich hoher Temperaturen ist die Steigung der S-Kurve und damit der Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtsbeladung von n-Butan am höchsten und für Ethan am geringsten, da  $Q$  mit steigender C-Kettenlänge höhere Werte annimmt und der Einfluss der Sättigung gering ist. Zu tieferen Temperaturen hin nimmt die Steigung der S-Kurve von n-Butan geringfügig ab, während die Steigungen der S-Kurven von Ethan und Propan größere Werte annehmen. Im Temperaturbereich zwischen -60 °C und -80 °C ist schließlich die Steigung der S-Kurve von Ethan am größten und von n-Butan am geringsten. Da bei der Adsorption von n-Butan die höchsten Bedeckungsgrade erreicht werden, ist die durch die Sättigung hervorgerufene Hemmung der Adsorption am größten. Dieser Effekt überkompensiert in diesem Bereich die höhere Affinität des n-Butans, sodass eine Absenkung der Temperatur für Propan und Ethan eine größere Änderung der Beladung hervorruft.

### 5.1.2 Thermodynamik der Adsorption von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen

Um den Einfluss struktureller Eigenschaften von Aktivkohle auf die Adsorption von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, wurden Adsorptionsisothermen und isostere Adsorptionseenthalpien von Ethan an 5 verschiedenen Aktivkohlen ermittelt, die sich vorrangig in ihren strukturellen Eigenschaften wie der Größe der inneren Oberfläche und des Porenvolumens sowie der Porengrößenverteilung unterscheiden (siehe Kapitel 4.1.2). Für einen Temperaturbereich von 20 °C bis -80 °C und einen Konzentrationsbereich von 5 Pa bis 1200 Pa wurde die Adsorption an den Aktivkohlen RX, CMS 55, CMS 47, DGF und HOK untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptionsisothermen wurde die temperaturabhängige Toth-Isotherme verwendet. Die angepassten Parameter sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9 - Angepasste Toth-Isothermen-Parameter für die Isothermen von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen

Adsorbens	$T_{Ref}$ / K	$X_{mon}(T_{Ref})$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$b_0(T_{Ref})$ / Pa <sup>-1</sup>	$Q$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$n_0(T_{Ref})$ / -	$\alpha$ / -
AK RX	193	12,84	9,82E-3	22,16	0,43	0
AK CMS 55	193	6,15	1,30E-1	29,48	0,32	0,4
AK CMS 47	193	9,35	2,68E-2	24,10	0,34	0,1
AK DGF	193	9,37	1,73E-2	22,84	0,33	0
AK HOK	193	4,68	2,37E-1	26,95	0,19	0,1

Die Adsorptionsisothermen von Ethan an den Aktivkohlen CMS 55, CMS 47, DGF und HOK zeigen den für die Adsorption an der Aktivkohle RX bereits beschriebenen, charakteristisch konkaven Verlauf des Typs I. Durch Absenken der Temperatur werden an allen Aktivkohlen höhere Gleichgewichtsbeladungen ermittelt, wobei an keiner Aktivkohle ein Sättigungsplateau beobachtet wird. Die Gleichgewichtsbeladungen können für jedes Isothermenfeld mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 > 99\%$  durch die temperaturabhängige Toth-Isotherme beschrieben werden.

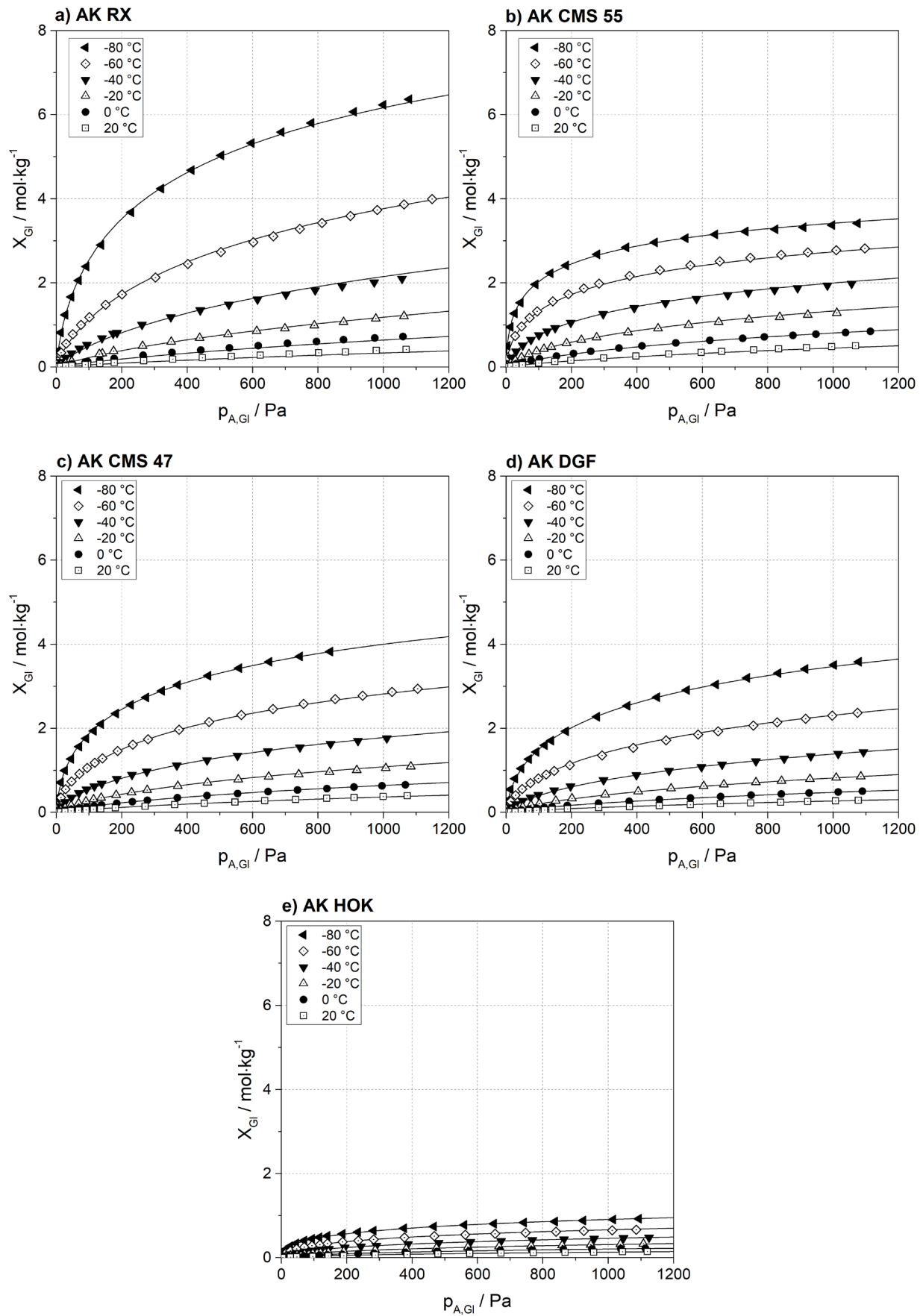


Abbildung 34 - Adsorptionsisothermen von Ethan an den Aktivkohlen a) RX, b) CMS 55, c) CMS 47, d) DGF, e) HOK.

Die auf Basis von Gleichung 4-6 berechneten Sättigungsbeladungen unterscheiden sich entsprechend der unterschiedlichen Porenvolumina der Aktivkohlen deutlich. Die größte Sättigungsbeladung wird für die Aktivkohle RX ermittelt, die das größte Porenvolumen aufweist und entsprechend die geringste Sättigungsbeladung für die Aktivkohle HOK. Die Affinitätskonstanten variieren in der Größenordnung von einer Zehnerpotenz und weisen auf unterschiedliche energetische Wertigkeiten der von den Aktivkohlen zur Verfügung gestellten Adsorptionsplätze hin. Der Parameter  $Q$  unterscheidet sich für die Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF mit  $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bis  $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nur geringfügig, während für die Aktivkohlen CMS 55 ( $29,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und HOK ( $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) im Vergleich größere Werte für  $Q$  ermittelt werden. Diese liegen damit im Bereich der Adsorptionseenthalpie bei Nullbeladung von Propan an der Aktivkohle RX. Die Heterogenitätskonstanten befinden sich hauptsächlich im Bereich von 0,3 bis 0,4. Eine Ausnahme bildet die Heterogenitätskonstante der Aktivkohle HOK, die mit 0,19 im Vergleich deutlich kleiner ist und auf eine breitere Verteilung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze hinweist. Für die Aktivkohlen CMS 55, CMS 47 und HOK wird eine Temperaturabhängigkeit der Heterogenitätskonstante ermittelt, die für die Aktivkohle CMS 55 mit  $\alpha = 0,4$  den größten Wert annimmt.

Die Untersuchung des Einflusses struktureller Eigenschaften der untersuchten Aktivkohlen auf die Adsorptionskapazität für Ethan soll anhand eines Vergleichs der Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen sowie anhand der isothermen Adsorptionseenthalpien erfolgen. Dazu sind die Adsorptionsisothermen von Ethan an den untersuchten Aktivkohlen bei  $20^\circ\text{C}$  und  $-80^\circ\text{C}$  in zwei Konzentrationsbereichen in Abbildung 35 und die isothermen Adsorptionseenthalpien in Abbildung 36 dargestellt.

Bei einer Adsorptionstemperatur von  $20^\circ\text{C}$  werden die höchsten Gleichgewichtsbeladungen für die Aktivkohle CMS 55 ermittelt. Die Isothermen an den Aktivkohlen RX und CMS 47 weisen im betrachteten Partialdruckbereich nahezu gleichgroße Beladungen auf, die sich lediglich im Bereich der Messunsicherheit unterscheiden. Für die Isotherme an der Aktivkohle HOK werden die geringsten Beladungen beobachtet. Im Vergleich zeigen die Isothermen an den Aktivkohlen CMS 55, RX und CMS 47 eine ähnliche Krümmung. Die Isotherme an der Aktivkohle HOK zeigt die stärkste Krümmung. Da die Aktivkohle HOK im Vergleich nur wenige Mikroporen jedoch viele Mesoporen besitzt, deutet dies auf die bereits beginnende Befüllung der Mesoporen hin.



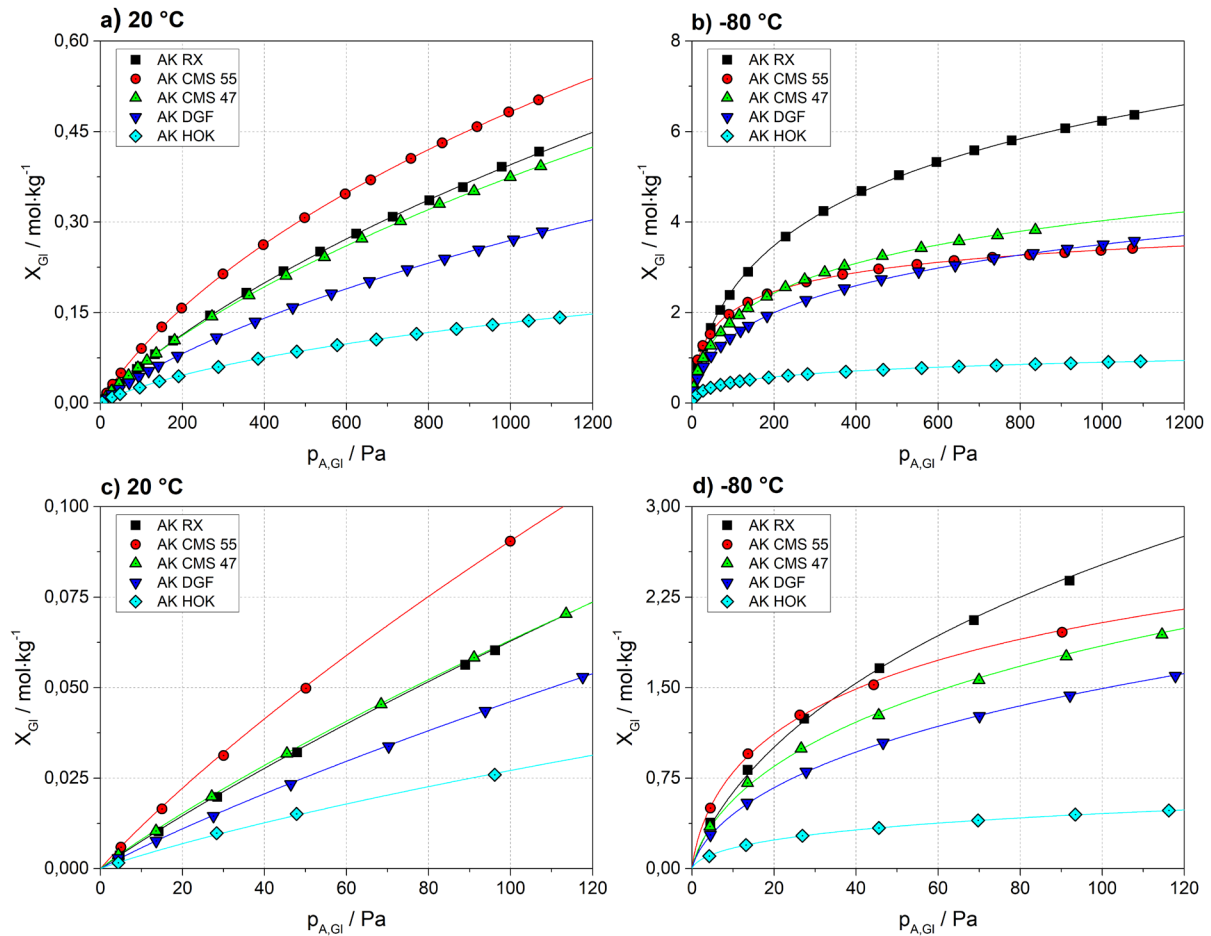


Abbildung 35 - Adsorptionsisothermen von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei a) 20 °C und b) bei -80 °C bis 1200 Pa und bei c) 20 °C und d) -80 °C bis 120 Pa.

Durch Absenken der Temperatur auf -80 °C verändert sich das Isothermenbild. Die Aktivkohle RX zeigt nun in weiten Partialdruckbereichen die höchste Kapazität. Lediglich im Bereich geringer Partialdrücke weist die Aktivkohle CMS 55 geringfügig höhere Beladungen auf als die Aktivkohle RX (siehe Abbildung 35 d)). Im Vergleich mit den Isothermen an den Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF weist die Isotherme an der Aktivkohle CMS 55 eine stärkere Krümmung auf, was auf einen einsetzenden Sättigungseffekt hindeutet. Aufgrund der unterschiedlichen Steigungen nähern sich mit zunehmendem Partialdruck die Isothermen an den Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF der Isotherme an der Aktivkohle CMS 55 an bis es zu Schnittpunkten kommt. Die geringste Kapazität wird für die Aktivkohle HOK beobachtet. Bei der Isotherme an der Aktivkohle HOK beobachtet man wie im Falle der Isotherme an der Aktivkohle CMS 47 eine größere Krümmung, weshalb es zu keinem Schnittpunkt mit anderen Isothermen kommt.

Die in Abbildung 36 dargestellten isothermen Adsorptionsenthalpien von Ethan an den untersuchten Aktivkohlen liegen im Bereich von 20 kJ·mol<sup>-1</sup> bis 32,5 kJ·mol<sup>-1</sup>. Im Bereich geringer Beladung weist die Aktivkohle CMS 55 die höchsten Adsorptionsenthalpien auf, während für

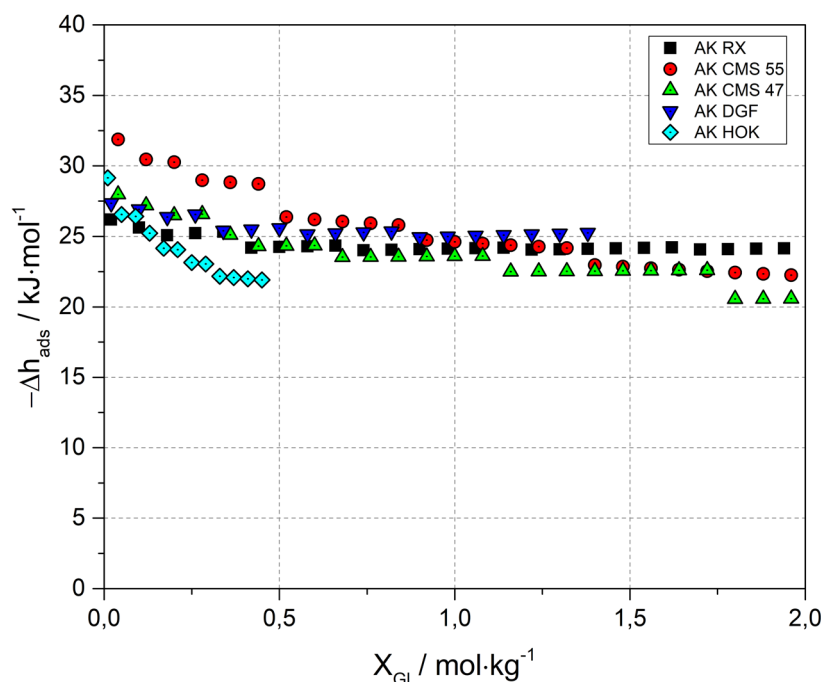


Abbildung 36 - Isostere Adsorptionsenthalpien von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen.

die Aktivkohlen RX, CMS 47, DGF und HOK ähnliche Adsorptionsenthalpien ermittelt werden. Wie bereits bei der Adsorption von Alkanen an der Aktivkohle RX beobachtet, nimmt die isostere Adsorptionsenthalpie mit Zunahme der Beladung für alle Aktivkohlen ab. Der Grad der Abnahme unterscheidet sich dabei für die untersuchten Aktivkohlen deutlich. So werden die größten Änderungen der Adsorptionsenthalpie für die Aktivkohlen CMS 55 und HOK beobachtet, während sich die Adsorptionsenthalpien der Aktivkohlen RX und DGF nur geringfügig mit der Beladung ändern. Dies führt dazu, dass sich die Adsorptionsenthalpien der Aktivkohlen CMS 55, RX und DGF mit Zunahme der Beladung annähern. Für die Aktivkohle DGF werden im Bereich hoher Beladungen schließlich geringfügig höhere Adsorptionsenthalpien ermittelt als für die Aktivkohle CMS 55.

Die energetische Wertigkeit eines Adsorptionsplatzes wird durch die chemisch-physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Adsorbens-Adsorptiv-Paarung bestimmt. Da es sich bei allen untersuchten Aktivkohlen mit Ausnahme der Aktivkohle HOK um wasserdampfaktivierte Aktivkohlen handelt, wird davon ausgegangen, dass es bei der Adsorption von Ethan hauptsächlich zu Dispersionswechselwirkungen mit der Oberfläche und benachbarten Adsorptmolekülen kommt. Unterschiede in der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze werden dann vorwiegend durch die strukturellen Eigenschaften des Adsorbens bestimmt. Die Interpretation der Ergebnisse findet daher auf Basis der Größe der inneren Oberfläche und des Porenvolumens sowie der Porengrößenverteilung statt (siehe Kapitel 4.1.2).

Bei einer Adsorptionstemperatur von 20 °C sind die Beladungen für die Aktivkohlen RX, CMS 55, CMS 47 und DGF klein und die Anzahl der freien Adsorptionsplätze hoch. Die Befüllung der Mikroporen ist in diesem Beladungsbereich noch nicht abgeschlossen, weshalb der Einfluss der Sättigung auf die Adsorptionskapazität klein ist. Die Adsorption findet in diesem Beladungsbereich vorwiegend in den energetisch hochwertigen Mikroporen der Aktivkohlen statt. Die energetische Wertigkeit eines Adsorptionsplatzes wird dabei durch den Abstand der Porenwände zueinander bestimmt. In Poren, deren Wandabstand im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers liegt, ist die Adsorption besonders begünstigt, da Wechselwirkungen mit mehr als einer Porenwand auftreten können. Im Bereich geringer Beladung wird die Adsorptionskapazität daher maßgeblich durch die Porenweite der Mikroporen bestimmt, die über die Porengrößenverteilung (siehe Abbildung 19) zugänglich ist [54]. Die Poren mit der geringsten Porenweite stellen hier die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze dar. Für die untersuchten Aktivkohlen sind dies Poren mit Porenweiten im Bereich  $< 1$  nm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist dieser Ausschnitt der Porengrößenverteilung in Abbildung 37 dargestellt.

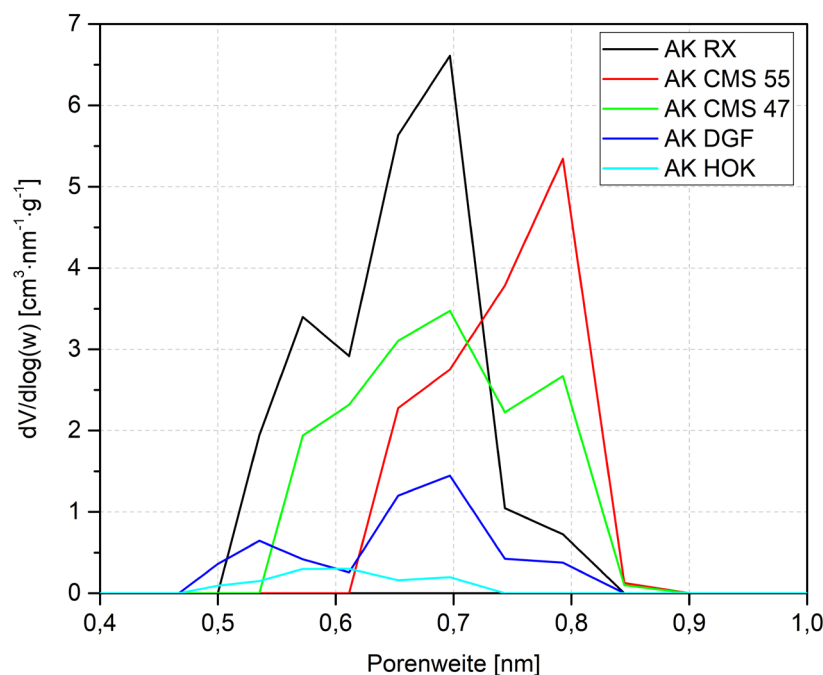


Abbildung 37 - Porengrößenverteilung der untersuchten Aktivkohlen für eine Porenweite bis 1 nm.

Die Porengrößenverteilungen der Aktivkohlen bis 1 nm unterscheiden sich hinsichtlich der Lage der Maxima sowie der von der Porengrößenverteilung eingeschlossenen Flächen, die ein Maß für das von diesen Poren gebildete Porenvolumen sind. Die Aktivkohle RX weist bei ca. 0,69 nm einen ausgeprägten Peak auf und stellt das größte durch Poren mit Porenweiten bis 1 nm gebildete Porenvolumen zur Verfügung. Die Aktivkohle CMS 55 weist einen Peak bei einer

Porenweite von 0,79 nm auf und besitzt ein geringeres Porenvolumen in diesem Porenweitenbereich. Eine breitere Porengrößenverteilung wird für die Aktivkohle CMS 47 ermittelt, deren Maximum bei einer Porenweite von 0,69 nm liegt. Die Aktivkohle DGF zeigt eine ähnliche Porengrößenverteilung wie die Aktivkohle CMS 47, stellt jedoch ein geringeres Porenvolumen zur Verfügung. Im betrachteten Porenweitenbereich besitzt die Aktivkohle HOK nur eine geringe Anzahl an Poren.

Entsprechend der Annahme, dass bei einer Adsorptionstemperatur von 20 °C die Befüllung der Mikroporen der Aktivkohlen RX, CMS 55, CMS 47 und DGF noch nicht vollständig abgeschlossen ist und die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze über die Porenweite bestimmt wird, werden bei der Adsorption von Ethan die höchsten Gleichgewichtsbeladungen und Adsorptionsenthalpien an der Aktivkohle RX erwartet. Entgegen dieser Annahmen zeigen die experimentellen Ergebnisse ein anderes Bild. Die Aktivkohle CMS 55 hat die höchsten Beladungen und Adsorptionsenthalpien. Dafür können zwei Gründe vorgeschlagen werden. Einerseits unterliegt die zur Auswertung der Stickstoffsorptionsmessung verwendete NLDFT-Methode Unsicherheiten, die zu einer Verfälschung der Porengrößenverteilung führen können. Diese Unsicherheiten sind bei der Auswertung von Stickstoffsorptionsmessungen an heterogenen Adsorbentien wie Aktivkohlen besonders hoch und resultieren u.a. aus den Modellvorstellungen der NLDFT-Methode [116,117]. So basiert die Methode auf der Annahme, die Struktur der Aktivkohle bestünde aus voneinander unabhängigen Schlitzporen, die über eine ideale Graphitstruktur verfügen. Chemische sowie strukturelle Heterogenitäten werden dabei nicht berücksichtigt. Andererseits ist es denkbar, dass die Penetration eines Teils der Mikroporen der Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF teilweise durch eine sterische Hinderung gehemmt ist. Die Ermittlung der Porengrößenverteilung basiert auf der Messung von Adsorptionsisothermen von Stickstoff und stellt das von Stickstoff zugängliche Porensystem dar. Stickstoff weist mit einem kritischen Moleküldurchmesser von 0,28 nm einen kleineren kritischen Moleküldurchmesser auf als Ethan mit 0,44 nm. Es ist denkbar, dass die Penetration eines Teils des Mikroporensystems der Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF für Stickstoff möglich ist, für Ethan jedoch nicht. Der kritische Moleküldurchmesser von Ethan ist nur unwesentlich kleiner als die am häufigsten auftretenden Poren der Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF. Die Aktivkohle CMS 55 weist hingegen ein Maximum der Porengrößenverteilung bei größeren Mikroporenweiten auf, die im Bereich des zweifachen kritischen Moleküldurchmessers liegen. Die Penetration dieser Poren ist vermutlich nicht gehindert, weshalb dann höhere Gleichgewichtsbeladungen und Enthalpien ermittelt werden.

Durch Absenken der Adsorptionstemperatur auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  steigt die Kapazität aller Aktivkohlen für Ethan deutlich an. Die Befüllung der Mikroporen mit Porenweiten  $< 1\text{ nm}$  wird in diesem Beladungsbereich für die untersuchten Aktivkohlen vollständig abgeschlossen. Während die Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF zusätzlich zu Poren mit Porenweiten  $< 1\text{ nm}$  Poren mit Porenweiten zwischen  $1\text{ nm}$  und  $2\text{ nm}$  haben, die zusätzliches Porenvolumen für die Adsorption bereit stellen, besitzt die Aktivkohle CMS 55 ausschließlich Poren mit Porenweiten  $< 1\text{ nm}$ . Aufgrund der geringeren Anzahl an Adsorptionsplätzen führt dies zu einer stärkeren Krümmung der Isotherme an der Aktivkohle CMS 55, wodurch es zu Schnittpunkten mit den Isothermen an den Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF kommt. Im Bereich hoher Beladungen wird die Gleichgewichtsbeladung daher zusätzlich zur Stärke der Wechselwirkungen durch die Größe der Sättigungsbeladung bestimmt, die von der Größe der inneren Oberfläche bzw. des Porenvolumens abhängt. Die Aktivkohle RX besitzt das größte Porenvolumen und daher die höchste Sättigungsbeladung. Im Vergleich ist der Einfluss der Sättigung daher geringer als bei den anderen Aktivkohlen, da der Bedeckungsgrad am geringsten ist. Dies führt zu einer weniger gekrümmten Isotherme und der Schnittpunkt mit der Isotherme an der Aktivkohle CMS 55 tritt im Vergleich bei den kleinsten Partialdrücken auf. In der Reihenfolge abnehmender Porenvolumina bzw. Sättigungsbeladungen wird die Isotherme an der Aktivkohle CMS 55 von den Isothermen an den Aktivkohlen CMS 47 und DGF geschnitten. Im Bereich hoher Partialdrücke ordnen sich die Isothermen daher entsprechend der Größe der inneren Oberflächen bzw. der Porenvolumina an.

Die Aktivkohle HOK weist nur eine geringe Anzahl an Mikroporen auf, die für die Bildung der Gleichgewichtsbeladung wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle spielen, deren energetische Wertigkeit jedoch hoch ist. Unter der Annahme, dass diese Poren für Ethan zugänglich sind, findet die Adsorption vermutlich zunächst in diesen Poren und anschließend in den Mesoporen statt. Daher werden für die Aktivkohle HOK im Bereich geringer Beladung hohe Adsorptionsenthalpien ermittelt, die mit Zunahme der Beladung stark abnehmen. Dies erklärt die hohe Heterogenitätskonstante der Aktivkohle HOK. Da die Anzahl der Mikroporen gering ist, findet die Adsorption im betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich vermutlich hauptsächlich in den Mesoporen statt. In diesen Poren ist die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze aufgrund des höheren Wandabstands geringer als in Mikroporen, weshalb über den gesamten Temperatur- und Konzentrationsbereich die geringsten Beladungen ermittelt werden

Der mit steigender Beladung zunehmend die Adsorption hemmende Effekt der Sättigung wirkt sich entsprechend der bei der Adsorption erreichten Bedeckungsgrade im betrachteten Temperaturbereich unterschiedlich stark auf die untersuchten Aktivkohlen aus. Zur Untersuchung dieses Verhaltens wird die Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen (siehe Kapitel 2.2). Abbildung 38 stellt die Gleichgewichtsbeladung bei einem mittleren Partialdruck von 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur dar. Da im betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich bei keiner Aktivkohle ein ausgeprägtes Sättigungsplateau beobachtet werden konnte, ergeben sich für die Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit der Temperatur lediglich Ausschnitte aus der charakteristischen S-Kurve. Die mit der temperaturabhängigen Toth-Isotherme berechneten Linien bilden die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen in guter Genauigkeit ab.

