

Grundlagen der Auslegung technischer Adsorptionsanlagen

Prof. Dr. Axel Schönbacher

*Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
FG Technische Chemie*

- 1.0 Adsorption als technisch wichtiger Prozeß der thermischen Verfahrenstechnik**

- 2.0 Anwendungsgebiete von Adsorptionsprozessen**

- 3.0 Bezeichnungen bei der Adsorption/Desorption**

- 4.0 Vorgehensweise am Beispiel von adsorptiven Gasreinigungsanlagen**
 - 4.1 Übersicht**

 - 4.2 Gleichgewichtsdaten**
 - 4.2.1 Einkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte**

4.2.2 Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte

4.3 Kinetikdaten

4.3.1 *Einkomponentenadsorption im Festbett*

4.3.1.1 Isotherme Festbettadsorption

● 4.3.1.2 Einfluß von Wärmeeffekten

4.3.2 Mehrkomponentenadsorption im Festbett

4.4 Weitere Stoffdaten

5.0 Auslegungsmethoden

● **5.1 Shortcut-Verfahren**

5.1.1 Gleichgewichtsmethoden

5.1.2 Kinetikmethoden

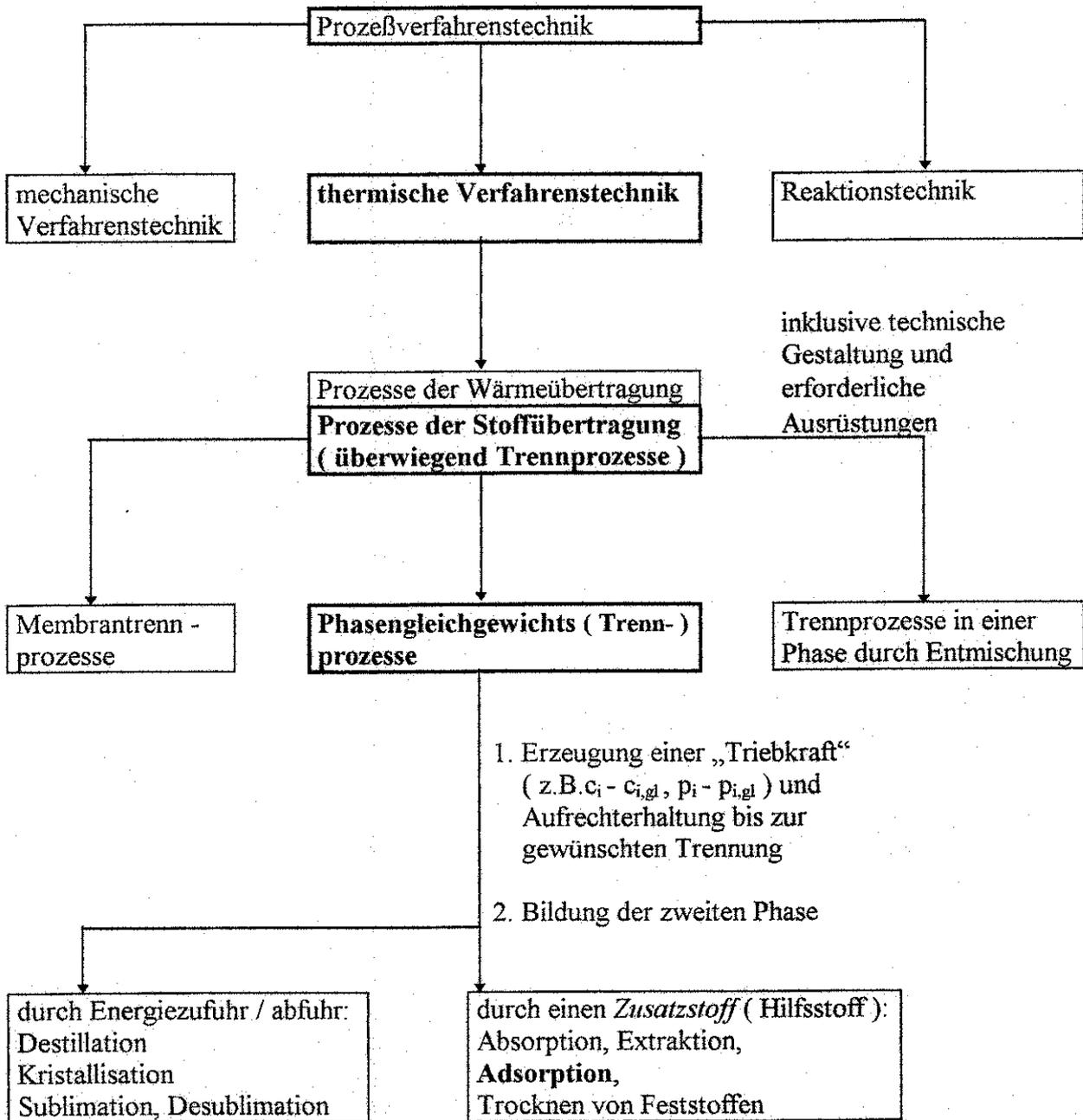
5.2 Scale-up-Verfahren

5.3 Simulationsmethoden

5.4 Auswahl des geeigneten Auslegungsverfahrens

6.0 Aspekte bei der Detailauslegung

1.0 Adsorption als technisch wichtiger Prozeß der thermischen Verfahrenstechnik



Tab 1: Adsorption als Prozeß der thermischen Verfahrenstechnik und die Verknüpfung zur Prozeßverfahrenstechnik

2.0 Anwendungsgebiete von Adsorptionsprozessen

Trennung von Gemischen	Adsorbentien
<p>1. Reinigung bzw. Gewinnung von Gasen</p> <p>Synthese- und Erdgasaufbereitung, z.B. Reinigung (Süßen) von Erdgas (H₂S, CO₂, H₂O)</p> <p>im Bereich <i>Emissionsminderung</i>.</p> <p>Lösemittelabscheidung mit/ohne Rückgewinnung</p> <p>Abluftreinigung bei Tankanlagen und Umfüllstationen</p> <p>Reinigung von Viskoseabluft</p> <p>Entschwefelung von Claus-Abgasen</p> <p>Entfernung von SO₂- und NO_x- Emissionen</p> <p>Abscheidung von Geruchs- und Giftstoffen</p> <p>Abscheidung von Hg, Dioxinen, Furanen, und Formaldehyd</p> <p>Abscheidung radioaktiver Gase</p>	<p>zeolithische Molekularsiebe (Zeolithe)</p> <p>Aktivkohle, Kohlenstoff-Molekularsiebe, Zeolithe</p> <p>Aktivkohle</p> <p>Aktivkohle</p> <p>Aktivkohle, aktiviertes Aluminiumoxid</p> <p>Aktivkohle, Zeolithe</p> <p>Aktivkohle</p> <p>(imprägn.) Aktivkohle, Zeolithe</p> <p>Aktivkohle</p>

Tab 2(1) : Beispiele für technisch realisierte Trennungen von Stoffen und Gewinnung von Wertstoffen durch Adsorption/ Desorption

2.0 Anwendungsgebiete von Adsorptionsprozessen (2)

Trennung von Gemischen	Adsorbentien
<p>Reinigung von Luft</p> <p>(z.B. vor der Tieftemperaturrektifikation) Wasser, H₂S, CO₂, C_nH_m</p>	Zeolithe
<p>Wasserstoffherstellung</p> <p>Synthesegas (CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O)</p>	Kohlenstoffmolekularsieb, Zeolithe
<p>Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen</p> <p><i>n</i>- / <i>i</i>-Paraffine n-Paraffine / Cycloalkane C₈-Aromaten Paraffine / Olefine</p>	Zeolithe
<p>Gewinnung von N₂ bzw. O₂ aus Luft</p>	Kohlenstoffmolekularsieb (N ₂) Zeolithe (O ₂)

Tab 2(2) : Beispiele für technisch realisierte Trennungen von Stoffen und Gewinnung von Wertstoffen durch Adsorption/ Desorption

2.0 Anwendungsgebiete von Adsorptionsprozessen (3)

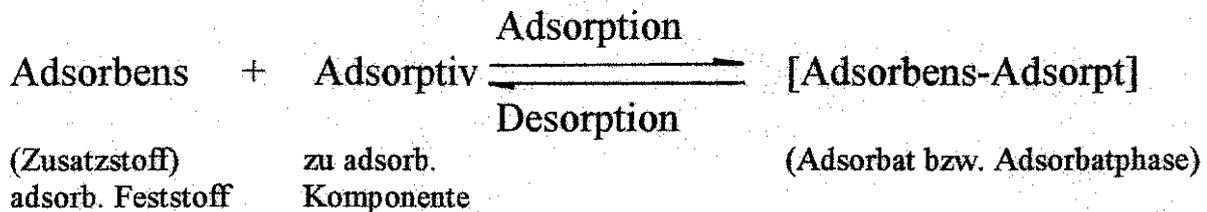
Trennung von Gemischen	Adsorbentien
<p>2. Reinigung von Flüssigkeiten</p> <p>Entfärbung von Zuckerlösungen; Behandlung von Speiseölen, Fetten, Spirituosen, Wein, Bier und Fruchtsäften sowie Pharmazeutika; Trinkwasseraufbereitung sowie Brauch- und Abwasserreinigung (insbes. Entfernung von Tensiden, Pestiziden, Aromaten, PAK, CKWs bzw. Entfärbung); in Anaerob- und in Aerob-Bioreaktoren und in Belebtschlammanlagen</p>	<p>Aktivkohle Adsorberharze Aluminiumoxide Silicate Kunstharzionenaustauscher</p>
<p>3. Trocknung (Desorption)</p> <p>Gase (Luft), Lösungsmittel, (Feststoffe)</p>	<p>Zeolithe</p>

Tab 2(3) : Beispiele für technisch realisierte Trennungen von Stoffen und Gewinnung von Wertstoffen durch Adsorption/ Desorption

3.0 Bezeichnungen bei der Adsorption/Desorption

Adsorption:

Selektive Anlagerung und/oder Bindung einer/mehrerer Gas-/Flüssigkeitskomponenten an die (innere) Oberfläche poröser, grenzflächenaktiver Feststoffe: meist reversible, physikalische Adsorption und meist irreversible Chemiesorption



Sorption: Adsorption, Desorption sowie *Absorption* und *Trocknen* (eines Feststoffs)

→ Abb. 1

3.0 Bezeichnungen bei der Adsorption/Desorption (2)

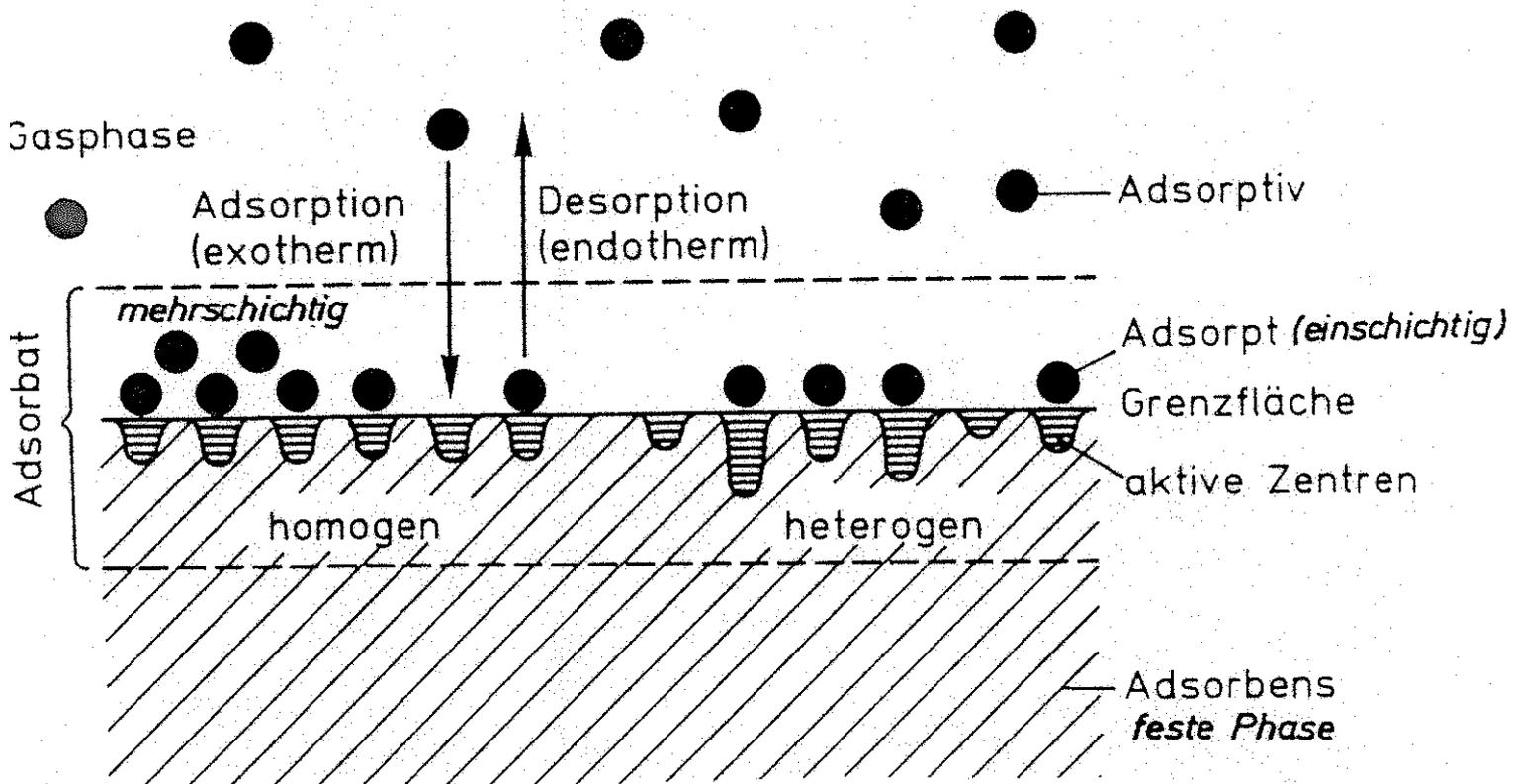
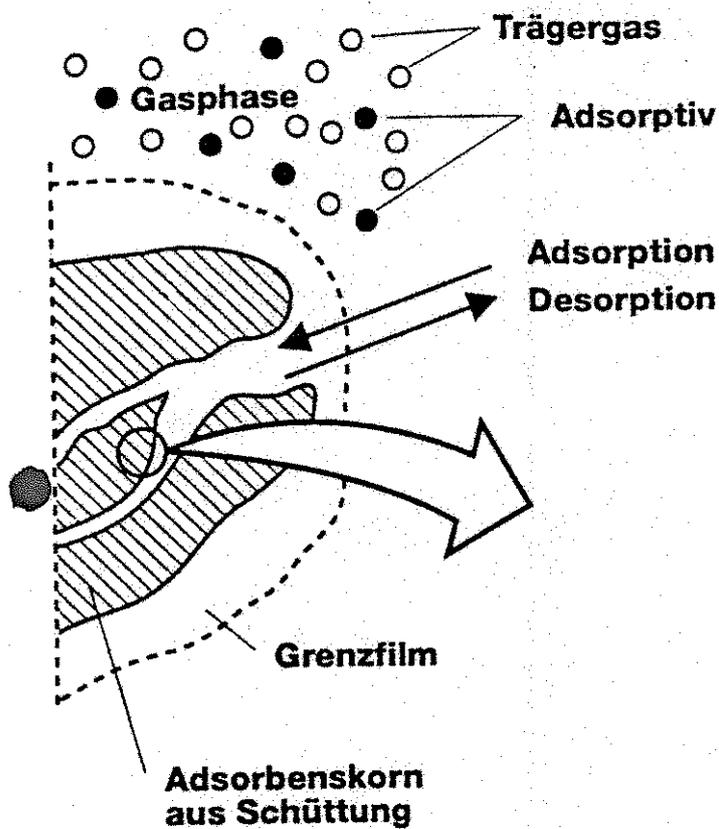


Abb. 1: Bezeichnungen bei Adsorption/Desorption

4.0 Vorgehensweise am Beispiel von adsorptiven Gasreinigungsanlagen

4.1 Übersicht

- es existiert eine *ähnliche* Anlage in einem anderen Maßstab, von der Meßdaten (z.B. DBK, T_{ex}) vorliegen: → Scale-up-Methoden

- Konzeption einer neuen Anlage auf der Basis folgender Daten:
 - Rohgas: Volumenstrom (bereich), Gesamtdruck, chem. Zusammensetzung, Eintrittstemperatur (bereich)

 - gewünschte Produktreinheit
 - des *Reingases* während des Adsorptionsschritts

 - oder/und des *Desorbats* (z.B. bei einer Lösungsmittelrückgewinnung, gefordert durch die Umweltschutzgesetze)

 - Weiterverwendung des Desorbats

 - weitere Fragen und Randbedingungen
 - steht verwertbare Abwärme/Dampf für die Desorption zur Verfügung?

 - ist der betreffende Betrieb mit Vakuumtechnik vertraut?

 - Sicherheitstechnik: z.B. welches Spülgas kann verwendet werden? (→ *Selbstentzündung* gasdurchströmter Aktivkohlefilter)

4.0 Vorgehensweise (2)

■ Suche nach fertigen Problemlösungen:

- mit Hilfe von Fachfirmen bzw. der zugänglichen Literatur
- Kauf einer Standardanlage für den genau spezifischen Einsatzzweck, z.B. Lufttrocknungsanlagen, Anlagen zur Ozonerzeugung, Lösungsmittelrückgewinnungsanlagen (für gängige Stoffe)

■ wenn *keine* fertigen Problemlösungen vorliegen:

- Klärung, welche *Adsorbentien* und *Prozesse* kommen für die gegebene Aufgabenstellung prinzipiell in Frage
- Weiterverfolgung *unterschiedlicher* Varianten
- Vorgaben bezüglich einer Optimierung des Gasreinigungsprozesses:
 - oo Energieverbrauch
 - oo Investitionskosten
 - oo Betriebskosten
 - oo Ausbeute
 - oo einfacher Aufbau der Anlage
 - oo Robustheit und Lebensdauer
 - oo Sicherstellung der kontinuierlichen Produktreinheit

4.0 Vorgehensweise (3)

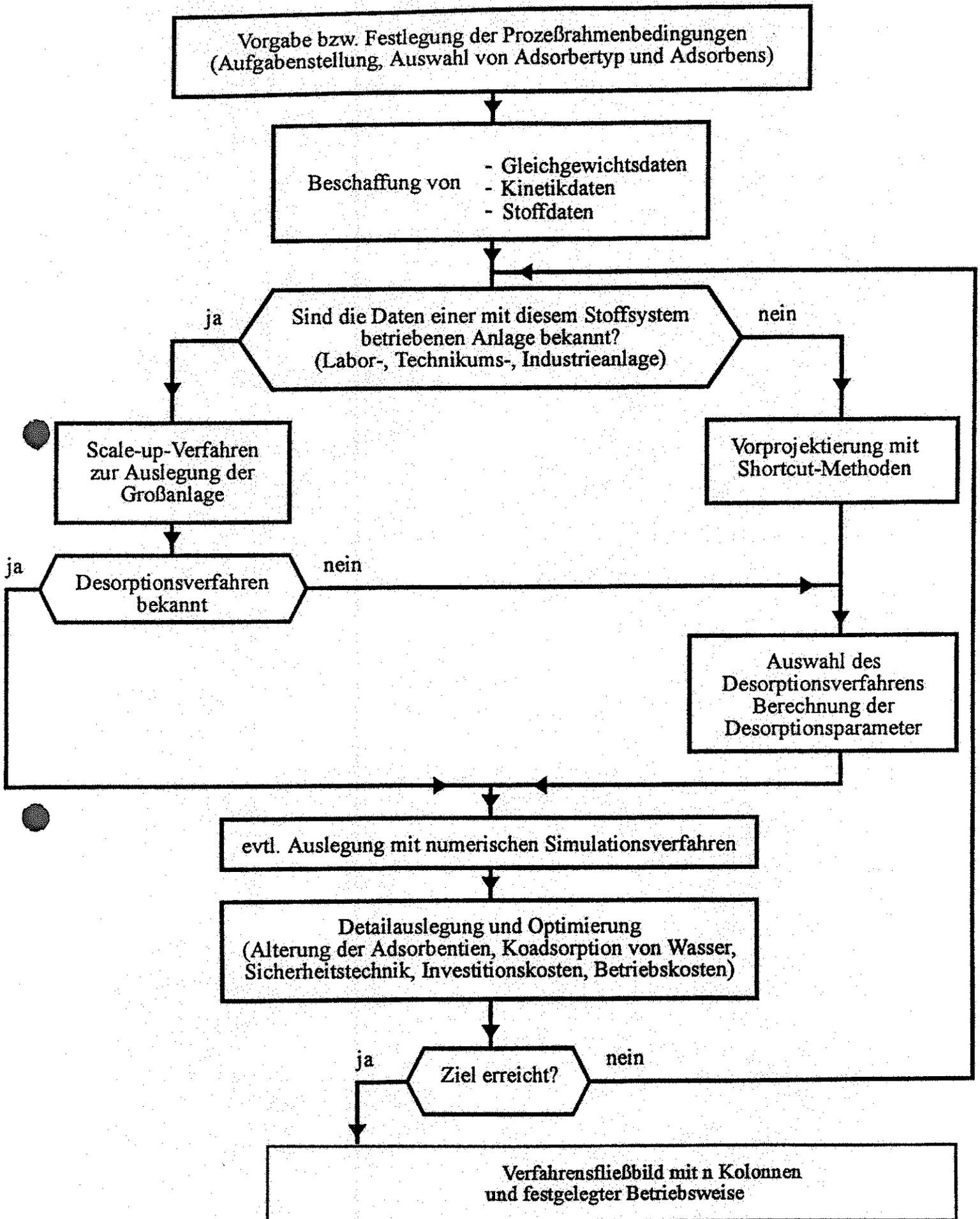


Abb. 2 : Grundlegende Vorgehensweise bei der Auslegung adsorptiver Gasreinigungsanlagen

4.2 Gleichgewichtsdaten

Basis aller weiteren Auslegungsschritte:

- Gleichgewichtsdaten
- Kinetikdaten (→ Abschnitt 4.3)
- Stoffdaten des Gasgemisches sowie des Adsorbens (→ Abschnitt 4.4.)

