

1 Einleitung

Für das Abtrennen einzelner Komponenten aus Gasgemischen werden in der verfahrenstechnischen Industrie neben unterschiedlichen Absorptionsverfahren häufig thermische Trennverfahren eingesetzt. Hier ermöglicht die Adsorption gegenüber der Destillation und Rektifikation, vor allem kleine Konzentrationen im ppm-Bereich zu trennen. Auch thermisch instabile Komponenten können auf diese Weise unzersetzt gewonnen werden. Während der eigentlichen Adsorption lagern sich die Gasmoleküle an den äußeren und inneren Oberflächen des porösen adsorbierenden Feststoffs an. Die Bindung erfolgt dabei für die physikalische Adsorption durch elektrostatische Anziehungskräfte und van-der-Waals Kräfte. Daher werden bevorzugt polare Moleküle adsorbiert. Für die unterschiedlichen technischen Anforderungen kann zwischen einer Vielzahl von Adsorbentien gewählt werden. Neben den Adsorbentien Ton und Aktivkohle, die in der Natur vorkommen, werden vermehrt synthetische Adsorbentien wie Silicagel, Aluminiumoxid beziehungsweise zeolithische Molekularsiebe eingesetzt. Zeolithe zeichnen sich durch einen exakt definierten Mikroporendurchmesser aus und besitzen die Eigenschaft, Gasmoleküle in Abhängigkeit der Molekülgröße selektiv zu trennen. Verwendung finden Molekularsiebe häufig bei der Lufttrocknung, Abgasreinigung, CO₂- und H₂O-Abtrennung aus Erdgas und Luft, Schutzgasherstellung, Wasserstoffreinigung und Stickstoff-Sauerstofftrennung.

In der industriellen Anwendung wird der Adsorptionsprozess fast ausschließlich diskontinuierlich im Festbett betrieben. Ein kontinuierlicher Transport der festen Adsorbenspartikeln im Gegenstrom zur Gasphase würde den Apparatenaufwand deutlich erhöhen. Im Festbett bilden sich Stoff- und Wärmeübergangsfronten aus, die die Schüttung durchwandern. Erreicht die Stoffübergangsfront das Festbettende, muss auf eine andere Kolonne umgeschaltet werden. Ein quasi-kontinuierlicher Betrieb kann hingegen mit mindestens zwei Festbetten durchgeführt werden. Dabei werden die Festbetten im Wechsel durch die Adsorption beladen und eine darauf folgende Desorption regeneriert.

Der Zeitpunkt, an dem die Stoffübergangsfront das Festbettende erreicht, ist für den Adsorptionsprozess charakteristisch. Daher wird für die Untersuchung der Adsorption die

Konzentration des Adsorptivs im ausströmenden Fluid als Funktion der Zeit gemessen. Für das Dimensionieren von Festbettadsorbern ist die Vorausberechnung der zeitlichen Änderung der Konzentration im Austrittsquerschnitt (Durchbruchkurve) notwendig.

Der Adsorptionsprozess verläuft exotherm und ist reversibel. Die kinetische Energie, die die Gasmoleküle mit der Bindung an das Adsorbens verlieren, liegt in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie. Sie wird in Form von Wärme wieder freigesetzt. Gleichzeitig senkt die Sorptionsenthalpie die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens und führt zu einer Verminderung des Aufnahmevermögens. Eine weitere Stoffaufnahme kann nur dann erfolgen, wenn zuvor die Sorptionswärme abgeführt wird. Da Adsorbentien nur eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen, ist eine ausreichende Kühlung nur für schlanke Kolonnen möglich. Für schlanke Kolonnen, deren Verhältnis aus Schicht- und Partikeldurchmesser den Wert 20 unterschreitet, führt das Porositätsprofil allerdings zu einem ungleichmäßigen radialen Geschwindigkeitsprofil in der Schüttung. Die Strömungsgeschwindigkeit weist in Wandnähe ein Maximum auf, was zur Randgängigkeit der Gasströmung führt. Diese bewirkt lokal einen erhöhten Stoff- und Wärmeübergang. Daraufhin bricht die Konzentrationsfront in Wandnähe der Kolonne vorfrüht durch.

Beide Effekte, Sorptionswärme und Randgängigkeit überlagern sich und treten in Abhängigkeit der Betriebsparameter Leerrohrgeschwindigkeit und Beladungskonzentration sowie des Verhältnisses von Schicht- zu Partikeldurchmesser unterschiedlich stark in Erscheinung. Berechnungsverfahren für die Adsorption im schlanken Festbett müssen daher den Einfluss von Sorptionswärme und Randgängigkeit berücksichtigen.