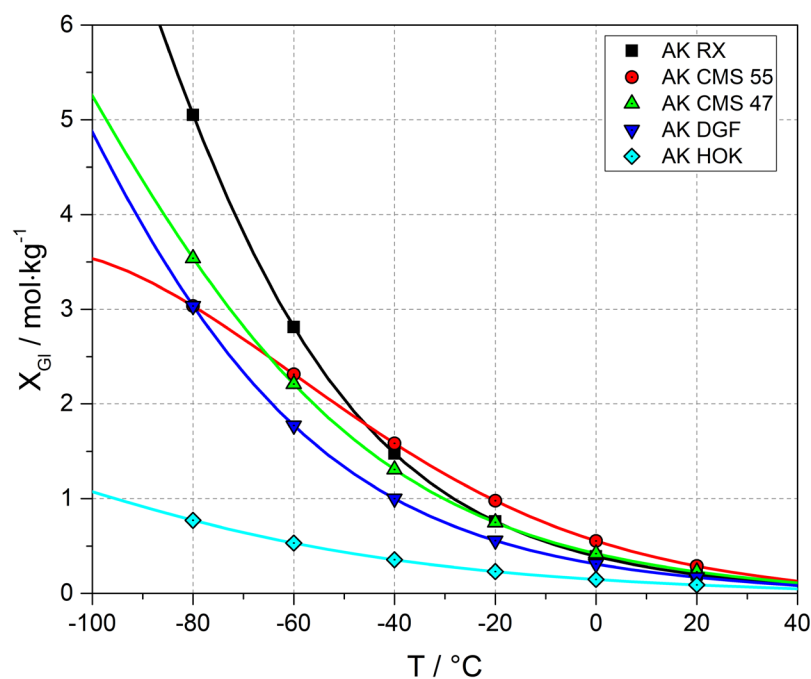


Abbildung 38 - Gleichgewichtsbeladungen von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei  $p_{A,Gl} = 500$  Pa in Abhängigkeit der Temperatur.

Im Bereich hoher Temperatur und geringer Beladung ist die Änderung der Beladung mit der Temperatur für die Aktivkohle CMS 55 am stärksten ausgeprägt. Die Steigungen der S-Kurvenausschnitte der Aktivkohlen RX und DGF sind nahezu identisch und im Vergleich zur Aktivkohle CMS 55 kleiner. Die S-Kurve der Aktivkohle DGF zeigt die viertgrößte Steigung und die S-Kurve der Aktivkohle HOK die geringste Steigung.

Wie bereits bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung bei der Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX beschrieben, wird im Bereich geringer Beladung die Änderung der Beladung mit der Temperatur maßgeblich durch die Änderung der Affinitätskonstante mit der Temperatur beschrieben. Für die Aktivkohle CMS 55 wird im Vergleich zu den Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF die größte Affinitätskonstante und der größte Wert für den Parameter  $Q$  ermittelt, da die zur Verfügung gestellten Adsorptionsplätze die energetisch hochwertigsten sind. Entsprechend wird die größte Steigung der S-Kurve beobachtet. Analog zu dieser Betrachtung werden geringere Steigungen für die Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF beobachtet, die sich aufgrund ähnlicher Werte für die Affinitätskonstante bei Referenztemperatur und für den Parameter  $Q$  nur geringfügig unterscheiden. Einen Sonderfall stellt die Adsorption an der Aktivkohle HOK dar. Die ermittelte Affinitätskonstante ist im Vergleich die größte und der Parameter  $Q$  nimmt im Vergleich zu den Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF größere Werte an. Trotzdem wird die geringste Änderung der Beladung mit der Temperatur beobachtet. Dies wird auf den geringen Mikroporenanteil der Aktivkohle HOK zurückgeführt. Dieser ist mit 58% deutlich geringer im Vergleich mit den anderen untersuchten Aktivkohlen, wie z.B. der DGF mit einem Mikroporenanteil von 79%. Es gibt daher nur wenige energetisch hochwertige Adsorptionsplätze, die bei einer Temperatur von 20 °C bereits vollständig besetzt sind. Anschließend kommt es zur Adsorption in den Mesoporen. Eine Absenkung der Temperatur führt in diesen weniger attraktiven Poren zu einer geringen Änderung der Beladung.

Durch Absenken der Temperatur steigen die Bedeckungsgrade für die Adsorption von Ethan an allen Aktivkohlen an, da die Affinitätskonstante schneller mit abfallender Temperatur ansteigt als die Sättigungsbeladung. Da die Aktivkohle CMS 55 eine deutlich geringere Sättigungsbeladung aufweist als die Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF, wird die Adsorption durch den zunehmend ausgeprägteren Sättigungseffekt stärker gehemmt. Daher nimmt die Steigung der S-Kurve der Aktivkohle CMS 55 ab einer Temperatur von ca. -40 °C ab. Aufgrund der geringeren Bedeckungsgrade nehmen die Steigungen der anderen Aktivkohlen hingegen zu tieferen Temperaturen zu. Dies führt dazu, dass die Kapazitäten der Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF die Kapazität der Aktivkohle CMS 55 übersteigen.

### 5.1.3 Thermodynamik der Adsorption von Alkanen am Zeolith 13X

Thermodynamische Daten der Adsorption von Ethan, Propan und n-Butan wurden am Zeolith 13X in einem Temperaturbereich von +60 °C bis -80 °C und einem Konzentrationsbereich von 5 Pa bis 1200 Pa untersucht. Die Ergebnisse sind als Isothermenfelder in Abbildung 39 und als isostere Adsorptionsenthalpien in Abbildung 40 dargestellt. Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptionsisothermen wurde die temperaturabhängige Toth-Isotherme verwendet. Die angepassten Isothermenparameter sind in Tabelle 10 aufgeführt.

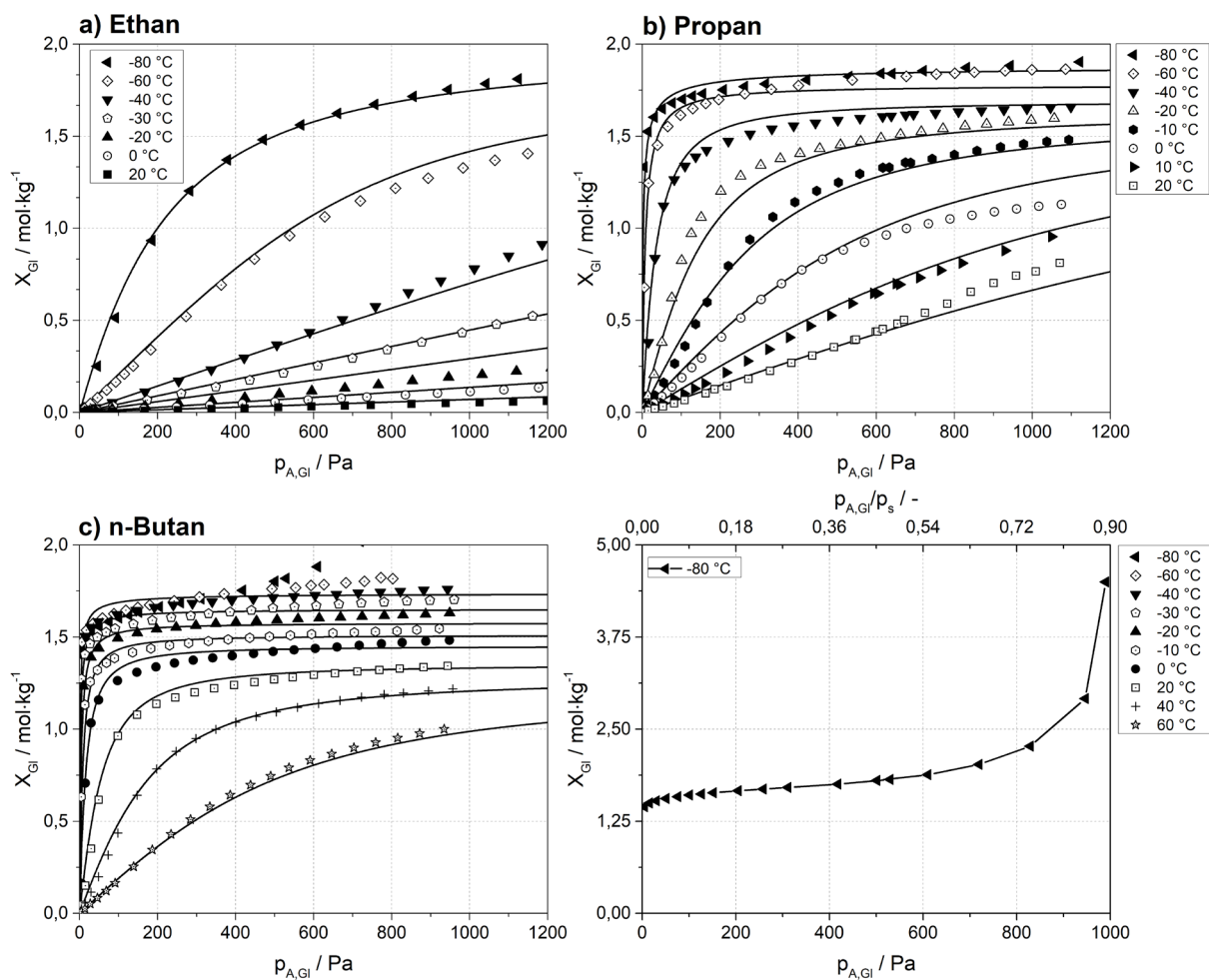


Abbildung 39 - Adsorptionsisothermen von a) Ethan, b) Propan und c) n-Butan am Zeolith 13X.

Die Isothermen von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X zeigen deutlich unterschiedliche Verläufe. Die Isothermen von Ethan verlaufen im Temperaturbereich zwischen 20 °C und -20 °C nahezu linear, während die Ethan-Isothermen bei -30 °C und -40 °C eine gering ausgeprägte konvexe Krümmung aufweisen. Bei weiterer Absenkung der Temperatur wird für die Isotherme bei -60 °C eine gering ausgeprägte S-Form beobachtet, die sich aus einer konvexen



Krümmung bei geringen Partialdrücken und einer konkaven Krümmung bei hohen Partialdrücken zusammensetzt. Die Isotherme bei  $-80\text{ °C}$  ist im betrachteten Messbereich fast ausschließlich konkav. Lediglich im Bereich sehr geringer Partialdrücke bis  $100\text{ Pa}$  ist diese Isotherme geringfügig konvex gekrümmt. Ein Sättigungsplateau wird für keine Ethan-Isotherme beobachtet. Die Isothermen von Propan und n-Butan an 13X sind im betrachteten Messbereich bei tiefen Temperaturen konkav und bilden bei höheren Temperaturen einen gering ausgeprägten S-förmigen Verlauf aus. Für tiefe Temperaturen erreichen beide Adsorptive im betrachteten Messbereich ein Sättigungsplateau. Während bei n-Butan bereits bei  $-20\text{ °C}$  ein Plateau beobachtet werden kann, wird dieses bei Propan erstmalig bei  $-40\text{ °C}$  gemessen. Bei der Adsorption von n-Butan wird ab einer Temperatur von  $-60\text{ °C}$  Kapillarkondensation beobachtet, die sich in einem zweiten Anstieg der Beladung äußert. Für die Adsorption von n-Butan bei  $-80\text{ °C}$  ist dieses Verhalten in Abbildung 39 unten rechts illustriert. Ab einem Partialdruck von ca.  $600\text{ Pa}$  bzw. einem Relativdruck (Verhältnis aus Partialdruck und Sättigungsdampfdruck) von  $54\%$  kann ein zweiter Anstieg der Beladung festgestellt werden. Dieses Verhalten ist typisch für die Adsorption im hohen Relativdruckbereich an Adsorbentien, die über Mesoporen verfügen [58,80]. In bereits benetzten Kapillaren führt die konkave Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus zu einer Dampfdruckabsenkung, in deren Folge es zur Kondensation der n-Butanmoleküle kommt. Da die Relativdrücke bei der Adsorption von Ethan und Propan aufgrund höherer Sättigungsdampfdrücke (siehe Tabelle 1) im Vergleich deutlich geringer sind, lässt sich eine Kapillarkondensation nicht beobachten.

Die Anpassung der temperaturabhängigen Toth-Isotherme an die Gleichgewichtsdaten am Zeolith 13X erfolgte unter Verwendung des von Do [63] vorgeschlagenen empirischen Ansatzes zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbeladung (Gl. 4-5). In Vorarbeiten konnte gezeigt werden, dass der auf der Änderung der Flüssigdichte mit der Temperatur basierende physikalische Ansatz (siehe Kapitel 4.3.2), der bei der Beschreibung der Adsorption auf Aktivkohlen erfolgreich verwendet wurde, zu großen Abweichungen zwischen Modell und Experiment führt. Es wird vermutet, dass sich der Nahordnungszustand und damit die Dichte der Adsorbatphase in den Zeolith-Käfigen deutlich stärker von der freien Flüssigkeit unterscheidet, als es in den Schlitzporen von Aktivkohle der Fall ist. Die Anpassung an die Gleichgewichtsdaten von n-Butan wurde auf den Temperaturbereich bis  $-40\text{ °C}$  beschränkt, da die bei  $-60\text{ °C}$  und  $-80\text{ °C}$  auftretende Kapillarkondensation nicht von der Toth-Isotherme abgebildet werden kann.

Tabelle 10 - Angepasste Toth-Isothermen-Parameter für die Isothermen von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X

Adsorptiv	$T_{Ref}$ / K	$X_{mon}(T_{Ref})$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$\gamma$ / -	$b_0(T_{Ref})$ / Pa <sup>-1</sup>	$Q$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$n_0(T_{Ref})$ / -	$\alpha$ / -
Ethan	193	1,97	1,4	3,8E-3	19,76	1,31	12,42
Propan	193	1,89	0,64	1,14	36,52	0,63	3,93
n-Butan	233	1,74	1,24	1,46	43,97	0,76	3,48

Im Vergleich zur Anpassung an den Aktivkohlen ist die Anpassungsgüte der temperaturabhängigen Toth-Isotherme an die Gleichgewichtsdaten am Zeolith 13X mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 \geq 98$  % geringer. Dies kann auf zwei Gründe zurückgeführt werden. Einerseits kann die S-Form der Isothermen aufgrund der mathematischen Form der Isothermengleichung nicht wiedergegeben werden, weshalb es in diesem Bereich zu Abweichungen kommt. Andererseits erscheint der empirische Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Heterogenitätskonstante  $n$  (Gl. 4-11) für die Adsorption der Alkane am Zeolith 13X nicht geeignet zu sein. Dies wird anhand der Größe des Temperatur-Parameters  $\alpha$  deutlich, der im Vergleich zur Anpassung an den untersuchten Aktivkohlen Werte deutlich größer als 1 annimmt. Eine Änderung der Temperatur führt daher zu einer deutlichen Änderung der Heterogenitätskonstante. Während für die Adsorption von Ethan im gesamten Temperaturbereich Heterogenitätskonstanten  $> 1$  ermittelt werden, übersteigen diese für die Adsorption von Propan den Wert 1 erstmalig ab einer Temperatur von -40 °C und für die Adsorption von n-Butan ab einer Temperatur von -20 °C. Im physikalischen Sinne wird die Heterogenitätskonstante als Maß für die Abweichung von einer energetischen Homogenität der Oberfläche verstanden. Im Falle einer energetisch homogenen Oberfläche erhält man daher eine Heterogenitätskonstante von 1. Heterogenitätskonstanten mit Werten  $> 1$  haben keine physikalische Bedeutung und sind auf die rein mathematische Anpassung der Toth-Isotherme zurückzuführen.

Insgesamt lässt sich der prinzipielle Verlauf der Isothermen jedoch mit guter Genauigkeit abbilden und die Sättigungsbildung und die Affinitätskonstante nehmen physikalisch sinnvolle Werte an. Entsprechend der Zunahme der Molekülgröße werden von Ethan bis n-Butan größere Sättigungsbeladungen ermittelt, die in unterschiedlichem Maße von der Temperatur abhängig sind ( $\gamma > 0$ ). Wie bereits für die Adsorption von Alkanen an der Aktivkohle RX beobachtet, steigt die Affinitätskonstante mit Zunahme der C-Kettenlänge an, da die Stärke der Wechsel-

wirkungen mit der Anzahl molekularer Bindungsstellen und der Polarisierbarkeit ansteigt. Analog steigt der Parameter  $Q$  mit der C-Kettenlänge an. Anders als für die Adsorption an der Aktivkohle RX wird jedoch kein linearer Anstieg ermittelt. Von Ethan zu Propan steigt der Wert für  $Q$  um ca.  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  an, während von Propan bis n-Butan ein Anstieg von etwa  $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ermittelt wird.

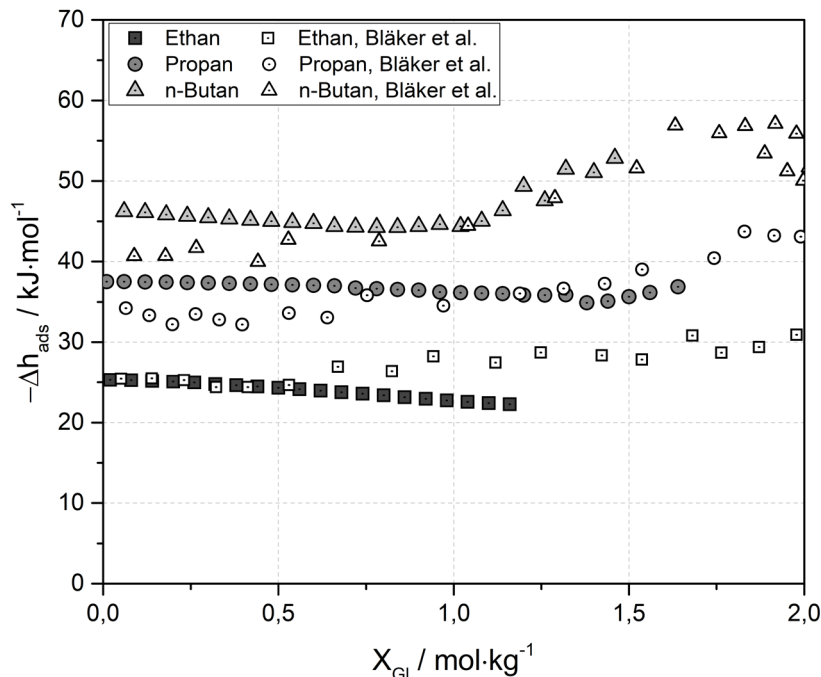


Abbildung 40 - Isostere Adsorptionsenthalpien von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X und Vergleich mit kalorimetrischen Messungen von Bläker et al. [47].

Die in Abbildung 40 dargestellten isosteren Adsorptionsenthalpien liegen im Bereich zwischen  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und stimmen gut mit in der Literatur veröffentlichten Daten überein [34,47,118,119]. Wie an der Aktivkohle RX werden mit Zunahme der C-Kettenlänge höhere Adsorptionsenthalpien ermittelt. Im Bereich geringer Beladung nimmt die Adsorptionsenthalpie im Schnitt um  $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro Kohlenstoffatom zu. Die Adsorptionsenthalpien von n-Butan sind bis zu einer Beladung von ca.  $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  nahezu konstant, während Propan über den gesamten Beladungsbereich nahezu konstante Adsorptionsenthalpien zeigt. Für n-Butan wird ab einer Beladung von ca.  $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  ein Anstieg der Adsorptionsenthalpie um ca.  $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beobachtet. Im betrachteten Beladungsbereich wird für die Adsorptionsenthalpie von Ethan eine geringfügige Abnahme festgestellt. Als Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten isosteren Adsorptionsenthalpien sind die von Bläker et al. [47] bei  $25^\circ\text{C}$  kalorimetrisch aufgenommenen Adsorptionsenthalpien in Abbildung 40 dargestellt. Prinzipiell bilden die isosteren Adsorpti-

onsenthalpien die kalorimetrischen Daten in guter Genauigkeit ab. Lediglich im Bereich geringer Beladung sind die isothermen Adsorptionenthalpien von Propan und n-Butan geringfügig höher. Eine gute Übereinstimmung kann für Ethan im geringen Beladungsbereich und für n-Butan im hohen Beladungsbereich festgestellt werden. Wie in dieser Arbeit finden Bläker et al. für die Adsorption von n-Butan im Bereich hoher Beladungen einen Anstieg der Adsorptionenthalpie.

Typ X-Zeolithe bestehen neben Aluminium- und Siliziumatomen, die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind, aus Natriumkationen (siehe Kapitel 4.1.2). Ein Teil der Natriumkationen ordnet sich an der Oberfläche der Poren an und kann mit Adsorptiv-Molekülen in Wechselwirkung treten. Daher kommt es bei der Adsorption unpolarer Alkane neben Dispersionswechselwirkungen mit der wenig polaren Aluminiumsilikatstruktur im Käfig zu induzierten Wechselwirkungen mit Natriumkationen (siehe Kapitel 2.5). Neben den beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Oberfläche des Adsorbens werden wie bei der Adsorption an der Aktivkohle RX anziehende laterale Wechselwirkungen in Form von Dispersionswechselwirkungen zwischen Molekülen in der Adsorbatphase erwartet. Diese können nach Ritter et al. [120] bei der Adsorption an homogenen Adsorbentien wie dem Zeolith 13X zu einem S-förmigen Verlauf der Adsorptionsisothermen führen. Am Beispiel der Adsorption von Propan soll die Ausbildung S-förmiger Adsorptionsisothermen erläutert werden. Dazu sind die Gleichgewichtsbeladungen von Propan bei verschiedenen Temperaturen bis zu einem Partialdruck von 500 Pa in Abbildung 41 dargestellt.

Zunächst soll die Ausbildung der S-förmigen Isotherme am Beispiel der Propan-Isotherme bei  $-10\text{ °C}$  diskutiert werden. Bei niedrigen Partialdrücken ist die Beladung klein und der Abstand der adsorbierten Propanmoleküle zueinander groß, sodass laterale Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind. Die Adsorptionsisotherme zeigt in diesem Bereich ein Henry-Verhalten (Partialdruckbereich bis 50 Pa). Mit zunehmender Beladung bei steigendem Partialdruck wird der Abstand der Adsorptmoleküle zueinander kleiner. Dadurch können laterale Dispersionswechselwirkungen zwischen Propanmolekülen ausgebildet werden, deren Ausprägung mit steigendem Bedeckungsgrad zunimmt. Im Falle anziehender lateraler Wechselwirkungen führt dies zu einer Erhöhung des Adsorptionsvermögens und zu einem Anstieg der Isothermensteigung. In diesem Bereich ist die Adsorptionsisotherme linksgekrümmt (Partialdruckbereich zwischen 50 Pa und 150 Pa). Bei einem weiteren Anstieg des Bedeckungsgrads sinkt durch die Sättigung der Adsorbensoberfläche das Adsorptionsvermögen und die Steigung der Isotherme

wird flacher. Die Adsorptionsisotherme ist in diesem Bereich rechtsgekrümmt (Partialdruckbereich ab 150 Pa). Die Lage des Wendepunkts der Isotherme ist neben dem Bedeckungsgrad abhängig von der Fähigkeit des Adsorptivs, laterale Dispersionswechselwirkungen auszubilden und von der Heterogenität des Adsorbens. In der Literatur wird der Wendepunkt bei der Adsorption an heterogenen Adsorbentien wie mikroporösen Aktivkohlen bereits bei geringen Partialdrücken beobachtet, während der Einfluss an homogenen Adsorbentien wie Zeolithen bei höheren Partialdrücken auftritt [120,121]. Für die Adsorption an den untersuchten Aktivkohlen wird keine S-Kurvenform der Isotherme beobachtet, da der Wendepunkt der Isotherme wahrscheinlich vor dem ersten Messpunkt liegt. Für die Adsorption am Zeolith 13X liegt der Wendepunkt hingegen bei höheren Partialdrücken bzw. Beladungen, sodass er im betrachteten Messbereich liegt.

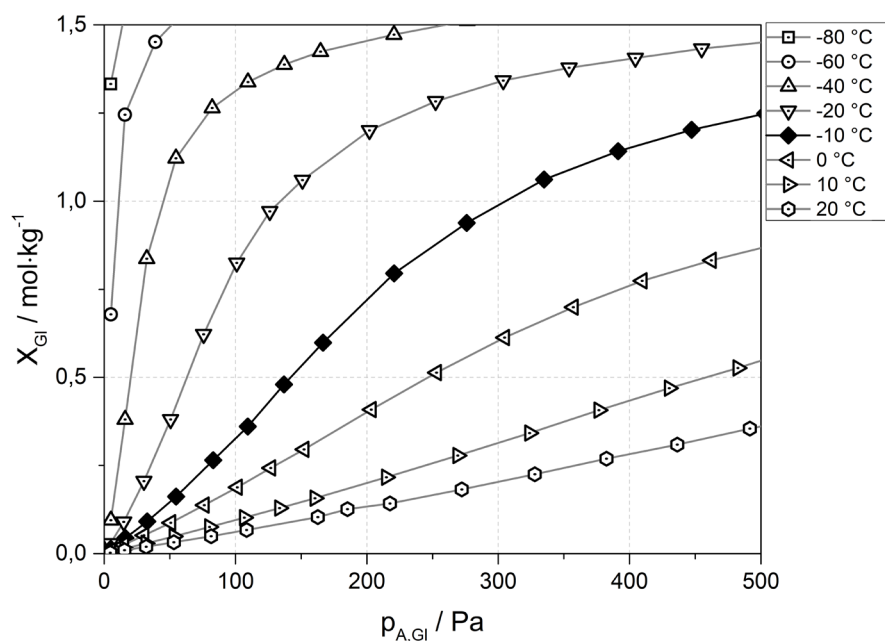


Abbildung 41 - Adsorptionsisothermen von Propan am Zeolith 13X bei verschiedenen Temperaturen bis 500 Pa.

Die Lage des Wendepunkts wird zudem von der Adsorptionstemperatur bestimmt, wobei der Partialdruck, bei dem eine ausreichend ausgeprägte Adsorbatphase zur Ausbildung anziehender lateraler Wechselwirkungen vorliegt, bei Absenken der Temperatur abnimmt. Bei der Adsorption von Propan bei  $< -40\text{ °C}$  ist die benötigte Adsorbatphase bereits bei geringen Partialdrücken ausgebildet, sodass der Wendepunkt der Isotherme vor dem ersten Messpunkt liegt. Bei höheren Temperaturen müssen höhere Partialdrücke zur Ausbildung der benötigten Adsorbatphase aufgebracht werden. Im Temperaturbereich zwischen  $-40\text{ °C}$  und  $10\text{ °C}$  verschiebt sich der

Wendepunkt der Isotherme daher in den Messbereich. Bei noch höheren Temperaturen liegt der Wendepunkt schließlich bei Partialdrücken, die dann wiederum außerhalb des Messbereichs liegen. Daher zeigen die Isothermen entweder eine gering ausgeprägte konvexe Krümmung wie z.B. bei der Isotherme von Propan bei +20 °C oder Henry-Verhalten wie z.B. bei der Isotherme von Ethan bei +20 °C.

Die über einen weiten Beladungsbereich ausgeprägte Konstanz der Werte der isosteren Adsorptionseenthalpien der Alkane am Zeolith 13X lässt sich mit dem Zusammenwirken der verschiedenen Wechselwirkungen bei der Adsorption erklären. Im Bereich geringer Beladungen kommt es vorwiegend zu induzierten und Dispersionswechselwirkungen zwischen den Alkanen und der Oberfläche des Zeolithen. Da die Oberfläche des Zeolithen infolge der Regelmäßigkeit der kristallinen Struktur weitgehend homogen ist, kann jeder Adsorptionsplatz besetzt werden und ist energetisch etwa gleichwertig. Mit zunehmender Beladung nimmt die Anzahl der freien Adsorptionsplätze ab und das Adsorptionsvermögen wird aufgrund der einsetzenden Sättigung gehemmt. Gleichzeitig nimmt die Ausprägung anziehender lateraler Wechselwirkungen zu, die zu einer Erhöhung des Adsorptionsvermögens führt. Die Überlagerung beider Effekte führt zu einer nahezu konstanten Adsorptionseenthalpie aller Alkane über einen weiten Beladungsbereich. Bei noch höheren Beladungen kann für n-Butan ein weiterer Anstieg der Adsorptionseenthalpien beobachtet werden. Dabei steigt die isostere Adsorptionseenthalpie von  $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf etwa  $54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  an. In diesem Beladungsbereich erreichen die Adsorptionsisothermen ein Sättigungsplateau. Der Zeolith-Käfig ist zu diesem Zeitpunkt nahezu vollständig befüllt. Es wird vermutet, dass innerhalb des Zeolith-Käfigs zusätzlich zu den bereits beschriebenen Wechselwirkungen laterale Dispersionswechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen gegenüberliegender Käfigwände auftreten, wodurch die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze erneut ansteigt.