⇒ besonders *sorgfältige* Vorgehensweise bei deren Beschaffung

4.2.1 Einkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte

$X_i = f(p_i)_T$: Adsorptionsisothermen (es wird angestrebt, technische Adsorptionsanlagen näherungsweise *isotherm* zu betreiben)

p_i :

Partialdruck des Adsorptivs i
in *Fluidphase im Gleichgewicht*

$$\left(\varphi_i \equiv \frac{p_i}{p_{i,s}}, c_i, y_i, Y_i \right)$$

[rel. Sättigung]

X_i :
(n_i, Θ_i)

Beladung ("Kapazität", "Aufnahmefähigkeit") von i in der *Adsorbenspartikel im Gleichgewicht*

aus $g(T)$ des Adsorptionsgleichgewichts: Adsorptions- und Bindungswärmen

4.2 Gleichgewichtsdaten (2)

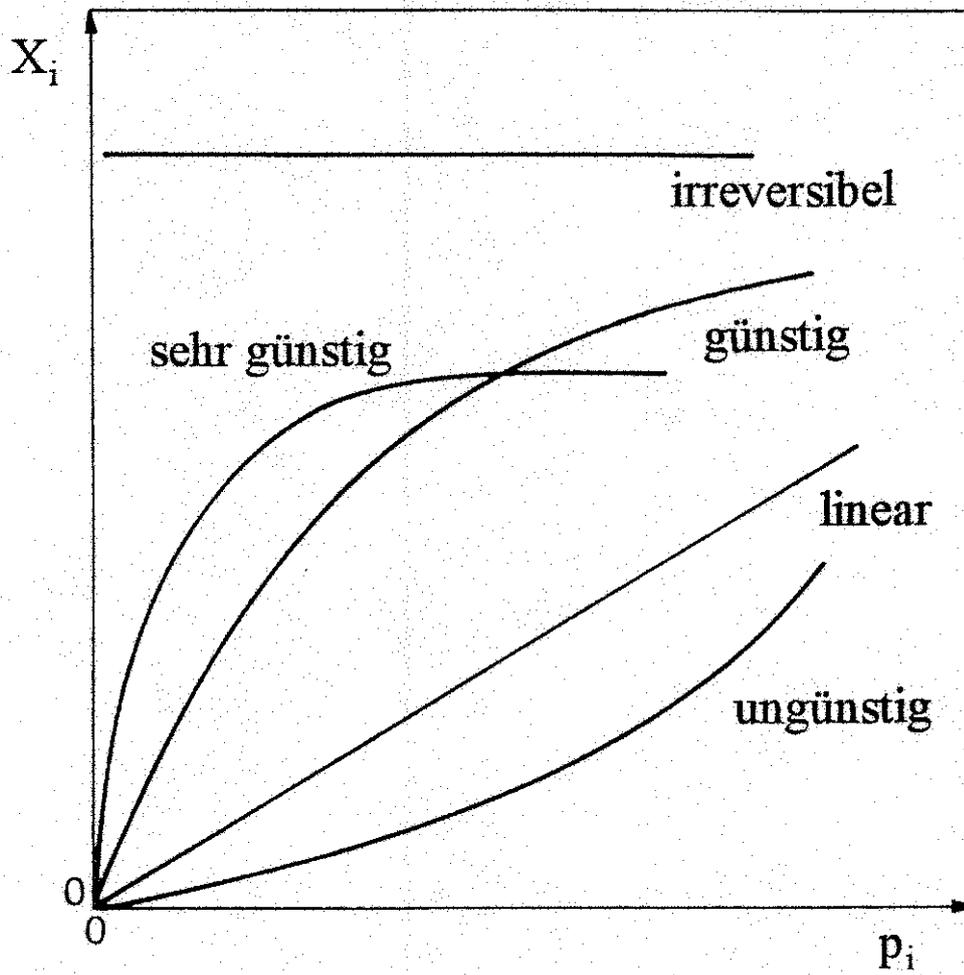
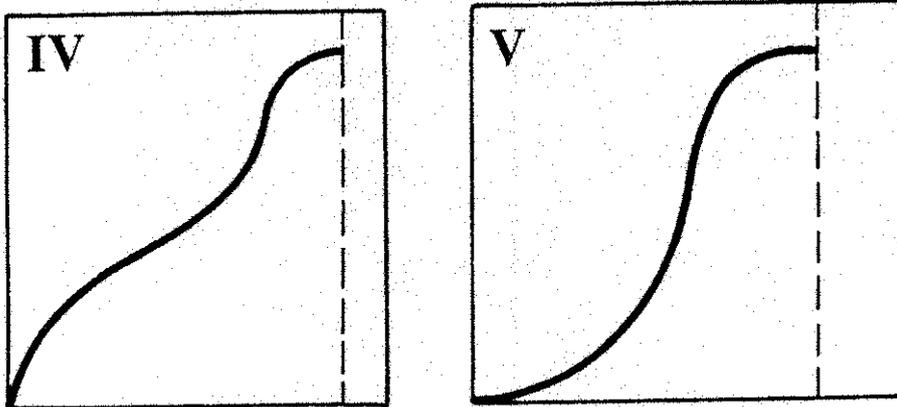
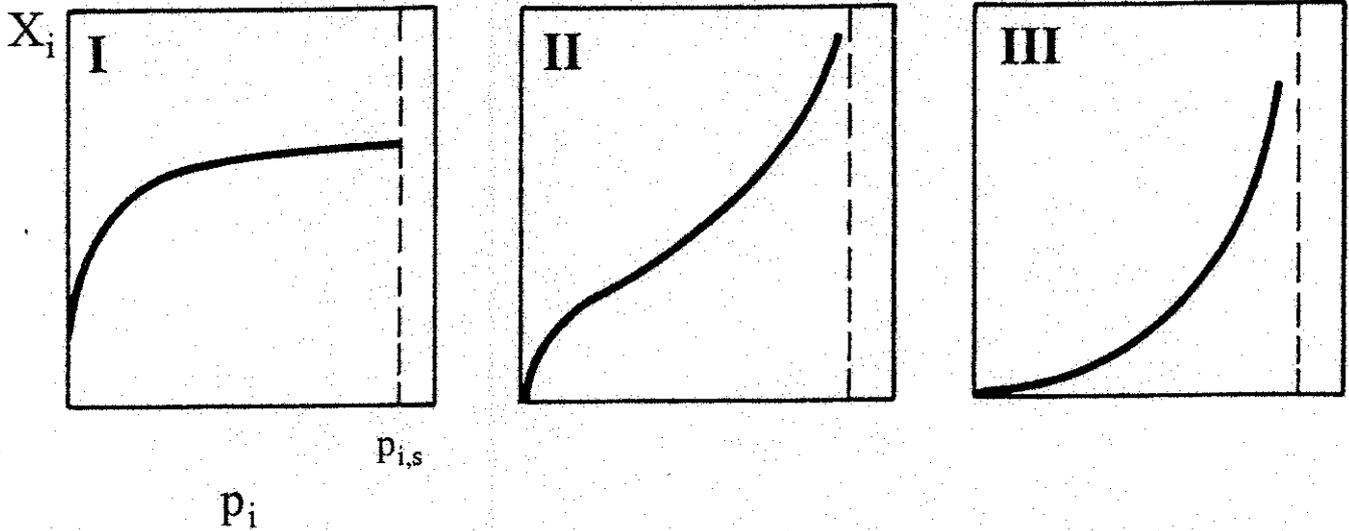


Abb. 3: *Günstige* und *ungünstige* Adsorptionsisothermen

4.2 Gleichgewichtsdaten (3)



- I Benzol/Silicagel bei 303,15 K.
- II Wasser/ Al_2O_3 bei 303,15 K.
- III Brom/Silicagel bei 352 K.
- IV Wasser/Silicagel bei 313 K.
- V Wasser/Aktivkohle

- Typ I : monomolekulare Schicht, asymptotische Annäherung an Grenzwert (Sättigung), Langmuir-Gleichung
- Typ II : teils monomol., insbes. mehrschichtige Adsorption, Adsorpt.enthalpie (monomol.) > Kondensationsenthalpie, keine Sättigung, BET-Gleichung
- Typ III : allein mehrschichtige Ads., Ads.enthalpie (monomol.) < Kondens.enthalpie, keine Sättigung
- Typ IV : teils monomol., insbes. mehrschichtige Ads., Kapillarkondensation, mit Sättigung
- Typ V : allein mehrschichtige Ads., Kapillarkondens., mit Sättigung

Abb. 4 : Haupttypen (I bis V) von *Einkomponenten-Adsorptionsisothermen*

4.2 Gleichgewichtsdaten (4)

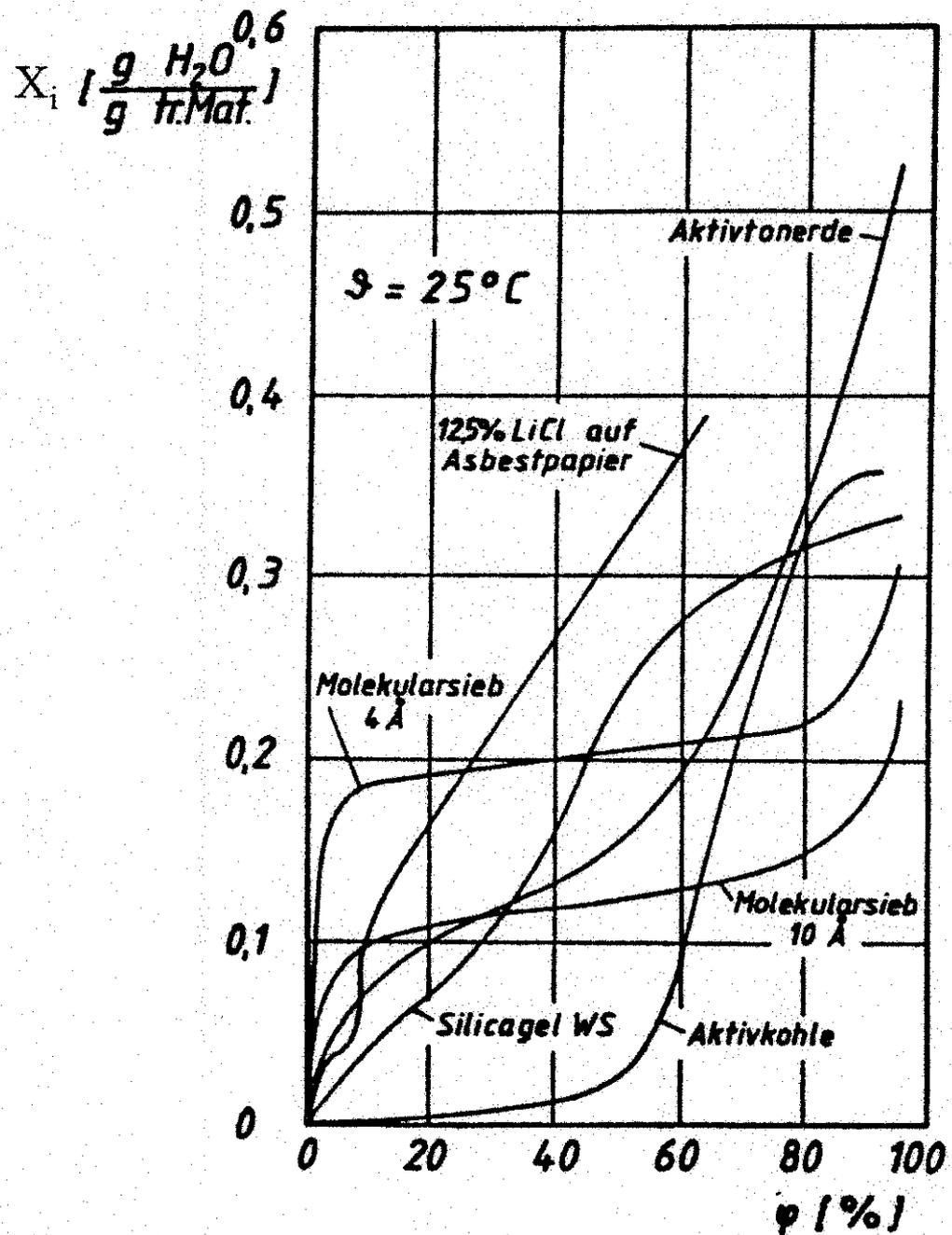


Abb. 5: Gemessene *Einkomponenten*-Adsorptionsisothermen von H_2O -Dampf an verschiedenen Adsorbentien (*Isothermenfeld*)

4.2 Gleichgewichtsdaten (5)

- $X_i =$ (*Adsorbens* (z.B. Größe und Eigenschaften von A_{in} , Porenstruktur), *Adsorptiv* (p_i , Molekülgröße, Löslichkeit, Polarität, Hydrophile, Substituenten) sowie T , pH-Wert)

Ursachen von *Nichtidealitäten*
bei Gas-Gemischen:

Adsorbat-Adsorbat WW; Energetische Heterogenität der Adsorbensoberfläche; Mehrschichtbeladungen; sterische Exklusionseffekte in mikroporösen Adsorbentien; Kapillarkondensation

⇒ *Vorausberechnung*: insbes. von *Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichten* bis heute allein in *wenigen Sonderfällen* möglich

⇒ i.a. *experimentelle* Ermittlung

allerdings: *Extrapolation* auf nicht vermessene Temperaturbereiche häufig möglich

○ *Meßtechniken* zur Ermittlung von Gleichgewichts- und Kinetikdaten:

- oo Gravimetrische Methode
- oo Volumetrische Methode (allein Gleichgewichtsdaten)
- oo Festbettmethode
- oo Chromatografische Methode

○ es existieren eine Vielzahl von (halb) *empirischen* Gleichungen zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen mit *mehreren experimentell* zu bestimmenden Parametern:

4.2 Gleichgewichtsdaten (6)

Langmuir	$\Theta = \frac{n_i}{n_{i,mon}} = \frac{b\varphi}{1 + b\varphi}$
Brunauer, Emmet, Teller (BET)	$\frac{n_i}{n_{i,mon}} = \frac{b\varphi}{1 - \varphi} \frac{1 - (N+1)\varphi^N + N\varphi^{N+1}}{1 + (b-1)\varphi - b\varphi^{N+1}}$
Dubinin-Radushkevich	$\frac{n_i}{n_{i,s}} = \exp \left[-C \left(\frac{\mathcal{R}T}{\beta} \ln \left(\frac{P_{i,s}}{P_i} \right) \right)^e \right]$
Freundlich	$n_i = A\varphi^a$

$$\varphi \equiv \frac{P_i}{P_{i,s}}$$

Tab. 3: Empirische Gleichungen für *Einkomponenten-Adsorptionsisothermen*

N: Anzahl der Molekülschichten; A, a, e: empirische Konstanten; b (T): Koeffizient; C: Strukturparameter des Adsorbens; β : Affinitätskoeffizient

4.2 Gleichgewichtsdaten (7)

4.2.2 Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte

technisch: i.a. besteht das Rohgas aus *mehreren* adsorbierbaren Komponenten (Adsorptive); in Einzelfällen: Schlüsselkomponente

⇒

- *Erweiterte Gleichungen der Einkomponenten-Adsorptionsisothermen*
- *Modelle zur Beschreibung des Gemischgleichgewichtes, meist allein aus Einkomponenten-Adsorptionsisothermen*

die Modellvarianten unterscheiden sich in der *unterschiedlichen* Modellierung der *adsorbierten* Phase:

- *Modelle der adsorbierten Lösung (Gibbssche Thermodynamik)*
 - oo *IAST (Ideal Adsorbed Solution)-Theorie*
 - oo *HIAST (Heterogenes Ideal Adsorbed Solution)-Theorie*
 - oo *RAST (Real Adsorbed Solution)-Theorie*
 - oo *VSM (Vacancy Solution)-Modell*
- *Potentialtheoretische Modelle*
 - oo *Erweiterung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung auf mehrere Komponenten*
 - oo *Theorie von Grant und Manes*
 - oo *TVFM (Theory of Volume Filling of Micropores)*
- *STM (Statistical Thermodynamic Model)*

4.2 Gleichgewichtsdaten (8)

4.2.2.1 Erweiterte Gleichungen der Einkomponenten-Adsorptionsthemmen

i.a. thermodynamisch nicht konsistent, jedoch in der Praxis häufig sehr nützlich, allerdings mehr zur Beschreibung *gemessener* Mehrkomponentendaten und weniger zur Vorausberechnung

Langmuir (Markham-Benton):

$$\frac{n_i}{n_{i,mon}} = \frac{b_i \varphi_i}{1 + \sum_1^k b_j \varphi_j}$$

BET (Hill):

$$\frac{n_i}{n_{i,mon}} = \frac{S_{b\varphi} \varphi \left\{ 1 + (S_i - 1) (1 - S_\varphi) + S_\varphi^N [(n + S_i) (S_\varphi - 1) - S_\varphi] \right\}}{(1 - S_\varphi) \left[1 + (S_{b\varphi} - 1) S_\varphi - S_{b\varphi} S_\varphi^{N+1} \right]}$$

mit $S_{b\varphi} = \frac{\sum_1^k b_j \varphi_j}{\sum_1^k \varphi_j}$ $S_i = \frac{b_i}{S_{b\varphi}}$ $S_\varphi = \sum_1^k \varphi_j$

Dubinini (binär):

$$\frac{(n_i + n_j) V}{V_m} = \exp(-k\varepsilon^2) \quad V_m = \text{spezifisches Mikroporenvolumen}$$

mit dem molaren Sorbatvolumen $V = x_1 V_1 + x_2 V_2$

$$\frac{1}{k^{1/2}} = \frac{x_1}{k_1^{1/2}} + \frac{x_2}{k_2^{1/2}} ; \quad \varepsilon = - \mathfrak{R}T \ln \left(\frac{P_1 + P_2}{P_{s,12}} \right) ; \quad X_i : \text{Stoffmengenanteil von } i \text{ im Adsorbat}$$

Tab. 4: Erweiterte Gleichungen für die Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte nach Langmuir, BET, Dubinin

4.2 Gleichgewichtsdaten (9)

Modellvarianten: unterschiedliche Modellierung der *adsorbierten* Phase:

4.2.2.2 Modelle der *adsorbierten Lösung* (Gibbssche Thermodynamik)

Gibbssche Mischphasen-thermodynamik:
(formal: Beschreibung von Dampf-Flüssigkeitsgemischen)

Gasphase und Sorbatphase als adsorbierte *Lösung* (ideal oder real, zweidimensionales Gas mit *Spreitungs(Spreit)druck* π_i [N/m] und der spezifischen Adsorbensoberfläche a [m²/kg]

○ *I*AST (*I*deal *A*dsorbed *S*olution)-*T*heorie (Myers, Prausnitz, 1965)

allgemeine Gleichgewichtsbeziehung gültig: chemische Potentiale in Gas- und Sorbatphase sind gleich, *ideales* Verhalten der adsorbierten Lösung, d.h. Aktivitätskoeffizient $\gamma_i = 1$; keine Sorbat-Sorbat WW; Vorgabe eines Gemisch-Spreitungsdruck und anschließende Iteration.