2 Ziel der Arbeit

Das exakte Dimensionieren technischer Adsorber ist Voraussetzung für einen effizienten Einsatz der Apparate. Die Grundlage dafür bilden neben der Kenntnis der Sorptionsisothermen experimentelle Untersuchungen an Adsorbentien. Da die physikalischen Grundlagen der Adsorption heute weitgehend verstanden sind, ermöglichen Modelle die mathematische Vorausberechnung von Durchbruchkurven in Festbettadsorbentien mit einem großen Verhältnis von Rohr- zu Partikeldurchmesser D/d_p mit ausreichender Sicherheit [1,2]. Schwieriger ist die Situation für relativ schlanke Festbettkolonnen in Kombination mit großen Partikeldurchmessern. Denn für ein kleines D/d_p -Verhältnis steigt der Einfluss der Kolonnenwand auf den Prozess und es bilden sich sowohl innerhalb als auch im Austritt des Festbetts radiale Konzentrations- und Temperaturprofile.

Die genaue Untersuchung und Entflechtung der Einflüsse von Sorptionswärme und Randgängigkeit erfordert die zeitliche Erfassung des gesamten Konzentrationsfeldes des Adsorptivs am Austritt des Festbetts. Die einzige Methode lokale Konzentrationen von Gasmolekülen zu messen, ohne das Strömungsfeld und damit das Konzentrationsfeld zu beeinflussen, ist die optische Tomographie. Diese ermöglicht neben einer hohen örtlichen auch eine hohe zeitliche Auflösung der Konzentration.

Das Ziel der Arbeit ist es, den örtlichen und zeitlichen Verlauf der Konzentrations- und Temperaturprofile während des Adsorptionsprozesses im schlanken Festbett zu messen. Für das Messen der Konzentrationsprofile wird ein optisch tomographischer Sensor entwickelt. Die Messmethode basiert auf dem Messen von Lichtabsorption. Mit Hilfe einer anschließenden tomographischen Rekonstruktion erhält man als Ergebnis ein Tomogramm der lokalen Konzentrationen.

Der Hauptteil der Untersuchungen findet unter bewusst schwierigen Bedingungen statt. Durch ein kleines Verhältnis zwischen Rohr- und Partikeldurchmesser wird eine ausgeprägte Randgängigkeit erzeugt. Gleichzeitig bedeutet der Einsatz relativ großer Partikel entsprechend große Transportwege im Inneren der Partikel. Die Verwendung des

Stoffsystems Zeolith, Wasserdampf und Luft führt bei hoher Belastung des Betts zu einer starken Wärmetönung. Daher ist von einer Kopplung zwischen Stoff- und Wärmetransport im Festebett auszugehen.

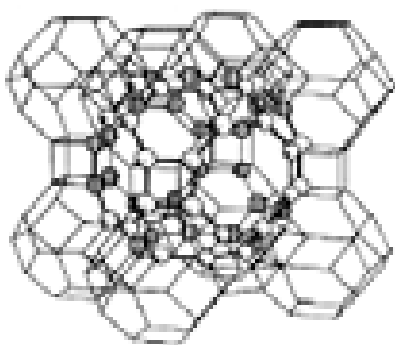
Die experimentell erhaltenen Ergebnisse werden mit denen einer numerischen Simulation verglichen.

3 Stand der Forschung

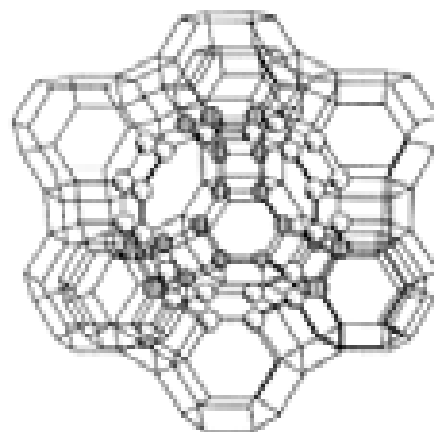
Das Trennen, Reinigen und Trocknen von Gasgemischen kann durch Adsorption in durchströmten Festbetten erfolgen und wird in der stoffumwandelnden Industrie und der Umwelttechnik angewendet. Die genannten Verfahren sind somit seit langem Gegenstand intensiver Forschung. Grundlage für die vollständige Interpretation experimenteller Untersuchungen sind die physikalischen Vorgänge, welche während der Adsorption im Festbett ablaufen.