Wie bei der Adsorption an Aktivkohle ist die Gleichgewichtsbeladung bei der Adsorption am Zeolith 13X für alle Adsorptive in ausgeprägtem Maße von der Temperatur abhängig. Abbildung 42 zeigt die Gleichgewichtsbeladungen der Alkane am Zeolith 13X bei einem mittleren Partialdruck von 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Für die Adsorption von n-Butan und Propan erhält man charakteristische S-kurvenförmige Verläufe, da für beide Adsorptive im betrachteten Messbereich eine Sättigung beobachtet wird. Für die Adsorption von Ethan wird hingegen keine Sättigung erreicht, weshalb nur ein Ausschnitt der S-Kurve beobachtet werden kann (siehe Kapitel 2.2).

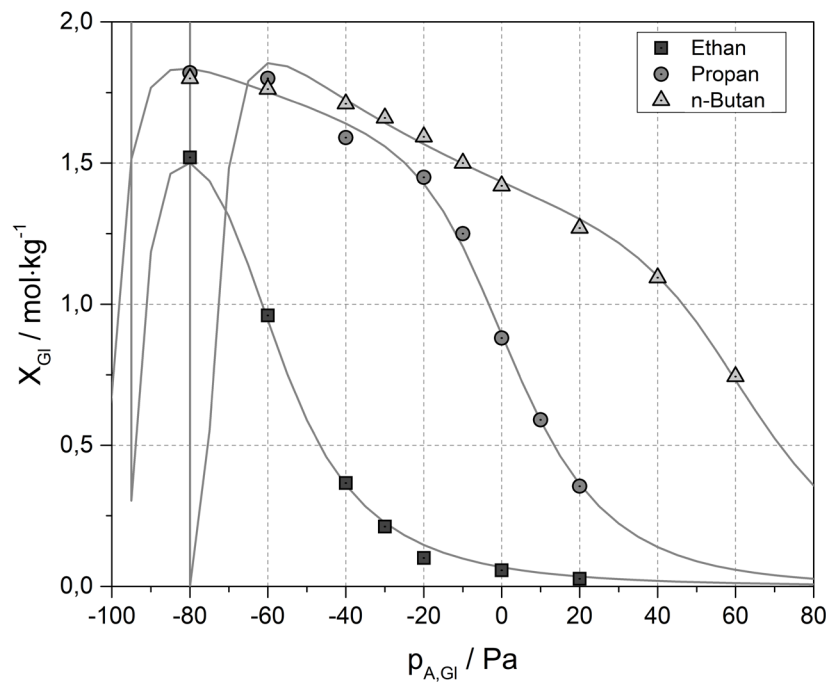


Abbildung 42 - Gleichgewichtsbeladungen von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X bei  $p_{A,Gl} = 500$  Pa in Abhängigkeit der Temperatur.

$$- T_{ref}(\text{Ethan}, \text{Propan}) = -80 \text{ } ^\circ\text{C}; T_{ref}(\text{n-Butan}) = -40 \text{ } ^\circ\text{C} -$$

Die mit der temperaturabhängigen Toth-Isotherme berechneten Linien bilden die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen in guter Genauigkeit ab. Entgegen den Beobachtungen bei der Adsorption an den untersuchten Aktivkohlen versagt das Isothermenmodell jedoch bei der Extrapolation der Gleichgewichtsbeladungen am Zeolith 13X zu tieferen Temperaturen hin. Wie in Abbildung 42 zu erkennen ist, zeigen die Verläufe der Gleichgewichtsbeladung mit der Temperatur für  $T < T_{ref}$  unphysikalische Verläufe. Dies kann auf die Temperaturabhängigkeit der Heterogenitätskonstante zurückgeführt werden, die durch den Parameter  $\alpha$  charakterisiert wird. Für Werte von  $\alpha > 0$  sinkt die Heterogenitätskonstante mit Absenken der Temperatur. Bei der Adsorption der Alkane am Zeolith 13X ist der Parameter  $\alpha$  mit Werten zwischen 3,5 und 12,5 deutlich größer als im Vergleich zur Adsorption an den untersuchten Aktivkohlen. Durch Absenken der Temperatur nehmen die Heterogenitätskonstanten der Alkane am Zeolith 13X daher deutlich schneller ab und nehmen für Temperaturen, die nur geringfügig niedriger sind als die Referenztemperatur, Werte  $< 0$  an. Weil die Toth-Isotherme eine empirische Erweiterung der Langmuir-Isotherme ist und die Temperaturabhängigkeit der Heterogenitätskonstante ebenfalls empirisch ist, kann bei einer mathematischen Anpassung der jeweiligen Parameter nicht ausgeschlossen werden, dass bei einer Extrapolation unphysikalische Ergebnisse auftreten. Bei der Heterogenitätskonstante ist dies der Fall, wenn der Parameter  $n$  Werte  $< 0$  annimmt. In diesem Fall wird die mathematische Grundform des Langmuir-Modells aufgehoben.

Wie bereits für die Adsorption an der Aktivkohle RX diskutiert, wird die Gleichgewichtsbeladung im Bereich niedriger Beladungen bzw. hoher Temperaturen, wo der Einfluss der Sättigung gering ist, durch das Produkt aus Sättigungsbeladung und Affinitätskonstante bestimmt. Da sich die Sättigungsbeladungen der Alkane am Zeolith 13X nur in geringem Maße unterscheiden, ist die Größe der Affinitätskonstante für die Gleichgewichtsbeladung maßgebend. Diese ist für n-Butan am größten, da die Stärke der Wechselwirkungen mit der C-Kettenlänge zunimmt, weshalb im Bereich hoher Temperaturen für n-Butan die größten Gleichgewichtsbeladungen ermittelt werden. Durch Absenken der Temperatur findet man bei allen Adsorptiven eine Zunahme der Gleichgewichtsbeladung, deren Ausprägung für jedes Adsorptiv unterschiedlich ist. Analog zur Adsorption an der Aktivkohle RX wird die Änderung der Gleichgewichtsbeladung mit der Temperatur im Bereich niedriger Beladungen bzw. hoher Temperaturen durch die energetische Wertigkeit der Wechselwirkungen bestimmt, die durch den Parameter  $Q$  quantifizierbar ist. Vergleicht man die Steigungen der S-Kurven für Temperaturen  $> 40\text{ °C}$  wird für n-Butan die größte Steigung ermittelt, da in diesem Beladungs- bzw. Temperaturbereich der Einfluss der Sättigung gering ist und n-Butan den größten Wert für  $Q$  aufweist.

Durch Absenken der Temperatur nimmt die Steigung der S-Kurve von n-Butan zunehmend geringere Werte an, da das Adsorptionsvermögen durch die Sättigung des Adsorbens gehemmt wird. Analog zur S-Kurve von n-Butan verlaufen die S-Kurven von Ethan und Propan. Aufgrund des geringeren Adsorptionsvermögens nehmen die Steigungen der S-Kurven jedoch erst bei tieferen Temperaturen geringere Werte an, da erst bei diesen Temperaturen entsprechend hohe Beladungen erreicht werden und das Adsorptionsvermögen durch die Sättigung gehemmt wird. Wie bereits für die Adsorption an der Aktivkohle RX beschrieben, ergeben sich daher Temperaturbereiche, in denen eine Absenkung der Temperatur die größte Änderung der Beladung erzielt. Für n-Butan werden die größten Änderungen der Beladung für eine Temperaturabsenkung von  $60\text{ °C}$  auf  $40\text{ °C}$  gefunden. Hier nimmt die Beladung bei  $500\text{ Pa}$  um  $0,37\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  zu. Für Propan wird bei  $500\text{ Pa}$  eine maximale Steigung der S-Kurve im Temperaturbereich von  $10\text{ °C}$  bis  $-10\text{ °C}$  ermittelt, die mit  $0,53\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  stärker ausgeprägt ist als bei n-Butan. Ethan weist im Vergleich mit Propan und n-Butan die größte Änderung der Beladung auf. Eine Absenkung der Temperatur von  $-40\text{ °C}$  auf  $-60\text{ °C}$  führt bei  $500\text{ Pa}$  zu einer Erhöhung der Beladung um  $0,58\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Im Vergleich ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung am Zeolith 13X deutlich geringer ausgeprägt als an der Aktivkohle RX (siehe Kapitel 5.1.1). Diese Beobachtung wird auf die unterschiedlichen Sättigungsbeladungen der



Adsorbentien zurückgeführt. Das Adsorptionsvermögen am Zeolith 13X wird aufgrund der geringeren Sättigungsbeladung bereits bei geringeren Beladungen gehemmt als bei der Adsorption an der Aktivkohle RX. Daher ist die maximale Änderung der Beladung geringer.

#### 5.1.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung der Gleichgewichtsbeladungen und der Adsorptionseenthalpien von Alkanen im Spurenbereich und bei tiefen Temperaturen an verschiedenen Adsorbentien zeigen, dass die Kapazität und der Temperatureinfluss auf die Kapazität der Adsorbentien durch verschiedene, sich überlagernde Effekte geprägt wird. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse für die hier untersuchten Stoffsysteme im betrachteten Messbereich zusammengefasst:

- Im Bereich geringer Beladung steigt die Adsorptionskapazität an den untersuchten Adsorbentien von Ethan bis n-Butan an, während sich die Reihenfolge im Bereich hoher Beladungen nahezu umkehrt.
- Das Adsorptionsvermögen verschiedener kohlenstoffhaltiger Adsorbentien für Ethan wird im Bereich geringer Beladung maßgeblich durch die Porengrößenverteilung bestimmt. Ein hoher Anteil an Mikroporen führt zu hohen Beladungen. Im Bereich hoher Beladungen ist die Größe der inneren Oberfläche bzw. des Porenvolumens entscheidend.
- Der Temperatureinfluss auf die Kapazität der untersuchten Adsorbentien wird im Bereich geringer Beladung durch die Temperaturabhängigkeit der Affinitätskonstante bestimmt, die über den Parameter  $Q$  zugänglich ist. Je höher die Affinität desto größer ist der Einfluss der Temperatur.
- Mit zunehmender Beladung wird eine Erhöhung der Kapazität zunehmend durch die Sättigung des Adsorbens gehemmt, weshalb der Einfluss der Temperatur geringer wird.
- Abhängig von der Adsorptiv-Adsorbens-Paarung ergeben sich Temperaturbereiche, in denen der Temperatureinfluss auf die Kapazität besonders ausgeprägt ist. Mit steigender C-Kettenlänge liegt dieser Bereich bei höheren Temperaturen. Eine Absenkung zu sehr tiefen Temperaturen ( $< -40\text{ °C}$ ) führt daher vor allem bei der Adsorption von Ethan zu deutlich höheren Kapazitäten.
- Die Gleichgewichtsbeladungen der Alkane an den untersuchten Aktivkohlen und am Zeolith 13X werden in guter Genauigkeit mit der temperaturabhängigen Toth-Isotherme beschrieben. Die Beschreibungsgüte ist an den untersuchten Aktivkohlen

höher als am Zeolith 13X. Eine Extrapolation von Gleichgewichtsdaten zu tieferen Temperaturen ist für die untersuchten Aktivkohlen möglich, führt beim Zeolith 13X jedoch zu unphysikalischen Werten.

## 5.2 Dynamik und Kinetik der Adsorption

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens vorgestellt und diskutiert. Diese sind in experimentelle DBK sowie deren dynamische Simulation gegliedert. Die Aufnahme von experimentellen DBK erfolgte nach der in Kapitel 4.2 beschriebenen Vorgehensweise. Um Aussagen über den Einfluss der Temperatur sowie der Adsorptiv-Konzentration machen zu können, wurden DBK bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Konzentration sowie bei konstanter Temperatur und verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Die dynamische Simulation der DBK basiert auf dem in Kapitel 3 beschriebenen physikalischen Modell und wurde nach der in Kapitel 4.5 beschriebenen Verfahrensweise durchgeführt. Bei der Darstellung der Ergebnisse zeigen die Symbole die experimentellen Messwerte und die Linien die simulierten DBK. Zur Beschreibung des Stofftransports von der fluiden auf die feste Phase wurden zwei Modellansätze verwendet; das einfache kinetische Modell (kin. Modell) und das komplexere Diffusionsmodell (Diff. Modell) unter Verwendung des Darken-Ansatzes zur Beschreibung des beladungsabhängigen Oberflächendiffusionskoeffizienten. Aus der iterativen Anpassung der im jeweiligen Modell unbekannten Kinetikparameter wurden effektive Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur und der Adsorptiv-Konzentration ermittelt, die im Folgenden ebenfalls diskutiert werden sollen.

Im Vorfeld der systematischen Untersuchung der Dynamik und Kinetik der Adsorption wurde zur Validierung des Simulationsprinzips eine Parameterstudie in Anlehnung an die Arbeit von Burrichter [122] durchgeführt. Mit Absenken der Adsorptionstemperatur nimmt die Leerrohrgeschwindigkeit innerhalb der Adsorberkolonne geringfügig ab. Innerhalb der systematischen Untersuchung wurde je nach Adsorptiv-Adsorbens-Paarung ein Adsorber mit geringerem inneren Durchmesser verwendet, um die Versuchszeiten zu reduzieren. Ziel der Parameterstudie war es daher, den Einfluss der Leerrohrgeschwindigkeit und der Adsorbergeometrie auf die Größe der angepassten Kinetikparameter zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Abbildung 55 und der Abbildung 56 im Anhang A2 sowie der Tabelle 13 im Anhang A3 dargestellt. Weder für eine Variation der Leerrohrgeschwindigkeit noch für verschiedene

Adsorberdurchmesser konnte ein systematischer Einfluss auf die Größe des angepassten Kinetikparameters festgestellt werden.

### 5.2.1 Dynamik und Kinetik der Adsorption von Alkanen an der Aktivkohle RX

Das dynamische Adsorptionsverhalten der Adsorptive Ethan, Propan und n-Butan an der Aktivkohle RX wurde im Temperaturbereich von 20 °C bis -80 °C und in einem Konzentrationsbereich von 5 Pa bis 1000 Pa untersucht. Ziel der Untersuchung war es, den Einfluss der C-Kohlenstoffkettenlänge auf das dynamische Adsorptionsverhalten bei tiefen Temperaturen zu beleuchten. Der Einfluss der Konzentration auf die Dynamik der Adsorption wurde bei einer konstanten Temperatur von -20 °C und der Einfluss der Temperatur bei einer konstanten Konzentration von 500 Pa untersucht. Die experimentellen sowie simulierten DBK sind in Abbildung 43 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der DBK bei 5 Pa verzichtet. Die Versuchsbedingungen sowie die Zahlenwerte der angepassten Kinetikparameter sind in Tabelle 14 im Anhang A3 aufgeführt.

Alle DBK zeigen eine für konkave Isothermen typische S-Form, die symmetrisch zum Wendepunkt der Kurve ist. Bis zum Durchbruchzeitpunkt kommt es zur vollständigen Abscheidung der im Gasstrom enthaltenen kurzkettigen Kohlenwasserstoffe. Nachdem die Massentransferzone das Ende des Adsorbers erreicht hat, kommt es zum Durchbruch des Adsorptivs und die Konzentration am Ausgang des Adsorbers nähert sich entsprechend den vorherrschenden Stofftransportwiderständen der Eingangskonzentration an (siehe Kapitel 2.4).

Mit Zunahme der Eintrittskonzentration nimmt die Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts für alle Adsorptive ab. Dies kann auf die erhöhte Triebkraft der Adsorption sowie auf den höheren Adsorptiv-Massenstrom zurückgeführt werden. Darüber hinaus kann ein Aufsteilen der DBK von geringen hin zu höheren Eintrittskonzentrationen beobachtet werden. Bei geringen Partialdrücken ist die Triebkraft der Adsorption klein. Pro Zeitinkrement werden daher weniger Moleküle adsorbiert und es kommt zu einer Verbreiterung des DBK-Profiles. Aufgrund der steileren Propan- und n-Butan-Isothermen ist eine Abflachung der DBK erst bei geringeren Partialdrücken zu sehen, da bei diesen Isothermen bereits bei geringen Partialdrücken hohe Beladungen vorliegen und damit eine große Triebkraft wirkt.

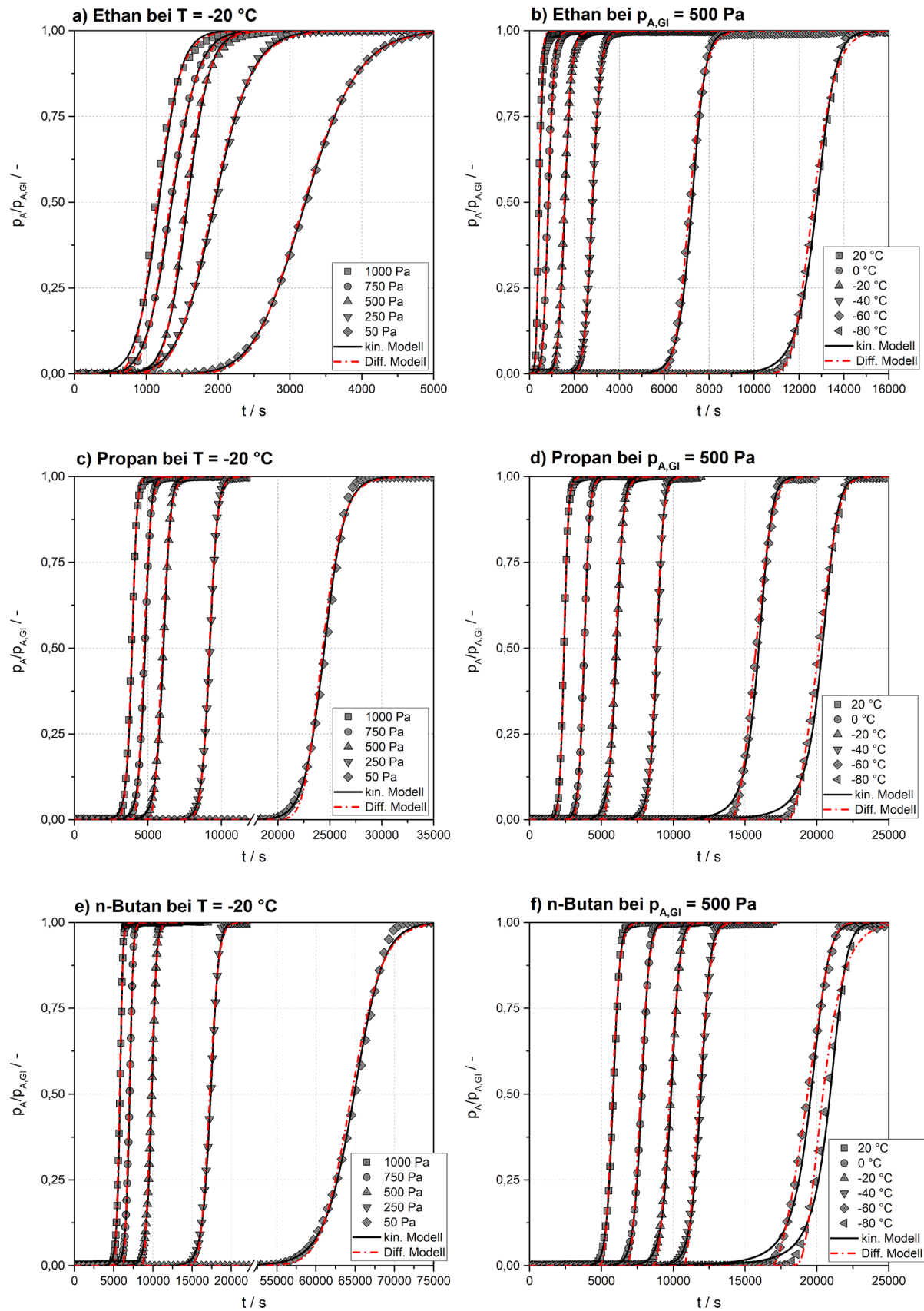


Abbildung 43 - Experimentelle und simulierte DBK von a); b) Ethan, c); d) Propan und e); f) n-Butan an der Aktivkohle RX bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen.

Durch Absenken der Temperatur kann die Kapazität für alle Adsorptive erhöht werden. In den dargestellten DBK spiegelt sich dieses Verhalten in längeren Zeiten bis zum Gleichgewicht wider. Dabei flacht das Profil der DBK zu tieferen Temperaturen hin geringfügig ab.

Die experimentellen DBK können sowohl mit dem kinetischen als auch mit dem Diffusionsmodell über den gesamten Messbereich in guter Genauigkeit nachgebildet werden. Lediglich bei Temperaturen von  $-60\text{ °C}$  und  $-80\text{ °C}$  ist die Beschreibungsgüte mit dem Diffusionsmodell höher. Bei diesen DBK kann der Anstieg der DBK mit dem kinetischen Modell nicht ausreichend genau wiedergegeben werden. Das kinetische Modell unterschätzt die Kinetik und es kommt zu einem früheren Durchbruch als im Experiment beobachtet. Der effektive Diffusionskoeffizient im kinetischen Modell stellt eine gemittelte invariante Größe über der Zeit dar, während der effektive Diffusionskoeffizient im Diffusionsmodell eine Funktion der Steigung der Isotherme und der Beladung ist (siehe Gl. 3-19). Die bei geringen Partialdrücken große Steigung der Isotherme führt zu einer schnelleren Kinetik im Anstieg der mit dem Diffusionsmodell simulierten DBK, weshalb der Anstieg der experimentellen DBK besser abgebildet werden kann. Die angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten sind in Abbildung 44 dargestellt.

Während mit zunehmender Eingangskonzentration ein Aufsteilen der DBK erfolgt, ist eine systematische Abnahme der effektiven Diffusionskoeffizienten für alle Adsorptive zu beobachten (siehe Abbildung 44 a)). Dabei wurden im Bereich geringer Konzentrationen die größten effektiven Diffusionskoeffizienten für Propan ermittelt, gefolgt von n-Butan und Ethan. Die Diffusionsrate in der Gasphase der Poren sowie in der sorbierten Phase korreliert üblicherweise mit dem Molekulargewicht der Adsorptive. Ein geringeres Molgewicht geht mit einer erhöhten Diffusion einher. Daher wären die größten Diffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan zu erwarten gewesen. Der erwartete Anstieg der effektiven Diffusionskoeffizienten mit fallendem Molgewicht kann jedoch erst im Bereich ab 500 Pa festgestellt werden. Wie jedoch bereits von Costa et al. [48] beschrieben, ist der effektive Diffusionskoeffizient auch eine Funktion der Steigung der Isotherme. Bei allen drei Adsorptiven ist die Steigung der Isotherme im Bereich geringer Partialdrücke groß und nimmt mit Zunahme des Partialdrucks ab. Diese Veränderung ist mit zunehmender Kettenlänge der Adsorptive deutlich stärker ausgeprägt, so dass ein unterschiedlicher Einfluss auf die Diffusionskoeffizienten der Adsorptive ausgeübt wird. Damit wird der effektive Diffusionskoeffizient nicht nur von der Kinetik, sondern auch von der

Thermodynamik der Adsorption geprägt, und es ist keine physikalisch eindeutige Interpretation der ermittelten Werte möglich.

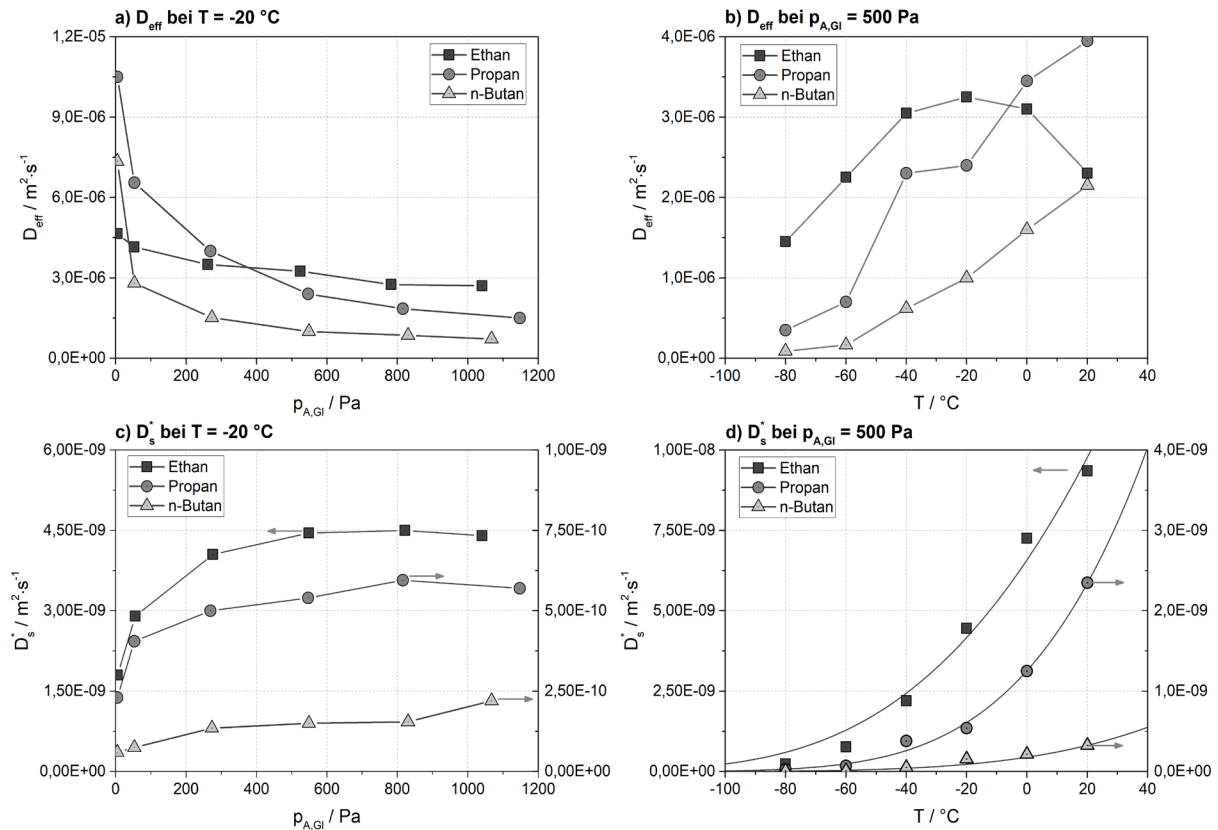


Abbildung 44 - Effektive Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten der Alkane an der Aktivkohle RX bei a); c) verschiedenen Konzentrationen und b); d) verschiedenen Temperaturen.

Mit Änderung der Temperatur ist eine systematische Änderung der effektiven Diffusionskoeffizienten für alle Adsorptive festzustellen (siehe Abbildung 44 b)). Eine Erhöhung der Temperatur von  $-80\text{ °C}$  auf  $-20\text{ °C}$  führt, wie es zu erwarten ist, zu einem Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten wobei für Temperaturen  $< -20\text{ °C}$  die größten effektiven Diffusionskoeffizienten für Ethan ermittelt werden, gefolgt von Propan und n-Butan. Für Temperaturen  $> -20\text{ °C}$  ist allerdings für die Adsorption von Ethan eine Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten zu beobachten. Diese Beobachtung widerspricht der Annahme einer schnelleren Diffusion bei höheren Temperaturen. Eine physikalische Interpretation dieses Verlaufs ist offensichtlich anhand des kinetischen Modells nicht möglich.

Der effektive Diffusionskoeffizient im Diffusionsmodell setzt sich aus der Summe der Diffusion in der Gasphase des Porensystems und der Diffusion in der Sorbatphase zusammen, wobei

für die Adsorption an Aktivkohle in der Literatur häufig ein Anteil der Oberflächendiffusion am gesamten Diffusionsstrom von bis zu 80% beschrieben wird [48]. Obwohl die in dieser Arbeit ermittelten Oberflächendiffusionskoeffizienten in der Größenordnung der Porendiffusionskoeffizienten liegen, überwiegt auch hier der Beitrag der Oberflächendiffusion zum gesamten Diffusionsstrom deutlich. Repräsentativ für die Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX sollen die Anteile der Porendiffusion und der Oberflächendiffusion am effektiven Diffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan bei -20 °C und einem Partialdruck von 500 Pa verglichen werden. Gleichung 5-1 gibt die Berechnungsvorschrift des effektiven Diffusionskoeffizienten im Diffusionsmodell an. Der erste Summand beschreibt den Beitrag der Porendiffusion, während der zweite Summand den Beitrag der Oberflächendiffusion beschreibt. Da der Beitrag der Oberflächendiffusion eine Funktion der Beladung und der Steigung der Isotherme ist, Parameter, die sich mit der Versuchszeit ändern, wurden diese über die Versuchsdauer gemittelt. In Tabelle 11 sind die Versuchsparameter sowie die Ergebnisse dargestellt.

$$D_{eff,Diff.Modell} = \frac{D_{pore}}{\mu_{pore}} + \frac{\overline{D_s}}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\overline{\partial X}}{\partial c_{A,g}} \quad 5-1$$

Tabelle 11 - Vergleich der Beiträge der Porendiffusion und der Oberflächendiffusion am Beispiel der Adsorption von Ethan an der Aktivkohle RX bei -20 °C und 500 Pa

$p_{A,g}$ / Pa	$T$ / °C	$\theta$ / -	$\varepsilon_p$ / -	$\rho_p$ / kg·m <sup>-3</sup>	$\mu_{pore}$ / -	$\mu_s$ / -	$\frac{\overline{\partial X}}{\partial c_{A,g}}$ / m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup>
500	-20	0,08	0,39	522,86	3,16	3,16	4,269
$\frac{D_{pore}}{\mu_{pore}}$ / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>		$\frac{\overline{D_s}}{\mu_s} * \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} * \frac{\overline{\partial X}}{\partial c_{A,g}}$ / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>		$D_{eff,Diff.Modell}$ / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>			
/ %		/ %					
8,28E-10		0,01%		1,009E-5			
				99,99%			

Wie die überschlägige Berechnung der Beiträge der Porendiffusion und der Oberflächendiffusion zeigt, ist der Einfluss der Porendiffusion auf die Kinetik der Adsorption an der Aktivkohle RX vernachlässigbar klein. Dies kann vermutlich auf die Charakteristik des Porensystems der Aktivkohle RX zurückgeführt werden. Eine Analyse des Porensystems zeigt einen Anteil des Mikroporenvolumens am Gesamtporenvolumen von 80% und eine mittlere Porenweite von

0,69 nm. Während die Diffusion in größeren Mesoporen und Makroporen durch freie Gasdiffusion erfolgt ist die Gasphasendiffusion in Mikroporen durch Knudsen-Diffusion bestimmt. In Poren mit Porenweiten im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers, wie es bei der vorliegenden Aktivkohle der Fall ist, ist schließlich eine Unterscheidung der Diffusion in der Gasphase und der Sorbatphase nicht mehr explizit möglich. Aufgrund der deutlich höheren Dichte der Sorbatphase im Vergleich zur Gasphase wird der Diffusionsstrom daher maßgeblich durch Oberflächendiffusion geprägt.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Oberflächendiffusionskoeffizienten mit in der Literatur veröffentlichten Daten zeigt eine gute Übereinstimmung. Tabelle 12 gibt einen Überblick der Oberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Propan und n-Butan an mikroporösen Aktivkohlen. Da in der Literatur häufig keine Angaben zur Beladungsabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten gemacht wurden, werden die Daten dieser Arbeit als mittlere Oberflächendiffusionskoeffizienten angegeben.