○ *H*LAST (*H*eterogenes *I*deal *A*dsorbed *S*olution)-*T*heorie (Myers, 1987)

Heterogenität der Adsorbensoberfläche: mehrere Arten von Adsorptionsplätzen mit unterschiedlichen Adsorptionspotentialen, Verteilung der Oberflächenenergie muß bekannt sein; Wechselwirkungsparameter aus *binären* Gleichgewichtsdaten erforderlich

4.2 Gleichgewichtsdaten (10)

- *RAST (Real Adsorbed Solution)-Theorie* (Costa et. al., 1981)

reale Lösung, d.h. $\gamma_i \neq 1$ (aus *binären* Gleichgewichtsdaten); homogene Oberflächen mit Sorbat-Sorbat WW; rein phänomenologische Korrelation mit bekannten Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts-Ansätzen; thermodynamisch inkonsistent

- *VSM (Vacancy Solution)-Modell* (Suwanayuen, Danner, 1980, 1987)

die adsorbierte Phase wird als eine Mischung aus Adsorbaten und einem unbeladenen Adsorbens (Vacancy, Leerstelle als zusätzliche Komponente) betrachtet: \Rightarrow Berechnung von γ_i in der Sorbatphase aus den Einzelisothermen möglich: \Rightarrow geeignet für verschiedene Adsorbentien und bei nicht idealem Sorbatverhalten sowie geeignet das azeotrope Verhalten bei der Gemischadsorption zu beschreiben

Nachteile: beträchtlicher Rechenaufwand, thermodynamisch inkonsistent

4.2.2.3 *Potentialtheoretische Modelle*

4.2.2.4 *STM (Statistical Thermodynamic Model)* Ruthven, 1973, 1985

die adsorbierte Phase wird *nicht* als unterscheidbare Phase mit einer Phasengrenze betrachtet, sondern als Adsorptionssystem mit kontinuierlicher Phase im Einflußbereich des Potentialfeldes des Adsorbens; allein für Adsorbentien mit Käfigstruktur (zeolithische Molekularsiebe):

adsorbierte Moleküle sind in einem Käfig eingeschlossen ohne Austausch von Molekülen zwischen den einzelnen Käfigen, keine Anziehungskräfte zwischen den Molekülen im Käfig, Abstoßung der Moleküle wird über ein vermindertes Käfigvolumen berücksichtigt

4.2 Gleichgewichtsdaten (11)

4.2.2.5 Bewertung der Adsorptionsgleichgewichts-Modelle (Sievers, 1994)

Modell	Adsorbens	WW Sorbat-Sorbens	WW Sorbat-Sorbat	Binärdaten	Stoffdaten	Rechenzeit	mittlerer relativer Fehler
IAST	alle	nein	nein	nein	nein	mittel	4 %
HIAST	alle	ja	nein	nein	nein	kurz	7 %
MIAST	alle	ja	nein	nein	nein	mittel	5 %
RAST	alle	ja	ja	ja	nein	mittel	-
SPDM	alle	ja	ja	nein	ja	mittel	9 %
VSM	alle	ja	ja	nein	nein	lang	7 %
STM	Zeolith	nein	nein	nein	nein	kurz	3 %
MSOM	Zeolith	nein	nein	nein	nein	kurz	17 %
PMGM	Kohlen	nein	nein	nein	nein	kurz	14 %
EL	alle	nein	nein	nein	nein	kurz	> 20 %
MV	alle	nein	nein	nein	nein	kurz	11 %

- IAST = Ideal Adsorbed Solution-Theorie
- HIAST = Heterogeneous Ideal Adsorbed Solution-Theorie
- MIAST = Multiphase Ideal Adsorbed Solution-Theorie
- RAST = Real Adsorbed Solution-Theorie
- SPDM = Spreading Pressure Dependent-Modell
- VSM = Vacancy Solution-Modell
- STM = Modell der Statistischen Thermodynamik
- MSOM = Multi-Site-Occupancy-Modell
- PMGM = Potentialmodell nach Grant and Manes
- EL = Erweiterte Langmuir-Gleichungen der Einkomponentenadsorption
- MV = Modell der Volumenverteilung

Tab. 5: Bewertung von Adsorptionsgleichgewichts-Modellen aufgrund eines Vergleichs von Ergebnissen aus Gleichgewichtsmessungen und -rechnungen nach Sievers (1984)

4.3 Kinetikdaten

Kinetik: *Geschwindigkeit*, mit der sich ein thermodynamisches Gleichgewicht in einem System einstellt, das sich in einem Nicht-Gleichgewichtszustand befindet: beim *Adsorptionsvorgang* ist der *aktuelle* Partialdruck $p_{i,a}$ *größer* als der Gleichgewichts-Partialdruck p_i , d.h. es liegt eine positive *Triebkraft* $p_{i,a} - p_i > 0$ vor: \Rightarrow die Adsorption setzt sich fort, bis die Triebkraft vollständig abgebaut ist ($p_{i,a} = p_i$).

Während der *Desorption* findet der umgekehrte Prozeß ($p_{i,a} - p_i < 0$) statt: bei der Regeneration infolge Temperaturerhöhung (Temperaturwechsel) oder infolge (Partial) Druckerniedrigung (Druckwechsel) erfolgt die Desorption solange bis das Gleichgewicht erreicht ist.

Diese *Geschwindigkeit* hängt *entscheidend* ab von miteinander gekoppelten *Stoff-* und *Wärmetransportvorgängen* (*Stoff- und Transportwiderständen*):

\Rightarrow *Konzentrations- und Temperaturprofile*

4.3 Kinetikdaten (2/1)

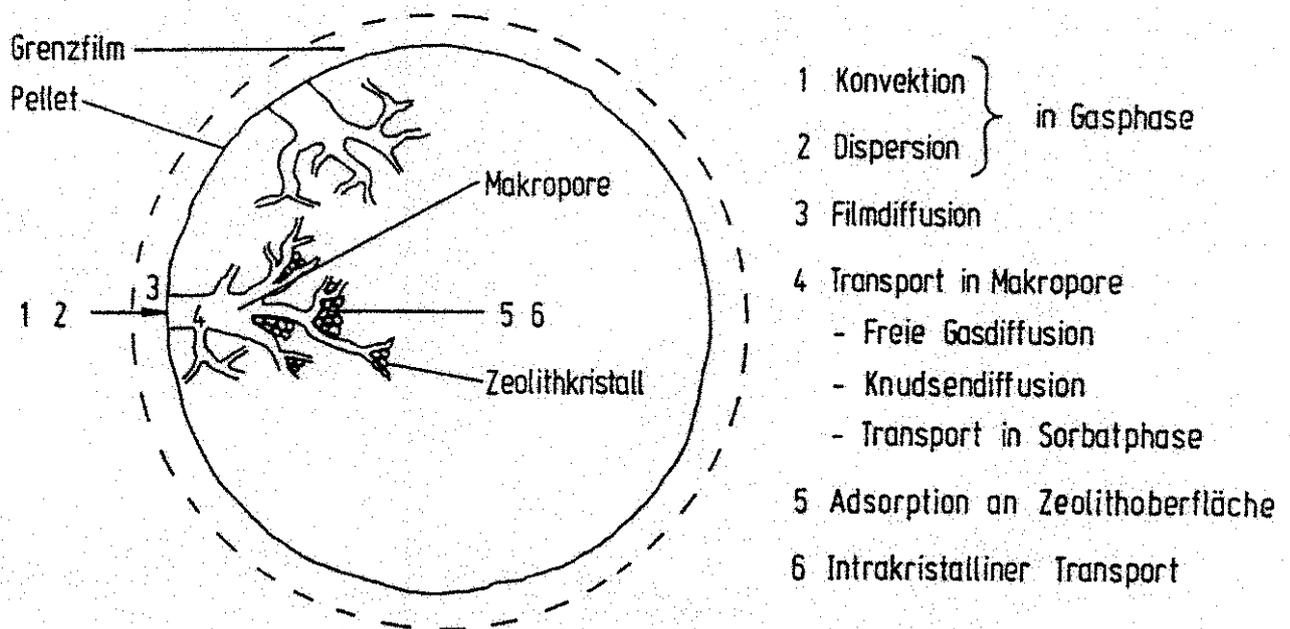
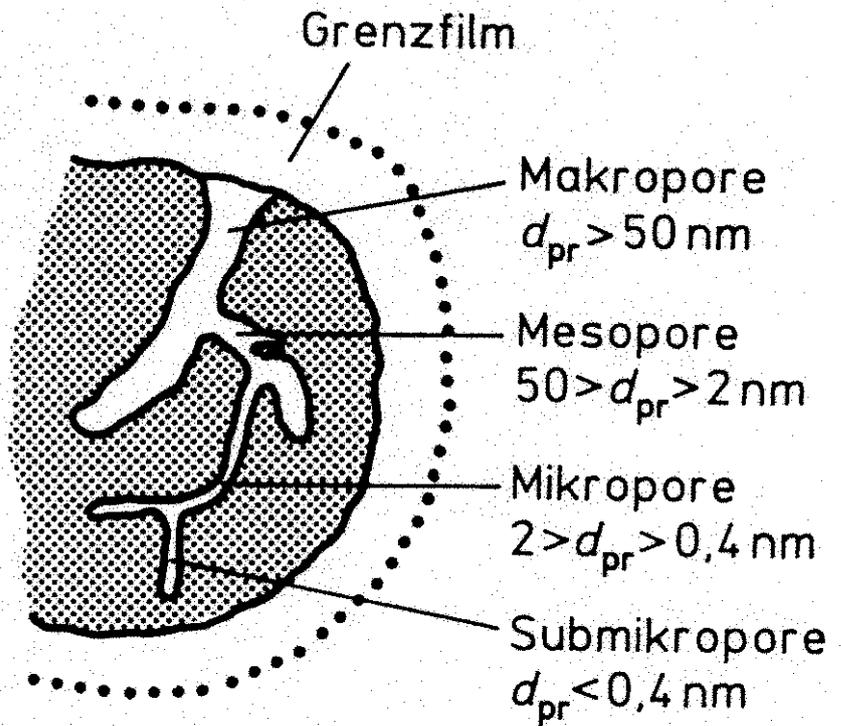
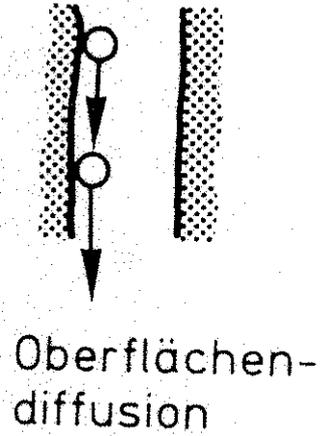
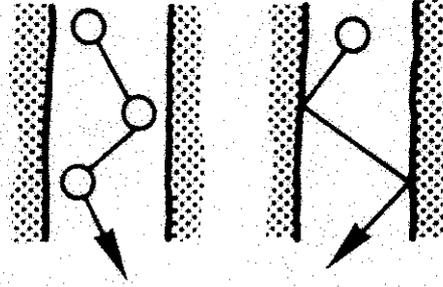


Abb. 6: Stofftransportvorgänge bei der *Adsorption* am Beispiel von zeolithischen Molekularsieben

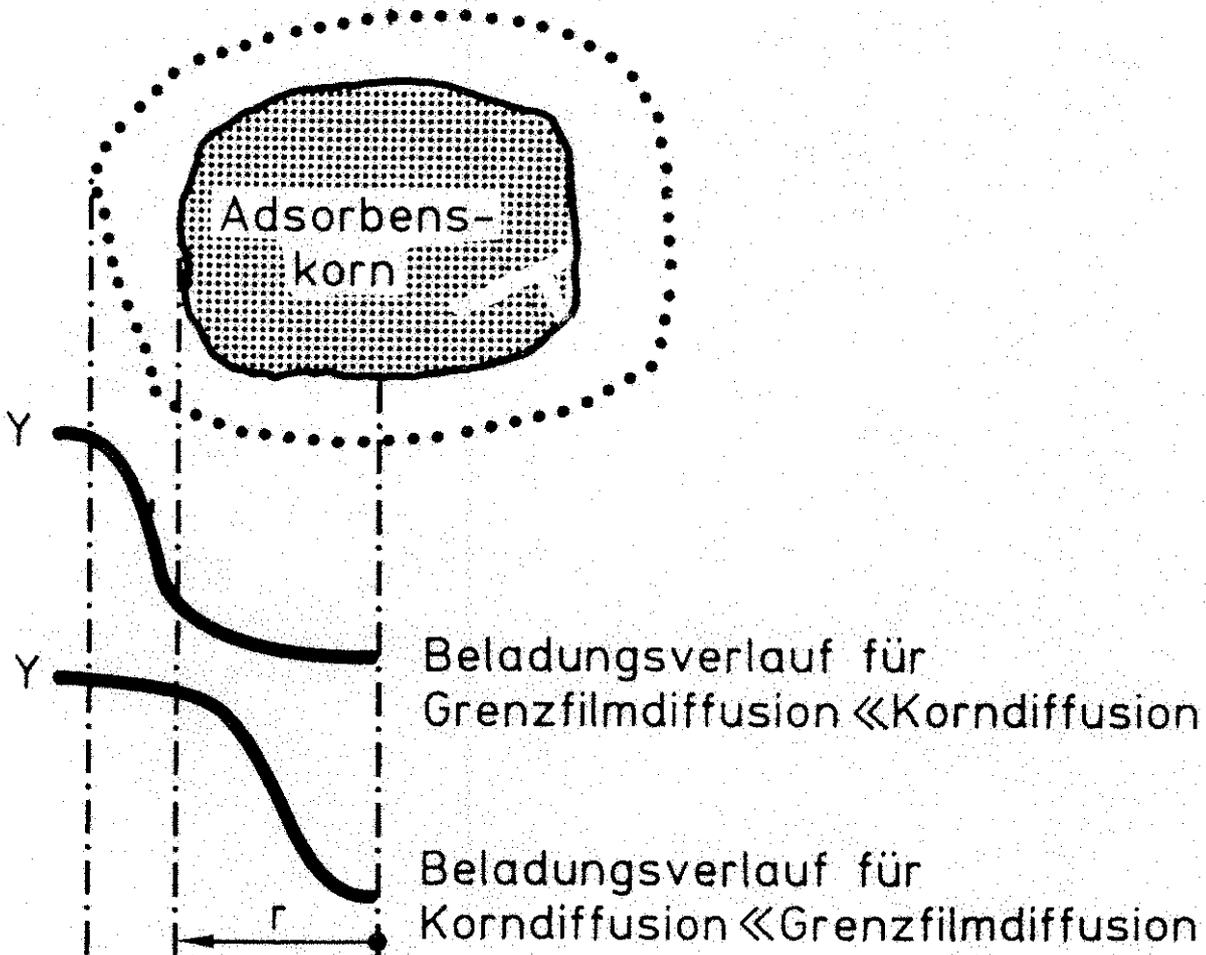
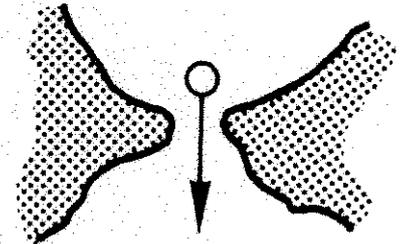
4.3 Kinetikdaten (2/2)

Porendiffusion
(nach Knudsen: $d_{po} < \Lambda_i$)

Λ_i : mittl. freie Weglänge von i



aktivierte
Spaltdiffusion



zu Abb. 6

4.3 Kinetikdaten (3)

4.3.1 Einkomponentenadsorption im Festbett

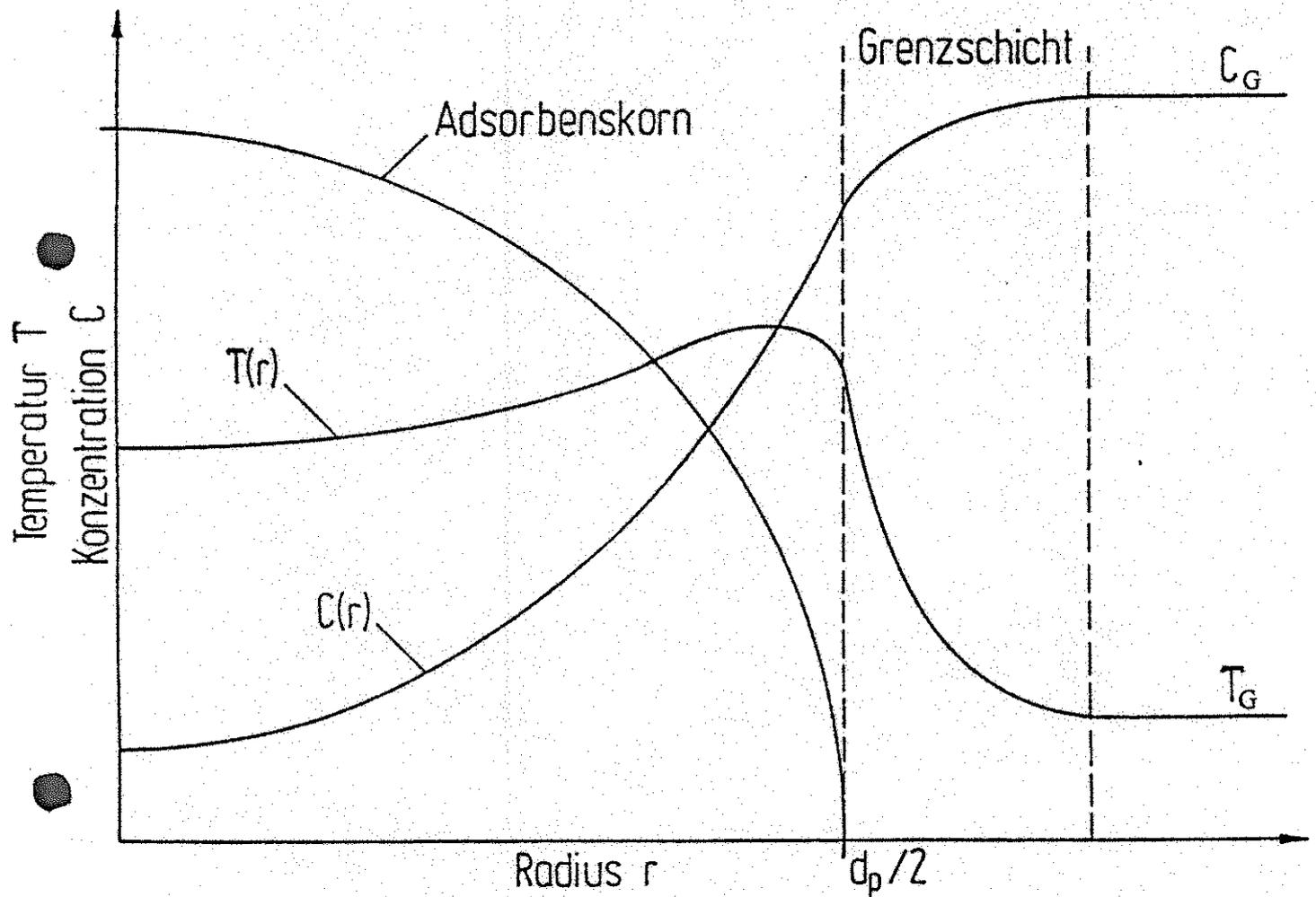


Abb. 7: Schematischer Verlauf des Konzentrations- und Temperaturprofils am umströmten Einzelkorn eines *Festbetts* bei *Adsorption*