3.1 Zeolithische Molekularsiebe

In den Experimenten werden zeolithische Molekularsiebe vom Typ 4A eingesetzt ([Bild 3.1](#)). Molekularsiebe sind Alkalialuminosilikate, die aufgrund ihrer Kristallgitterstruktur Poren definierter Größe besitzen. Der Zeolithtyp A gehört neben den Typen X und Y zu den bedeutendsten technischen Molekularsieben. Entsprechend der gängigen Nomenklatur steht der Buchstabe in der Bezeichnung für den Kristallgittertyp und die Zahl für den Porendurchmesser in Angström [3].



Zeolith vom Typ A



Zeolith vom Typ X

Bild 3.1: Kristallstruktur der Zeolithe A und X im Vergleich [27]

Basis für die Kristallstruktur sind SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder, die sich zu Kubooktaedern zusammensetzen. Unterschied zwischen Typ A und Typ X und Y ist die Anordnung dieser Kubooktaeder zur Zeolith-Struktur. Aus der Anzahl und Anordnung der Kubooktaeder resultiert die unterschiedliche Porenweite, die die selektiven Eigenschaften des Adsorbens kennzeichnet. Auf diese Weise werden nur Moleküle adsorbiert, deren Querschnitte kleiner als die Porenöffnung sind. Die gleichmäßige Kristallstruktur ergibt den einheitlichen Porendurchmesser, der auch nach mehrmaliger Adsorption und Regeneration unverändert bleibt. Der Zeolithtyp A zählt zu den engporigen Zeolithen und adsorbiert bevorzugt Moleküle mit einem hohen Dipolmoment. Daraus ergibt sich folgende Reihenfolge für die Adsorptionsfähigkeit von Molekülen:



Zeolith-A-Kristalle kommen in der Natur nicht vor und müssen synthetisch hergestellt werden. Die Größe der Einzelkristalle liegt bei $1\mu\text{m}$. Thermisch sind sie bis 700°C stabil. Für den technischen Einsatz in Festbetten werden kugelförmige Granulate dieser Kristalle mit unterschiedlicher Korngröße eingesetzt. Die Granulierung erfolgt dabei oft unter Zusatz von Tonsubstanzen als Bindemittel. Ergebnis sind Partikeln, die Makroporen zwischen den Kristallen und Mikroporen in den Kristallen besitzen [4]. Auch bindemittelfreie, zu Kugeln gepresste Zeolithpulver sind auf dem Markt erhältlich, besitzen aber eine geringere Bruchfestigkeit [5]. Die kommerziell angebotenen Zeolith-Partikeln haben keinen einheitlichen Durchmesser.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Molekularsiebe vom Typ 4A werden von der Firma Zeochem AG, CH, zur Verfügung gestellt. Aus den gelieferten Chargen werden mit Hilfe einer Siebmaschine zwei Partikelgrößen selektiert. Die technischen Daten der verwendeten Partikeln sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Technische Daten der Zeolith 4A-Partikeln [6]

Typ	Zeolith A	
Partikeldurchmesser	2,5-5 mm	2-3 mm
Partikelform	kugelförmig	
Kristallstruktur	kubisch	
Porenweite	4 Angström ($4 \times 10^{-10}\text{m}$)	
Bindemittelanteil	20% (Massenprozent)	
Schüttdichte	720g/l	
Sorptionswärme	4200 KJ/kg Wasser	
Spez. Wärmekapazität	1,07 KJ/(kg K)	
Bruchfestigkeit	7kp	4kp

Der eingesetzte Zeolith-Typ wird vorzugsweise für Trocknungsanwendungen produziert. Daher eignet er sich gut für die Adsorption von Wasser aus einem Wasserdampf-Luft-Gemisch. Die Adsorption der Luft durch das Molekularsieb ist für einen Partialdruck des Wasserdampfes oberhalb $p_w=10^{-3}\text{mbar}$ zu vernachlässigen, da die Luft vollständig verdrängt wird [7].

3.2 Adsorptionsgleichgewicht

Der Begriff Adsorption ist definiert als die Anlagerung einer fluiden Komponente (Adsorptiv) an die Oberfläche eines Feststoffs (Adsorbens). Dabei wird der adsorbierte Stoff als Adsorpt und der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens als Adsorbat bezeichnet. Während des Vorgangs findet eine Konzentrationsänderung an der Phasengrenzfläche statt. Daher werden für die Adsorption grundsätzlich Stoffe verwendet, die mit den Molekülen der benachbarten Phasen in Wechselwirkung treten und deren die Grenzfläche besonders groß ist. Typische Beispiele für hochporöse Adsorbentien sind Aktivkohle, Zeolithe, Kohlenstoffmolekularsiebe, Aluminiumoxid und Kieselgel [8].