Tabelle 12 - Oberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Propan und n-Butan an mikroporösen Aktivkohlen

Ethan			Propan			n-Butan		
<i>T</i> / K	<i>D<sub>s</sub></i> / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	<i>Quelle</i>	<i>T</i> / K	<i>D<sub>s</sub></i> / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	<i>Quelle</i>	<i>T</i> / K	<i>D<sub>s</sub></i> / m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	<i>Quelle</i>
293	1,0E-8	Diese Arbeit	293	5,0E-9	Diese Arbeit	293	1,5E-9	Diese Arbeit
283	3,0E-9	[54]	283	1,4E-9	[54]	303	9,3E-10	[123]
293	3,8E-10	[48]	303	5,9E-8	[57]	303	1,0E-9	[54]
303	4,0E-9	[54]	303	7,8E-9	[57]	303	1,5E-10	[124]
303	3,0E-8	[125]	303	7,0E-9	[53]	303	2,0E-10	[56]

In Abbildung 44 c) und d) sind die mit dem Diffusionsmodell modellierten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur dargestellt. Entgegen den Beobachtungen für das kinetische Modell lassen die ermittelten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten eine physikalische Interpretation zu. Für Ethan werden in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur die größten Oberflächendiffusionskoeffizienten ermittelt, gefolgt von Propan und n-Butan. Oberflächendiffusion wird als aktivierter Prozess verstanden. Die zur Aktivierung der Adsorptmoleküle benötigte Aktivierungsenergie korreliert dabei



mit der Adsorptionsenthalpie und nimmt üblicherweise Werte im Bereich zwischen  $0,3-1 \cdot \Delta h_{ads}$  an [68]. Da die Adsorptionsenthalpie mit der C-Kettenlänge ansteigt, nimmt vermutlich die Aktivierungsenergie in ähnlichem Maße zu. Demnach ist die Aktivierungsenergie für Ethan am geringsten und für n-Butan am höchsten. Eine geringere Aktivierungsenergie bedeutet eine höhere Mobilität der Adsorptmoleküle, weshalb die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für Ethan am größten sind und mit der C-Kettenlänge zunehmend geringere Werte annehmen.

Zudem werden die erwarteten Tendenzen hinsichtlich der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten durch die Ergebnisse widerspiegelt. Mit steigender Konzentration kann für alle Adsorptive ein Anstieg des Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten festgestellt werden (siehe Abbildung 44 c)). Dabei ist die Änderung mit der Konzentration für Ethan am geringsten und für n-Butan am stärksten ausgeprägt. Der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient beschreibt den Oberflächendiffusionskoeffizienten bei Nullbeladung und ist ein Maß für die Mobilität des ersten auf der Oberfläche adsorbierenden Moleküls. Die Größe des Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten ist exponentiell von der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion abhängig (siehe Kapitel 2.3.2). Nach Dvoyashkin et al. [70] ist die Aktivierungsenergie eine Funktion des Bedeckungsgrads. Mit steigender Bedeckung der Oberfläche kommt es zunehmend zur Adsorption an energetisch geringwertigeren Adsorptionsplätzen. Da die Wechselwirkungen mit solchen Adsorptionsplätzen schwächer sind, ist auch die Aktivierungsenergie zur Oberflächendiffusion geringer. Mit steigender Eingangskonzentration werden aufgrund der damit verbundenen höheren Beladung größere Bedeckungsgradbereiche abgedeckt. Im Mittel ist die Aktivierungsenergie daher geringer. Eine geringere mittlere Aktivierungsenergie führt zu einer im Mittel erhöhten Beweglichkeit der Moleküle und zu geringfügig größeren Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten. Die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Bedeckung der Oberfläche korreliert vermutlich mit der Heterogenität der Oberfläche. Die Heterogenität der Oberfläche ist dabei für die Adsorption von n-Butan stärker ausgeprägt als für Propan und Ethan, wie anhand der Heterogenitätskonstanten (siehe Tabelle 8) zu erkennen ist. Zudem wird bei der Adsorption von n-Butan ein größerer Bedeckungsgrad erzielt. Daher ist eine stärkere Änderung der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze zu erwarten.

Mit steigender Temperatur ist für alle Adsorptive ein mehr als linearer Anstieg des Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten zu beobachten. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich üblicherweise durch einen Arrhenius-Ansatz beschreiben [68]. In Abbildung 44 d) sind die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten daher mit einem allgemeinen Arrhenius-Ansatz angepasst. In allen Fällen kann der Verlauf der Oberflächendiffusionskoeffizienten in guter Näherung mit dem Arrhenius-Ansatz abgebildet werden.

Anhand der experimentellen DBK wird bei Absenken der Temperatur eine Erhöhung der Kapazität bei gleichzeitiger Abflachung der DBK beobachtet. Die angepassten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten bestätigen die Vermutung einer langsameren Kinetik bei tieferen Temperaturen in Form von kleineren Diffusionskoeffizienten. Für industrielle Adsorptionsprozesse ist die bis zum Durchbruch des Adsorptivs vergangene Zeit  $t_{DB}$  bzw. erreichte Beladung  $X_{DB}$  von besonderem Interesse. Sie charakterisiert den Zeitpunkt, bis zu welchem die Adsorptionskolonne im Adsorptionstakt betrieben werden kann. Je steiler das Profil der DBK ist, desto länger ist die Durchbruchzeit. Im idealen Fall einer rechteckigen DBK wird das thermodynamische Optimum erreicht, da die Durchbruchzeit der Gleichgewichtszeit entspricht. Zur Quantifizierung dieses Verhaltens wird der Betaausnutzungsgrad  $\eta_{Bett}$  als Verhältnis aus der zum Zeitpunkt des Durchbruchs erreichten Beladung  $X_{DB}$  und der zum Zeitpunkt des Gleichgewichts erreichten Beladung  $X_{Gl}$  definiert (Gl- 5-2).

$$\eta_{Bett} = \frac{X_{DB}}{X_{Gl}} \quad 5-2$$

Für gleichbleibende Versuchsbedingungen (Volumenstrom, Druck, Partikelgeometrie, Schütthöhe und Adsorbensmasse) kann der Betaausnutzungsgrad zur Bewertung des dynamischen Adsorptionsverhaltens verschiedener Stoffsysteme herangezogen werden. Dabei gilt, je flacher das Profil der DBK ist, desto geringer ist der Betaausnutzungsgrad und umgekehrt. Der Betaausnutzungsgrad kann dabei Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Es sei darauf hingewiesen, dass der Betaausnutzungsgrad maßgeblich von der Höhe der Festbettschüttung und der Masse des Adsorbens abhängt. Ein längeres Festbett bedingt bei konstanter Form des DBK-Profiles einen höheren Betaausnutzungsgrad. Eine Interpretation der Größe oder der Änderung des Betaausnutzungsgrads ist daher nur für Systeme mit gleicher Schütthöhe und Leerohrgeschwindigkeit zulässig. Abbildung 45 skizziert beispielhaft die Ermittlung des Betaausnutzungsgrads anhand von DBK bei unterschiedlichen Temperaturen.

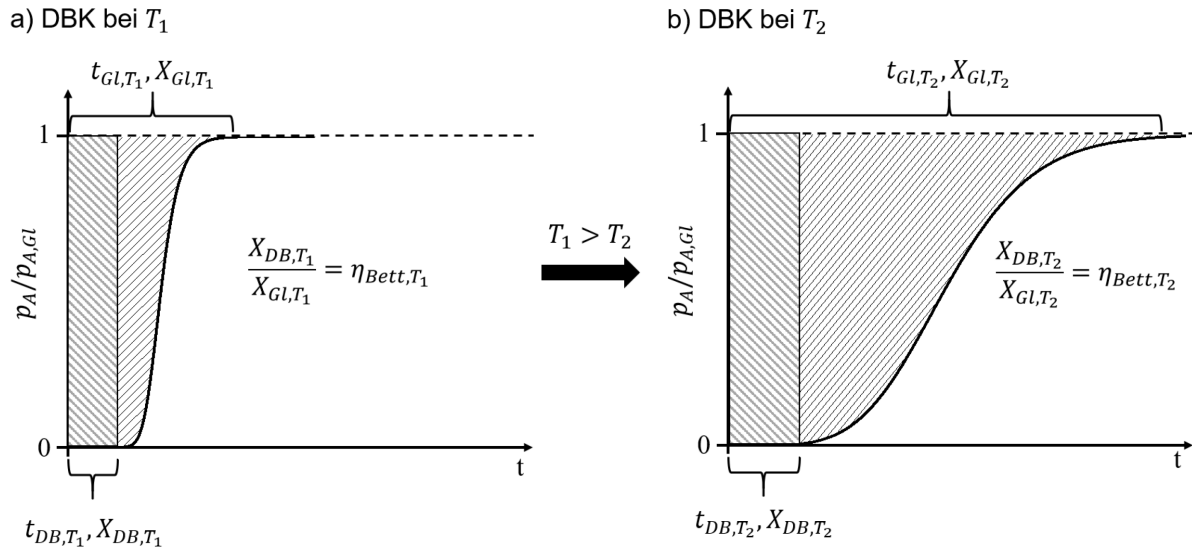


Abbildung 45 - Betaausnutzungsgrad für eine DBK bei a)  $T_1$  und b)  $T_2$  mit  $T_1 > T_2$ .

Mit Absenken der Temperatur steigt die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl,T_1}$  bei  $T_1$  auf die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Gl,T_2}$  bei  $T_2$  an. Die Fläche oberhalb der DBK nimmt zu. Gleichzeitig führt die Verlangsamung der Stofftransportkinetik zu einem Abflachen des DBK-Profiles. Der Einfluss der abflachenden Kinetik überwiegt in diesem Beispiel der Zunahme der Gleichgewichtsbeladung mit Absenken der Temperatur. Mit Absenken der Temperatur nimmt die Durchbruchbeladung zu, doch kommt es aufgrund der langsameren Stofftransportkinetik zu einem im Verhältnis zur Gleichgewichtszeit früheren Durchbruch, sodass  $\eta_{Bett,T_1} > \eta_{Bett,T_2}$ .

Der gegenläufige Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX soll anhand des Betaausnutzungsgrads diskutiert werden. Für Ethan, Propan und n-Butan sind die Betaausnutzungsgrade für verschiedene Temperaturen in Abbildung 46 aufgetragen.

Am Beispiel der Adsorption von Ethan soll die Veränderung des Betaausnutzungsgrads mit der Temperatur erläutert werden. Durch Absenken der Temperatur kann die Gleichgewichtskapazität  $X_{GL}$  für Ethan deutlich erhöht werden. Bei einer Eingangskonzentration von 500 Pa steigt  $X_{GL}$  bei Absenken der Temperatur von 20 °C auf -80 °C von 0,25 mol·kg<sup>-1</sup> auf 5 mol·kg<sup>-1</sup> an (siehe Kapitel 5.1.1). Für die gleiche Temperaturabsenkung nimmt die Durchbruchbeladung  $X_{DB}$  von 0,11 mol·kg<sup>-1</sup> auf 4,175 mol·kg<sup>-1</sup> zu und damit prozentual stärker als die Gleichgewichtsbeladung. Dies führt zu einer Erhöhung des Betaausnutzungsgrads von 44% bei +20 °C

auf 80% bei -80 °C. Eine Absenkung der Temperatur führt demnach nicht nur zu einer Erhöhung der Gleichgewichtskapazität, sondern ebenfalls zu einer Verkleinerung des Verhältnisses aus Breite der Massentransferzone und der Versuchsdauer. Die durch Absenken der Temperatur gewonnene Kapazität des Festbetts für Ethan überkompensiert also die durch Verbreiterung der Massentransferzone aufgrund der langsameren Kinetik verlorene Kapazität des Festbetts.

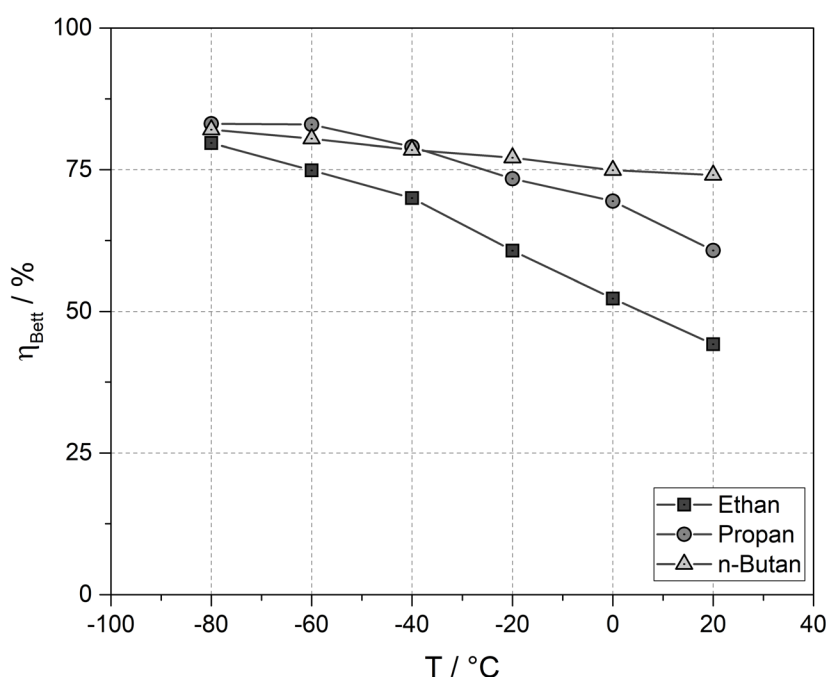


Abbildung 46 - Betaausnutzungsgrad der Alkane an Aktivkohle RX bei  $p_{A,Gl} = 500$  Pa für verschiedene Temperaturen.

Die Änderung des Betaausnutzungsgrads mit Absenken der Temperatur ist für Ethan am stärksten ausgeprägt und nimmt mit der C-Kettenlänge ab. Da sich die Breite der DBK-Profile für alle Alkane nur in geringem Maße mit der Temperatur verändert, wird der Betaausnutzungsgrad maßgeblich durch die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung bestimmt. Während die Kapazität und damit die Triebkraft der Adsorption für Ethan mit Absenken der Temperatur stark ansteigt, ist die Temperaturabhängigkeit der Kapazität für Propan und n-Butan aufgrund des bereits einsetzenden Sättigungseffekts geringer ausgeprägt. Zum Beispiel steigt die Kapazität für Propan und n-Butan bei 500 Pa beim Absenken der Temperatur zunächst in etwa linear an (siehe Kapitel 5.1.1). Dies führt zu Verbesserungen des Betaausnutzungsgrads. In der Nähe der Sättigung bei sehr tiefen Temperaturen wird die immer langsamere Kinetik nicht mehr durch einen Anstieg der Kapazität kompensiert und die Verbesserung des Betaausnutzungsgrads nimmt ab. Wie bereits für die Temperaturabhängigkeit Gleichgewichtsbeladung diskutiert, ist der durch eine Absenkung der Temperatur erzielte Effekt für die Adsorption von Ethan am größten.

Im Vergleich mit Ethan werden über den gesamten betrachteten Temperaturbereich höhere Betaausnutzungsgrade für Propan und n-Butan ermittelt. Dabei ist im Bereich hoher Temperaturen der Betaausnutzungsgrad für n-Butan am größten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Breite der DBK-Profile von Ethan, Propan und n-Butan nur in geringem Maße unterscheidet, während sich die Gleichgewichtskapazitäten deutlich unterscheiden. Für n-Butan ist die Kapazität der Aktivkohle RX besonders im Bereich hoher Temperatur größer als für Propan und Ethan. Daher werden im Bereich hoher Temperatur höhere Betaausnutzungsgrade festgestellt. Da sich die Gleichgewichtsbeladungen mit Absenken der Temperatur annähern, nähern sich ebenfalls die Betaausnutzungsgrade an.

### 5.2.2 Dynamik und Kinetik der Adsorption von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen

Das dynamische Adsorptionsverhalten von Ethan wurde an den Aktivkohlen RX, CMS 55, CMS 47, DGF und HOK im Temperaturbereich von 20 °C bis -80 °C und in einem Konzentrationsbereich von 5 Pa bis 1200 Pa untersucht. Ziel war es, den Einfluss der strukturellen Eigenschaften der untersuchten Aktivkohlen auf das dynamische Adsorptionsverhalten bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit der Eingangskonzentration und der Temperatur zu untersuchen. Der Einfluss der Konzentration auf die Dynamik der Adsorption wurde bei einer konstanten Temperatur von -20 °C und der Einfluss der Temperatur bei einer konstanten Konzentration von 500 Pa untersucht. Die experimentellen sowie simulierten DBK sind in Abbildung 47 sowie Abbildung 48 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der DBK mit einer Eingangskonzentration von 5 Pa verzichtet. Die Versuchsbedingungen sowie die Zahlenwerte der angepassten Kinetik-Parameter sind in Tabelle 15 im Anhang A3 aufgeführt.

Die experimentellen DBK an den untersuchten Aktivkohlen zeigen für konkave Isothermen typische S-kurvenförmige Verläufe. Wie bereits für die Adsorption von Ethan an der Aktivkohle RX beobachtet, kann für die Adsorption von Ethan an Aktivkohlen CMS 55, CMS 47, DGF und HOK ein Aufsteilen der DBK mit zunehmender Eingangskonzentration sowie Temperatur festgestellt werden. Dabei fällt auf, dass sich eine Änderung der Eingangskonzentration in stärkerem Maße auf das Profil der DBK auswirkt als eine Änderung der Temperatur. Eine Erhöhung der Konzentration bei konstanter Temperatur führt vornehmlich zu einer Erhöhung der Triebkraft der Adsorption und zu einem Aufsteilen der DBK. Wird die Eingangskonzentration konstant gehalten und die Temperatur erhöht, nehmen gleichzeitig der Stofftransportwiderstand und die Triebkraft ab.

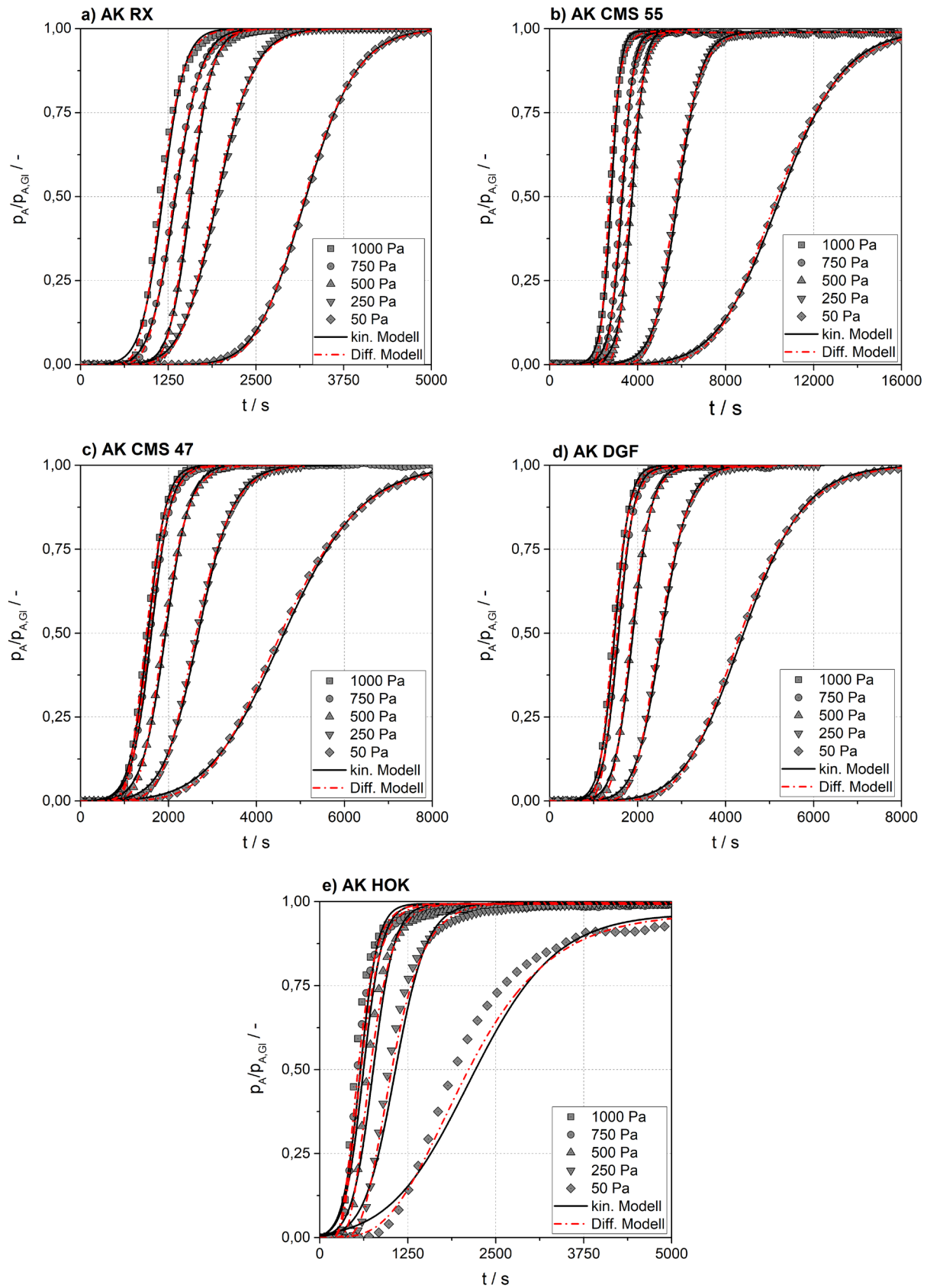


Abbildung 47 - Experimentelle und simulierte DBK von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei  $T = -20\text{ °C}$  und verschiedenen Konzentrationen.

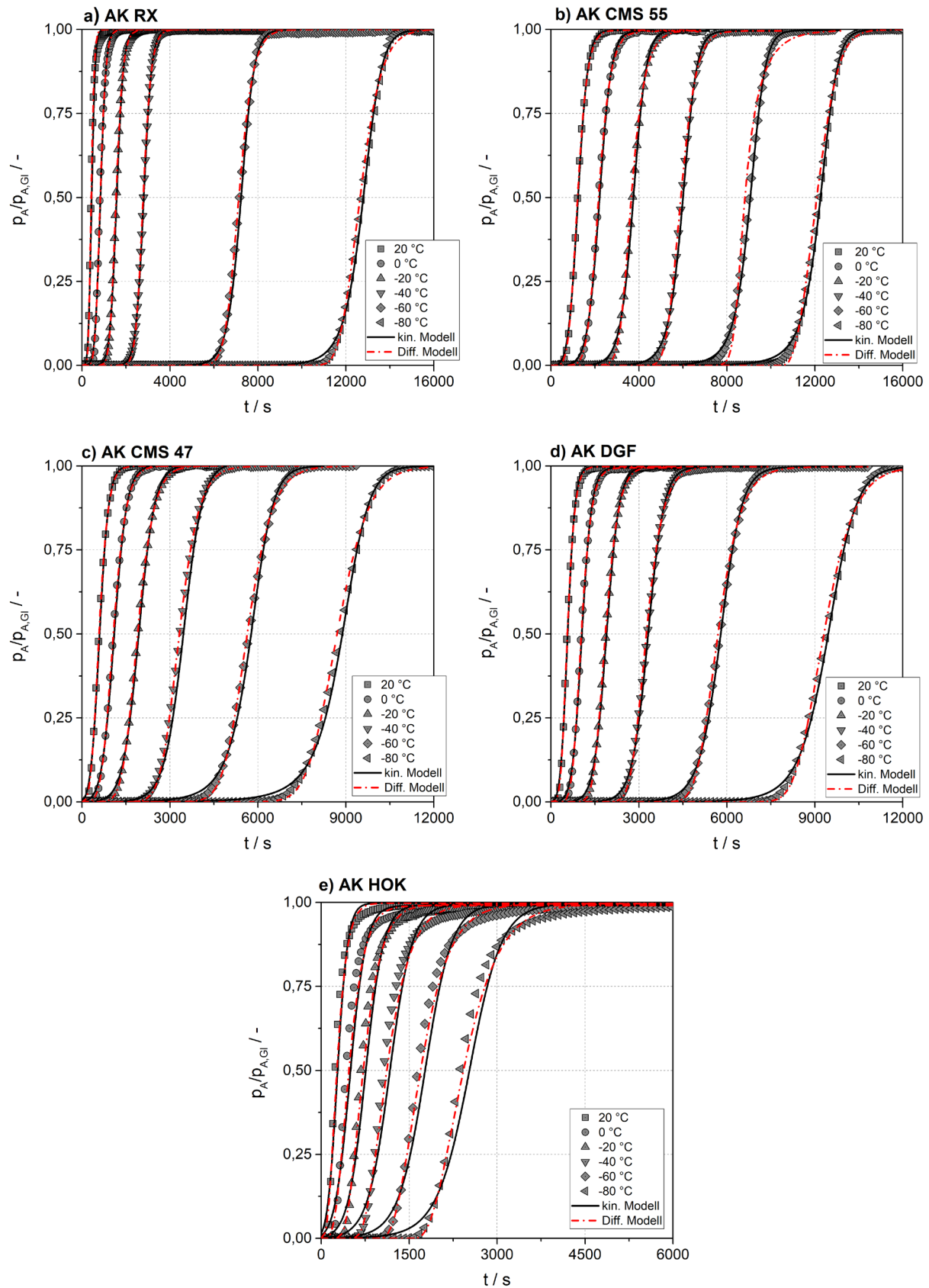


Abbildung 48 - Experimentelle und simulierte DBK von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei  $p_{A,Gl} = 500$  Pa und verschiedenen Temperaturen.

Während eine Abnahme des Stofftransportwiderstands ein Aufsteilen des DBK-Profils bewirkt, führt eine Abnahme der Triebkraft zu einem Abflachen. Die Überlagerung der beiden Effekte resultiert daher in einer geringeren Änderung des DBK-Profils mit der Temperatur.

Durch Absenken der Temperatur nimmt die Kapazität aller Adsorbentien zu. Dies führt zu längeren Gleichgewichtszeiten. Entsprechend der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung von der Temperatur ist die Zunahme der Gleichgewichtsbeladung und damit der Gleichgewichtszeit für jede Aktivkohle unterschiedlich stark ausgeprägt. Während für die Aktivkohlen RX, CMS 47 und DGF über den gesamten Temperaturbereich eine mehr als lineare Zunahme der Kapazität und damit der Gleichgewichtszeit gefunden wird, werden für die Aktivkohlen CMS 55 und HOK zwischen 20 °C und -20 °C mehr als lineare Anstiege der Kapazität gefunden, die für Temperaturen zwischen -20 °C und -80 °C in nahezu lineare Anstiege übergehen.

Die experimentellen DBK können sowohl mit dem kinetischen als auch mit dem Diffusionsmodell in guter Genauigkeit simulativ nachgebildet werden. Wie bereits für die Adsorption von Ethan an der Aktivkohle RX beobachtet, ist die Beschreibungsgüte im Bereich tiefer Temperaturen mit dem Diffusionsmodell geringfügig höher. Der effektive Diffusionskoeffizient im Diffusionsmodell ist mit der Beladung und der Steigung der Isotherme veränderlich und nimmt im Bereich geringer Partialdrücke höhere Werte an als der effektive Diffusionskoeffizient im kinetischen Modell, weshalb der steile Anstieg der DBK mit dem Diffusionsmodell besser beschrieben werden kann. Die angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten sind in Abbildung 49 aufgetragen.