4.3 Kinetikdaten (4)

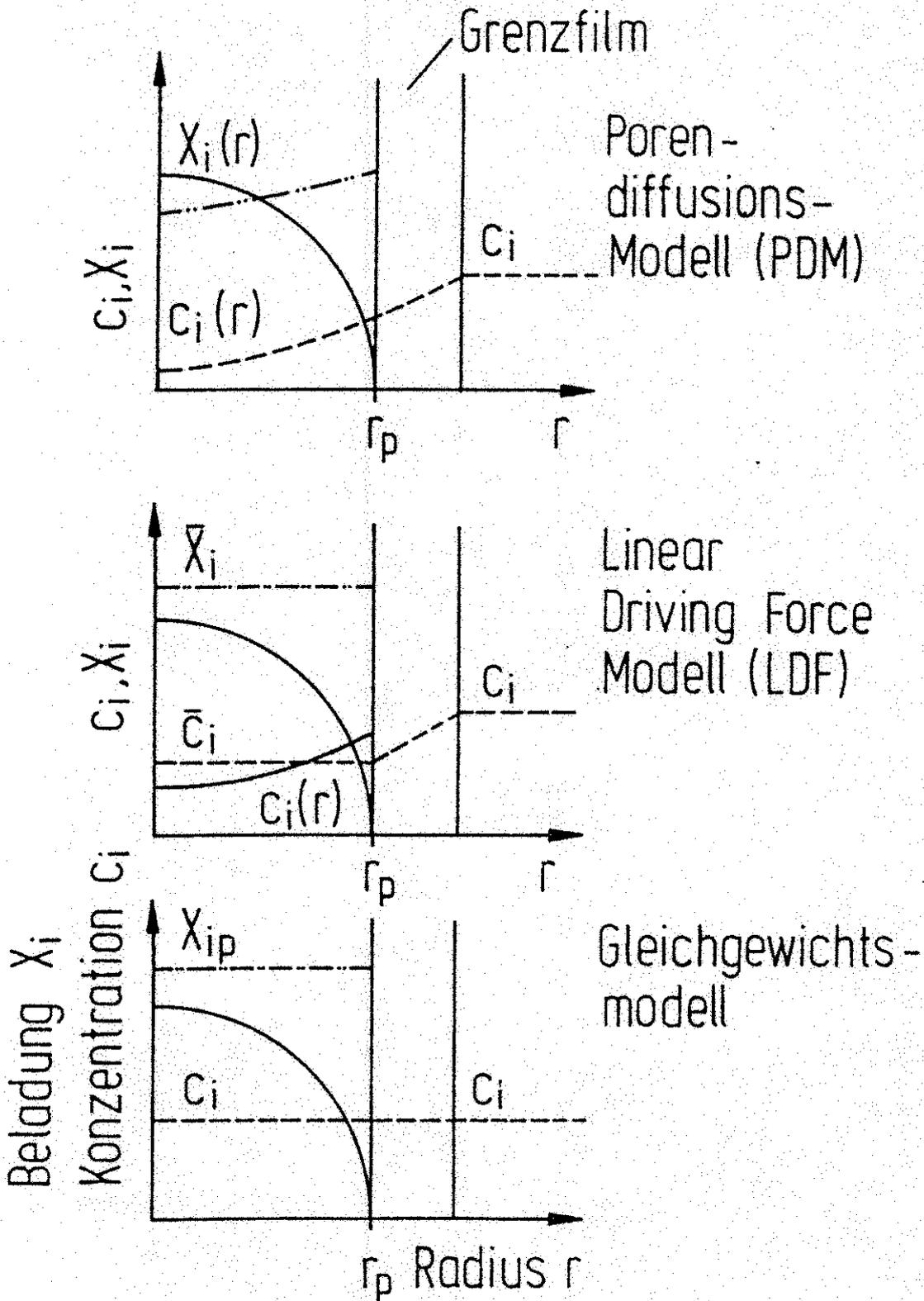


Abb. 8: Modellvarianten der Adsorption im Festbett

4.3 Kinetikdaten (5/1)

4.3.1.1 Isotherme Festbettadsorption

Druchbruchskurven (DBKs) und Massentransferzonen (MTZ)

als Folge der erwähnten Vorgänge am einzelnen Adsorbenspartikel an jeder Stelle im Festbett ergibt sich: $c_i = f(z, t)$ und $T = f(z, t)$ im Festbett

⇒ DBK mit MTZ (und HTZ: Heat transfer zone)

→ Abb. 9

4.3 Kinetikdaten (7)

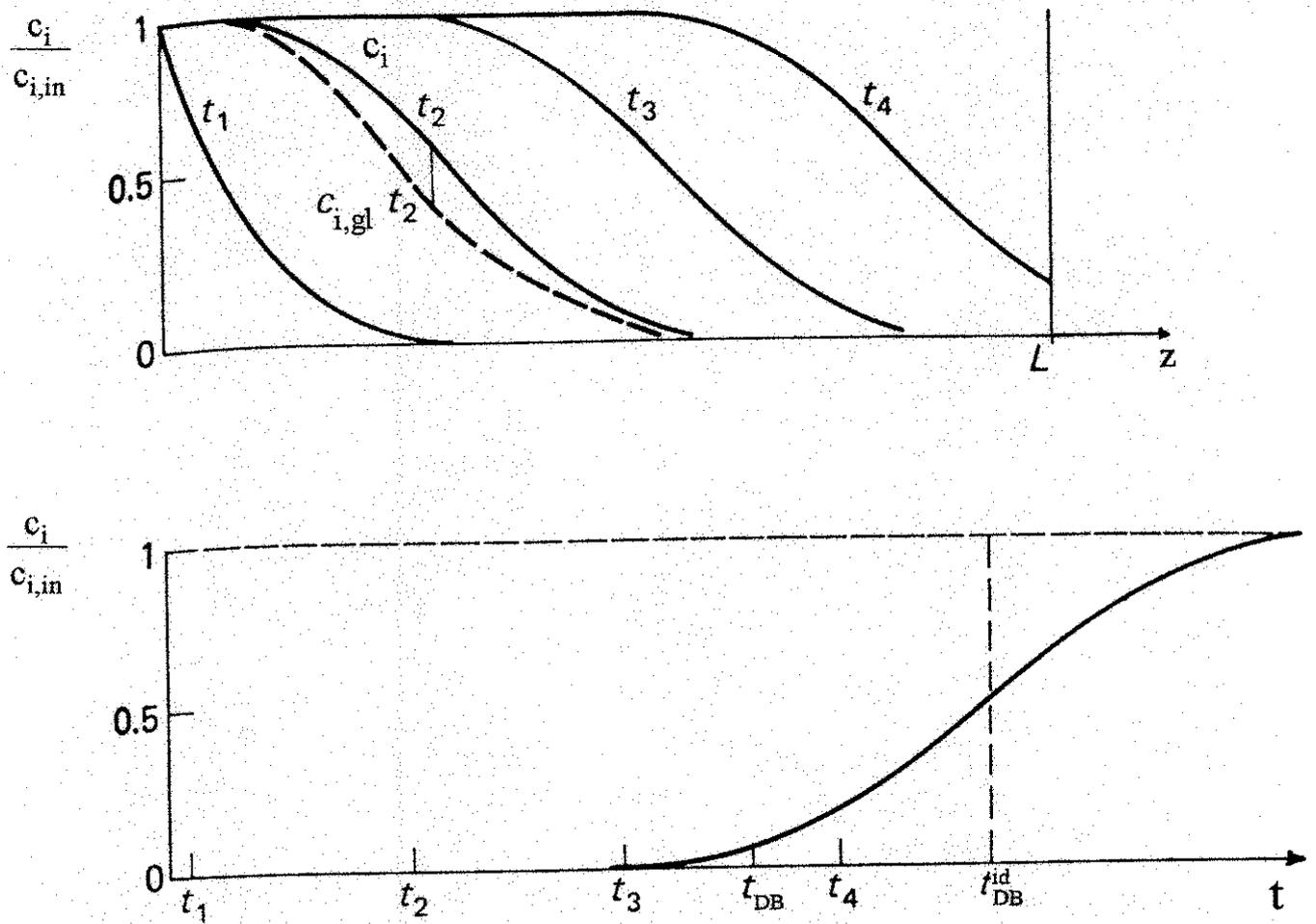


Abb. 11: Konzentrationsprofile *im* Festbett sowie DBK

4.3 Kinetikdaten (8)

- Zur Interpretation der Konzentrationsprofile *im* Festbett

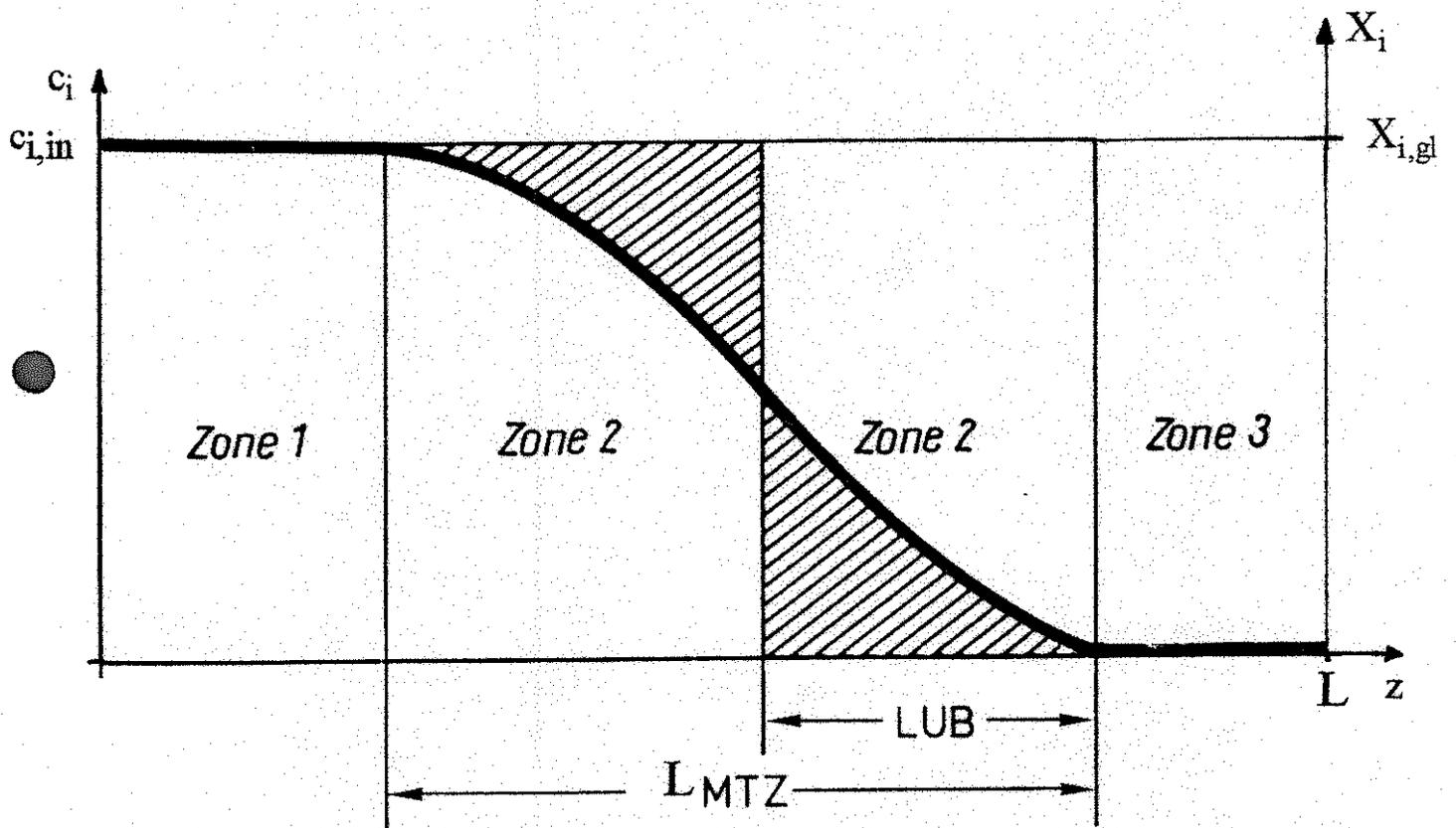


Abb. 12: die 3 Zonen des Konzentrationsprofils *im* Festbett

4.3 Kinetikdaten (9)

Zone 1: *Sättigungsbereich* (vollständig beladener Bereich), d.h. das Adsorbens ist bis zur Gleichgewichtsbeladung $X_{i,gl}$ ($c_{i,in}$) beladen; es wird also kein Adsorptiv mehr aufgenommen, die Gaskonzentration ist die Eintrittskonzentration $c_{i,in}$ (bzw. nach Adsorbensregenerierung)

Zone 2: *Massentransfer(übergangs)-Zone (MTZ)* bzw. Adsorptionszone, d.h. hier läuft der Adsorptionsprozeß gerade ab; das charakteristische Konzentrationsprofil (-abfall) wird durch die Krümmung der Adsorptionsisotherme, Gasvolumenstrom sowie durch die Geschwindigkeit (Kinetik) der Stoff- und Wärmetransportprozesse bestimmt.

⇒ innerhalb der MTZ ist die Adsorptionskapazität des Festbetts nur noch *unvollständig ausgenutzt* (teilbeladener Bereich)

⇒ Zerlegung der MTZ in einen Bereich mit $X_{i,gl}$ und einen unbeladenen Bereich **LUB** (Length of Unused Bed)

Zone 3: *unbeladener* (bzw. *regenerierter*) Bereich, d.h. die Adsorptionsfront hat diese Zone noch nicht erreicht; infolge der vollständigen Adsorption in der MTZ ist die Konzentration des Adsorptivs am Austritt des Adsorbens gleich Null

4.3 Kinetikdaten (10)

■ *ideale* und *reale* DBKs

die Durchbruchskurve ist das *Spiegelbild* des Konzentrationsprofils in der MTZ-Zone: die DBK gibt also als *Outputsignal* die Adsorptionsdynamik im Festbettadsorber wieder:

⇒ die *Form* der *DBK* ist also ebenso abhängig von Krümmung der Adsorptionsisotherme, \dot{V} , Geschwindigkeit der Transportvorgänge wie die Form der MTZ

⇒ **LMTZ** sollte möglichst *klein* sein

4.3 Kinetikdaten (11)

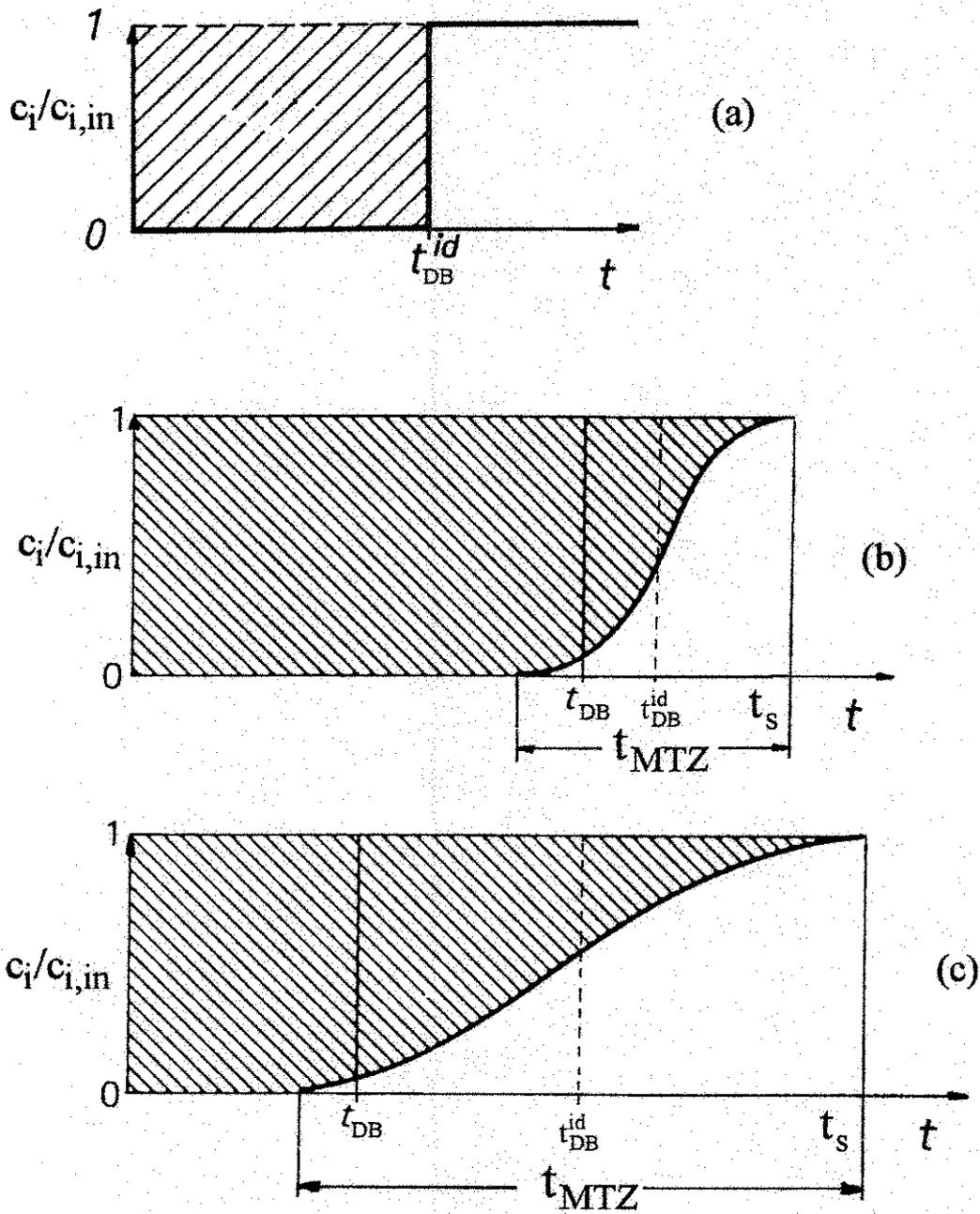


Abb. 13: Durchbruchkurven bei *Adsorption* in einem Festbett

- (a) *ideale* DBK (keine Transportwiderstände, keine axiale Dispersion)
- (b) *relativ schmale, reale* DBK
- (c) *relativ breite, reale* DBK

4.3 Kinetikdaten (12)

■ Grafische Bestimmung von Gleichgewichtsbeladung und Durchbruchbeladung

integrale Stoffmengenbilanz:

$$m_{i,in}(t) = m_{i,ads} + m_{i,pr}(t) + m_{i,KZ} \quad (1a)$$

oder für $m_{i,KZ} \rightarrow 0$, $X_{i,in} \rightarrow 0$

$$\dot{V}_{in}(t) c_{i,in}(t) t = m_A X_{i,gl} + \dot{V}_{pr}(t) c_{i,pr}(t) t$$

oder für konstante Eintrittsbedingungen ($c_{i,in} = \text{const.}$) sowie vernachlässigbare Volumenstromänderungen ($\dot{V}_{in} = \dot{V}_{pr} = \text{const.}$) folgt für $X_{i,gl}$ bei einer *idealen* DBK

($t \equiv t_{DB} \equiv t_s$):

$$X_{i,gl} = \frac{\dot{V}_{in} c_{i,in}}{m_A} \left(1 - \frac{c_{i,pr}}{c_{i,in}} \right) t_s \quad (1b)$$

bzw. bei einer *realen* DBK ($t \equiv t_s \gg t_{DB}$) für die Gleichgewichtsbeladung $X_{i,gl}$:

$$X_{i,gl} = \frac{\dot{V}_{in} c_{i,in}}{m_A} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{c_{i,pr}(t)}{c_{i,in}} \right) dt \quad (1c)$$

schräffiert in Abb. 13

- $m_{i,in}$: zugeführte Masse des Adsorptivs i
- $m_{i,ads}$: adsorbierte Masse von i
- $m_{i,pr}$: Masse von i im Produktstrom
- $m_{i,KZ}$: gespeicherte Masse von i in den Komzwischenräumen
- \dot{V}_{in} : Eintrittsvolumenstrom
- \dot{V}_{pr} : Produktvolumenstrom
- $c_{i,in}$: *Massenkonz.* von i am Eintritt
- $X_{i,in}$: Eintrittsbeladung von i
- $X_{i,gl}$: *Gleichgew.* beladung von i zu $c_{i,in}$
- m_A : Masse an Adsorbens
- t : Zeit
- t_{DB} : Durchbruchzeit
- t_s : Sättigungszeit am Ende der MTZ