Die Wechselwirkung an der Phasengrenze kann chemischer und physikalischer Art sein. Die Bindung der Chemisorption beruht auf einer chemischen Bindung. Die Bindungsenergie liegt dabei in der Größenordnung der zwei- bis dreifachen Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs [1]. Für die physikalische Adsorption treten geringere Bindungsenergien im Bereich oberhalb der Verdampfungsenthalpie auf. Es liegt keine chemische Bindung vor, sondern eine elektrostatische beziehungsweise schwache van-der-Waals-Bindung, die jedoch eine große Reichweite hat [9]. Es können sich so bei höheren Drücken mehrere Molekularschichten übereinander anlagern.

Die Art und das Maß der Adsorption hängen von folgenden Faktoren ab:

- chemische Natur des Adsorptivs und des Adsorbens
- Temperatur
- Druck
- Struktur und Größe der Oberfläche des Adsorbens

Zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorpt bildet sich ein thermodynamisches Gleichgewicht aus. Für jede Temperatur besteht eine Beziehung zwischen der Anzahl der pro Volumeneinheit adsorbierten Moleküle und dem Druck des Adsorptivs in der Gasphase, bzw. seiner Konzentration in der fluiden Phase. Die graphische Darstellung der Funktion zwischen der adsorbierten Menge, ausgedrückt durch die Beladung X und den Partialdruck p_i bzw. der Konzentration, ist die Adsorptionsisotherme [2]:

$$X = f(p_i), T = \text{const.} \quad (3.1)$$

Die Beladung steigt mit dem Partialdruck und sinkt mit Erhöhung der Temperatur. Die Beladung eines Adsorbens ist der Quotient aus Adsorptmasse und Adsorbensmasse:

$$X = \frac{M_{\text{Adsorpt}}}{M_{\text{Adsorbens}}} \quad (3.2)$$

Hierin bedeuten M_{Adsorpt} , die Masse des Adsorpts und $M_{\text{Adsorbens}}$ die Masse des unbeladenen Adsorbens. Alle Isothermen zeigen für geringe Beladungen einen linearen Verlauf, der durch das Henrysche Gesetz beschrieben wird. Abhängig von den Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv bilden sich für höhere Beladungen unterschiedliche Isothermenformen aus. Diese sind von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) in sechs Formen klassifiziert. Mit Hilfe der Klassifizierung lassen sich die Isothermen mathematischen Gleichungen zuordnen. Die gebräuchlichsten Einkomponenten-Isothermen werden von Bathen und Breitbach diskutiert [8]. Daten der Adsorptionsisothermen werden meist vom Hersteller des Adsorbens geliefert.

3.3 Kinetik der Adsorption im Einzelkorn

Zur Auslegung von Festbettadsorbern ist es wichtig die Geschwindigkeit zu kennen, mit der sich der Gleichgewichtszustand zwischen einem Adsorbenspartikel und seiner Umgebung nach einer Konzentrationsänderung einstellt. Der Transportvorgang für das Adsorptiv aus dem Trägerfluid bis in das Adsorbenspartikel und wieder hinaus unterliegt mehreren Einflüssen. In Bild 3.2 sind die Transportprozesse im Adsorbenskorn dargestellt. Zunächst muss das Adsorptiv durch Konvektion und Diffusion die Oberfläche des Feststoffes erreichen (1). Dann folgt die Diffusion durch die laminare Grenzschicht, die sich um das Adsorbenspartikel ausbildet und die Diffusion in die Poren des Adsorbens (2). Anschließend wird das Adsorptiv durch Diffusion in das Partikelinnere (Partikeldiffusion) transportiert. Dies geschieht entweder durch Porendiffusion des Adsorptivs oder durch Oberflächendiffusion des Adsorpts (3). Im Partikelinneren findet dann relativ schnell die Anlagerung statt. Daraufhin folgt die Freisetzung der Adsorptionswärme (4) und die Wärmeleitung im Partikel (5) mit nachfolgendem Wärmeübergang in der fluiden Grenzschicht (6). Am Ende findet ein Wärmetransport durch Konvektion im Fluid statt. Selten geschieht dies auch durch Leitung oder Strahlung (7).