Die effektiven Diffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan an den untersuchten Aktivkohlen (siehe Abbildung 49 a) und b)) zeigen qualitativ die gleichen Abhängigkeiten von der Konzentration und der Temperatur wie bei der Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX (siehe Abbildung 44 a) und b)). Mit zunehmender Eingangskonzentration ist für alle Aktivkohlen eine Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten zu verzeichnen, während eine Erhöhung der Temperatur im Bereich tiefer Temperaturen zunächst zu einem Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten führt, der im Bereich von -20 °C in einen Abstieg übergeht. Wie bereits für die Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX diskutiert, lässt sich der Verlauf der ef-



effektiven Diffusionskoeffizienten physikalisch nicht erklären. Unabhängig der eingesetzten Aktivkohlen ist daher eine physikalische Interpretation des effektiven Diffusionskoeffizienten weder in Abhängigkeit der Konzentration noch der Temperatur möglich.

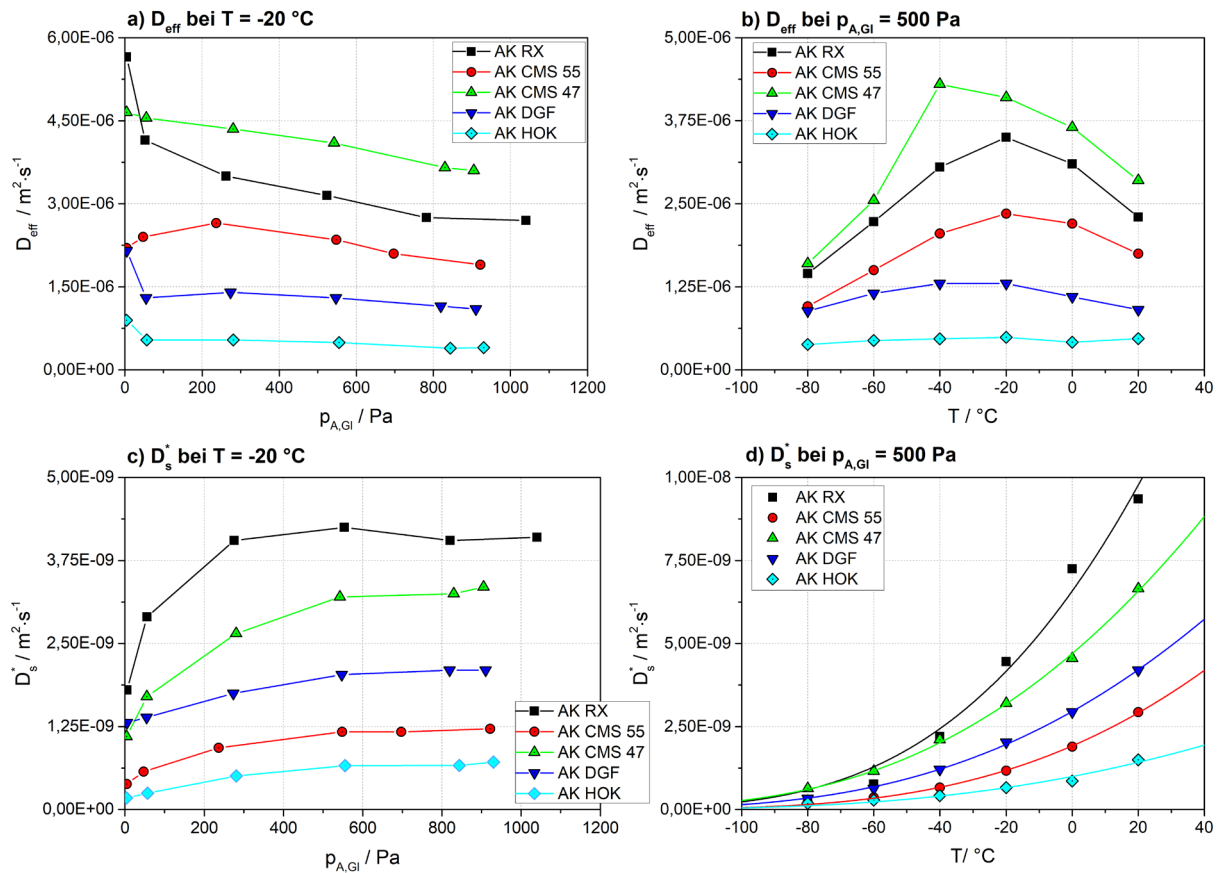


Abbildung 49 - Effektive Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei a); c) verschiedenen Konzentrationen und b); d) verschiedenen Temperaturen.

Die in Abbildung 49 c) und d) dargestellten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten bestätigen die für die Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX ermittelten Abhängigkeiten der Oberflächendiffusion von der Konzentration und der Temperatur. Für alle Aktivkohlen wird eine geringfügige Zunahme des Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten mit der Konzentration und eine exponentielle Zunahme mit der Temperatur festgestellt. Mit Zunahme der Eingangskonzentration nimmt die mittlere Aktivierungsenergie aufgrund der Heterogenität der Oberfläche geringere Werte an. Daraus resultiert eine erhöhte Beweglichkeit der Adsorptmoleküle, die sich in größeren Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten widerspiegelt. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der Adsorptmoleküle,

was ebenfalls zu einer erhöhten Mobilität führt. Die Zunahme der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten mit der Temperatur folgt auch hier einem exponentiellen Verlauf, der mit einem allgemeinen Arrhenius-Ansatz in guter Genauigkeit beschrieben werden kann.

Ein Vergleich der Beiträge der Diffusion in der Gasphase und der Diffusion in der sorbierten Phase wie in Tabelle 11 zeigt, dass der Diffusionsstrom bei der Adsorption von Ethan auch an den weiteren untersuchten Aktivkohlen unabhängig von den strukturellen Eigenschaften fast ausschließlich durch die Diffusion in der sorbierten Phase gebildet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den untersuchten Aktivkohlen um hauptsächlich mikroporöse Adsorbentien handelt, deren Porenvolumen zu einem großen Teil aus Mikroporen mit Porenweiten im Bereich von  $< 2$  nm gebildet wird. Während die Diffusion durch die wenigen vorhandenen Makroporen der Aktivkohlen vergleichsweise schnell abläuft, wirkt die Diffusion in den Mikroporen der Aktivkohlen limitierend. In diesem Zusammenhang ist die Adsorption an der Aktivkohle HOK im Besonderen zu erwähnen. Die Aktivkohle HOK weist mit einem Mikroporenanteil von rund 58% das geringste Verhältnis von Mikroporen- zu Gesamtporenvolumen auf und besitzt im Vergleich zu den anderen untersuchten Aktivkohlen vermehrt kleinere Mesoporen. Bei dieser Aktivkohle wäre zu erwarten gewesen, dass der Anteil der Oberflächendiffusion deutlich geringer ist. Dennoch der Diffusionsstrom fast ausschließlich durch Oberflächendiffusion gebildet. Es wird daher vermutet, dass bereits in kleineren Mesoporen die Diffusion vornehmlich durch Oberflächendiffusion stattfindet. Die Diffusion in der Gasphase spielt in solchen Poren eine untergeordnete Rolle oder kann in kleineren Mesoporen nicht von der Diffusion in der sorbierten Phase unterschieden werden.

Für die Adsorption von Ethan an der Aktivkohle RX werden bei einer Temperatur von  $-20$  °C im betrachteten Partialdruckbereich die größten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten ermittelt, gefolgt von den Aktivkohlen CMS 47, DGF, CMS 55 und HOK. Dabei unterschieden sich die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten an den Aktivkohlen RX und HOK im Mittel um ungefähr eine Zehnerpotenz. Betrachtet man die Abhängigkeit von der Temperatur, so bleibt die Reihenfolge der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für Temperaturen  $\geq -20$  °C erhalten. Für Temperaturen  $\leq -20$  °C sind die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten an der Aktivkohle CMS 47 am größten. Die größte Änderung des Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten mit der Temperatur ist für die Aktivkohle RX zu beobachten, die geringste für die Aktiv-

kohle HOK. Daraus geht hervor, dass die für die Oberflächendiffusion benötigte Aktivierungsenergie an der Aktivkohle RX im Vergleich am größten und für die Aktivkohle HOK am geringsten ist.

Auf eine Deutung der Unterschiede zwischen den untersuchten Aktivkohlen soll an dieser Stelle verzichtet werden. Wie in Kapitel 3 beschrieben, werden innerhalb des verwendeten physikalischen Modells der Gasphasenadsorption mehrere vereinfachende Annahmen getroffen, deren Unsicherheiten sich auf die Größe des angepassten Kinetikparameters auswirken können. Darunter fällt z.B. die Annahme kugelförmiger Partikel. Die untersuchten Aktivkohlen liegen zum Teil als zylinderförmiges Extrudat und zum Teil als körniges Granulat mit breiten Partikelgrößenverteilungen vor. Die hier vorgenommene Berechnung eines mittleren äquivalenten Kugeldurchmessers ist daher mit einer Unsicherheit verbunden (siehe Anhang A1). In Vorarbeiten zur Simulation des dynamischen Adsorptionsverhaltens wurde der Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Größe der angepassten Kinetikparameter untersucht. Hier wurde festgestellt, dass bereits geringe Veränderungen des Partikeldurchmessers zu einer deutlichen Änderung des angepassten Kinetikparameters führen können. Da sich die ermittelten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die untersuchten Aktivkohlen nur geringfügig unterscheiden, können daher keine eindeutigen Rückschlüsse auf Einflussparameter wie die Adsorptionseenthalpie oder die Porengrößenverteilung gezogen werden.

Wie bereits für das dynamische Adsorptionsverhalten der Alkane an der Aktivkohle RX beobachtet, nimmt die Kapazität der untersuchten Aktivkohlen für Ethan durch Absenken der Temperatur zu, während die Kinetik langsamer wird. Die gegenläufigen Einflüsse auf die Dynamik der Adsorption sollen anhand des Betaausnutzungsgrads (siehe Kapitel 5.2.1 und Abbildung 45) diskutiert werden. In Abbildung 50 sind die Betaausnutzungsgrade der untersuchten Aktivkohlen für eine Konzentration von 500 Pa über der Temperatur aufgetragen.

Mit Absenken der Temperatur wird für alle Aktivkohlen eine Zunahme des Betaausnutzungsgrads festgestellt, da die Zunahme der Kapazität im betrachteten Temperaturbereich die Verlangsamung der Kinetik überkompensiert. Dabei nimmt der Betaausnutzungsgrad für alle Aktivkohlen in ähnlichem Maße zu. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Kapazität und die Kinetik aller Aktivkohlen in ähnlichem Maße verändern. Die Kapazität nimmt im betrachteten Temperaturbereich nahezu exponentiell zu. Die Abnahme der Kinetik wird durch die Überlagerung der Temperaturabhängigkeiten der Filmdiffusion, der Porendiffusion und der

Oberflächendiffusion bestimmt. Da die Änderung des Stofftransportkoeffizienten im Film und des Porendiffusionskoeffizienten mit der Temperatur für alle Aktivkohlen in etwa gleich ist, lassen sich Unterschiede in der Kinetik der untersuchten Aktivkohlen weitgehend auf die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion zurückführen. Da der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient bei allen Aktivkohlen exponentiell mit Absenken der Temperatur ähnlich steil abnimmt und die Kapazität mit Absenken der Temperatur in ähnlicher Weise exponentiell zunimmt, führt dies zu ähnlichen Anstiegen des Betaausnutzungsgrads.

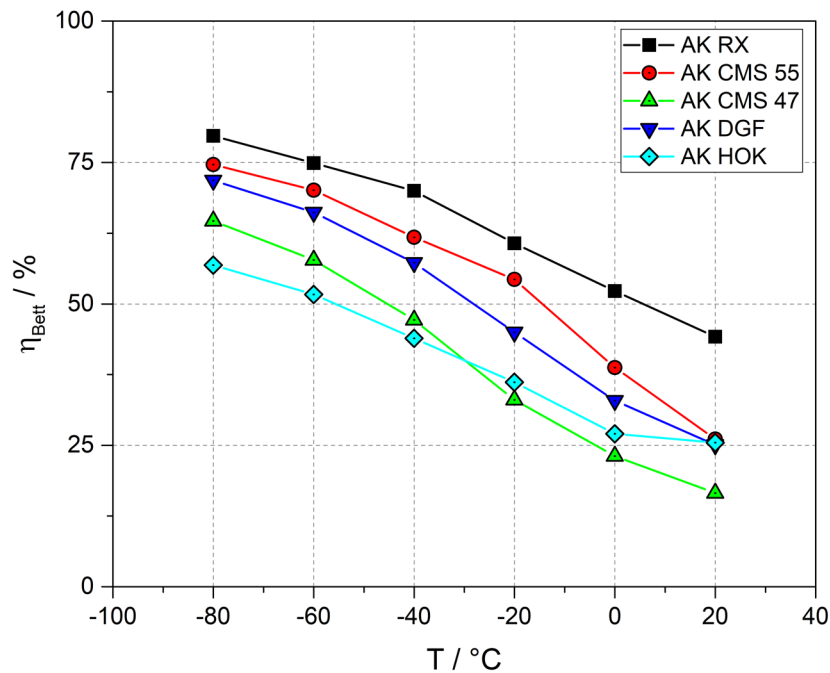


Abbildung 50 - Betaausnutzungsgrad von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen bei  $p_{A,GI} = 500$  Pa für verschiedene Temperaturen.

### 5.2.3 Dynamik und Kinetik der Adsorption von Alkanen am Zeolith 13X

Das dynamische Adsorptionsverhalten von Ethan, Propan und n-Butan wurde am Zeolith 13X in einem Temperaturbereich von 20 °C bis -80 °C untersucht. Ziel der Untersuchung war die Überprüfung, ob sich die für die Adsorption an den untersuchten Aktivkohlen festgestellten Ergebnisse auf die Adsorption an einem oxidischen Adsorbens übertragen lassen. Der Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption wurde bei verschiedenen Temperaturen und bei einer konstanten Konzentration von 500 Pa untersucht. Die experimentellen sowie simulierten DBK sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Versuchsbedingungen sowie die Zahlenwerte der angepassten Kinetik-Parameter sind in Tabelle 16 im Anhang A3 aufgeführt.

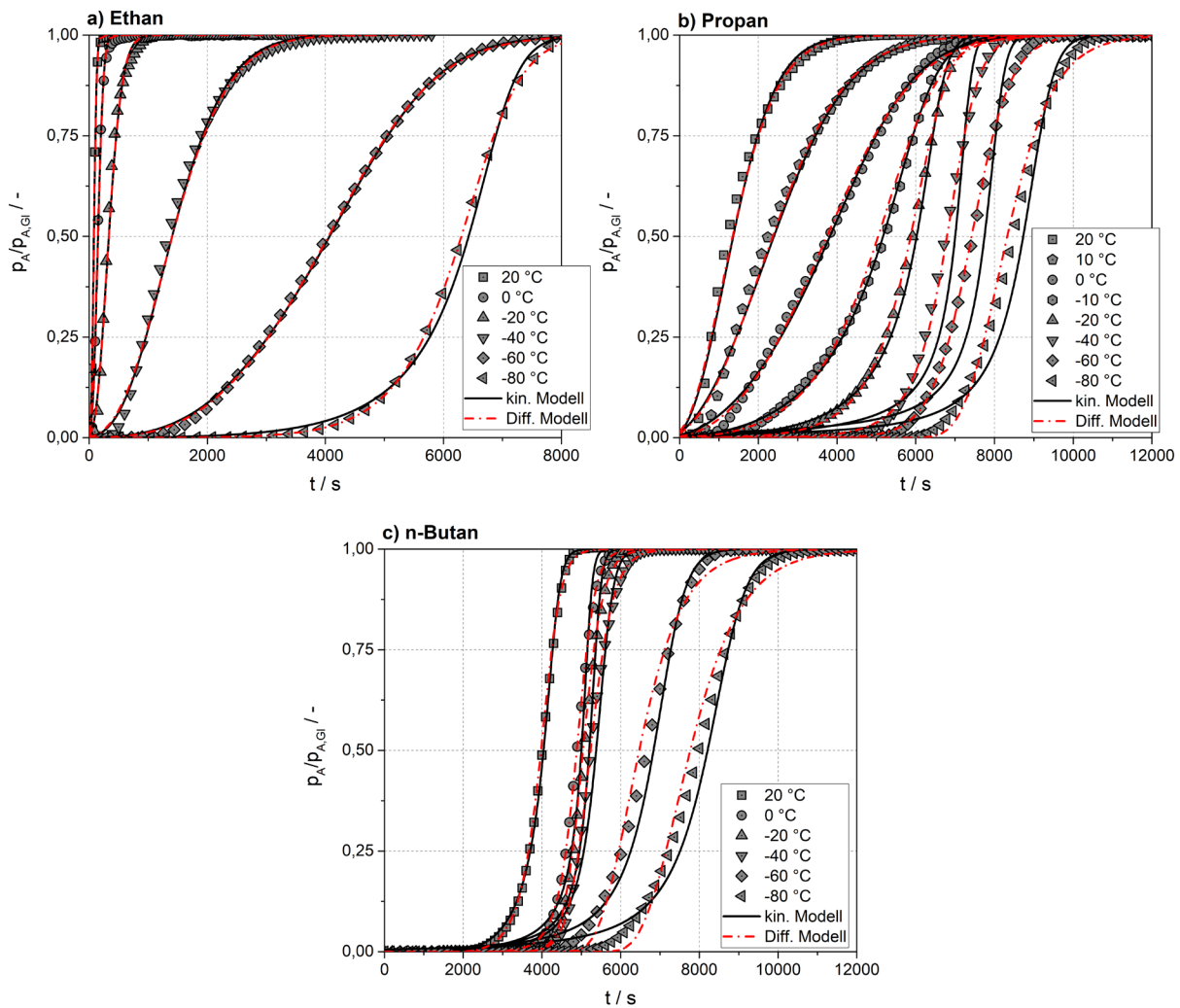


Abbildung 51 - Experimentelle und simulierte DBK von a) Ethan, b) Propan und c) n-Butan am Zeolith 13X bei  $p_{A,GI} = 500$  Pa und verschiedenen Temperaturen.

Wie bereits für die Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX beobachtet, nimmt die Gleichgewichtszeit durch Absenken der Temperatur für alle Adsorptive zu. Entgegen den Beobachtungen für die Aktivkohlen werden bei der Adsorption am Zeolith 13X unsymmetrische DBK-Profile beobachtet. Diese zeichnen sich gegenüber symmetrischen DBK-Profilen dadurch aus, dass der Wendepunkt der DBK nicht bei einer relativen Konzentration von 0,5 liegt. Bei DBK, die einen Wendepunkt bei einer relativen Konzentration von  $< 0,5$  aufweisen, ist das Profil der DBK vorwiegend rechtsgekrümmt. Dies bedeutet, dass die Dauer zwischen dem Durchbruch des Adsorptivs und dem Wendepunkt kürzer ist als die Dauer zwischen dem Wendepunkt und dem Gleichgewichtszustand. Für DBK mit Wendepunkten bei einer relativen Konzentration von  $> 0,5$  ist das Profil der DBK vorwiegend linksgekrümmt und die Dauer zwischen dem Zeitpunkt des Durchbruchs und dem Wendepunkt ist größer als die Dauer zwischen Wendepunkt und Zeitpunkt des Gleichgewichts.

Durch Absenken der Temperatur wird für die Adsorptive Ethan und Propan eine deutliche Veränderung der Symmetrie der DBK-Profile festgestellt. Bei 20 °C zeigen die DBK Profile, deren Wendepunkte bei einer relativen Konzentration  $< 0,5$  liegen. Zu tieferen Temperaturen hin wird der Wendepunkt der DBK bei immer höheren Konzentrationen vorgefunden. Bei -80 °C liegen die Wendepunkte schließlich bei relativen Konzentrationen von  $> 0,5$ . Bei den DBK von n-Butan wird ein solches Verhalten nicht beobachtet. Bei allen DBK von n-Butan befinden sich die Wendepunkte bei relativen Konzentrationen von  $> 0,5$ . Darüber hinaus fällt auf, dass sich die Profile der DBK von Propan für Temperaturen  $\leq -40$  °C und von n-Butan für Temperaturen  $\leq -20$  °C nur noch in geringem Maße verändern.

Am Beispiel der Adsorption von Propan soll die Veränderung der Symmetrie des DBK-Profils mit der Temperatur diskutiert werden. Die Form des DBK-Profils wird maßgeblich durch die Form der Isotherme sowie durch die Größe des Stofftransportwiderstands geprägt. In Abbildung 52 sind daher die DBK und Adsorptionsisothermen von Propan vergleichend dargestellt. In der Abbildung sind zum besseren Verständnis der Erläuterungen die Wendepunkte der DBK als Kreis-Symbole und die Wendepunkte der S-förmigen Isothermen als Quadrat-Symbole dargestellt.

Bei 20 °C zeigt die DBK von Propan ein unsymmetrisches Profil mit einem Wendepunkt bei einer relativen Konzentration von  $< 0,5$ . Das unsymmetrische Profil der DBK bei 20 °C kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden:

- Die Propan-Isotherme bei 20 °C zeigt eine leicht ausgeprägte konvexe Krümmung. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ist die Wanderungsgeschwindigkeit eines Volumenelements der Massentransferzone reziprok proportional zur Steigung der Adsorptionsisotherme. Für konvexe Isothermen bedeutet dies, dass Volumenelemente mit einer geringen Beladung eine höhere Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen als Volumenelemente mit einer hohen Beladung.
- Die Triebkraft der Adsorption nimmt mit steigender Beladung ab. Daher wird der Massentransfer von der fluiden auf die feste Phase mit zunehmender Dauer geringer.

Beide Effekte führen zu einer Verbreiterung der Massentransferzone über der Höhe des Festbetts, die in einer Verbreiterung der DBK mit der Zeit resultiert. Ein solches DBK-Profil wird als disperses Profil bezeichnet (siehe Kapitel 2.4).

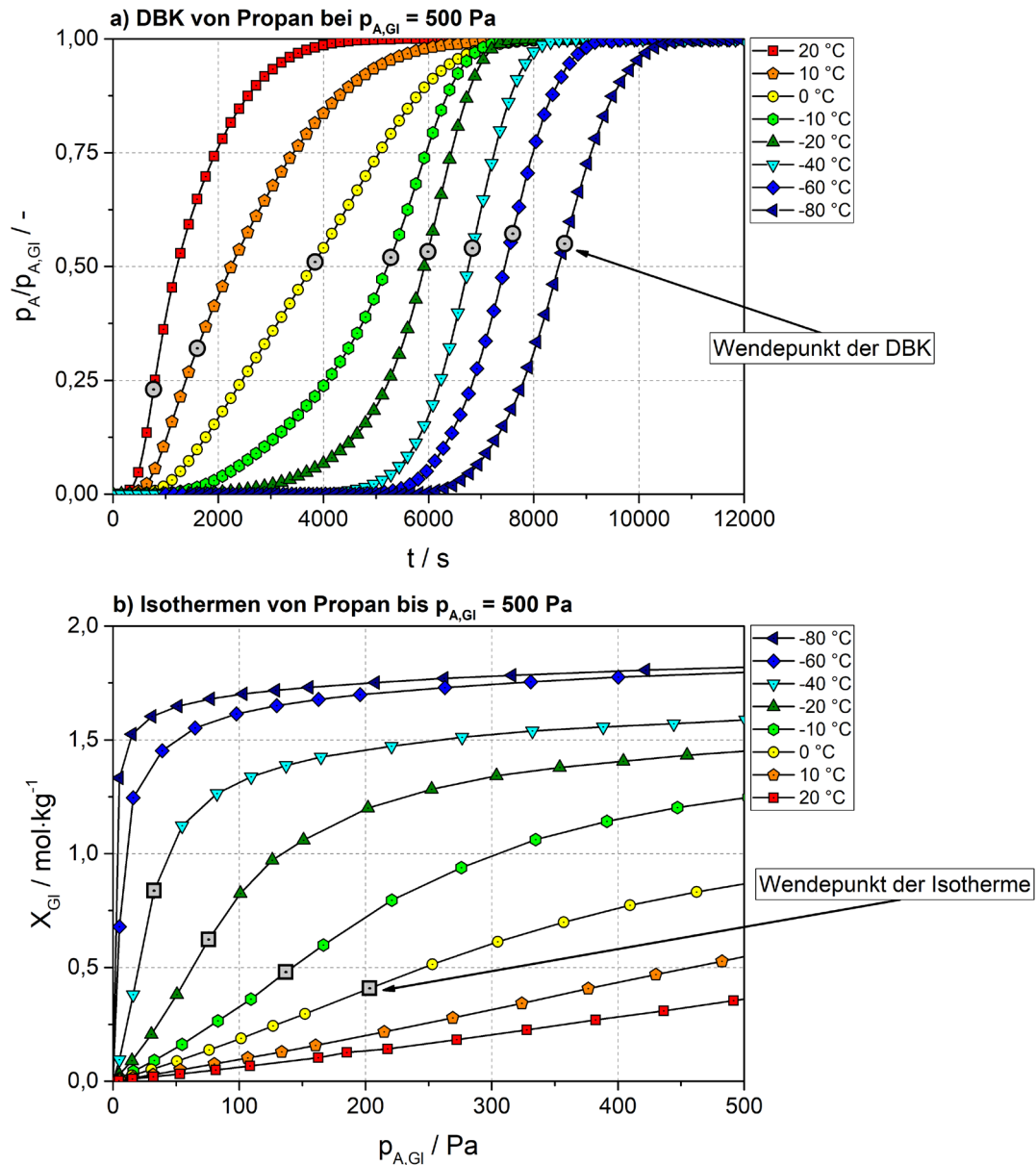


Abbildung 52 - DBK und Adsorptionsisothermen von Propan am Zeolith 13X.

Durch Absenken der Temperatur nimmt die Krümmung der Propan-Isothermen zu. Bei einer Temperatur von 0 °C ist im Partialdruckbereich bis 500 Pa bereits eine leicht ausgeprägte S-Form der Isotherme zu beobachten (siehe Abbildung 52 b)). Die S-förmige Isotherme weist im Bereich geringer Partialdrücke eine konvexe Krümmung und im Bereich höherer Partialdrücke eine konkave Krümmung auf. Eine konkave Krümmung der Isotherme führt entsprechend der

Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Isothermensteigung zu einer Selbstschärfung der Massentransferzone über der Höhe des Festbetts. Für S-kurvenförmige Isothermen kann daher die folgende Fallunterscheidung formuliert werden:

- Ist die Konzentration in der fluiden Phase geringer als die Konzentration des Wendepunkts der Isotherme, kommt es zu einer Verbreiterung der Massentransferzone über der Höhe des Festbetts und einer Verbreiterung der DBK mit der Zeit.
- Ist die Konzentration in der fluiden Phase höher als die Konzentration des Wendepunkts der Isotherme, kommt es zu einer Selbstschärfung der Massentransferzone über der Höhe des Festbetts und zu einem Aufsteilen der DBK mit der Zeit. Ein solches DBK-Profil wird als konstantes Profil bezeichnet.

Da sich der Partialdruckbereich, in dem die Isotherme eine konvexe bzw. eine konkave Krümmung aufweist, mit der Temperatur verändert, werden unterschiedliche DBK-Profile beobachtet. Eine Absenkung der Temperatur von 20 °C auf 0 °C führt dabei zu einer deutlichen Veränderung der Symmetrie der DBK. Im Vergleich zu den DBK bei 20 °C und 10 °C zeigt die DBK bei 0 °C einen nahezu linearen Anstieg der Konzentration mit der Zeit. Der Wendepunkt der DBK bei 0 °C liegt im Vergleich zu den Wendepunkten der DBK bei 20 °C und 10 °C zudem bei höheren Konzentrationen (graue Kreis-Symbole in Abbildung 52 a)). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Isotherme bei 0 °C in etwa aus gleichen Teilen aus einem konvexen und einem konkaven Bereich besteht. Im Bereich geringer Konzentrationen, wo die Isotherme konvex ist, kommt es daher zu einer Verbreiterung der Massentransferzone (disperses Profil) und im Bereich hoher Konzentration, wo die Isotherme konkav ist, zu einer Selbstschärfung der Massentransferzone (konstantes Profil).

Wird die Temperatur weiter abgesenkt, wird der Partialdruckbereich, in dem die Isotherme eine konvexe Krümmung aufweist, enger, während der Partialdruckbereich, in dem die Isotherme eine konkave Krümmung aufweist, breiter wird. Der Einfluss der konvexen Krümmung auf die DBK wird daher zunehmend geringer und der Einfluss der konkaven Krümmung zunehmend größer. Dies führt zu steileren DBK mit Absenken der Temperatur. Ein Vergleich der DBK von 0 °C und -40 °C zeigt ein deutlich steileres Profil der DBK bei -40 °C mit einem Wendepunkt bei höherer Konzentration. Die Isotherme bei -40 °C weist im Vergleich zur Isotherme bei 0 °C nur in einem geringen Partialdruckbereich eine konvexe Krümmung und in einem weiten Partialdruckbereich eine konkave Krümmung auf. Daher ist der disperse Einfluss auf das Profil



der DBK gering und das Profil der DBK wird fast vollständig durch den aufsteilenden Effekt einer konkaven Isotherme geprägt.