4.3 Kinetikdaten (13)

für die Durchbruchbeladung $X_{i,DB}$ folgt entsprechend:

$$X_{i,DB} = \frac{\dot{V}_{in} c_{i,in}}{m_A} \int_0^{t_{DB}} \left(1 - \frac{c_{i,pr}(t)}{c_{i,in}} \right) dt \quad (1d)$$

aus Gln. (1c, 1d) folgt der Adsorberwirkungsgrad η_A :

$$\eta_A \equiv \frac{X_{i,DB}}{X_{i,gl}} \leq 1 \quad (1e)$$

⇒ für die *ideale DBK* ($t_s = t_{DB}$) folgt also aus den Gln. (1c, d, e) der Wirkungsgrad $\eta_{A,id}$ des idealen Adsorbens:

$$\eta_{A,id} = 1 \quad (1f)$$

4.3 Kinetikdaten (14)

- **Berechnung von DBKs (sowie von Konzentrations- und Temperaturprofilen)**

System von 5 gekoppelten partiellen DGLs

- *Stoffmengenbilanz im Festbett mit der differentiellen Bett-
höhe dz:*

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{1-\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \rho_p \frac{\partial \bar{X}_{i,M}}{\partial t} + \frac{w_o}{\varepsilon_B} \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (2a)$$

mit den *Anfangs-* und *Randbedingungen*:

$$c_i(z, t = 0) = 0 \quad \text{für Ads.}$$

$$c_i(z, t = 0) = c_{i,in,ads} + \frac{D_{ax} \varepsilon_B}{w} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad \text{für Ads. :}$$

die eintretende Adsorptivmasse wird durch *Konvektion* und *Dispersion* im Adsorber weitergeleitet

$$c_i(z, t = 0) = c_{i,in} \quad \text{für Des.}$$

$$c_i(z = 0, t) = c_{i,in} + \frac{D_{ax} \varepsilon_B}{w} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad \text{für Des.}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial z}(z = L, t) = 0$$

4.3 Kinetikdaten (15/1)

- Stoffmengenbilanz in den *Makroporen* (Index M) des Pellets (radiale Koordinate R, Radius R_p):

$$\frac{\partial c_{i,M}}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial \bar{X}_{i,M}}{\partial t} = \underbrace{\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{D_{i,M}}{\mu_p} \frac{\partial c_i}{\partial R} \right)}_{\text{Fluidphase}} + \underbrace{\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} D_{i,s} \frac{\partial \bar{X}_{i,M}}{\partial R} \right)}_{\text{Sorbitphase}} \quad (2b)$$

$D_{i,s}$: Oberflächendiffusionskoeffizient

$c_{i,M}$: Konzentration der Komponente i in Makropore

$D_{i,M}$: Diffusionskoeffizient in Makroporen

Transportprozesse allein in der Fluidphase:

$$c_{i,M}(R, t=0) = 0 \quad ; \quad c_{i,M}(R, t=0) = c_{i,in} \quad ; \quad \frac{\partial c_{i,M}}{\partial R}(R=0, t) = 0$$

bei Adsorption

bei Desorption

$$\beta_i (c_i - c_{i,M}) \Big|_{R=R_p} = \frac{\varepsilon_p}{\mu_p} D_{i,M} \frac{\partial c_{i,M}}{\partial R} \Big|_{R=R_p}$$

4.3 Kinetikdaten (15/2)

- Stoffmengenbilanz in den *Mikroporen* (Index m) der Zeolith-Käfige des Kristalls (Radius r_a):

$$\frac{\partial X_{i,m}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{i,m} \frac{\partial X_{i,m}}{\partial r} \right) \quad (2c)$$

$D_{i,m}$: Diffusionskoeffizient in Mikroporen

$$X_{i,m}(r, t=0) = 0 \quad ; \quad X_{i,m}(r, t=0) = X_{i,gl}(c_{i,in}) \quad ; \quad \frac{\partial X_{i,m}}{\partial r}(r=0, t) = 0;$$

bei Adsorption bei Desorption

$$X_{i,m}(r=r_a, t) \Big|_R = X_{i,gl}(c_{i,m}, t) \Big|_R$$

4.3 Kinetikdaten (16)

- Energiebilanz für das *Adsorbens* (Index s) im Festbett der differentiellen Höhe dz:

$$(1-\varepsilon_B) \rho_s \bar{c}_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \bar{\alpha} a_v (T_G - T_s) + (1-\varepsilon_B) \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + (1-\varepsilon_B) \rho_s (-\Delta H_{\text{ads}}) \frac{\partial X_i}{\partial t} \quad (2d)$$

ρ_s : Dichte des Adsorbens (ohne Poren)

$\bar{\alpha}$: totaler Wärmedurchgangskoeff.

λ_s : Wärmeleitfähigkeit des Adsorbens

a_v : volumenbezogene, spezifische Oberfläche

- Energiebilanz für die *Gasphase* (Index G) im Festbett der differentiellen Höhe dz:

$$\varepsilon_B \rho_s c_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = \bar{\alpha} a_v (T_s - T_G) - w \rho_G c_G \frac{\partial T_G}{\partial z} + \varepsilon_B \lambda_G \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2} \quad (2e)$$

4.3 Kinetikdaten (17/1)

- *Einschränkungen* der "vollständigen" DGLs:
 - Bestimmungsgleichungen (häufig Kennzahlen) für die (Transport) Koeffizienten in den DGLs
 - $X_{i,in} \neq f(z)$
 - *kugelförmige* Adsorbenspartikel
 - $\varepsilon_B \neq f(r)$
 - Kolbenströmung ($w \neq f(r)$)
 - sprungförmige Änderungen von Adsorptivkonzentration $c_{i,in}$ und Temperatur T_{in} im Feed bei Beginn ($t = 0$) der Beladung
 - $c_{i,in} \neq f(t)$, $T_{in} \neq f(t)$
 - häufig gilt: $c_{i,in} \ll c_{ges}$ und $w \neq f(z)$
 - häufig gilt: axiale Dispersion wird vernachlässigt
- Vereinfachte Modelle für *isotherme* Festbettadsorber
 - *Gleichgewichtsmodelle* (sämtliche Transportwiderstände werden vernachlässigt):

$$\bar{X}_i = X_{i,gl} ; \frac{1}{\beta_i} \rightarrow 0, 1/D_{i,M} \rightarrow 0, 1/D_{i,m} \rightarrow 0, 1/D_{i,s} \rightarrow 0,$$

$$1/D_{ax} \rightarrow 0, \frac{1}{\alpha} \rightarrow 0, \frac{1}{\lambda_S} \rightarrow 0, \frac{1}{\lambda_G} \rightarrow 0$$

Krümmung der Adsorptionsisotherme ist zunächst beliebig

4.3 Kinetikdaten (17/2)

mit Annahme eines *lokalen* Gleichgewichts gilt:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{\partial X_i}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (3a)$$

bzw.
$$\frac{\partial X_{i,gl}}{\partial t} = \frac{\partial X_{i,gl}}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (3b)$$

folgt aus der DGL (2a):

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} - \underbrace{\frac{1 + \frac{1 - \epsilon_B}{\epsilon_B} \rho_p \frac{\partial X_{i,gl}}{\partial c_i}}{w_0 / \epsilon_B}}_{1/w_{MTZ}} \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad (4a)$$

4.3 Kinetikdaten (18)

⇒

$$w_{\text{MTZ}} = \frac{w_0 / \varepsilon_B}{1 + \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \rho_p \frac{\partial X_{i,\text{gl}}}{\partial c_i}} \quad (4b)$$

$X_{i,\text{gl}} \equiv X_{i,\text{M,gl}}$: Gleichgew. beladung von i in den Makroporen

w_{MTZ} : Wanderungsgeschwindigkeit der MTZ

$\frac{\partial X_{i,\text{gl}}}{\partial c_i}$: (beliebige), lokale Steigung der Adsorptionsisothermen

Folgerungen aus Gl. (4a, 4b):

- $w_{\text{MTZ}} = f \left(w_0, \frac{\partial X_{i,\text{gl}}}{\partial c_i} \right)$
- $w_{\text{MTZ}} \ll w_0$
- *günstige* (konkave Krümmung) und *ungünstige* (konvexe Krümmung) Isotherme

z.B.: konkave Krümmung: $\frac{\partial X_{i,\text{gl}}}{\partial c_i} \downarrow$ wenn $c_i \uparrow \Rightarrow w_{\text{MTZ}} \uparrow$ und $\frac{\partial c_i}{\partial t} \uparrow$

⇒ DBKs richten sich auf (selbstschärfendes Profil)

4.3 Kinetikdaten (19)

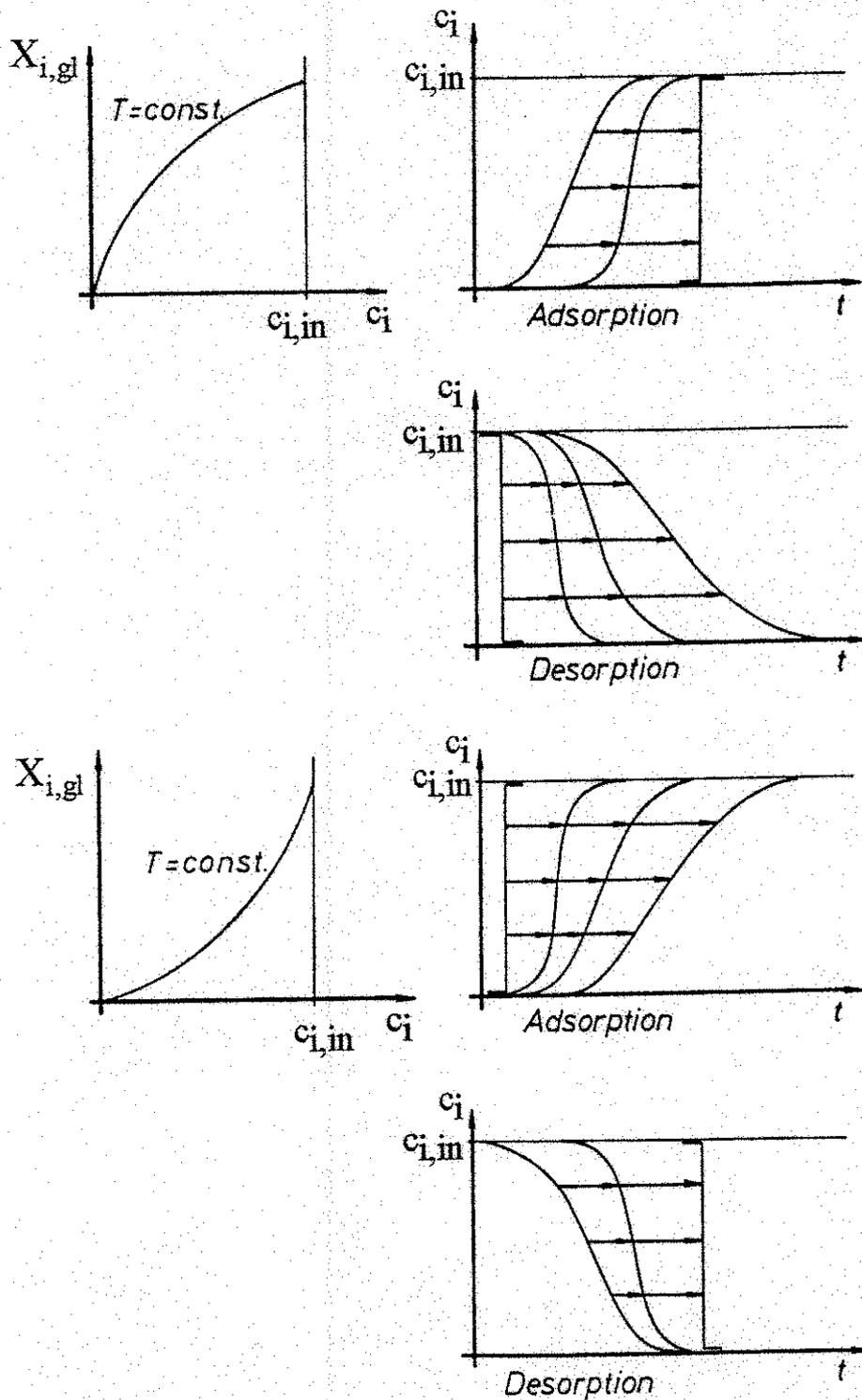


Abb. 14: Einfluß der Krümmung der Sorptionsisothermen (ohne Transportvorgänge) auf die Form der DBKs bei Adsorption und Desorption

4.3 Kinetikdaten (20)

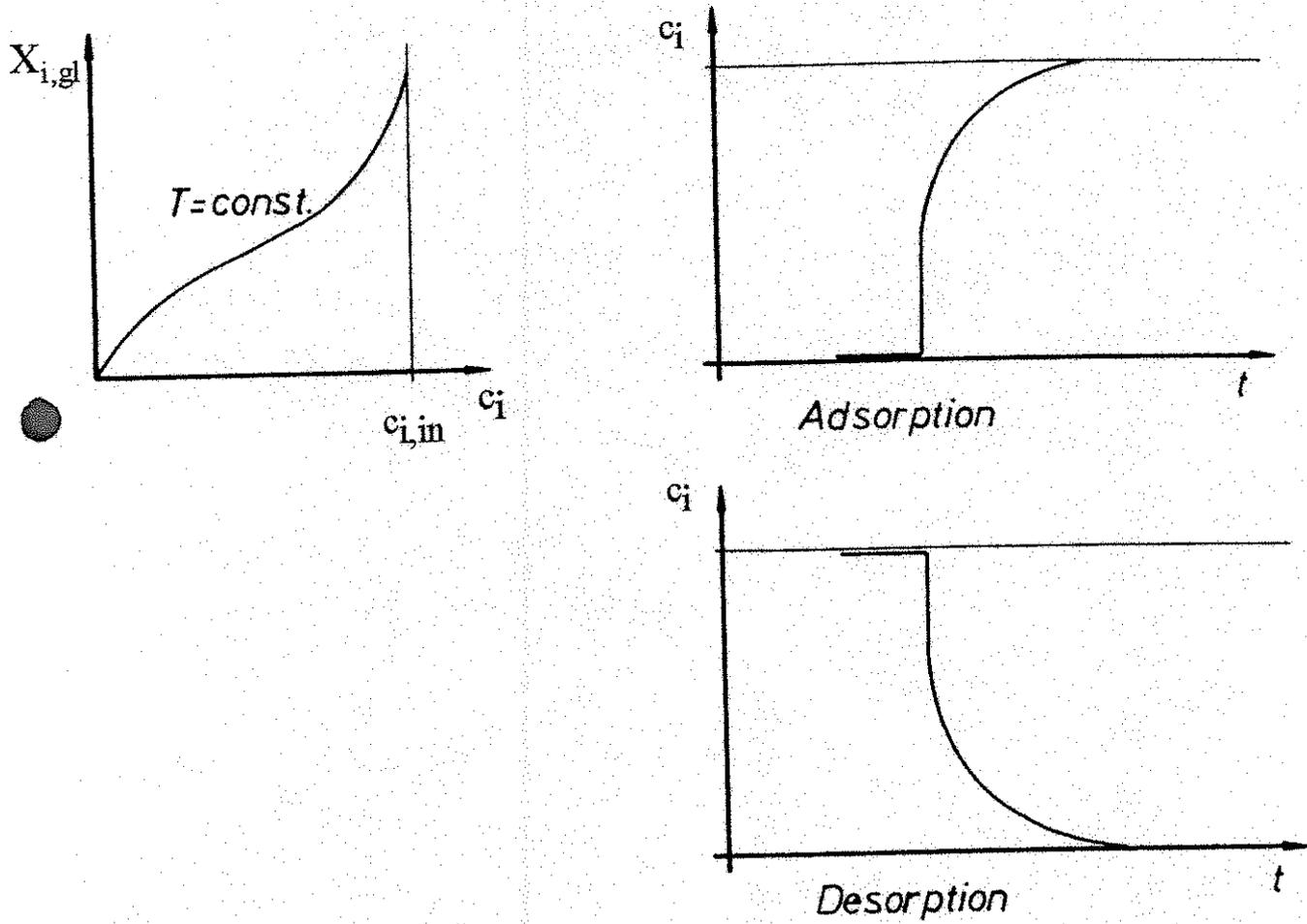


Abb. 15: Stark unsymmetrische DBKs für Adsorption und Desorption bei *S*-förmigen Adsorptionsisothermen

4.3 Kinetikdaten (21)

○ Diffusionsmodelle

oo LDF- (Linear Driving Force-) Modell

Diffusionswiderstand im Korn wird durch einen äquivalenten *äußeren* Stoffübergangswiderstand $1/\beta_{i,\text{eff}}$ berücksichtigt:

Glueckauf-Ansatz (1947)

Ansatz von Do und Rice (1986): im Korn liegt zu jedem Zeitpunkt ein parabolischer Beladungsverlauf in radialer Richtung vor

oo Porendiffusionsmodelle

ooo Mikroporendiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend

ooo Mikro- und Makroporendiffusion (separate Bilanzen) sind geschwindigkeitsbestimmend

ooo *Makroporendiffusion* ist geschwindigkeitsbestimmend

Vereinfachtes Makroporendiffusionsmodell nach *Rosen* (1954):

gekoppeltes DGL-System aus:

- DGL (2b) für die Makroporendiffusion läßt sich mit $D_{i,s} = 0$ und lokalem Gleichgewicht nach Gl. (3b) *vereinfachen* zu:

$$\frac{\partial c_{i,M}}{\partial t} = \frac{D_{i,M} / \mu_p}{1 + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial X_{i,gl}}{\partial c_{i,M}}} \left(\frac{2}{R} \frac{\partial c_{i,M}}{\partial R} + \frac{\partial^2 c_{i,M}}{\partial R^2} \right) \quad (5a)$$

4.3 Kinetikdaten (22)

mit dem effektiven Diffusionskoeff. $D_{i,\text{eff}}$:

$$D_{i,\text{eff}} \equiv \frac{D_{i,M} / \mu_p}{1 + K_c(X_i)} \quad (5b)$$

μ_p	:	Tortuositätsfaktor
$D_{i,M}$:	Diffus.koeff. in Makroporen
K_c	:	dimensionslose Steigung der Adsorptionsisotherme

wenn gilt:

$$K_c(X) = \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial X_{i,\text{gl}}}{\partial c_{i,M}} \quad (5c)$$

- DGL (2a) für die Stoffmengenbilanz im Festbett

sowie einem kinetischen Modell für den *äußeren* Stoffübergang von Gasphase zum Korn:

$$\frac{\partial m_{i,a}}{\partial t} = \varepsilon_B V a_v \beta_i (c_i - c_{i,R}) \quad (6)$$

a_v	:	spezifische, <i>äußere</i> Adsorbensoberfläche
β_i	:	Stoffübergangskoeffizient
$c_{i,R}$:	Konz. von i an (äußerer) Kornoberfläche
V	:	Adsorbensvolumen
$m_{i,a}$:	äußerer Massenstrom von i infolge Stoffübergang

- isotherm
- *lineare* Adsorptionsisotherme

$$K_c = \text{const.}$$

$$\Rightarrow D_{i,\text{eff}} = \text{const.}$$

4.3 Kinetikdaten (23)

analytische *Näherungslösung* für die *DBK* nach Rosen:

$$\frac{c_i(t, z)}{c_{i, \text{in}}} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{w_o (t - z \varepsilon_B / w_o) - 1}{K_c z}}{\sqrt{\frac{1 + 5 D_{i, \text{eff}} K_c / (R_p \beta_i)}{15 D_{i, \text{eff}} K_c z / (R_p^2 w_o)}}}} \right] \right] \quad (7)$$