Die Isothermen bei  $-60\text{ °C}$  und  $-80\text{ °C}$  weisen im Messbereich ausschließlich eine konkave Form auf, da die Wendepunkte der Isothermen vermutlich vor dem ersten Messpunkt liegen. Die konkave Krümmung der Isothermen führt über den gesamten Partialdruckbereich zu einer Selbstschärfung der Massentransferzone, die zu steilen Profilen der DBK bei  $-60\text{ °C}$  und  $-80\text{ °C}$  führt. Da sich die Form der Isothermen bei einer Temperaturabsenkung von  $-40\text{ °C}$  auf  $-80\text{ °C}$  nur geringfügig ändert, weisen die entsprechenden DBK ähnliches Verhalten auf.

Eine Veränderung der Symmetrie von DBK wurde für S-förmige Isothermen u.a. von Park et al. [126] für die Adsorption von Wasser an Silicagel sowie von Yun et al. [127] für die Adsorption von Benzol an einem Typ Y-Zeolith beobachtet. Beide Arbeitsgruppen fanden eine Verschiebung des Wendepunkts der DBK in Abhängigkeit der Eingangskonzentration. Eine Veränderung der Symmetrie der DBK in Folge einer Temperaturänderung wurde in der Literatur bisher nicht diskutiert.

Die experimentellen DBK können mit dem kinetischen Modell sowie mit dem Diffusionsmodell in guter Genauigkeit simulativ nachgebildet werden. Wie bereits bei der Adsorption an den untersuchten Aktivkohlen beobachtet, nimmt die Beschreibungsgüte des kinetischen Modells für tiefe Temperaturen ab. Für die Adsorption von Propan und n-Butan ist die Diskrepanz zwischen kinetischem Modell und Diffusionsmodell für Temperaturen  $\leq -40\text{ °C}$  für Propan und  $\leq -20\text{ °C}$  für n-Butan stärker ausgeprägt als im Vergleich zur Adsorption an der Aktivkohle RX. Hier wird der Anstieg der DBK vom kinetischen Modell deutlich schlechter abgebildet. In diesem Temperaturbereich weisen die Isothermen von Propan und n-Butan steile Steigungen auf und erreichen bei 500 Pa bereits ein Sättigungsplateau. Im Vergleich zu den Isothermen bei gleicher Temperatur an der Aktivkohle RX sind diese daher deutlich stärker gekrümmt. Der effektive Diffusionskoeffizient im kinetischen Modell stellt eine über der Zeit gemittelte invariante Größe dar. Änderungen der Isothermensteigung und/oder der Beladung werden nicht berücksichtigt. Da sich diese Größen jedoch auf die Größe des Diffusionsstroms auswirken, wie im Diffusionsmodell berücksichtigt, nimmt die Beschreibungsgüte des kinetischen Modells mit zunehmender Krümmung der Isothermen ab. Die angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten und Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten sind in Abbildung 53 aufgetragen. Ein Vergleich mit Literaturdaten war zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit nicht möglich, da in

der Literatur keine kinetischen Daten zur Adsorption der Alkane am Zeolith 13X im betrachteten Messbereich verzeichnet sind.

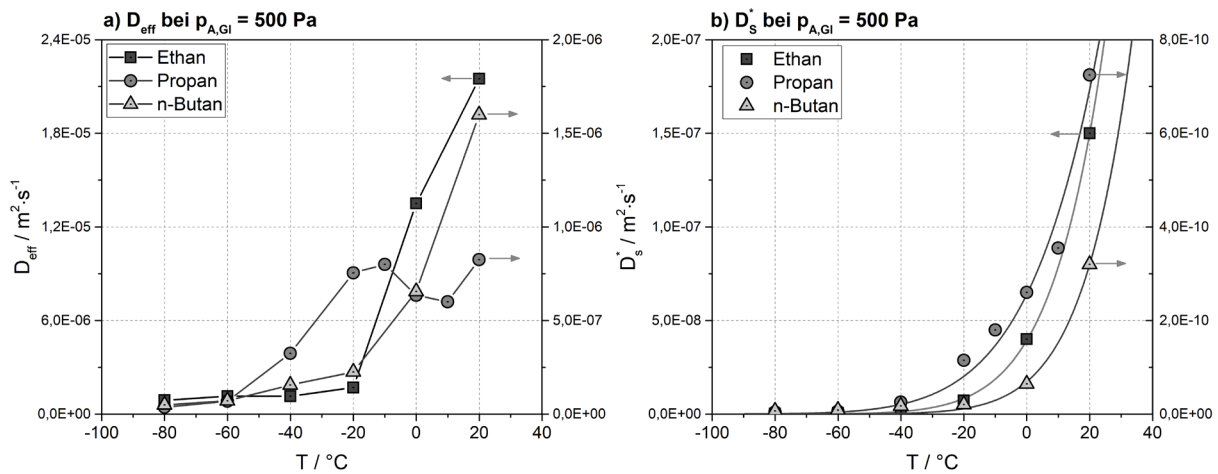


Abbildung 53 - a) Effektive Diffusionskoeffizienten und b) Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X bei  $p_{A,Gl} = 500$  Pa und verschiedenen Temperaturen.

Die angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten der Alkane (siehe Abbildung 53 a)) zeigen im Temperaturbereich von -80  $^{\circ}C$  bis -20  $^{\circ}C$  einen Anstieg mit der Temperatur. Für Temperaturen > -20  $^{\circ}C$  steigen die effektiven Diffusionskoeffizienten von Ethan und n-Butan deutlich mit der Temperatur an, während die effektiven Diffusionskoeffizienten von Propan zunächst mit der Temperatur abfallen und anschließend geringfügig ansteigen. Der ungleichmäßige Anstieg der effektiven Diffusionskoeffizienten von Ethan und n-Butan sowie die Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen -20  $^{\circ}C$  und 20  $^{\circ}C$  lässt sich physikalisch nicht deuten. Zudem werden bei einer Temperatur von 20  $^{\circ}C$  größere effektive Diffusionskoeffizienten für n-Butan gefunden als für Propan. Dies widerspricht der Erwartung einer schnelleren Diffusion mit geringerem Molgewicht. Wie bereits für die Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX festgestellt, lässt die ermittelte Änderung des effektiven Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur daher keine physikalische Interpretation zu.

Entgegen den Beobachtungen für die Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten zeigen die angepassten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten den bereits für die Adsorption der Alkane an der Aktivkohle RX beobachteten exponentiellen Anstieg mit der Temperatur. Die Kurven in Abbildung 53 b), die die Approximation eines allgemeinen Arrhenius-Ansatzes an die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten darstellen, bilden in guter Genauigkeit den Anstieg mit der Temperatur ab.

Auffällig im Vergleich zur Adsorption an der Aktivkohle RX ist der stärkere Anstieg der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten der Alkane mit der Temperatur. Beispielsweise steigt der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient von Ethan am Zeolith 13X von  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  um drei Zehnerpotenzen an, während der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient von Ethan an der Aktivkohle RX bei gleicher Temperaturerhöhung nur um eine Zehnerpotenz ansteigt. Die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion ist bei der Adsorption am Zeolith 13X daher deutlich höher als bei der Adsorption an der Aktivkohle RX. Vermutlich kann dies darauf zurückgeführt werden, dass die Oberflächendiffusion innerhalb der Poren eines Zeolith-Kristalls grundsätzlich in anderem Maße möglich ist als in den Poren einer Aktivkohle. Während die Oberflächendiffusion in den langen Schlitzporen der Aktivkohle vermutlich entlang der Gitterebenen stattfindet, findet die Oberflächendiffusion im Porensystem des Zeolith 13X vermutlich entlang der inneren Oberfläche der miteinander verbundenen Superkäfige statt. Es ist denkbar, dass die Oberflächendiffusion durch die ausgeprägte Verengung beim Übergang zwischen zwei Superkäfigen behindert wird, sodass sich die benötigte Aktivierungsenergie deutlich von der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion entlang der Gitterebene unterscheidet.

Ein Vergleich der Beiträge der Porendiffusion und der Oberflächendiffusion zum Diffusionsstrom wie in Tabelle 11 zeigt, dass auch bei der Adsorption an oxidischen Adsorbentien der Diffusionsstrom nahezu ausschließlich durch Oberflächendiffusion gebildet wird.

Der Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption wird anhand des Betaausnutzungsgrads betrachtet (siehe Kapitel 5.2.1 und Abbildung 45). Die Betaausnutzungsgrade für Ethan, Propan und n-Butan sind über der Temperatur in Abbildung 54 aufgetragen. Mit Absenken der Temperatur wird für die Alkane eine Zunahme des Betaausnutzungsgrades festgestellt, da die hinzugewonnene Kapazität die durch eine Verbreiterung des DBK-Profiles verlorene Kapazität überkompensiert. Der Grad der Zunahme ist dabei für jedes Adsorptiv unterschiedlich. Dies kann auf die deutliche Veränderung des DBK-Profiles mit der Temperatur zurückgeführt werden.

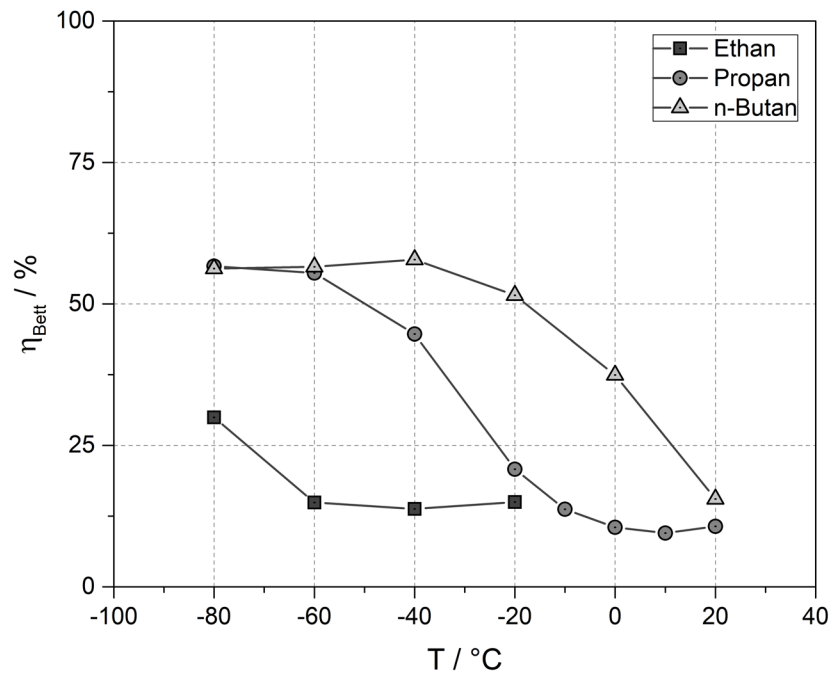


Abbildung 54 - Betaausnutzungsgrad von Ethan, Propan und n-Butan am Zeolith 13X bei  $p_{A,GI} = 500 \text{ Pa}$  für verschiedene Temperaturen.

Am Beispiel der Adsorption von Propan soll der Einfluss der Temperatur auf den Betaausnutzungsgrad erläutert werden. Bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Gleichgewichtsbeladung von Propan gering und die DBK weist eine geringe Durchbruchbeladung auf, weshalb zunächst sehr geringe Betaausnutzungsgrade erzielt werden. Eine Temperaturabsenkung von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  führt zunächst zu keiner Erhöhung des Betaausnutzungsgrads. Aufgrund des dispersen Profils der Massentransferzone kommt es zu einer zunehmenden Verbreiterung der Massentransferzone über der Höhe des Festbetts, die in diesem Temperaturbereich nicht von der Zunahme der Kapazität überkompensiert wird. Erst für Temperaturen  $\leq 0 \text{ }^\circ\text{C}$  werden steigende Betaausnutzungsgrade für Propan ermittelt. In diesem Temperaturbereich ist aufgrund der zunehmend ausgeprägten konkaven Krümmung der Adsorptionsisothermen ein Aufsteilen der DBK zu erkennen. Zwischen  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die größte Zunahme des Betaausnutzungsgrads zu beobachten. Hier nimmt der Partialdruckbereich, in dem die Isotherme eine konvexe Krümmung aufweist deutlich mit der sinkenden Temperatur ab. Dies führt bei gleichzeitiger Zunahme der Gleichgewichtsbeladung zu einer schmaleren Massentransferzone und daher zu deutlich höheren Betaausnutzungsgraden. Zwischen  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Änderung des Betaausnutzungsgrads nur marginal. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Gleichgewichtsbeladung nur in geringem Maße zunimmt und sich das Profil der DBK nur wenig verändert.

Für die Adsorption von Ethan wird der qualitativ gleiche Verlauf des Betaausnutzungsgrads mit Absenken der Temperatur beobachtet wie bei der Adsorption von Propan, wobei für die Temperaturen 20 °C und 0 °C eine Auswertung des Betaausnutzungsgrads nicht möglich war, da es zu einem instantanen Durchbruch des Adsorptivs kam. Im Vergleich zum Betaausnutzungsgrad von Propan ist der Bereich nahezu konstanter Betaausnutzungsgrade bei der Adsorption von Ethan zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Temperaturbereich, indem S-kurvenförmige Isothermen vorliegen bei tieferen Temperaturen auftritt. In diesem Temperaturbereich wird die Zunahme der Gleichgewichtskapazität durch eine Verbreiterung der Massentransferzone kompensiert. Ein deutlicher Anstieg des Betaausnutzungsgrads ist daher erst bei einer Temperaturabsenkung von -60 °C auf -80 °C zu beobachten. Die Ethan-Isotherme bei -60 °C weist etwa zu gleichen Teilen eine konvexe und eine konkave Krümmung auf. Dies führt wie bei der DBK von Propan bei 0 °C zu einem nahezu linearen Anstieg der DBK. Erst die Ethan-Isotherme bei -80 °C zeigt vorwiegend eine konkave Krümmung, weshalb das DBK-Profil schmaler wird. Bei dieser Temperatur wird die Verlangsamung der Kinetik von der Zunahme der Kapazität überkompensiert.

Bei der Adsorption von n-Butan werden im Temperaturbereich zwischen 20 °C und -80 °C konkave Isothermen beobachtet. Dies führt zu symmetrischen DBK mit schmalen DBK-Profilen. Da sich die Form der Isotherme nur wenig mit der Temperatur ändert, wird nur eine geringfügige Änderung der DBK mit der Temperatur festgestellt. Da die Gleichgewichtsbeladung mit Absenken der Temperatur zunimmt, das Profil der DBK sich jedoch nur geringfügig ändert, wird bereits bei der Absenkung von +20 °C auf 0 °C eine deutliche Zunahme des Betaausnutzungsgrads ermittelt. Für Temperaturen  $\leq -20$  °C wird nur noch eine geringe Änderung des Betaausnutzungsgrades festgestellt. In diesem Temperaturbereich ändert sich die Gleichgewichtsbeladung und die Breite der DBK-Profile nur noch in geringem Maße. Wie bei der Adsorption von Propan führt eine Absenkung der Temperatur im Bereich der Sättigung des Adsorbens daher zu keiner weiteren Erhöhung des Betaausnutzungsgrads.

#### 5.2.4 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Die Ergebnisse zur Dynamik und Kinetik der Adsorption von Ethan, Propan und n-Butan zeigen, dass das dynamische Adsorptionsverhalten in komplexer Weise von der Temperatur und der Konzentration abhängig ist. Der Einfluss der Temperatur sowie der Konzentration auf das dynamische Adsorptionsverhalten wird maßgeblich durch die Form der Isotherme und die Tem-

peraturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung geprägt. Konkave Isothermen mit steilen Anstiegen führen zu symmetrischen, steilen DBK mit hohen Betaausnutzungsgraden, während lineare oder konvexe Isothermen zu unsymmetrischen, flachen Durchbruchskurven mit niedrigen Betaausnutzungsgraden führen. Der intrapartikuläre Diffusionsstrom wird für die untersuchten mikroporösen Adsorbentien durch die Diffusion in der sorbierten Phase dominiert. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse für die hier untersuchten Stoffsysteme im betrachteten Messbereich zusammengefasst:

- Eine Absenkung der Temperatur führt an allen Adsorbentien zu einer Erhöhung der Kapazität, die sich in längeren Gleichgewichtszeiten der DBK zeigt, während die Kinetik der Adsorption verlangsamt wird, was sich in geringfügig flacheren DBK widerspiegelt.
- An kohlenstoffhaltigen Adsorbentien werden symmetrische DBK-Profile beobachtet, da die zugehörigen Isothermen konkav sind. Am Zeolith 13X werden im Bereich hoher Temperaturen unsymmetrische und mit Absenken der Temperatur zunehmend symmetrische DBK-Profile beobachtet, da die zugehörigen Isothermen im Bereich hoher Temperatur linear bzw. konvex sind und mit Absenken der Temperatur eine konkave Form annehmen.
- Bei einer Temperaturabsenkung von +20 °C auf -80 °C wird für alle Adsorbentien ein Anstieg des Betaausnutzungsgrads ermittelt. Die Zunahme der Gleichgewichtskapazität überkompensiert in diesem Temperaturbereich die Verlangsamung der Kinetik.
- Mit steigender C-Kettenlänge nimmt der Temperatureinfluss auf die Dynamik der Adsorption an den untersuchten Aktivkohlen ab und am Zeolith 13X zu.
- Das dynamische Adsorptionsverhalten kann mit dem einfachen kinetischen Modell sowie mit dem komplexeren Diffusionsmodell in guter Genauigkeit simulativ nachgebildet werden. Im Bereich tiefer Temperaturen ist die Beschreibungsgüte des Diffusionsmodells höher.
- Die mit dem kinetischen Modell angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten lassen keine physikalischen Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten zu.
- Die mit dem Diffusionsmodell angepassten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten steigen geringfügig mit der Konzentration und exponentiell mit der Temperatur an. Diese Beobachtungen lassen sich auf physikalische Effekte zurückführen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es, den Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf das dynamische Adsorptionsverhalten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im niedrigen Konzentrationsbereich bei tiefen Temperaturen an verschiedenen Adsorbentien systematisch zu untersuchen, relevante Mechanismen zu identifizieren und die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit zu quantifizieren.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde in vier Teilschritten vorgegangen:

- (1) Messung von Adsorptions-Durchbruchskurven bei tiefen Temperaturen.
- (2) Berechnung der thermodynamischen Daten (Adsorptionsisothermen und –enthalpien) und Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Thermodynamik.
- (3) Dynamische Simulation der experimentellen Durchbruchskurven.
- (4) Extraktion von Diffusionskoeffizienten aus den Simulationen und Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Kinetik.

Damit sollte die Frage beantwortet werden, in welchem Maße eine Absenkung der Adsorptionstemperatur zu einer Erhöhung der Adsorptionskapazität und zu einer Verlangsamung der Kinetik bei der Adsorption in durchströmten Festbetten führt.

Zur Aufnahme von Durchbruchskurven im Temperaturbereich  $< 0\text{ °C}$  wurde im Rahmen dieser Arbeit eine kontinuierlich durchströmte Festbettversuchsanlage aufgebaut und in Betrieb genommen. Mit dieser Versuchsanlage wurden kumulativ Adsorptionsisothermen und Durchbruchskurven von Ethan, Propan und n-Butan an verschiedenen mikroporösen Aktivkohlen und am Zeolith 13X in einem Konzentrationsbereich von 5 Pa bis 1200 Pa und in einem Temperaturbereich von  $60\text{ °C}$  bis  $-80\text{ °C}$  aufgenommen. Die ermittelten Gleichgewichtsdaten wurden in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur mit der temperaturabhängigen Toth-Isotherme beschrieben. Die Berechnung der Adsorptionseenthalpien erfolgte mit der Isosterenmethode. Die experimentellen Durchbruchskurven wurden mittels dynamischer Simulation auf Basis eines einfachen kinetischen Modells und eines komplexeren Diffusionsmodells nachgebildet. Die daraus ermittelten Kinetik-Parameter wurden hinsichtlich der Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur analysiert.

Die Adsorption der Alkane führt an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien zu konkaven Isothermen, deren Krümmung mit Absenken der Temperatur zunimmt. Adsorptionsplätze in Mikroporen werden zuerst besetzt, da die energetische Wertigkeit dieser Plätze hoch ist. Erst wenn die Anzahl energetisch hochwertiger Adsorptionsplätze erschöpft ist, kommt es zur Adsorption in Meso- und Makroporen. Daher weisen die Adsorptionsisothermen an Aktivkohle steile Anstiege auf, die mit zunehmender Beladung abflachen. Durch Absenken der Temperatur wird die kinetische Energie der Adsorptive herabgesetzt und das Adsorptionsvermögen erhöht. Die Steigung der Isothermen nimmt zu. Da die Sättigungsbeladung in geringerem Maße mit der Temperatur ansteigt als die Steigung der Isotherme, nimmt die Krümmung der Isotherme zu.

Die Adsorptionsisothermen der Alkane am Zeolith 13X zeigen unterschiedliche Verläufe. Im Bereich hoher Temperaturen sind die Ethan-Isothermen linear. Die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze im Zeolith-Kristall des Zeolith 13X ist geringer als in den Mikroporen der Aktivkohle. Durch Absenken der Temperatur steigt die Kapazität an. Es werden zunehmend anziehende laterale Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorptmolekülen ausgebildet. Diese führen zu einem Anstieg des Adsorptionsvermögens mit der Beladung und zu S-kurvenförmigen Isothermen. Durch weitere Absenkung der Temperatur verschiebt sich der Wendepunkt der Isothermen zu geringen Partialdrücken. Bei tiefen Temperaturen sind die Isothermen nahezu ausschließlich konkav. Für die Adsorption von Propan und n-Butan folgt die Änderung der Isothermenform der selben Systematik, findet jedoch bei höheren Temperaturen statt, da die Beladung mit der C-Kettenlänge ansteigt.

Die Stärke der Wechselwirkungen nimmt mit steigender C-Kettenlänge der Adsorptive zu, da die Anzahl an molekularen Bindungsstellen und die Polarisierbarkeit der Moleküle ansteigt. Für Ethan werden an den untersuchten Adsorbentien isostere Adsorptionseenthalpien von durchschnittlich  $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt. Mit jedem weiteren Kohlenstoffatom steigt die Adsorptionseenthalpie im Schnitt um  $7\text{-}8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Von Ethan bis n-Butan steigt die Kapazität im Bereich geringer Beladung aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen deutlich an. Darüber hinaus ist die Adsorption in Poren mit Porengrößen im Bereich des kritischen Moleküldurchmessers besonders begünstigt, da Wechselwirkungen mit mehr als einer Porenwand auftreten können.

Durch Absenken der Temperatur wird für alle Stoffsysteme die Gleichgewichtsbeladung erhöht. Je stärker die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens ist, desto größer ist die Temperaturabhängigkeit. Im Bereich geringer Beladung steigt die Gleichgewichtsbeladung



in etwa exponentiell mit der Temperatur an. Mit Zunahme der Beladung wird das Adsorptionsvermögen zunehmend durch die einsetzende Sättigung des Adsorbens gehemmt, weshalb der Einfluss der Temperatur geringer wird. Im Bereich der Sättigung führt eine weitere Absenkung der Temperatur nur zu einem geringen Anstieg der Beladung, der auf die Zunahme der Sättigungsbeladung mit Absenken der Temperatur zurückgeführt werden kann.

Bei der Adsorption der Alkane an kohlenstoffhaltigen Adsorbentien werden für den gesamten Messbereich symmetrische DBK-Profile beobachtet, die auf die konkave Form der Adsorptionsisothermen zurückgeführt können. Eine Absenkung der Temperatur führt nur zu einer geringen Änderung des DBK-Profiles, da die Zunahme der Triebkraft der Adsorption weitgehend durch die Abnahme des Stofftransportkoeffizienten kompensiert wird. Für die Effizienz der Adsorptionskolonne bedeutet eine Absenkung der Temperatur daher eine Zunahme der Durchbruchbeladung und höhere Betaausnutzungsgrade.

Bei der Adsorption am Zeolith 13X werden für die Adsorption von Ethan und Propan im Bereich hoher Temperaturen unsymmetrische DBK-Profile beobachtet, die mit Absenken der Temperatur in symmetrische DBK-Profile übergehen. Bei hohen Temperaturen zeigen die Isothermen von Ethan und Propan einen linearen bzw. konvexen Verlauf, der zu einem dispersen Profil der DBK führt. Bei tiefen Temperaturen sind die Isothermen von Ethan und Propan konkav gekrümmt. Dies führt zu symmetrischen DBK-Profilen. Im Gegensatz dazu sind die Isothermen von n-Butan bereits bei einer Temperatur von 20 °C fast ausschließlich konkav, sodass für den gesamten Temperaturbereich symmetrische DBK-Profile vorgefunden werden.

Die experimentellen DBK der untersuchten Stoffsysteme können in guter Genauigkeit mit dem einfachen kinetischen Modell und dem komplexeren Diffusionsmodell simulativ nachgebildet werden. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten erlauben keine physikalische Interpretation, während die ermittelten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten bekannten physikalischen Gesetzmäßigkeiten folgen. So wird ein geringfügiger Anstieg mit der Konzentration und ein exponentieller Anstieg mit der Temperatur festgestellt. Eine Abschätzung der Beiträge der Porendiffusion und der Oberflächendiffusion zum Diffusionsstrom zeigt, dass der Beitrag der Porendiffusion vernachlässigbar klein ist.

## 6.2 Kritische Diskussion

Das begrenzte Wissen über die genauen Abläufe der Adsorption im Inneren der untersuchten Adsorbentien sowie die Unsicherheiten bei der Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Adsorbentien führen zu Einschränkungen bei der Interpretation der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Zum Beispiel werden für die Adsorption von Ethan an der Aktivkohle CMS 55 im Vergleich zu den anderen untersuchten Aktivkohlen die höchsten Gleichgewichtsbeladungen und Adsorptionseenthalpien im Bereich geringer Beladungen ermittelt. Die zur Deutung dieser Beobachtung verfügbaren charakteristischen Eigenschaften der Aktivkohlen wie das Porenvolumen, die BET-Oberfläche oder die Porengrößenverteilung sind jedoch nicht genau genug bestimmbar, um eindeutige Rückschlüsse zuzulassen. Vor allem die zur Bestimmung der Porengrößenverteilung verwendete NLDFT-Methode weist für Aktivkohlen hohe Unsicherheiten auf [117]. Hier könnten fundiertere Methoden zur Charakterisierung des Porensystems von Aktivkohlen zu neuen Informationen bzgl. des Adsorptionsverhaltens führen, z.B. die *Quenched-Solid-Density-Functional-Theory*-Methode (kurz QDFT-Methode) [101,116]. Da die dafür benötigte Auswertesoftware jedoch nicht zur Verfügung stand, wurde eine solche Auswertung im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

Darüber hinaus ist nur wenig über die Oberflächenchemie der untersuchten Aktivkohlen bekannt. Beispielsweise sind keine Informationen über die Anzahl der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche vorhanden. Besonders im Bereich geringer Beladung könnten große Unterschiede in der Anzahl dieser aktiven Zentren zu unterschiedlich starken Wechselwirkungen führen, die die Größe der Gleichgewichtsbeladung bestimmen. Erste Ansätze auf dem Gebiet der chemischen Charakterisierung von Aktivkohlen liefern experimentelle Arbeiten mit der Boehm-Titration, der Thermodesorption, der Messung von Exzessisothermen und von Adsorptionseenthalpien [47,128,129].

Neben den verwendeten Methoden zur Bestimmung der Adsorbenseigenschaften ist die Auswahl der verwendeten Modelle zur Beschreibung der Thermodynamik und der Kinetik der Adsorption kritisch zu hinterfragen.

Die zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen gut geeignete Toth-Isotherme, stellt eine empirische Erweiterung der Langmuir-Isotherme dar. Daher ist streng genommen eine physikalische Interpretation der Isothermenparameter nicht zulässig. In Vorarbeiten wurden deshalb verschiedene Isothermengleichungen, darunter auch physikalisch konsistente Modelle wie die

Langmuir-Isotherme oder die Fowler-Guggenheim-Isotherme [63] auf ihre Eignung überprüft. Da die Beschreibung der Gleichgewichtsbeladung mit diesen Isothermen-Gleichungen entweder deutlich schlechter war wie im Fall der Langmuir-Isotherme oder eine Implementierung in die Simulationsumgebung nicht möglich war wie im Fall der Fowler-Guggenheim-Isotherme, wurden diese Isothermengleichungen nicht verwendet.

Des Weiteren wurden mehrere vereinfachende Annahmen innerhalb des physikalischen Modells der Gasphasenadsorption getroffen (siehe Kapitel 3), die sich auf die Größe des angepassten Kinetik-Parameters auswirken können. Eine der prägendsten Annahmen stellt die Annahme sphärischer Partikel dar. Wie bereits für die Adsorption von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen in Kapitel 5.2.2 diskutiert wurde, ist die hier vorgenommene Berechnung von Äquivalentdurchmessern kritisch zu betrachten. Dies liegt daran, dass die bei der Diffusion in ein nicht-sphärisches Partikel auftretenden Konzentrationsgradienten von mehr als einer Dimension abhängen. Eine eindimensionale Betrachtung, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, bildet den Stoffübergang von der fluiden auf die feste Phase daher nicht vollumfänglich ab. Wie anhand der Ergebnisse der Simulation gezeigt werden konnte, lässt sich das dynamische Adsorptionsverhalten dennoch erfolgreich nachbilden.

Im Diffusionsmodell wurde die Beladungsabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten mit dem Modell nach Darken [69] beschrieben. Für sehr hohe Bedeckungsgrade läuft der Oberflächendiffusionskoeffizient im Darken-Modell gegen unendlich (siehe Kapitel 2.3.2). Dieses Verhalten widerspricht der Erwartung, dass der Oberflächendiffusionskoeffizient im Bereich der Sättigung des Adsorbens gegen einen Grenzwert konvergiert [68]. Es ist daher kritisch zu hinterfragen, ob die Diffusion im Bereich sehr hoher Beladungen durch das verwendete Darken-Modell physikalisch korrekt beschrieben wird. Modelle, die diesem Verhalten Rechnung tragen, wurden u.a. von Yang et al. [84], Suzuki and Fujii [85] sowie Chen und Yang [86] vorgeschlagen. Eine Implementierung dieser komplexen Modelle stellt sich jedoch als schwierig dar, da viele nicht bekannte Energie-Parameter benötigt werden.

### 6.3 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit liefern einige Ansätze für weiterführende Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der adsorptiven Abscheidung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen.

Einen Grundpfeiler für ein besseres Verständnis der Temperaturabhängigkeit des dynamischen Adsorptionsverhaltens stellt weiterhin die Erweiterung der Stoffdatenbasis dar. Wie anhand der Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt wurde, ist die Übertragbarkeit von Modellvorstellungen von einem Stoffsystem auf ein anderes innerhalb enger Grenzen möglich (Ethan an verschiedenen Aktivkohlen), doch versagt eine Übertragbarkeit oft, wenn sich die Eigenschaften der Stoffsysteme stark unterscheiden (Alkane an Aktivkohle / Zeolith 13X). Eine breitere Stoffdatenbasis erlaubt, weitere für ein Stoffsystem spezifische Mechanismen zu erkennen und bei der Übertragung auf andere Stoffsysteme zu berücksichtigen. Beispielsweise wäre die Erweiterung der Stoffdatenbasis um thermodynamische und kinetische Daten der Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Alkenen und Alkinen interessant. Da ungesättigte Kohlenwasserstoffe über Quadrupole verfügen, könnte so der Einfluss zusätzlicher Wechselwirkungen, wie sie beispielsweise bei der Adsorption an Zeolithen mit den inkorporierten Alkali- bzw. Erdalkalimetallen zu erwarten sind, in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. In diesem Zusammenhang wäre ebenfalls eine Variation des Kations interessant. Beispielsweise könnte das Natriumkation des Zeolith 13X schrittweise durch Calciumkationen getauscht werden, um so den Einfluss der induzierten Wechselwirkungen zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurde die Adsorption einer Komponente aus einem inerten Trägergas untersucht. In industriellen Ablüften und Prozessgasen liegen üblicherweise viele verschiedene Komponenten vor, die sich in ihrem Adsorptionsverhalten gegenseitig beeinflussen können. Da eine Abschätzung der Mehrkomponenten-Adsorption mit Modellen wie dem *Ideal-Adsorbed-Solution-Theory*-Modell (kurz IAST-Modell) auf Basis von Einkomponenten-Stoffdaten in vielen Fällen möglich ist [130], gilt es zu klären, ob diese Modelle auch im Bereich tiefer Temperaturen erfolgreich angewendet werden können.

Zu den am schwächsten adsorbierenden Kohlenwasserstoffen zählt Methan. Aufgrund steigender Emissionsgrenzwerte und dem Aufschwung der LNG-Technologie rückt die Abscheidung von Methan aus Prozessgasen zunehmend in den Fokus aktueller Forschungsarbeiten. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt haben, steigt der Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtskapazität zu kürzeren C-Kettenlängen hin deutlich an. Es ist daher vorstellbar, dass eine Absenkung der Temperatur die Kapazität für Methan soweit steigert, dass eine adsorptive Abscheidung als wirtschaftliches Trennverfahren eingesetzt werden kann. In diesem Zusammenhang wäre eine Kombination aus Temperature-Swing-Adsorption und Pressure-Swing-Adsorption

---

denkbar, wie sie aktuell bereits für die Optimierung von Luftzerlegern [131] oder die Aufreinigung von Erdgas [132] untersucht wird.

## VI Literaturverzeichnis

- [1] S. Mokhatab, Handbook of liquefied natural gas, Gulf, Oxford, 2014.
- [2] J. L. Humphrey and G. E. Keller, Separation process technology, McGraw-Hill, London, 1997.
- [3] M. Aydin, K. R. Verhulst, E. S. Saltzman, M. O. Battle, S. A. Montzka et al., “Recent decreases in fossil-fuel emissions of ethane and methane derived from firm air,” *Nature*, vol. 476, no. 7359, pp. 198–201, 2011.
- [4] D. Helmig, S. Rossabi, J. Hueber, P. Tans, S. A. Montzka et al., “Reversal of global atmospheric ethane and propane trends largely due to US oil and natural gas production,” *Nature Geoscience*, vol. 9, no. 7, pp. 490–495, 2016.
- [5] C. R. Thompson, J. Hueber, and D. Helmig, “Influence of oil and gas emissions on ambient atmospheric non-methane hydrocarbons in residential areas of Northeastern Colorado,” *Elementa: Science of the Anthropocene*, vol. 2, p. 35, 2014.
- [6] P. Hausmann, R. Sussmann, and D. Smale, “Contribution of oil and natural gas production to renewed increase in atmospheric methane (2007–2014): Top–down estimate from ethane and methane column observations,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 5, pp. 3227–3244, 2016.
- [7] “66. BP Statistical Review of World Energy,” BP Europe SE, 2017.
- [8] F. O’Sullivan and S. Paltsev, “Shale gas production: Potential versus actual greenhouse gas emissions,” *Environmental Research Letters*, vol. 7, no. 4, p. 44030, 2012.
- [9] S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak, Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices, Elsevier Science, Burlington, 2015.
- [10] “Annual Energy Outlook 2016,” U.S. Department of Energy, 2017.
- [11] B. Franco, W. Bader, G. C. Toon, C. Bray, A. Perrin et al., “Retrieval of ethane from ground-based FTIR solar spectra using improved spectroscopy: Recent burden increase above Jungfraujoch,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 160, pp. 36–49, 2015.
- [12] N. P. Cheremisnoff, A. R. Davletshin, and P. E. Rosenfeld, Responsible care: A new strategy for pollution prevention and waste reduction through environmental management, Gulf Pub. Co, Texas, 2008.
- [13] P. Rao, S. Ankam, M. Ansari, A. G. Gavane, A. Kumar et al., “Monitoring of hydrocarbon emissions in a petroleum refinery,” *Environmental monitoring and assessment*, vol. 108, 1-3, pp. 123–132, 2005.

- 
- [14] M. Nitsche, *Abluft-Fibel: Reinigung lösemittelhaltiger Abgase*, Springer Berlin Heidelberg; Imprint: Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2015.
- [15] M. Childs and A. W. Sipkema, "Hydrocarbon Gas Storage Tank Blanketing for FPSOS to eliminate VOC emissions," SPE International Health, Safety & Environment Conference, 2006.
- [16] Hans-Jürgen Reinhardt and Hans-R. Himmen, "Inerting in the chemical industry," Hydrocarbon Processing, 2010.
- [17] T. A. Gallagher and C. R. Desjardins, "Floating-Roof Tanks: Design and Operation in the Petroleum Industry," in 2000 3rd International Pipeline Conference, IPC2000-117, V001T02A007.
- [18] Linde AG, *Tiefkalte Abgasreinigung: Linde und AQ entwickeln mobiles System zur Behandlung von Schiffsemissionen.*, Unterschleißheim, 2013.
- [19] Air Liquide Advanced Technologies Division, *VOCs and activated carbon clothes: TCA filters: upstream or downstream*, 2007.
- [20] V. K. Gupta and N. Verma, "Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption," Chemical Engineering Science, vol. 57, no. 14, pp. 2679–2696, 2002.
- [21] P. Dwivedi, V. Gaur, A. Sharma, and N. Verma, "Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber," Separation and Purification Technology, vol. 39, 1-2, pp. 23–37, 2004.
- [22] Dieter Bathen, Florian Birkmann, Christoph Pasel, Guido Schraven, *Kryogene Adsorption (DE 102015012423 A1)*, Patentschrift, 2017.
- [23] E. A. Roszak and M. Chorowski, "Exergy analysis of combined simultaneous Liquid Natural Gas vaporization and Adsorbed Natural Gas cooling," Fuel, vol. 111, pp. 755–762, 2013.
- [24] T. Gao, W. Lin, and A. Gu, "Improved processes of light hydrocarbon separation from LNG with its cryogenic energy utilized," Energy Conversion and Management, vol. 52, no. 6, pp. 2401–2404, 2011.
- [25] M. A. Moreira, A. M. Ribeiro, A. F.P. Ferreira, and A. E. Rodrigues, "Cryogenic pressure temperature swing adsorption process for natural gas upgrade," Separation and Purification Technology, vol. 173, pp. 339–356, 2017.
- [26] D. Saha, T. M. Fieback, and B. Tom, "Characteristics of Methane Adsorption in Micro-Mesoporous Carbons at Low and Ultra-High Pressure," Energy Technology, vol. 4, no. 11, pp. 1392–1400, 2016.

- [27] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha et al., "Methane storage in metal-organic frameworks: Current records, surprise findings, and challenges," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 32, pp. 11887–11894, 2013.
- [28] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, and S. Deng, "Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a magnesium-based metal organic framework," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 353, no. 2, pp. 549–556, 2011.
- [29] M. Klimakow, *Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs): Mechanochemische Synthesen Charakterisierung der Strukturen und Eigenschaften Anwendungspotentiale*, Dissertationsschrift, Humboldt-Universität, Berlin, 2013.
- [30] C. A. Grande and R. Blom, "Cryogenic Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Zeolites 4A and 13X," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 10, pp. 6688–6693, 2014.
- [31] R. J. Harper, G. R. Stifel, and R. B. Anderson, "Adsorption of gases on 4A synthetic zeolite," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 47, no. 24, pp. 4661–4670, 1969.
- [32] S. U. Rege, J. Padin, and R. T. Yang, "Olefin/paraffin separations by adsorption: II-Complexation vs. kinetic separation," *AIChE Journal*, vol. 44, no. 4, pp. 799–809, 1998.
- [33] F. A. Da Silva and A. E. Rodrigues, "Adsorption Equilibria and Kinetics for Propylene and Propane over 13X and 4A Zeolite Pellets," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 5, pp. 2051–2057, 1999.
- [34] K. F. Loughlin, M. A. Hasanain, and H. B. Abdul-Rehman, "Quaternary, ternary, binary, and pure component sorption on zeolites. 2. Light alkanes on Linde 5A and 13X zeolites at moderate to high pressures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 29, no. 7, pp. 1535–1546, 1990.
- [35] R. W. Triebe, F. H. Tezel, and K. C. Khulbe, "Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites," *Gas Separation & Purification*, vol. 10, no. 1, pp. 81–84, 1996.
- [36] H. Jarvelin and J. R. Fair, "Adsorptive separation of propylene-propane mixtures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, no. 10, pp. 2201–2207, 1993.
- [37] R. P. Danner and E. C. F. Choi, "Mixture Adsorption Equilibria of Ethane and Ethylene on 13X Molecular Sieves," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 17, no. 4, pp. 248–253, 1978.
- [38] R. Reich, W. T. Ziegler, and K. A. Rogers, "Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212–301 K and Pressures to 35 Atmospheres," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 19, no. 3, pp. 336–344, 1980.



- [39] W. Zhu, J. C. Groen, A. van Miltenburg, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, "Comparison of adsorption behaviour of light alkanes and alkenes on Kureha activated carbon," *Carbon*, vol. 43, no. 7, pp. 1416–1423, 2005.
- [40] P. L. J. Mayfield and D. D. Do, "Measurement of the single-component adsorption kinetics of ethane, butane and pentane onto activated carbon using a differential adsorption bed," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 30, no. 6, pp. 1262–1270, 1991.
- [41] W. Zhu, F. Kapteijn, J. C. Groen, M. J. G. Linders, and J. A. Moulijn, "Adsorption of Butane Isomers and SF<sub>6</sub> on Kureha Activated Carbon: 2. Kinetics," *Langmuir*, vol. 20, no. 5, pp. 1704–1710, 2004.
- [42] A. A. García Blanco, A. F. Vallone, S. A. Korili, A. Gil, and K. Sapag, "A comparative study of several microporous materials to store methane by adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 224, pp. 323–331, 2016.
- [43] Y. Yang, N. Burke, S. Ali, S. Huang, S. Lim et al., "Experimental studies of hydrocarbon separation on zeolites, activated carbons and MOFs for applications in natural gas processing," *RSC Advances*, vol. 7, no. 21, pp. 12629–12638, 2017.
- [44] G. S. Cheripally, A. Mannava, G. Kumar, R. Gupta, P. Saha et al., "Measurement and Modeling of Adsorption of Lower Hydrocarbons on Activated Carbon," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 58, no. 6, pp. 1606–1612, 2013.
- [45] A. Malek and S. Farooq, "Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel," *AIChE Journal*, vol. 43, no. 3, pp. 761–776, 1997.
- [46] K. S. Walton, C. L. Cavalcante, and M. D. Levan, "Adsorption Equilibrium of Alkanes on a High Surface Area Activated Carbon Prepared from Brazilian Coconut Shells," *Adsorption*, vol. 11, no. 2, pp. 107–111, 2005.
- [47] C. Bläker, C. Pasel, M. Luckas, F. Dreisbach, and D. Bathen, "Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 241, pp. 1–10, 2017.
- [48] E. Costa, G. Calleja, and F. Domingo, "Adsorption of gaseous hydrocarbons on activated carbon: Characteristic kinetic curve," *AIChE Journal*, vol. 31, no. 6, pp. 982–991, 1985.
- [49] C.-C. Huang and J. R. Fair, "Study of the adsorption and desorption of multiple adsorbates in a fixed bed," *AIChE Journal*, vol. 34, no. 11, pp. 1861–1877, 1988.
- [50] D. D. Do, X. Hu, and P.L.J. Mayfield, "Multicomponent adsorption of ethane, n-butane and n-pentane in activated carbon," *Gas Separation & Purification*, vol. 5, no. 1, pp. 35–48, 1991.

- [51] X. Hu and D. D. Do, "Multicomponent adsorption kinetics of hydrocarbons onto activated carbon: Contribution of micropore resistance," *Chemical Engineering Science*, vol. 48, no. 7, pp. 1317–1323, 1993.
- [52] X. Hu and D. D. Do, "Contribution of concentration-dependent surface diffusion in ternary adsorption kinetics of ethane, propane and n-butane in activated carbon," *Adsorption*, vol. 2, no. 3, pp. 217–225, 1996.
- [53] D. D. Do, "A model for surface diffusion of ethane and propane in activated carbon," *Chemical Engineering Science*, vol. 51, no. 17, pp. 4145–4158, 1996.
- [54] K. Wang, "Sorption Equilibria and Kinetics of Hydrocarbons onto Activated Carbon Samples Having Different Micropore Size Distributions," *Adsorption*, vol. 5, no. 1, pp. 25–37, 1999.
- [55] J. Mugge, H. Bosch, and T. Reith, "Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous particles," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 18, pp. 5351–5360, 2001.
- [56] H. D. Do, D. D. Do, and I. Prasetyo, "Surface diffusion and adsorption of hydrocarbons in activated carbon," *AIChE Journal*, vol. 47, no. 11, pp. 2515–2525, 2001.
- [57] K. Wang, S. Qiao, and X. Hu, "Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information," *Separation and Purification Technology*, vol. 34, 1-3, pp. 165–176, 2004.
- [58] D. Bathen and M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer, Berlin, New York, 2001.
- [59] B. Burrichter, C. Pasel, M. Luckas, and D. Bathen, "Experimental and theoretical study on the adsorptive drying of primary alcohols in a fixed bed adsorber," *Separation and Purification Technology*, vol. 145, pp. 39–49, 2015.
- [60] A. Möller, R. Eschrich, C. Reichenbach, J. Guderian, M. Lange et al., "Dynamic and equilibrium-based investigations of CO<sub>2</sub>-removal from CH<sub>4</sub>-rich gas mixtures on microporous adsorbents," *Adsorption*, vol. 23, 2-3, pp. 197–209, 2017.
- [61] S. Scholl, H. Kajsika, and A. Mersmann, "Adsorption and desorption kinetics in activated carbon," *Gas Separation & Purification*, vol. 7, no. 4, pp. 207–212, 1993.
- [62] M. Gholami, M. R. Talaie, and S. F. Aghamiri, "The development of a new LDF mass transfer correlation for adsorption in fixed beds," *Adsorption*, vol. 22, no. 2, pp. 195–203, 2016.
- [63] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998.
- [64] C. Aharoni, "Adsorption by nonhomogeneous porous solids—effect of adsorption energy gradient on surface flow," *AIChE Journal*, vol. 33, no. 2, pp. 303–306, 1987.

- [65] A. Seidel and P. S. Carl, "The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous adsorbents," *Chemical Engineering Science*, vol. 44, no. 1, pp. 189–194, 1989.
- [66] K. J. Sladek, E. R. Gilliland, and R. F. Baddour, "Diffusion on Surfaces. II. Correlation of Diffusivities of Physically and Chemically Adsorbed Species," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 13, no. 2, pp. 100–105, 1974.
- [67] J.-G. Choi, D. D. Do, and H. D. Do, "Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 19, pp. 4005–4031, 2001.
- [68] I. Medved' and R. Černý, "Surface diffusion in porous media: A critical review," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 142, 2-3, pp. 405–422, 2011.
- [69] L.S. Darken, "Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems," *Trans. AIME*, no. 175, pp. 1377–1383, 1948.
- [70] M. Dvoyashkin, A. Khokhlov, S. Naumov, and R. Valiullin, "Pulsed field gradient NMR study of surface diffusion in mesoporous adsorbents," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 125, 1-2, pp. 58–62, 2009.
- [71] R. Valiullin, J. Kärger, and R. Gläser, "Correlating phase behaviour and diffusion in mesopores: perspectives revealed by pulsed field gradient NMR," *Physical chemistry chemical physics*, vol. 11, no. 16, pp. 2833–2853, 2009.
- [72] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York, 1984.
- [73] R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, Butterworths, Boston, 1987.
- [74] U. von Gemmingen, "A new approach to adsorption isotherms," *Gas Separation & Purification*, vol. 7, no. 3, pp. 175–181, 1993.
- [75] A. Malek and S. Farooq, "Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon," *AIChE Journal*, vol. 42, no. 11, pp. 3191–3201, 1996.
- [76] S. Giraudet, P. Pré, and P. Le Cloirec, "Modeling the Temperature Dependence of Adsorption Equilibria of VOC(s) onto Activated Carbons," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 136, no. 1, pp. 103–111, 2010.
- [77] Z. Wang, X. Tang, G. Yue, B. Kang, C. Xie et al., "Physical simulation of temperature influence on methane sorption and kinetics in coal: Benefits of temperature under 273.15K," *Fuel*, vol. 158, pp. 207–216, 2015.
- [78] N. V. Choudary, P. Kumar, T. S. G. Bhat, S. H. Cho, S. S. Han et al., "Adsorption of Light Hydrocarbon Gases on Alkene-Selective Adsorbent," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, no. 11, pp. 2728–2734, 2002.

- [79] S. Hosseinpour, S. Fatemi, Y. Mortazavi, M. Gholamhoseini, and M. T. Ravanchi, "Performance of CaX Zeolite for Separation of  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ , and  $CH_4$  by Adsorption Process; Capacity, Selectivity, and Dynamic Adsorption Measurements," *Separation Science and Technology*, vol. 46, no. 2, pp. 349–355, 2010.
- [80] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH, Weinheim, 1988.
- [81] J. B. Butt, *Reaction kinetics and reactor design*, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [82] J. Kärger, D. M. Ruthven, and D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012.
- [83] K. HIGASHI, H. ITO, and J. OISHI, "Surface Diffusion Phenomena in Gaseous Diffusion, (I)," *Journal of the Atomic Energy Society of Japan / Atomic Energy Society of Japan*, vol. 5, no. 10, pp. 846–853, 1963.
- [84] R. T. Yang, J. B. Fenn, and G. L. Haller, "Modification to the Higashi model for surface diffusion," *AIChE Journal*, vol. 19, no. 5, pp. 1052–1053, 1973.
- [85] M. Suzuki and T. Fujii, "Concentration dependence of surface diffusion coefficient of propionic acid in activated carbon particles," *AIChE Journal*, vol. 28, no. 3, pp. 380–385, 1982.
- [86] Y. D. Chen and R. T. Yang, "Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion," *AIChE Journal*, vol. 37, no. 10, pp. 1579–1582, 1991.
- [87] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, USA, 2003.
- [88] D. J. Gunn, "Axial and radial dispersion in fixed beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 42, no. 2, pp. 363–373, 1987.
- [89] E. Tsotsas and E.-U. Schlünder, "Strömungsungleichverteilung und axiale Dispersion in Festbetten," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 61, no. 3, pp. 243–246, 1989.
- [90] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [91] N. Wakao and J. M. Smith, "Diffusion in catalyst pellets," *Chemical Engineering Science*, vol. 17, no. 11, pp. 825–834, 1962.
- [92] P. J. Schweighart, *Adsorption mehrerer Komponenten in biporösen Adsorbentien: Dissertationsschrift*, Technische Universität München, 1994.
- [93] A. Mersmann, M. Kind, and J. Stichlmair, "Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden," *Thermische Verfahrenstechnik*, 2005.
- [94] A. Schönbucher, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2013.

- [95] E. Glöckauf, "Theory of chromatography. Part 10. Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, pp. 1540–1551, 1955.
- [96] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton (Fla.), London, New York, 2013.
- [97] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, et al., eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009.
- [98] F. Schth, K. S. W. Sing, and J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002.
- [99] J. U. Keller and R. Staudt, *Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms*, Springer, New York, ©2005.
- [100] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.
- [101] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, 9-10, p. 113, 2015.
- [102] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, "Density functional theory methods for characterization of porous materials," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 437, pp. 3–32, 2013.
- [103] S. Kulprathipanja, ed., *Zeolites in industrial separation and catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2010.
- [104] C. N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, McGraw-Hill, New York, 1991.
- [105] "Wall effect on the packing of cylindrical particles," *Chemical Engineering Science*, vol. 51, no. 7, pp. 1177–1180, 1996.
- [106] O. Bey and G. Eigenberger, "Fluid flow through catalyst filled tubes," *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 8, pp. 1365–1376, 1997.
- [107] H. G. Rackett, "Equation of state for saturated liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 15, no. 4, pp. 514–517, 1970.
- [108] S. Sircar, R. Mohr, C. Ristic, and M. B. Rao, "Isotheric Heat of Adsorption: Theory and Experiment," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 103, no. 31, pp. 6539–6546, 1999.
- [109] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016.

- [110] J. U. Keller, M. U. Goebel, and T. Seeger, "Oscillometric–gravimetric measurements of pure gas adsorption equilibria without the non-adsorption of helium hypothesis," *Adsorption*, vol. 23, no. 6, pp. 753–766, 2017.
- [111] E. A. Ustinov, D. D. Do, A. Herbst, R. Staudt, and P. Harting, "Modeling of gas adsorption equilibrium over a wide range of pressure: A thermodynamic approach based on equation of state," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 250, no. 1, pp. 49–62, 2002.
- [112] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübertragung*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [113] N. Wakao and S. Kaguei, *Heat and mass transfer in packed beds*, Gordon and Breach, New York, 1982.
- [114] K. A. Akanni, J. W. Evans, and I. S. Abramson, "Effective transport coefficients in heterogeneous media," *Chemical Engineering Science*, vol. 42, no. 8, pp. 1945–1954, 1987.
- [115] S. A. Al-Muhtaseb and J. A. Ritter, "New Model That Describes Adsorption of Laterally Interacting Gas Mixtures on Random Heterogeneous Surfaces. 2. Correlation of Complex Binary and Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria," *Langmuir*, vol. 15, no. 22, pp. 7732–7744, 1999.
- [116] G. Y. Gor, M. Thommes, K. A. Cychosz, and A. V. Neimark, "Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption," *Carbon*, vol. 50, no. 4, pp. 1583–1590, 2012.
- [117] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, and M. Thommes, "Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons," *Carbon*, vol. 47, no. 7, pp. 1617–1628, 2009.
- [118] A. G. Bezus, A. V. Kiselev, Z. Sedláček, and P. Q. Du, "Adsorption of ethane and ethylene on X-zeolites containing Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> cations," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, no. 0, pp. 468–482, 1971.
- [119] H. Stach, K. Fiedler, P. Scholtyssek, and W. Schirmer, "Die Bestimmung der isothermen Adsorptionswärme von n-Butan an den Zeolithen NaX und NaY," *Journal für Praktische Chemie*, vol. 321, no. 4, pp. 537–540, 1979.
- [120] J. A. Ritter, A. Kapoor, and R. T. Yang, "Localized adsorption with lateral interaction on random and patchwise heterogeneous surfaces," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 17, pp. 6785–6791, 1990.

- [121] S. A. Al-Muhtaseb and J. A. Ritter, "Roles of Surface Heterogeneity and Lateral Interactions on the Isothermic Heat of Adsorption and Adsorbed Phase Heat Capacity," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 13, pp. 2467–2479, 1999.
- [122] B. Burrichter, *Adsorptive Entfernung von Wasser im unteren ppm-Bereich zur Erzeugung hochreiner organischer Lösungsmittel*, Dissertationsschrift, Universität Duisburg-Essen, 2015.
- [123] X. Hu and D. D. Do, "Multicomponent adsorption kinetics of hydrocarbons onto activated carbon: Effect of adsorption equilibrium equations," *Chemical Engineering Science*, vol. 47, no. 7, pp. 1715–1725, 1992.
- [124] D. D. Do, H. D. Do, and I. Prasetyo, "Constant molar flow semi-batch adsorber as a tool to study adsorption kinetics of pure gases and vapours," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, no. 9, pp. 1717–1727, 2000.
- [125] M. J. G. Linders, *Prediction of breakthrough curves of activated carbon based sorption systems: From elementary steps to process design*, Dissertationsschrift, Technische Universiteit Delft, 1999.
- [126] I. Park and K. S. Knaebel, "Adsorption breakthrough behavior: Unusual effects and possible causes," *AIChE Journal*, vol. 38, no. 5, pp. 660–670, 1992.
- [127] J.-H. Yun, "Unusual adsorber dynamics due to S-shaped equilibrium isotherm," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, no. 5, pp. 613–617, 2000.
- [128] M. Möller, J. Treese, C. Pasel, and D. Bathen, "Eine kritische Betrachtung zur Charakterisierung von Aktivkohlen mittels der Jodzahl," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, 1-2, pp. 67–71, 2014.
- [129] J. Treese, C. Pasel, M. Luckas, and D. Bathen, "Chemical Surface Characterization of Activated Carbons by Adsorption Excess of Probe Molecules," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 39, no. 6, pp. 1144–1150, 2016.
- [130] J. Rother and T. Fieback, "Multicomponent adsorption measurements on activated carbon, zeolite molecular sieve and metal–organic framework," *Adsorption*, vol. 19, no. 5, pp. 1065–1074, 2013.
- [131] T. Banaszkiewicz, M. Chorowski, and W. Gizicki, "Comparative analysis of cryogenic and PTSA technologies for systems of oxygen production," pp. 1373–1378, AIP Publishing LLC, 2014.
- [132] A. Aleghafouri and M. Davoudi, "Modeling and simulation of a pressure–temperature swing adsorption process for dehydration of natural gas," *Adsorption*, vol. 24, no. 1, pp. 121–133, 2018.