4.3 Kinetikdaten (24)

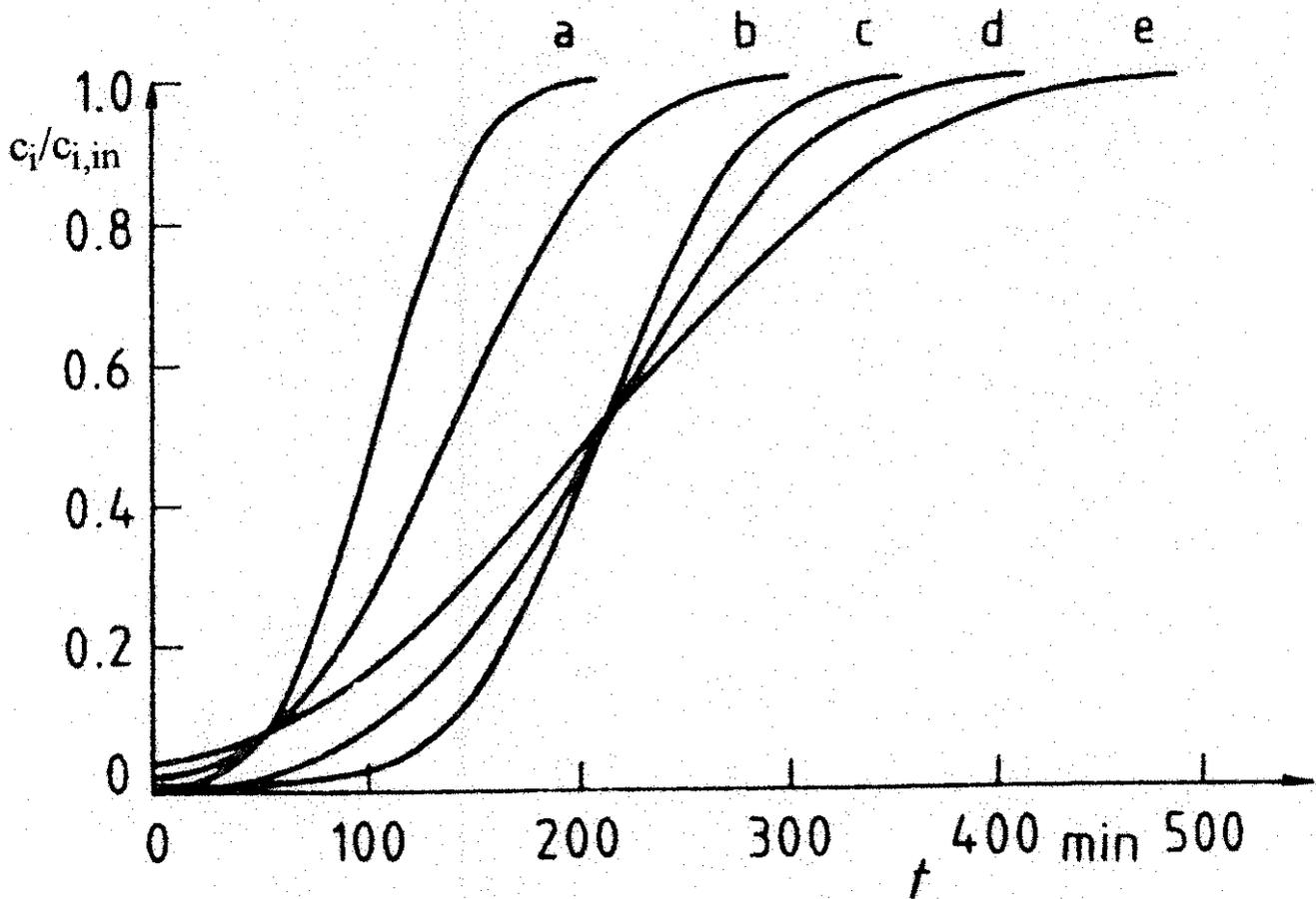


Abb. 16: Nach der Rosen-Gleichung berechnete DBKs

- a: $K_C = 1/2 K_{C,st}$
- b: $w_0 = 1.5 w_{0,st}$
- c: $D_{i,eff} = 2 D_{i,eff,st}$
- d: "Standard-Kurve": $K_{st} = 2540$; $w_{0,st} = 0.12 \text{ m/s}$;
 $D_{i,eff,st} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$;
 $R_p = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$; $z = 1.5 \text{ m}$; $\epsilon_B = 0.4$
- e: $R_p = 1.5 R_{p,st}$

4.3 Kinetikdaten (25)

Folgerungen aus Gl. (7) und Abb. 16:

- mit steigender Adsorptionskapazität ($K_c \uparrow$) : $t_{DB} \uparrow$ (Durchbruch verzögert)
- mit zunehmendem Diff.koeff. ($D_{i,eff} \uparrow$) : Adsorptionsgeschw. \uparrow ;
DBK *richtet sich auf*, d.h. DBK wird steiler; MTZ \downarrow ; Betaausnutzung \uparrow
- mit zunehmendem äußeren Stoffübergang ($\beta_i \uparrow$) : DBK *richtet sich auf*
- mit abnehmendem Radius ($R_p \downarrow$) des Adsorbens-Pellet : DBK *richtet sich auf*
- mit zunehmender Steigung ($\frac{\partial X_{i,gl}}{\partial c_i} \uparrow$) (z.B. bei *günstiger, konkaver Isotherme*) : DBK *richtet sich auf*
- mit zunehmender Leerrohrgeschw. $w_0 \uparrow$: DBK *richtet sich auf* bzw. $t_{MTZ} \downarrow$ oder Verweilzeit \downarrow
 - \Rightarrow wenn sich diese Einflußgrößen in *entgegengesetzter* Richtung wie oben ändern (z.B. bei *Zunahme* von Transportwiderständen insbes. $D_{i,eff} \downarrow$, $\beta_i \downarrow$) :

DBKs *verbreitern* sich

- \Rightarrow technisch erwünscht: DBK so *steil* wie möglich

4.3 Kinetikdaten (26)

○ Constant-Pattern-DBKs

Eine *günstige* Adsorptionsisotherme führt zu einer *Verschlinkung* der DBK (\rightarrow Rosen-Modell), während *Transportwiderstände* zu einer ständigen *Verbreiterung* der DBK führen:

- \Rightarrow nach einer bestimmten, häufig schon *kurzen* Lauflänge, stellt sich *im Festbett* ein *quasi-stationäres Konzentrationsprofil* ein und entsprechend bildet sich eine *quasi-stationäre DBK* aus.

- \Rightarrow bei einer quasi-stationären, z.B. Konz.front, wandert jeder Ort der Front *ohne Formänderung* mit der gleichen Geschwindigkeit u_{MTZ} , d.h. es gilt:

$$u_{\text{MTZ}} \neq f(z) = \text{const} \quad (8a)$$

\Rightarrow

$$\frac{c_i}{c_{i,\text{in}}} = \frac{\bar{X}_i}{X_{i,\text{gl}}(c_{i,\text{in}})} \quad (8b)$$

- \Rightarrow die Einführung der Constant-Pattern-Bedingung (8b) in die vorliegenden Bilanzen führt zu einer wesentlichen *Vereinfachung* der Integration der DGLs

4.3 Kinetikdaten (27)

4.3.1.2 Einfluß von Wärmeeffekten

adiabates Festbett

nicht isothermes Festbett

- wenn $T_{\text{Adsorbens}} \uparrow$ dann $D_{i,P} \uparrow$ jedoch $\Delta p_i \downarrow\downarrow$ und $X_{i,gl} \downarrow$
MTZ \uparrow DBK flacher *Durchbruch früher*

- Temperaturfront im Festbett: infolge Adsorptionswärme

meistens bei Gasphasenadsorption: Temperaturfront *schneller*
als Konzentrationsfront

$$w_{HTZ} = \frac{w_o / \varepsilon_B}{1 + \frac{\rho_P}{\varepsilon_B} \frac{\bar{c}_s}{\rho_f c_{p,f}}} \quad (9)$$

\bar{c}_s : Wärmekapazität des Adsorbens

$c_{p,f}$: Wärmekapazität des Gasgemisches

ρ_f : Dichte des Gasgemisches

- Modellierung *adiabater* Festbettadsorber

zusätzlich: Energiebilanz (\rightarrow Gln. 2d, e) bei einem Einzelpartikelmodell
wobei $X_i = f(p_i, T)$

4.3 Kinetikdaten (28)

man unterscheidet folgende Modelle:

○ *Einphasenmodell*

Wärmeübergangswiderstand zwischen kontinuierlicher und disperser Phase ist beliebig *klein*. Dieses Modell entspricht dem → Gleichgewichtsmodell beim isothermen Festbett

○ *Zweiphasenmodell*

- zwischen Fluid- und Partikelphase existiert Wärmeübergangswiderstand
- im Korn sind *keine* Wärmeübergangswiderstände, d.h. im Korn liegen keine Temperaturprofile vor

○ *Einzelpartikelmodell*

Wärmeübergangswiderstände liegen vor

- zwischen Fluid- und Partikelphase *und*
- im Korn (in dem also jetzt Temperaturprofile existieren können)

4.3 Kinetikdaten (29)

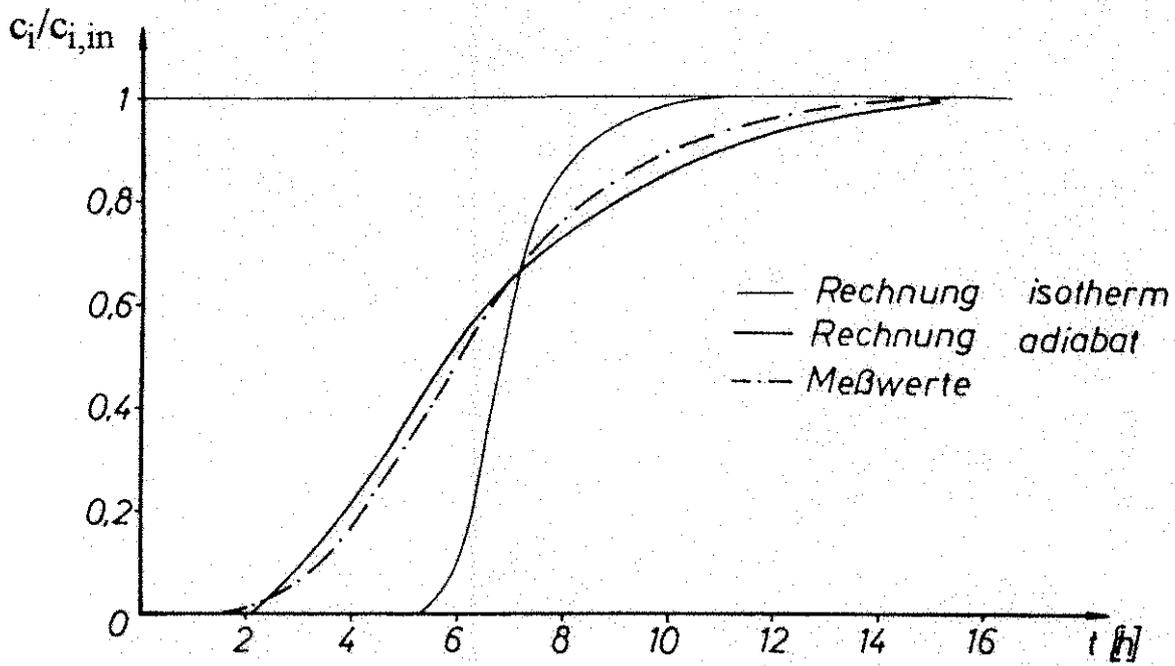


Abb. 17: Vergleich gemessener und berechneter (isotherm und adiabat) DBKs für das System Wasser-Silicagel

4.3 Kinetikdaten (30)

4.3.2 Mehrkomponentenadsorption im Festbett

$$u_{\text{MTZ}} (i = 1) > u_{\text{MTZ}} (i = 2)$$

CO₂ / C₂H₄ an Zeolithen
i = 1 / i = 2

i = 1 : *schwächer* gebundene Komponente

i = 2 : *stärker* gebundene Komponente

Überschwingen von i = 1 : infolge Verdrängung von bereits adsorbiertem CO₂
(mit Plateau) durch nachfolgendes C₂H₄ (i = 2)

4.3 Kinetikdaten (31)

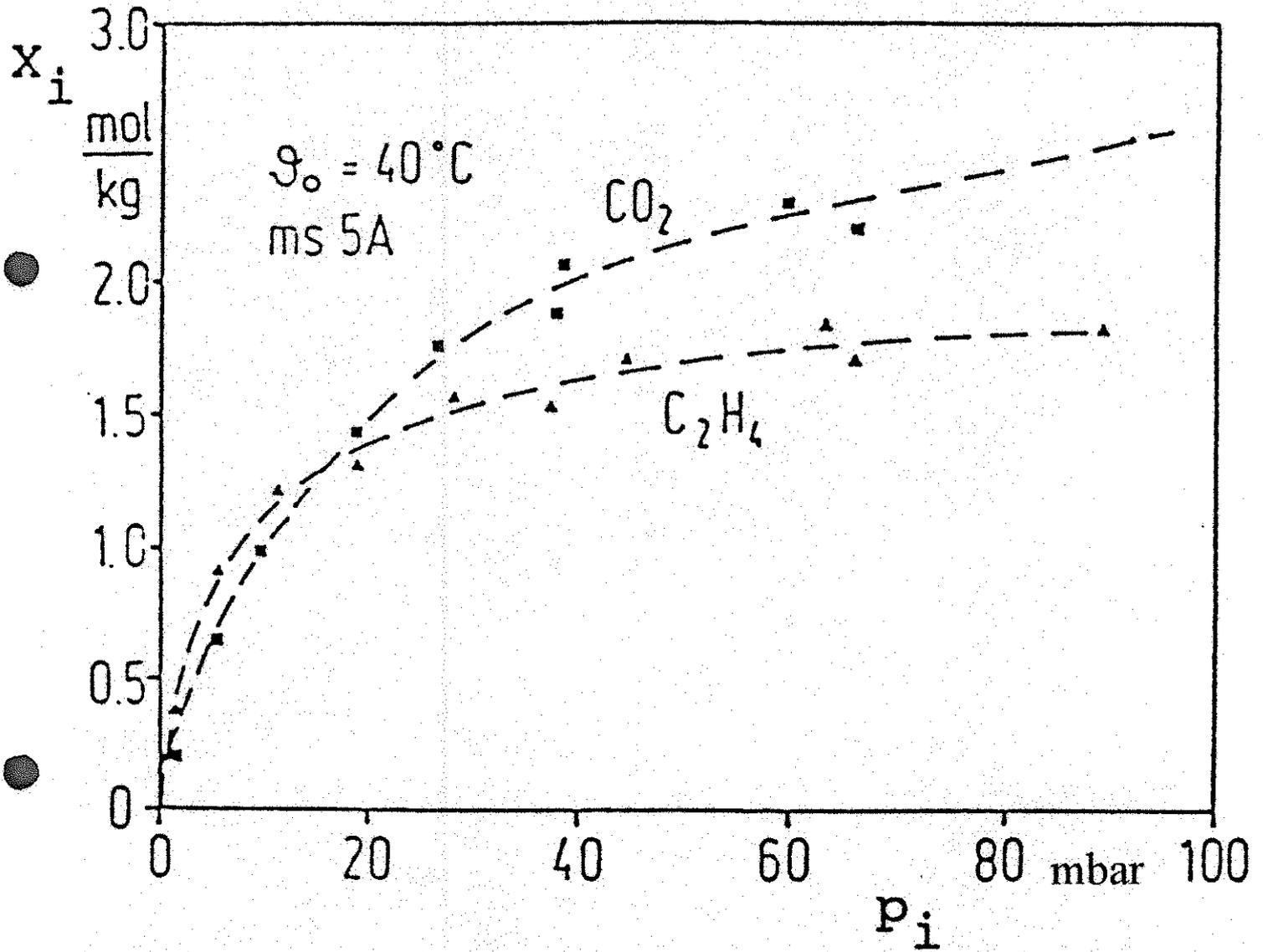


Abb. 18: Einkomponenten-Adsorptionsisothermen für CO_2 und C_2H_4 auf Molekularsieb MS 5A

4.3 Kinetikdaten (32)

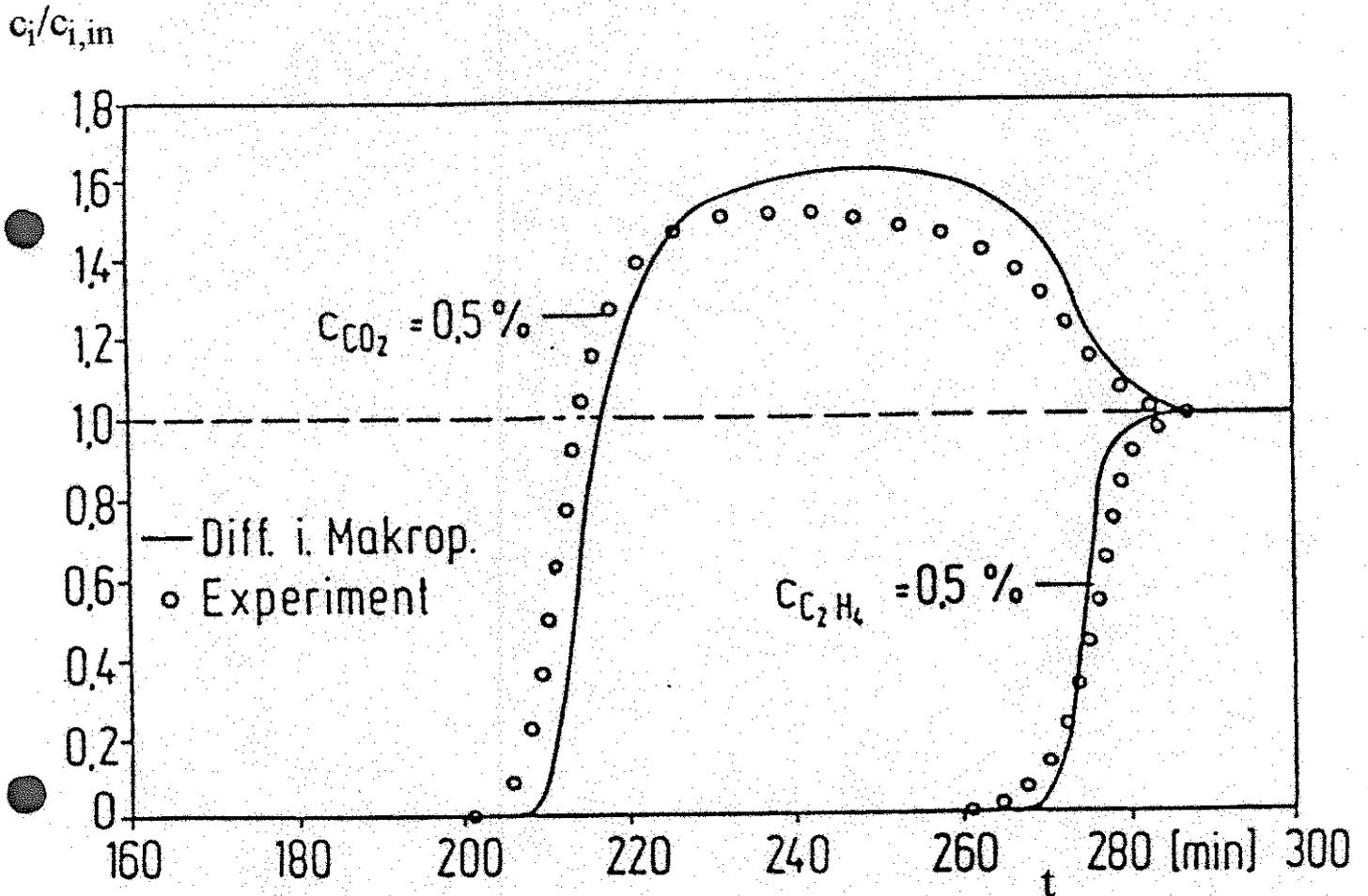


Abb. 19: Binäre DBKs bei der Adsorption von CO_2 und C_2H_4 auf Molekularsieb MS 5A bei $\vartheta = 40^\circ C$

4.3 Kinetikdaten (33)

- *Berechnung von DBKs*

Völlig analog wie im Falle der *Einkomponenten-Adsorption* mit den entsprechenden Bilanzgleichungen, wobei jedoch die Stoffmengenbilanzen für jede Komponente **seperat** aufzustellen ist:

anstelle der komplizierten Diffusionsmodelle (Gln. 2a, b, c) wird häufig der Stofftransport mit dem *linearisierten* Ansatz von Glueckauf berechnet (Dreher, 1979):

$$\frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t} = k_{i,s} a_v [X_i(c_i) - \bar{X}_i] \quad (10)$$

$k_{i,s}$: totaler Stoffübergangskoeffizient

\bar{X}_i : mittlere Adsorbatbeladung

⇒

auch bei Verwendung von vereinfachten Ansätzen nach Gl. (10) ist die Modellierung von DBKs bei Berücksichtigung von *Wärmeeffekten* sehr aufwendig

4.4 Weitere Stoffdaten

Abhängig vom Einsatzfall und Berechnungsansatz sind unterschiedliche Stoffdaten des *Adsorbens* sowie der beteiligten *Gase* in unterschiedlicher Genauigkeit als Eingabedaten erforderlich:

■ Adsorbentien

● Materialien

- Silicagele (Kieselgele)
- Aktivtonerde
- *zeolithische* Molekularsiebe mit hydrophilen Eigenschaften sowie *dealuminierte* Zeolithe mit *hydrophoben* Eigenschaften