## VII Anhang

### A1 Berechnung der Schüttgutparameter

#### Scheinbare Partikeldichte $\rho_p$ :

Im physikalischen Modell der Gasphasenadsorption wird angenommen, die Schüttung des Festbetts bestünde aus sphärischen Partikeln gleichen Durchmessers. Nach Kast [80] nimmt der Lückengrad  $\varepsilon_l$  einer solchen Schüttung den Wert 0,4 an. Die scheinbare Partikeldichte kann dann aus der experimentell bestimmten Schüttdichte  $\rho_{schütt}$  nach der folgenden Berechnungsvorschrift bestimmt werden:

$$\rho_p = \frac{\rho_{schütt}}{\varepsilon_l} \quad \text{A-1}$$

#### Feststoffdichte $\rho_s$ :

Die Feststoffdichte des Partikels beschreibt die Dichte des Partikels abzüglich des im Partikel vorliegenden Porenvolumens. Zur Berechnung wird daher das Porenvolumen des Partikels benötigt, das unter Anwendung der Gurvich-Regel aus der Stickstoffsorptionsmessung bei 77 K zugänglich ist (siehe Kapitel 4.1.2). Gleichung A-2 gibt die Berechnungsvorschrift für die Feststoffdichte an:

$$\rho_s = \frac{\rho_p}{1 - \rho_p * V_{pore}} \quad \text{A-2}$$

#### Partikelporosität $\varepsilon_p$ :

Die Partikelporosität beschreibt den Anteil des Feststoffvolumens am Partikelvolumen und ist über die folgende Berechnungsvorschrift aus der scheinbaren Partikeldichte  $\rho_p$  und der Feststoffdichte  $\rho_s$  bestimmt werden:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad \text{A-3}$$



**Äquivalenter Kugeldurchmesser  $d_p$ :**

Die in dieser Arbeit untersuchten Aktivkohlen liegen zum Teil als zylinderförmiges Extrudat (Aktivkohlen RX, CMS 55, CMS 47 und DGF) vor und weisen breite Partikelgrößenverteilungen auf. Um den für die dynamische Simulation benötigten äquivalenten Kugeldurchmesser berechnen zu können, wurden für jedes Adsorbens die Abmaße (Durchmesser und Länge) von mindestens 250 Partikel aufgenommen. Aus diesen Daten wurden arithmetische Mittelwerte des Durchmessers  $\bar{d}_z$  und der Länge  $\bar{l}_z$  berechnet, die zur Berechnung des äquivalenten Kugeldurchmessers verwendet wurden. Als Kugeläquivalent wurde die volumenäquivalente Kugel gewählt. Durch Gleichsetzen des Kugelvolumens und des Zylindervolumens und umstellen der Gleichung nach  $d_p$  wurde der äquivalente Kugeldurchmesser wie folgt berechnet:

$$d_p = 2 * \sqrt[3]{\frac{1}{3} * \bar{d}_z^2 * \bar{l}_z} \quad \text{A-4}$$

Die Aktivkohle HOK liegt als körniges Granulat unterschiedlicher Abmaße vor. Zur Ermittlung eines mittleren Kugeldurchmessers wurden die Abmaße von 250 Partikel vermessen. Da die Partikel nahezu kugelförmig sind, wurde der größte Durchmesser der Partikel gemessen. Aus diesen Daten wurde das arithmetische Mittel berechnet, das als mittlerer Kugeldurchmesser angenommen wurde.

Der Zeolith 13X liegt in Form kugelförmiger Partikel mit unterschiedlichen Durchmessern vor. Durch Siebung des Materials mit Sieben unterschiedlicher Netzweiten wurde die Sieblinie einer Schüttung mit einer Masse von 200 g bestimmt. Aus diesen Daten wurde der mittlere Kugeldurchmesser bestimmt.

## A2 Ergebnisse der Parameterstudie

### Variation der Leerrohrgeschwindigkeit

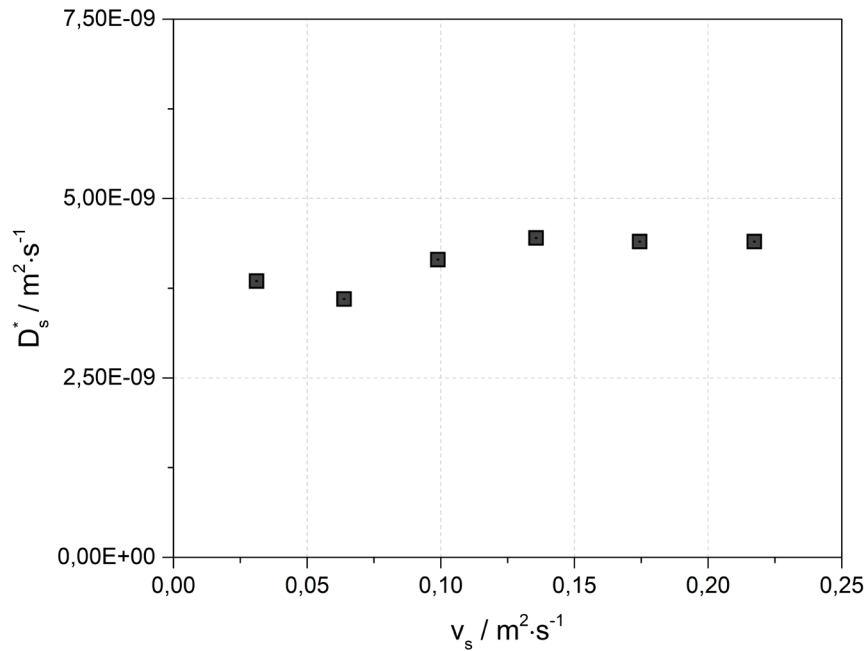


Abbildung 55 - Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan an Aktivkohle RX bei  $T = -20\text{ °C}$ ,  $p_{A,GI} = 500\text{ Pa}$  und verschiedenen Leerrohrgeschwindigkeiten.

### Variation der Adsorbergeometrie

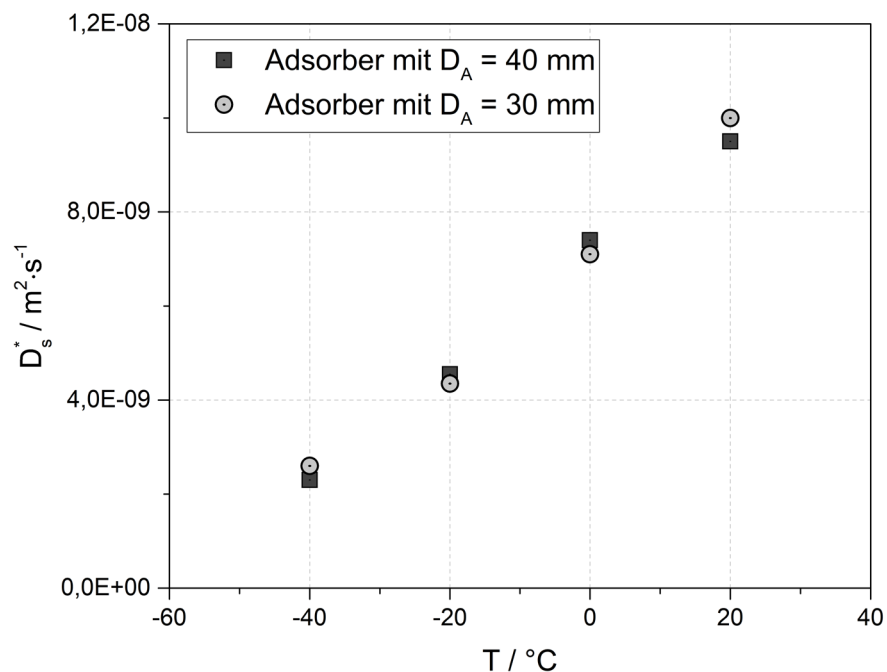


Abbildung 56 - Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan an Aktivkohle RX bei  $p_{A,GI} = 500\text{ Pa}$  und verschiedenen Temperaturen in Adsorbern mit unterschiedlichen inneren Durchmessern.

### A3 Versuchsp Parameter der experimentellen DBK-Versuche

Tabelle 13 – Versuchsbedingungen und angepasste Kinetik-Parameter der Parameterstudie von Ethan Aktivkohle RX

$T$ /°C	$p_{ges}$ /bar	$p_{A,Gl}$ /Pa	$\dot{V}$ /l <sub>N</sub> ·s <sup>-1</sup>	$v_s$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_A$ /mm	$m_A$ /g	$\theta$ /-	$\beta_{Film}$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_g$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Kn}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Pore}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{eff}^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$	$D_s^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$
Variation der Lehrrohrgeschwindigkeit															
-20	1,19	590	15,0	0,22	40	91,43	8,27E-02	4,95E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	4,40E-09	0,99967
-20	1,15	568	12,5	0,17	40	91,43	8,07E-02	4,52E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	4,40E-09	0,99937
-20	1,12	549	10,0	0,14	40	91,43	7,89E-02	4,06E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	4,45E-09	0,99984
-20	1,09	535	7,5	0,10	40	91,43	7,76E-02	3,55E-01	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	4,15E-09	0,99919
-20	1,05	514	5,0	0,06	40	91,43	7,55E-02	2,96E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	3,60E-09	0,99917
-20	1,03	499	2,5	0,03	40	91,43	7,40E-02	2,23E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	3,85E-09	0,99876
Variation der Adsorbergeometrie															
-40	1,13	554	10	0,13	40	91,43	0,14	3,60E-02	7,52E-06	7,94E-10	7,94E-10	-	-	2,30E-09	0,9988
-40	1,07	524	5	0,11	30	34,91	0,14	3,69E-02	7,52E-06	7,94E-10	7,94E-10	-	-	2,60E-09	0,9996
-20	1,12	549	10	0,14	40	91,43	0,08	4,06E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	4,55E-09	0,9999
-20	1,07	524	5	0,11	30	34,91	0,08	4,16E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	-	-	4,35E-09	0,9999
0	1,13	548	10	0,15	40	91,43	0,05	4,46E-02	9,89E-06	8,60E-10	8,60E-10	-	-	7,40E-09	1,0000
0	1,07	525	5	0,12	30	34,91	0,04	4,62E-02	9,89E-06	8,60E-10	8,60E-10	-	-	7,10E-09	0,9963
20	1,13	548	10	0,16	40	91,43	0,03	4,94E-02	1,12E-05	8,92E-10	8,92E-10	-	-	9,50E-09	0,9992
20	1,07	548	5	0,13	30	34,91	0,03	5,09E-02	1,12E-05	8,92E-10	8,92E-10	-	-	1,00E-08	0,9938

Tabelle 14 – Versuchsbedingungen und angepasste Kinetik-Parameter für die Adsorption von Alkanen an der Aktivkohle RX

$T$ /°C	$p_{ges}$ /bar	$p_{A,Gl}$ /Pa	$\dot{V}$ /l <sub>N</sub> ·s <sup>-1</sup>	$v_s$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_A$ /mm	$m_A$ /g	$\theta$ /-	$\beta_{Film}$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_g$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Kn}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Pore}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{eff}^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$	$D_s^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$
Ethan															
-80	1,11	561	10	0,10	40	91,43	4,03E-01	2,82E-02	5,49E-06	7,24E-10	7,24E-10	1,45E-06	0,9966	2,30E-10	0,9660
-60	1,11	555	10	0,11	40	91,43	2,42E-01	3,23E-02	6,52E-06	7,59E-10	7,59E-10	2,25E-06	0,9955	7,65E-10	0,9985
-40	1,13	554	10	0,13	40	91,43	1,39E-01	3,60E-02	7,52E-06	7,94E-10	7,94E-10	3,05E-06	0,9994	2,20E-09	0,9988
-20	1,14	5	10	0,14	40	91,43	1,68E-03	4,06E-02	8,61E-06	8,29E-10	8,28E-10	4,65E-06	0,9999	1,80E-09	1,0000
-20	1,12	56	10	0,14	40	91,43	1,38E-02	4,06E-02	9,11E-06	8,27E-10	8,27E-10	4,15E-06	0,9999	2,90E-09	0,9998
-20	1,12	262	10	0,14	40	91,43	4,91E-02	4,06E-02	9,14E-06	8,27E-10	8,27E-10	3,50E-06	0,9997	4,05E-09	0,9984
-20	1,12	549	10	0,14	40	91,43	7,98E-02	4,06E-02	8,74E-06	8,28E-10	8,28E-10	3,25E-06	0,9994	4,45E-09	0,9999
-20	1,12	821	10	0,14	40	91,43	1,02E-01	4,06E-02	9,17E-06	8,28E-10	8,27E-10	2,75E-06	0,9980	4,50E-09	0,9998
-20	1,12	1040	10	0,14	40	91,43	1,09E-01	4,06E-02	8,27E-10	1,12E-08	8,27E-10	2,70E-06	0,9927	4,40E-09	0,9984
0	1,13	548	10	0,15	40	91,43	4,63E-02	4,46E-02	9,89E-06	8,60E-10	8,60E-10	3,10E-06	0,9995	7,25E-09	1,0000
20	1,13	548	10	0,16	40	91,43	2,74E-02	4,94E-02	1,12E-05	8,92E-10	8,92E-10	2,30E-06	0,9979	9,35E-09	0,9992
Propan															
-80	1,10	574	10	0,10	40	91,43	8,13E-01	2,43E-02	4,45E-06	5,98E-10	5,98E-10	3,50E-07	0,9860	2,70E-11	0,9988
-60	1,09	566	10	0,11	40	91,43	6,78E-01	2,78E-02	5,28E-06	6,27E-10	6,27E-10	7,00E-07	0,9897	6,90E-11	0,9974
-40	1,06	536	5	0,11	30	34,93	5,22E-01	3,17E-02	6,37E-06	6,56E-10	6,56E-10	2,30E-06	0,9990	3,80E-10	0,9929
-20	1,07	5	5	0,12	30	34,93	3,03E-02	3,52E-02	6,96E-06	6,84E-10	6,84E-10	1,05E-05	0,9993	2,30E-10	0,9989
-20	1,06	53	5	0,12	30	34,93	1,43E-01	3,52E-02	7,32E-06	6,83E-10	6,83E-10	6,55E-06	0,9974	4,05E-10	0,9942
-20	1,06	269	5	0,12	30	34,93	2,99E-01	3,52E-02	7,32E-06	6,83E-10	6,83E-10	4,00E-06	0,9997	5,00E-10	0,9981
-20	1,07	547	5	0,12	30	34,93	3,83E-01	3,51E-02	7,27E-06	6,83E-10	6,83E-10	2,40E-06	0,9993	5,40E-10	0,9997
-20	1,06	816	5	0,12	30	34,93	4,30E-01	3,52E-02	7,30E-06	6,84E-10	6,83E-10	1,85E-06	0,9990	5,95E-10	0,9988

-20	1,06	1147	5	0,12	30	34,93	4,72E-01	3,53E-02	7,30E-06	6,83E-10	6,83E-10	1,50E-06	0,9980	5,70E-10	0,9992
0	1,06	535	5	0,13	30	34,93	2,62E-01	3,94E-02	8,41E-06	7,10E-10	7,10E-10	3,45E-06	0,9997	1,25E-09	0,9984
20	1,06	532	5	0,14	30	34,93	1,75E-01	4,35E-02	9,54E-06	7,36E-10	7,36E-10	3,95E-06	0,9993	2,35E-09	0,9997
n-Butan															
-80	1,08	513	10	0,10	40	91,43	9,42E-01	2,21E-02	3,87E-06	5,22E-10	5,22E-10	8,75E-08	0,9826	6,05E-12	0,9868
-60	1,10	529	10	0,11	40	91,43	8,83E-01	2,44E-02	4,44E-06	5,46E-10	5,46E-10	1,65E-07	0,9862	1,00E-11	0,8743
-40	1,07	548	5	0,11	30	34,93	7,96E-01	2,79E-02	5,38E-06	5,72E-10	5,72E-10	6,20E-07	0,9966	5,05E-11	0,9931
-20	1,08	5	5	0,12	30	34,93	1,96E-01	3,11E-02	5,76E-06	5,95E-10	5,95E-10	7,35E-06	0,9956	6,00E-11	0,9906
-20	1,07	53	5	0,12	30	34,93	4,47E-01	3,11E-02	6,19E-06	5,95E-10	5,95E-10	2,80E-06	0,9986	7,45E-11	0,9926
-20	1,07	273	5	0,12	30	34,93	6,24E-01	3,11E-02	5,95E-10	5,95E-10	5,95E-10	1,50E-06	0,9984	1,35E-10	0,9936
-20	1,07	548	5	0,12	30	34,93	6,90E-01	3,11E-02	6,18E-06	5,95E-10	5,95E-10	1,00E-06	0,9985	9,00E-11	0,9951
-20	1,07	831	5	0,12	30	34,93	7,22E-01	3,12E-02	6,20E-06	5,96E-10	5,95E-10	8,50E-07	0,9977	2,00E-10	0,9989
-20	1,07	1067	5	0,12	30	34,93	7,43E-01	3,13E-02	6,20E-06	5,95E-10	5,95E-10	7,20E-07	0,9972	2,20E-10	0,9957
0	1,06	543	5	0,13	30	34,93	5,64E-01	3,49E-02	7,13E-06	6,19E-10	6,19E-10	1,60E-06	0,9990	2,15E-10	0,9912
20	1,07	545	5	0,14	30	34,93	4,44E-01	3,82E-02	8,02E-06	6,41E-10	6,41E-10	2,15E-06	0,9993	3,25E-10	0,9927

Tabelle 15 – Versuchsbedingungen und angepasste Kinetik-Parameter für die Adsorption von Ethan an verschiedenen Aktivkohlen

$T$ /°C	$p_{ges}$ /bar	$p_{A,Gl}$ /Pa	$\dot{V}$ /l <sub>N</sub> ·s <sup>-1</sup>	$v_s$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_A$ /mm	$m_A$ /g	$\theta$ /-	$\beta_{Film}$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_g$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Kn}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Pore}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{eff}^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$	$D_s^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$
AK CMS 55															
-80	1,11	555	10	0,10	40	140,28	6,02E-01	2,76E-02	5,11E-06	7,70E-10	7,70E-10	9,55E-07	0,9974	1,60E-10	0,9953
-60	1,11	557	10	0,11	40	140,28	4,88E-01	3,16E-02	6,08E-06	8,09E-10	8,09E-10	1,50E-06	0,9979	2,80E-10	0,9968
-40	1,11	552	10	0,12	40	140,28	3,60E-01	3,57E-02	7,09E-06	8,46E-10	8,45E-10	2,05E-06	0,9980	5,10E-10	0,9986
-20	1,12	5	10	0,14	40	140,28	7,21E-03	3,95E-02	8,12E-06	8,81E-10	8,81E-10	2,20E-06	0,9997	2,95E-10	0,9994
-20	1,12	47	10	0,14	40	140,28	5,10E-02	3,97E-02	8,15E-06	8,82E-10	8,82E-10	2,40E-06	0,9995	4,40E-10	0,9999
-20	1,12	236	10	0,14	40	140,28	1,55E-01	3,95E-02	8,10E-06	8,81E-10	8,80E-10	2,65E-06	0,9991	7,15E-10	0,9997
-20	1,11	548	10	0,13	40	140,28	2,42E-01	4,01E-02	8,21E-06	8,81E-10	8,81E-10	2,35E-06	0,9979	9,00E-10	0,9997
-20	1,12	697	10	0,14	40	140,28	2,72E-01	3,98E-02	8,14E-06	8,81E-10	8,81E-10	2,10E-06	0,9971	9,00E-10	0,9998
-20	1,11	922	10	0,13	40	140,28	3,08E-01	4,00E-02	8,18E-06	8,81E-10	8,81E-10	1,90E-06	0,9960	9,35E-10	0,9999
0	1,11	548	10	0,15	40	140,28	1,54E-01	4,43E-02	9,33E-06	9,15E-10	9,15E-10	2,20E-06	0,9979	1,45E-09	1,0000
20	1,12	551	10	0,16	40	140,28	9,30E-02	4,87E-02	1,05E-05	9,49E-10	9,49E-10	1,75E-06	0,9984	2,25E-09	0,9998
AK CMS 47															
-80	1,09	543	10	0,10	40	93,25	3,60E-01	2,33E-02	5,70E-06	7,25E-10	7,25E-10	1,60E-06	0,9970	6,30E-10	0,9967
-60	1,09	543	10	0,11	40	93,25	2,53E-01	2,61E-02	6,60E-06	7,57E-10	7,57E-10	2,55E-06	0,9966	1,15E-09	0,9986
-40	1,10	549	10	0,12	40	93,25	1,63E-01	2,91E-02	7,62E-06	7,91E-10	7,91E-10	4,30E-06	0,9991	2,10E-09	0,9994
-20	1,11	4	10	0,13	40	93,25	2,84E-03	3,21E-02	8,72E-06	8,24E-10	8,24E-10	4,65E-06	0,9980	1,10E-09	0,9992
-20	1,11	56	10	0,13	40	93,25	2,30E-02	3,23E-02	8,75E-06	8,24E-10	8,24E-10	4,55E-06	0,9995	1,70E-09	0,9999
-20	1,11	280	10	0,13	40	93,25	6,87E-02	3,23E-02	8,76E-06	8,24E-10	8,24E-10	4,35E-06	0,9993	2,65E-09	0,9998
-20	1,09	542	10	0,13	40	93,25	1,00E-01	3,28E-02	8,87E-06	8,25E-10	8,24E-10	4,10E-06	0,9987	3,20E-09	0,9999
-20	1,11	830	10	0,13	40	93,25	1,27E-01	3,24E-02	8,75E-06	8,24E-10	8,24E-10	3,65E-06	0,9977	3,25E-09	1,0000

-20	1,10	905	10	0,13	40	93,25	1,32E-01	3,27E-02	8,84E-06	8,24E-10	8,24E-10	3,60E-06	0,9983	3,35E-09	0,9998
0	1,10	545	10	0,14	40	93,25	6,31E-02	3,60E-02	1,00E-05	8,56E-10	8,56E-10	3,65E-06	0,9983	4,55E-09	1,0000
20	1,10	542	10	0,15	40	93,25	3,96E-02	3,99E-02	1,14E-05	8,87E-10	8,87E-10	2,85E-06	0,9976	6,65E-09	0,9996

## AK DGF

-80	1,11	548	10	0,10	40	119,33	3,09E-01	2,90E-02	5,63E-06	7,31E-10	7,31E-10	8,85E-07	0,9978	2,40E-10	0,9966
-60	1,09	546	10	0,11	40	119,33	2,04E-01	3,31E-02	6,63E-06	7,62E-10	7,62E-10	1,15E-06	0,9986	4,50E-10	0,9977
-40	1,10	553	10	0,12	40	119,33	1,26E-01	3,70E-02	7,67E-06	7,97E-10	7,97E-10	1,30E-06	0,9988	8,65E-10	0,9992
-20	1,20	5	10	0,15	40	95,83	2,44E-03	3,79E-02	8,12E-06	8,30E-10	8,30E-10	2,15E-06	0,9954	9,35E-10	0,9969
-20	1,11	55	10	0,13	40	119,33	1,67E-02	4,08E-02	8,74E-06	8,30E-10	8,30E-10	1,30E-06	0,9994	7,45E-10	0,9999
-20	1,11	274	10	0,13	40	119,33	5,02E-02	4,09E-02	8,75E-06	8,30E-10	8,30E-10	1,55E-06	0,9995	1,25E-09	0,9996
-20	1,11	547	10	0,14	40	119,33	7,54E-02	4,09E-02	8,75E-06	8,31E-10	8,31E-10	1,30E-06	0,9992	1,45E-09	0,9990
-20	1,11	819	10	0,14	40	119,33	9,53E-02	4,09E-02	8,73E-06	8,30E-10	8,30E-10	1,15E-06	0,9978	1,50E-09	0,9999
-20	1,11	910	10	0,14	40	119,33	1,00E-01	4,09E-02	8,74E-06	8,30E-10	8,30E-10	1,10E-06	0,9972	1,50E-09	1,0000
0	1,12	550	10	0,15	40	119,33	4,70E-02	4,52E-02	9,93E-06	8,62E-10	8,62E-10	1,10E-06	0,9984	2,10E-09	1,0000
20	1,10	543	10	0,15	40	119,33	2,95E-02	5,08E-02	1,15E-05	8,94E-10	8,93E-10	9,05E-07	0,9964	3,00E-09	0,9989

## AK HOK

-80	1,12	543	10	0,10	40	118,21	1,60E-01	3,22E-02	4,80E-06	5,34E-10	5,34E-10	3,80E-07	0,9772	1,85E-10	0,9942
-60	1,13	552	10	0,12	40	118,21	1,21E-01	3,59E-02	5,53E-06	5,58E-10	5,58E-10	4,40E-07	0,9767	2,80E-10	0,9942
-40	1,14	557	10	0,13	40	118,21	8,58E-02	4,04E-02	6,44E-06	5,85E-10	5,84E-10	4,65E-07	0,9724	4,20E-10	0,9902
-20	1,14	4	10	0,14	40	118,21	4,11E-03	4,52E-02	7,44E-06	6,09E-10	6,09E-10	8,95E-07	0,9470	1,75E-10	0,9627
-20	1,15	57	10	0,14	40	118,21	1,92E-02	4,50E-02	7,40E-06	6,09E-10	6,09E-10	5,40E-07	0,9677	2,45E-10	0,9824
-20	1,14	281	10	0,14	40	118,21	4,36E-02	4,52E-02	7,44E-06	6,10E-10	6,10E-10	5,40E-07	0,9793	5,05E-10	0,9939
-20	1,15	555	10	0,14	40	118,21	6,07E-02	4,50E-02	7,37E-06	6,09E-10	6,09E-10	4,90E-07	0,9738	6,60E-10	0,9924
-20	1,14	844	10	0,14	40	118,21	7,23E-02	4,52E-02	7,42E-06	6,09E-10	6,09E-10	3,90E-07	0,9582	6,65E-10	0,9809

---

-20	1,15	931	10	0,14	40	118,21	7,61E-02	4,49E-02	7,34E-06	6,09E-10	6,09E-10	4,00E-07	0,9610	7,15E-10	0,9835
0	1,16	565	10	0,15	40	118,21	4,32E-02	4,97E-02	8,37E-06	6,32E-10	6,32E-10	4,15E-07	0,9601	8,60E-10	0,9796
20	1,16	558	10	0,16	40	118,21	2,99E-02	5,47E-02	9,47E-06	6,57E-10	6,57E-10	4,70E-07	0,9692	1,50E-09	0,9822

---



Tabelle 16 – Versuchsbedingungen und angepasste Kinetik-Parameter für die Adsorption von Alkanen am Zeolith 13X

$T$ /°C	$p_{ges}$ /bar	$p_{A,Gl}$ /Pa	$\dot{V}$ /l <sub>N</sub> ·s <sup>-1</sup>	$v_s$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_A$ /mm	$m_A$ /g	$\theta$ /-	$\beta_{Film}$ /m·s <sup>-1</sup>	$D_g$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Kn}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{Pore}$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$D_{eff}^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$	$D_s^*$ /m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$R^2$
Ethan															
-80	1,12	551	10	0,10	40	151,32	7,82E-01	3,06E-02	5,41E-06	5,66E-10	5,66E-10	8,80E-07	0,9962	2,05E-10	0,9999
-60	1,13	554	10	0,12	40	151,32	6,01E-01	3,47E-02	6,36E-06	5,94E-10	5,94E-10	1,15E-06	0,9995	5,30E-10	0,9997
-40	1,13	553	10	0,13	40	151,32	2,56E-01	3,94E-02	7,47E-06	6,22E-10	6,22E-10	1,15E-06	0,9965	1,30E-09	0,9962
-20	1,11	539	10	0,13	40	151,32	5,69E-02	4,49E-02	8,77E-06	6,48E-10	6,48E-10	1,70E-06	0,9906	7,15E-09	0,9903
0	1,12	532	10	0,15	40	151,32	5,45E-02	4,95E-02	9,95E-06	6,74E-10	6,74E-10	1,35E-05	0,9914	4,00E-08	0,9924
20	1,12	529	10	0,16	40	151,32	2,98E-02	5,45E-02	1,12E-05	6,98E-10	6,98E-10	2,15E-05	0,9938	1,50E-07	0,9940
Propan															
-80	1,12	589	10	0,10	40	151,32	9,74E-01	2,59E-02	4,30E-06	4,67E-10	4,67E-10	3,60E-08	0,9739	4,30E-12	0,9933
-60	1,10	574	10	0,11	40	151,32	9,85E-01	3,01E-02	5,20E-06	4,91E-10	4,91E-10	6,85E-08	0,9483	5,90E-12	0,9992
-40	1,04	527	5	0,10	30	82,01	9,66E-01	3,51E-02	6,42E-06	5,13E-10	5,13E-10	3,25E-07	0,9604	2,55E-11	0,9989
-20	1,06	542	5	0,11	30	82,01	8,79E-01	3,86E-02	7,28E-06	5,35E-10	5,35E-10	7,55E-07	0,9958	1,15E-10	0,9989
-10	1,04	528	5	0,12	30	82,01	7,53E-01	4,15E-02	7,93E-06	5,45E-10	5,45E-10	8,00E-07	0,9988	1,80E-10	0,9943
0	1,06	538	5	0,12	30	82,01	5,75E-01	4,33E-02	8,39E-06	5,56E-10	5,56E-10	6,35E-07	0,9975	2,60E-10	0,9977
10	1,05	541	5	0,13	30	82,01	3,99E-01	4,56E-02	8,95E-06	5,66E-10	5,66E-10	6,00E-07	0,9940	3,55E-10	0,9953
20	1,05	529	5	0,13	30	82,01	2,44E-01	4,80E-02	9,54E-06	5,76E-10	5,76E-10	8,25E-07	0,9884	7,25E-10	0,9893
n-Butan															
-80	1,12	544	10	0,10	40	151,32	9,42E-01	2,30E-02	3,66E-06	4,07E-10	4,07E-10	4,90E-08	0,9860	6,85E-12	0,9891
-60	1,13	540	10	0,12	40	151,32	9,39E-01	2,62E-02	4,33E-06	4,28E-10	4,28E-10	7,10E-08	0,9853	8,75E-12	0,9878
-40	1,04	536	5	0,10	30	82,01	9,35E-01	3,67E-02	5,27E-06	4,47E-10	4,47E-10	1,55E-07	0,9743	1,75E-11	0,9997

-20	1,05	542	5	0,11	30	82,01	9,67E-01	4,06E-02	6,02E-06	4,66E-10	4,66E-10	2,25E-07	0,9656	2,05E-11	0,9996
0	1,06	540	5	0,12	30	82,01	9,42E-01	4,51E-02	6,89E-06	4,84E-10	4,84E-10	6,55E-07	0,9738	6,45E-11	0,9998
20	1,06	547	5	0,13	30	82,01	8,14E-01	4,94E-02	7,75E-06	5,02E-10	5,02E-10	1,60E-06	0,9978	3,20E-10	0,9991