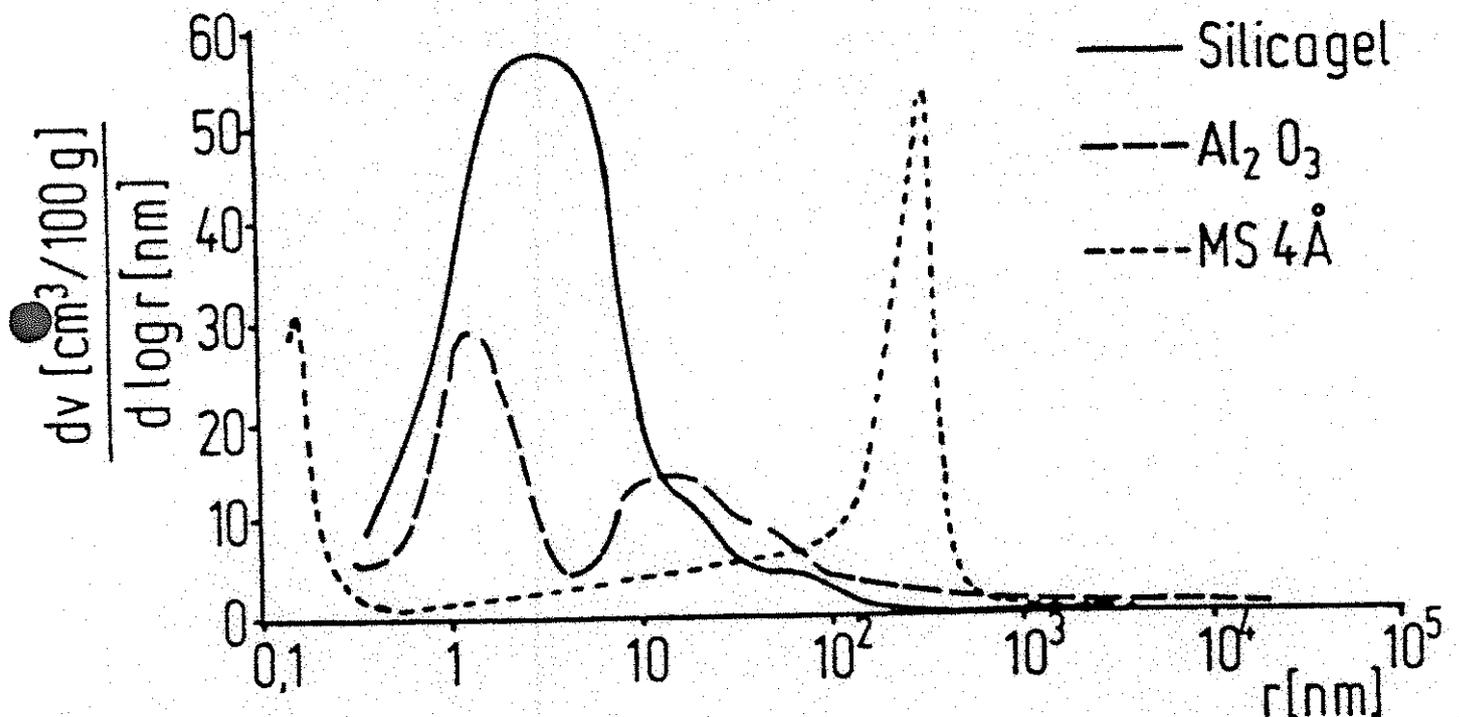


Abb. 20: Bimodale differentielle Porenradienverteilung oxidischer Adsorbentien

4.3 Weitere Stoffdaten (2)

- Aktivkohle, Aktivkoks und C-Molekularsiebe mit hydrophoben Eigenschaften

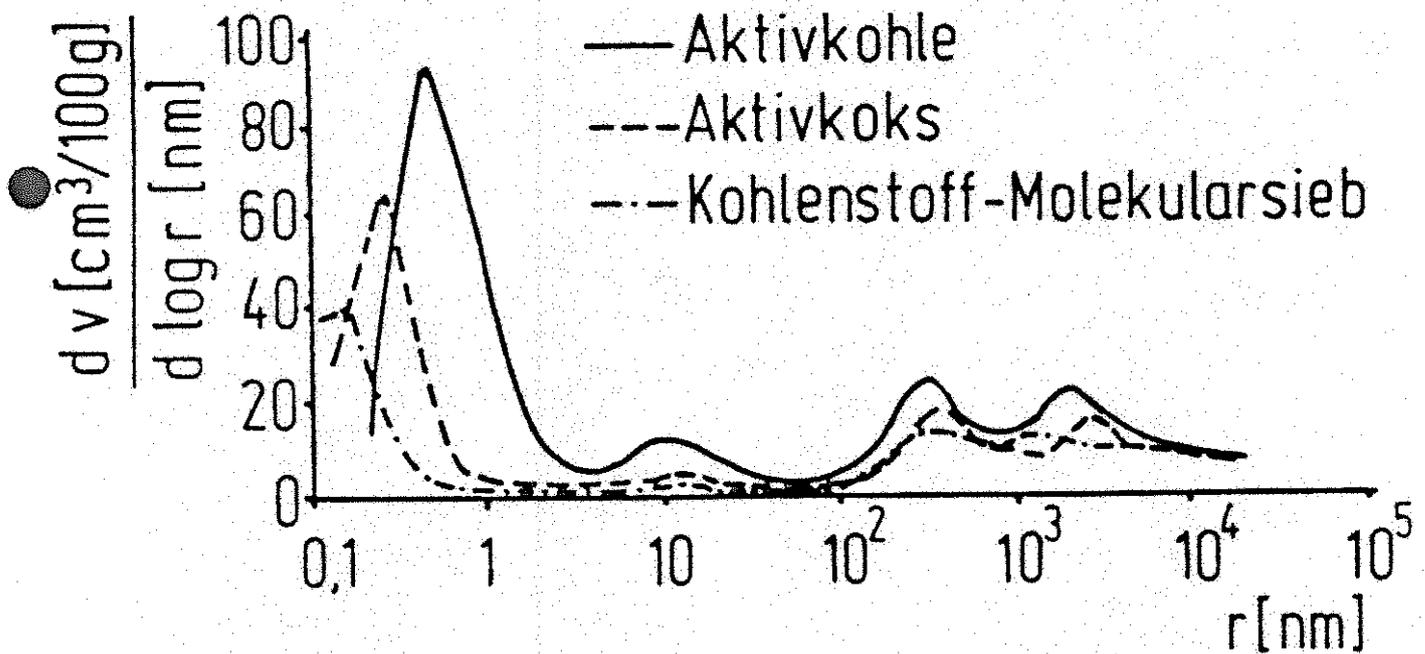


Abb. 21: differentielle Porenradienverteilungen kohlenstoffhaltiger Adsorbentien

- Polymere Adsorbentien (makroporöse Harze)

$5 < \bar{d}_p < 200$ nm; $30 < a < 800$ m²/g; \bar{d}_p, a : einstellbar durch
Herstellungsprozeß

leichte Regenerierung

4.4 weitere Stoffdaten (3)

- Anwendung:
- Pharmaindustrie (Rückgewinnung und Reinigung von z.B. Antibiotika, Vitaminen)
 - Industrieabfälle (Entfernung von Tensiden aus Galvanik-Abwässern, von Phenol, Benzol, Toluol, Xylol, Pestiziden und Öl aus Abwässern)
 - Blut-Behandlung (Hämoperfusion)

→ **Tab. 6**

→ **Tab. 7**

4.4 weitere Stoffdaten (4)

Adsorbens	Silicagel engporig	Silicagel weitporig	Molekularsieb	Aktiviertes Aluminiumoxid	Aktivkohle engporig	Aktivkohle weitporig
Hauptbestandteil	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	C	C
Korngröße [mm]	1 ÷ 5	1 ÷ 5	1 ÷ 5	2 ÷ 10	3 ÷ 10	3 ÷ 10
Wahre Dichte [kg/m ³]	2200	2200	2600	3000	2000	2200
Scheinbare Dichte [kg/m ³]	1100	1100	1100 ÷ 1500	1200	800	600 ÷ 700
Schüttdichte [kg/m ³]	700 ÷ 800	400 ÷ 800	600 ÷ 900	700 ÷ 850	400 ÷ 500	300 ÷ 500
Volumen der Mikroporen [cm ³ /g]	0,35 ÷ 0,45	0,30 ÷ 0,45	0,25 ÷ 0,30	0,40	0,25 ÷ 0,40	0,20 ÷ 0,30
Volumen der Makroporen [cm ³ /g]	< 0,10	0,25 ÷ 0,10	0,30 ÷ 0,40	0,10	0,20 ÷ 0,40	0,30 ÷ 0,50
Spezifische Oberfläche [m ² /g]	600 ÷ 850	250 ÷ 350	500 ÷ 100	100 ÷ 400	1000 ÷ 1800	1000 ÷ 1500
Spezifische Wärmekapazität [kJ/kgK]	0,92	0,92	0,92	0,88	0,76 ÷ 0,84	0,76 ÷ 0,84
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	0,20	0,20	0,13	0,12	0,1	0,1

Tab. 6: Technisch bedeutsame Adsorbentien

4.4 weitere Stoffdaten (5)

alternatives Adsorptionsmittel	Anwendungsmöglichkeit
Autoreifen	Farbstoffe (Orange II, Säureschwarz 24), Phenol
Abfallschlamm einer Düngemittelproduktion	Schwermetalle (Cr, Hg, Pb, Cu, Mo)
Abfall einer Wollekarbonisierung	ionische Farbstoffe
Olivenerne	Nitro- und chlosubstituierte Phenole; geradkettige, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffe
Olivenerne und Mandelschalen	Farbstoffe (Methylenblau, Orange II, Kristallviolett, Viktoriablau, 4-Nitrophenol)
Obstkerne	Schwermetalle (ZnII, CdII, CuII)
Kokosnußschalen	Schwermetalle (CrIV), Farbstoffe (4-Nitrophenol)
Reiskornhülsen	Farbstoffe (Methylenblau, Sandocrylorange B-3 RLE, Lanasynschwarz BRL ABK); Schwermetalle (CrVI, CdII)
Sägewerksabfall aus Buchenholz	Farbstoffe (Methylenblau); Iod; Phenol; Pentachlorphenol; Dodecylbenzolsulfonat; p-Toluolsulfonat
Flugasche	Farbstoffe (Chromrot); Phenole
Chinaclay	Schwermetalle (AsIII, ZnII)

Tab. 7: Anwendungsgebiete *alternativer* Adsorbentien

4.4 weitere Stoffdaten (6)

- *Stoffdaten*

- **Adsorbens**

- Form und Durchmesser (evtl. auch Größenverteilung) der Pellets
- Dichte ρ_P eines Pellets nach Herstellerangaben (HA) oder experimentell je nach Genauigkeitsanspruch
- Schütt (Bett-) dichte ρ_B nach HA bzw. Bestimmung nach Befüllen des Adsorbens oder Berechnung nach:

$$\rho_B = (1 - \varepsilon_B) \rho_P = (1 - \varepsilon_B) (1 - \varepsilon_P) \rho_A$$

ε_B : Bett (Schüttungs-) porosität

ρ_A : (wahre) Dichte (ohne Poren) des Adsorbens

d_A : Adsorberdurchmesser

ε_P : Porosität des Partikels

mit

$$\varepsilon_B = 0.36 + 0.34 d_P / d_A$$

- mittlere Zeolithdichte $\bar{\rho}_Z$ nach HA oder experimentell
- mittlerer Porendurchmesser \bar{d}_{p_0} bzw. Porenradienverteilung und rel. Kornzwischenraumvolumen (Lückenvolumen, Porosität) ε_P des Pellets, evtl. unterteilt in Makro-, Meso- und Mikroporen, nach HA bzw. experimentell mit BET-Gerät und/oder Quecksilberporosimeter
- Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität nach HA bzw. experimentell oder rechnerisch
- Sorptionsenthalpien

4.4 weitere Stoffdaten (7)

■ Gase (bzw. Flüssigkeiten)

Zähigkeit, p-V-T-Daten, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität, molare Massen, gaskinetische Moleküldurchmesser der Einzelkomponenten bzw. der Gemische.

Die Genauigkeit solcher Daten ist eng verknüpft mit der Genauigkeit der verwendeten Berechnungsmethode.

5.0 Auslegungsmethoden

- gewünschte Genauigkeit der Auslegung
- Genauigkeit der vorhandenen Gleichgewichts-, Kinetik-, Stoff- und Betriebsdaten

5.1 Shortcut-Verfahren

5.1.1 Gleichgewichtsmethoden

auf der Basis von Stoff-, üblichen Betriebs- und Gleichgewichtsdaten (also ohne Kinetikdaten):

- isotherme und adiabate Systeme
- Ein- und Mehrkomponentensysteme (ein oder mehrere Adsorptive im Rohgas)

■ Isothermes Gleichgewicht

es wird das Gleichgewichtsmodell (→ Abschnitt 4.3.1.1) angewendet:

- isotherm, Einkomponentensystem
- sämtliche Transportwiderstände werden vernachlässigt

⇒ ideale (d.h. senkrechte) DBK

- $\frac{\partial X_{i,gl}}{\partial c_i} \approx \frac{\Delta X_{i,gl}}{\Delta c_i}$: lineare (mittlere) Steigung der Adsorptionsisotherme

⇒ aus Gl. (4b) ergibt sich für w_{MTZ} :

5.0 Auslegungsmethoden (2)

$$w_{\text{MTZ}} = \frac{w_o / \varepsilon_B}{1 + \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \rho_p \frac{\Delta X_{i,\text{gl}}}{\Delta c_i}} \quad (11a)$$

für die mittlere Rückhaltezeit (isotherme Sättigungszeit) t_{MTZ} gilt:

$$t_{\text{MTZ}} = \frac{L}{w_{\text{MTZ}}} \quad (11b)$$

L : Länge (Höhe) des Adsorbens

oder mit Gl. (11a):

$$t_{\text{MTZ}} = \frac{L}{w_o / \varepsilon_B} + \frac{\rho_B \Delta X_{i,\text{gl}} L}{w_o \Delta c_i} \quad (11c)$$

mit der *effektiven Kontaktzeit* (mittl. Verweilzeit) τ_{eff} :

$$\tau_{\text{eff}} \equiv \frac{L}{w_o / \varepsilon_B} \quad (11d)$$

Bemerkungen zu den Gln. (11a bis d):

- infolge $\tau_{\text{eff}} \equiv \frac{\varepsilon_B V_R c_{i,\text{in}}}{A w_o c_{i,\text{in}}}$ V_R : Volumen des Adsorbens
 A : Querschnittsfläche des Adsorbens

ist $\tau_{\text{eff}} \sim$ Masse des im Kornzwischenraumvol. gespeicherten Adsorptivs

⇒ häufig gilt: $\tau_{\text{eff}} \rightarrow 0$

$$\Rightarrow t_{\text{MTZ}} = t_{\text{DB,id}} = \frac{\rho_B \Delta X_{i,\text{gl}} L}{w_o \Delta c_i} \quad (11e)$$

5.0 Auslegungsmethoden (4)

- in der *Literatur*: Vielzahl analytischer Lösungen für die DBK einer isothermen *Einkomponentenadsorption*: z.B. Rosen-Ansatz, Gl. (7)

- isotherme *Mehrkomponentenadsorption*

- Abtrennung von 2 Adsorptiven aus einem inerten Trägergasstrom:
Beschreibung der Adsorptionsisothermen: mit Langmuir-Gemischisotherme (D.M. Ruthven, 1984)

- isotherme *Zweikomponentensysteme* (D. Basmadjian, 1987):

Aspekte und teilweise Berechnungsmethoden liegen vor für folgende Fälle:

- Langmuir-Zweikomponentenisotherme
- Einkomponentenisotherme (jeweils vom Typ I), die nicht Langmuir-Verhalten zeigt; azeotropes Gemischverhalten
- Einkomponentenisotherme vom Typ I, II oder IV:
keine Auslegung

5.0 Auslegungsmethoden (5)

■ Nichtisothermes Gleichgewicht

technisch: infolge der Sorptionswärmen liegen bei den *großen* Adsorberdurchmessern häufig nichtisotherme Prozesse vor

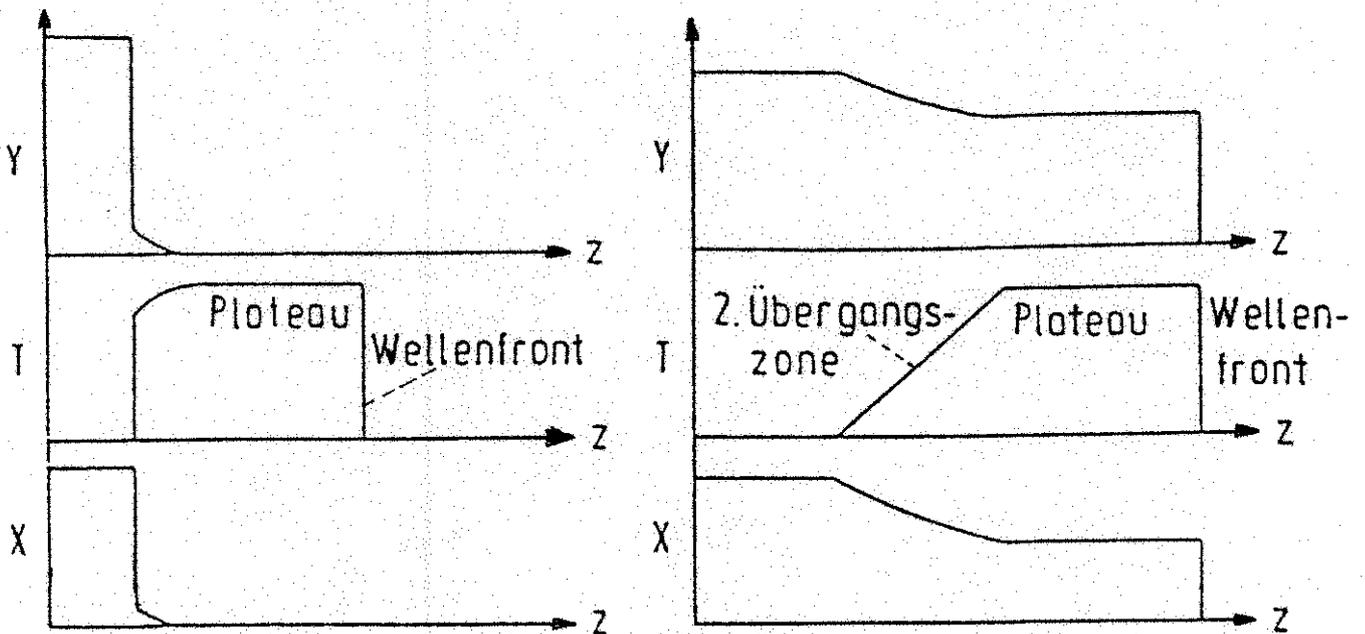


Abb. 23: Frontenbildung im Grenzfall des adiabaten Gleichgewichts im Festbett: vorausseilende HTZ (links) sowie MTZ und HTZ kombiniert (rechts)

5.0 Auslegungsmethoden (6)

- *Abschätzungskriterien* für den Grenzfall des *adiabaten* Festbetts für den Grenzfall der irrev. Isothermen und Einkomponentenadsorption erhält man für das *Verhältnis* γ :

$$\gamma \equiv \frac{w_{\text{HTZ}}}{w_{\text{MTZ}}} = \frac{X_{i,\text{in,gl}} (c_{i,\text{in}}) c_{p,G} \rho_G}{Y_{i,\text{in}} \bar{c}_S \rho_P} \quad (12a)$$

\bar{c}_S : spezifische Wärmekapazität des Adsorbens

$c_{p,G}$: spezifische Wärmekapazität der Gasphase

ρ_G : Dichte der Gasphase

$Y_{i,\text{in}}$: Gasbeladung am Eintritt

für die maximale *Plateautemperatur* T_{max} der HTZ lässt sich abschätzen:

$$T_{\text{max}} = T_{\text{in}} + \frac{(-\Delta H_{\text{ads}}) X_{i,\text{in,gl}}}{c_{p,G} \frac{X_{i,\text{in,gl}}}{Y_{i,\text{in}}} - \bar{c}_S} \quad (12b)$$

ΔH_{ads} : Adsorptionswärme

$$\Rightarrow \Delta T \equiv T_{\text{max}} - T_{\text{in}}$$

für die maximale *Geschwindigkeit* w_{max} der aus MTZ und HTZ *kombinierten Front* lässt sich abschätzen:

$$w_{\text{max}} = \frac{Y_{i,\text{in}} \dot{m}_{i,\text{in}}}{\rho_B X_{i,\text{gl}} (T_{\text{max}}, Y_{i,\text{in}})} \quad (12c)$$

5.0 Auslegungsmethoden (7)

		$X_{gl} (T_{max} > Y_{in}) / Y_{in} >$ $k c_s / c_{pG}$	$X_{gl} (T_{max} > Y_{in}) / Y_{in} <$ $k c_s / c_{pG}$
$(X_{gl} / Y)_{in} > c_s / c_{pG}$		komb. Front unmöglich, vorausseilende HTZ	im Prinzip komb. Front oder vorausseilende HTZ möglich
$(X_{gl} / Y)_{in} < c_s / c_{pG}$		vorausseilende HTZ unmöglich, kombinierte Front	

Tab. 8: Kriterien für das Auftreten einer vorausseilenden HTZ und von kombinierten Stoff- und Wärmeübergangsfrenten im adiabaten Festbett bei *Einkomponentensystemen*

5.0 Auslegungsmethoden (8)

⇒ $w_{HTZ} > w_{MTZ}$: isotherme Berechnung der MTZ möglich

$w_{HTZ} \lesssim w_{MTZ}$: nichtisothermes Verfahren zur Berechnung von MTZ erforderlich

- *Desorption* von Einkomponentensystemen mit Reingas unter adiabaten Bedingungen: D. Basmadjian et. al. (1975)
- *nichtisotherme* Mehrkomponentensysteme
z. Zt. *kein* Shortcut-Verfahren auf der Basis von Gleichgewichtsmethoden bekannt

5.0 Auslegungsmethoden (9)

5.1.2 Kinetikmethoden

■ Isothermes System

- isotherme Einkomponentenadsorption
- Langmuir-Isotherme mit Krümmungsfaktor f
- Constant-Pattern-Verhalten
- Makroporendiffusion (nach dem linearen Triebkraftmodell von Glueckauf, Gl. (10)) ist geschwindigkeitsbestimmend
- äußerer Stoffübergangswiderstand $\rightarrow 0$

⇒

für die Länge L_{MTZ} erhält man (H.-G. Groninger, 1984):

$$L_{MTZ} = \frac{w_{MTZ}}{K_{eff}} \left(\frac{2 X_{mon}}{X_{i,in}} - 1 \right) \ln \frac{1 - y_{i,Pr}}{y_{i,Pr}} \quad (13a)$$

mit der Geschw. w_{MTZ} nach Gl. (11a) entsprechend dem Gleichgewichtsmodell sowie mit

$$K_{eff} = \frac{4 c_{i,in} D_M \varepsilon_P}{d_p^2 \rho_P b p_\Sigma X_{mon} \mu_P} \underbrace{\frac{15}{1 - \frac{X_{i,in,gl}}{X_{mon}}}}_f \quad (13b)$$

X_{mon}, b : Langmuir-Parameter

D_M : Makroporendiffus.koeff.

p_Σ : Gesamtdruck

$d_p, \rho_P, \varepsilon_P$: Durchmesser, Dichte, Porosität

5.0 Auslegungsmethoden (10)

für *andere* Isothermen und (linearisierte) Stofftransportwiderstände:

Verfahren kann analog verwendet werden

■ Nichtisothermes System

● Adsorptionsschritt

Einkomponentenadsorption; Porendiffusionslimitierung;

$$\frac{\partial T}{\partial r_p} = 0; T_P = T_G; m_{i,G} < m_{i,ads}; \Delta \bar{H}_{ads}; 1/D_{ax} \rightarrow 0;$$

$$1/\lambda_{ax} \rightarrow 0; 1/\lambda_r \rightarrow 0; \Leftrightarrow$$

Auslegungsdiagramme für Festbetten nach Otten und Kast (1988):

$$\frac{Y_i - Y_{i,o}}{Y_{i,in} - Y_{i,o}} = f \left(Z, Dh, Y_{i,in}, T_o \bar{c}_s / \Delta H_{ads} \right)$$

$Y_{i,in}$: Eintrittsbeladung des Fluids mit Adsorptiv i

$Y_{i,o}$: Anfangsbeladung des Fluids mit Adsorptiv i

5.0 Auslegungsmethoden (11)

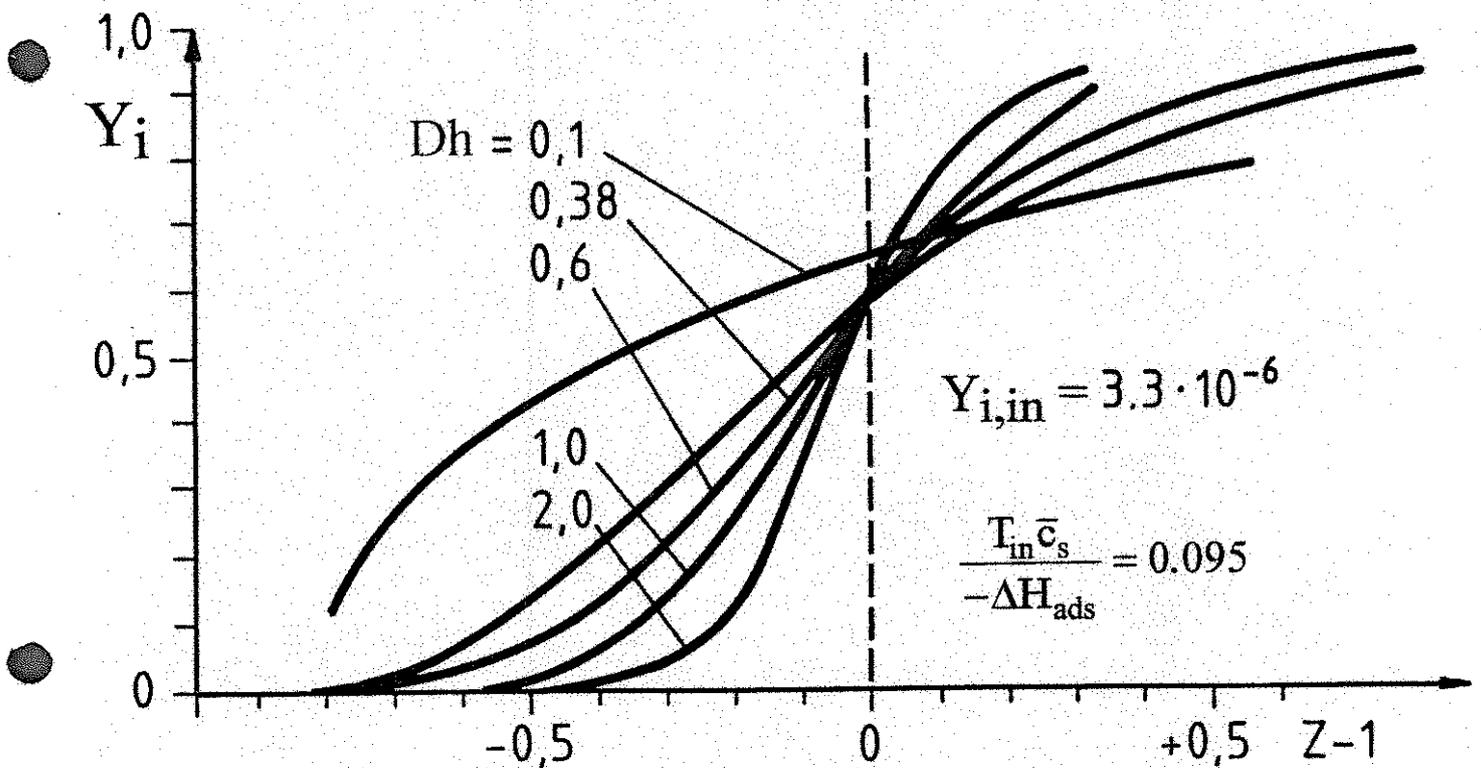


Abb. 24a: Auslegungsdiagramm für (leicht) nicht isothermen Festbettadsorber am Beispiel von Wasserdampf-Silicagel für: $T_{in} = T_0$, $X_{i,in} = 0$ bei konstanter Eintrittsbeladung $Y_{i,in} = 3.3 \times 10^{-6} = const.$ \Leftrightarrow
 $Y_i = f(Z, Dh)_{Y_{i,in}}$

5.0 Auslegungsmethoden (12)

dimensionslose Durchbruchzeit Z :

$$Z = \frac{1}{(1-\varepsilon_B)} \frac{Y_{i,\text{in}} - Y_{i,\text{o}}}{X_{i,\text{in,gl}} - X_{i,\text{o,gl}}} \frac{w_o t_{\text{DB}}}{L} \quad (14a)$$

dimensionsloser Stofftransportparameter Dh (Verhältnis der Zeitkonstanten der *Konvektion* im Festbett und der Porendiffusion):

$$Dh = \frac{(1-\varepsilon_B) \varepsilon_P D_P L}{r_P^2 \mu_P w_o} \quad (14b)$$

Geschwindigkeitsverhältnis γ von HTZ und MTZ nach Gl. (12a):

$$\gamma \equiv \frac{w_{\text{HTZ}}}{w_{\text{MTZ}}} = \frac{\rho_G c_{p,G} (X_{i,\text{in,gl}} - X_{i,\text{o,gl}})}{\rho_P \bar{c}_s (Y_{i,\text{in}} - Y_{i,\text{o}})} \quad (14c)$$

$$\Rightarrow Y_i = f(Z, Dh, Y_{i,\text{in}}) \quad (14d)$$

5.0 Auslegungsmethoden (13)

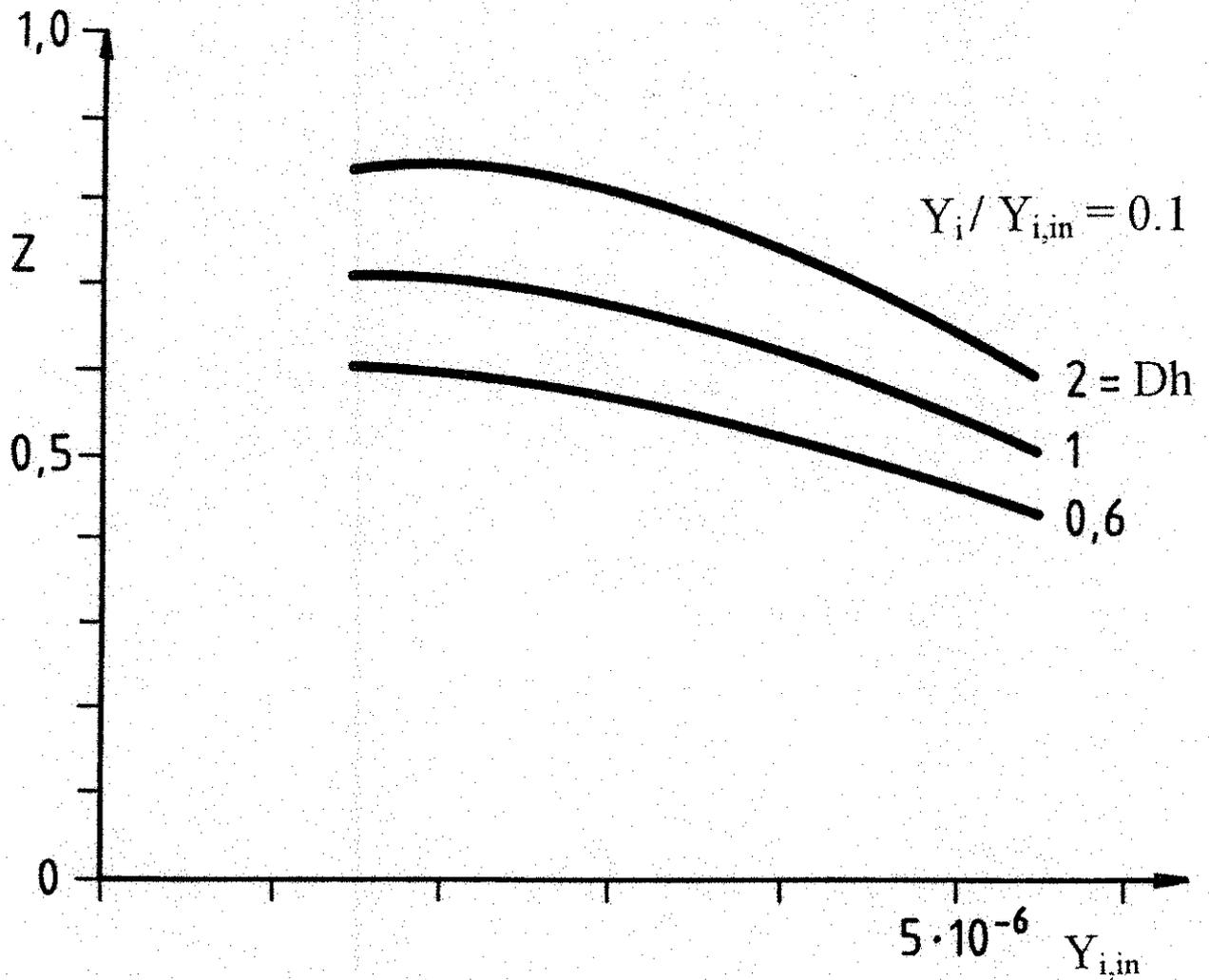


Abb. 24b: Auslegungsdiagramm für (leicht) nichtisothermen Festbettadsorber am Beispiel von Wasserdampf-Silicagel für: $Y_i/Y_{i,in} = 0,1 = \text{const.}$

$$Z = g(Y_{i,in}, Dh)_{Y_i = \text{const.}}$$

5.0 Auslegungsmethoden (14)

Bestimmung der Durchbruchzeit t_{DB} nach Abb. 24b

- (1) Berechnung von D_h (enthält L) nach Gl. (14b)
- (2) mit Eintrittsbeladung $Y_{i,in}$ des Rohgases und D_h aus Diagramm (Abb. 24b) Z ablesen
- (3) t_{DB} aus Z entsprechend Gl. (14a) berechnen

Solche Auslegungsdiagramme lassen sich für verschiedene, leicht nicht isotherme *Einkomponentenstoffsysteme* für den Adsorptionsschritt erstellen, auch mit anderen limitierenden Vorgängen als Porendiffusion

● Desorptionsschritt (thermische Regeneration)

Chi (1978) : *empirische Korrelation auf der Basis von Pilotversuchen zur Trocknung von Luft an Molekularsieb 4A bei hohen Spülgasdrücken*

$$200 < T_{G,in} < 350^{\circ}\text{C}$$

$$X_{i,in} = 0.1$$

$$8 < P_{\Sigma} < 16 \text{ bar}$$

Desorption beendet, wenn $T_{G,ex} = 0.9 T_{G,in}$

$$0.125 < w_0 < 0.325 \text{ m/s}$$

5.0 Auslegungsmethoden (15)

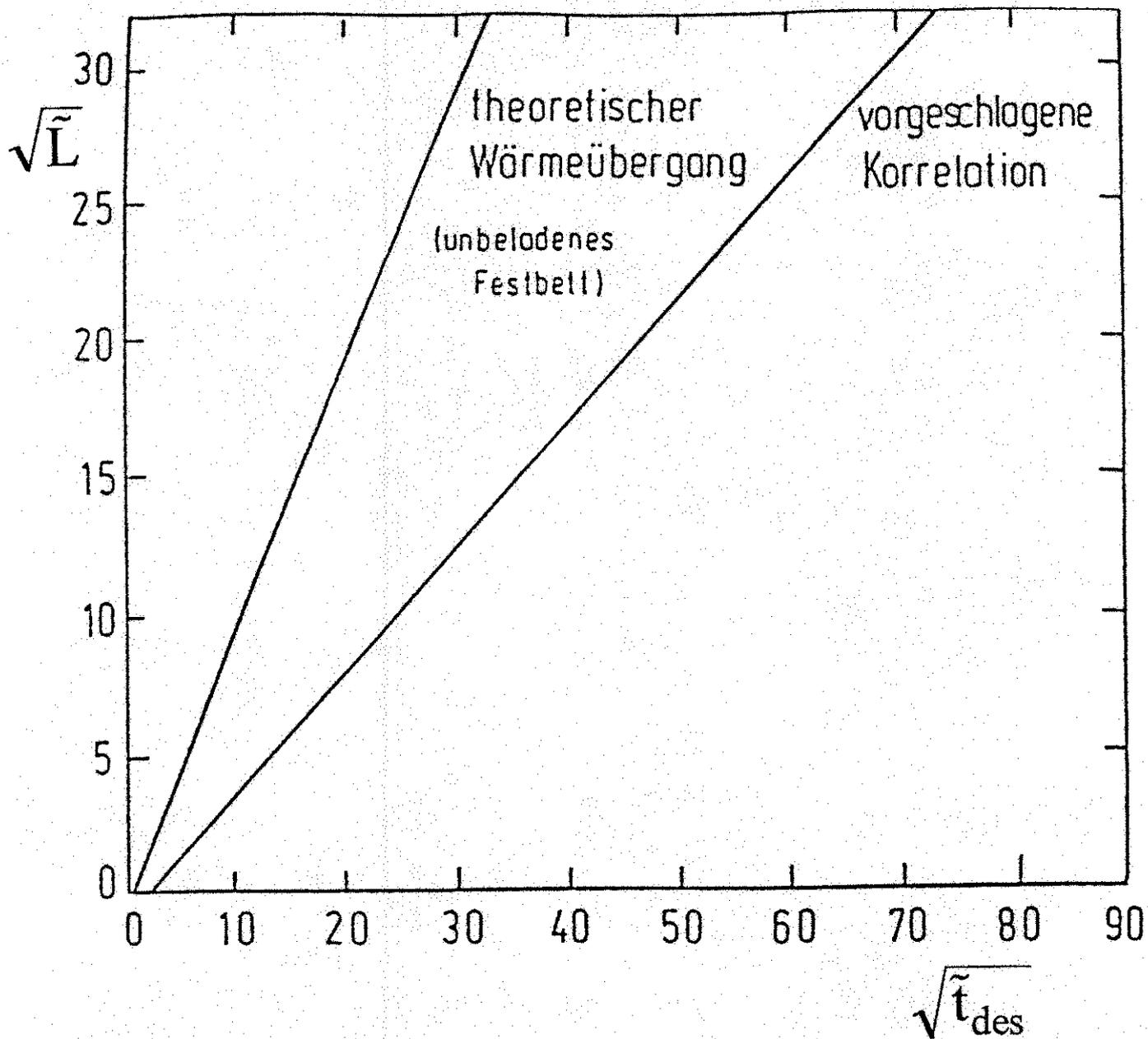


Abb. 25: Empirische Korrelation zwischen dimensionsloser Betthöhe \tilde{L} und dimensionsloser Desorptionszeit \tilde{t}_{des}

$$\sqrt{\tilde{t}_{des}} = 2.236 \sqrt{\tilde{L}} + 2.035 \quad (15a)$$

5.0 Auslegungsmethoden (16)

dimensionslose *Desorptionszeit* \tilde{t}_{des} :

$$\tilde{t}_{des} \equiv \frac{\alpha A_v}{\rho_p \bar{c}_s} \left(t_{des} - \frac{\rho_p \varepsilon_B}{\dot{m}_G} L \right) \quad (15b)$$

A_v : volumenbezogene Partikeloberfläche

\dot{m}_G : Spülgasmassenstromdichte

t_{des} : Desorptionszeit

α : Wärmeübergangskoeffizient

dimensionslose *Betthöhe* \tilde{L} :

$$\tilde{L} \equiv \frac{\alpha A_v}{\dot{m}_G \bar{c}_s} L \quad (15c)$$

Ermittlung von α (aus Kennzahlen-Gleichungen):

$$Re' \leq 50 : Nu' = 0.91 f Pr^{1/3} Re'^{0.49} \quad (16a)$$

$$Re' > 50 : Nu' = 0.61 f Pr^{1/3} Re'^{0.59} \quad (16b)$$

mit

$$Re' \equiv \frac{\dot{m}_G}{A_v \eta_G} = \frac{\dot{V}_G}{A_v \nu_G} \quad (16c)$$

η_G, ν_G : dynamische, kinematische Viskosität
des Bulk-gases

5.0 Auslegungsmethoden (17)

$$\text{Nu}' \equiv \frac{\alpha}{A_v \lambda_G} \quad (16d)$$

$$\text{Pr} \equiv \frac{v_G}{a_G} \quad (16e)$$

a_G : Temperaturleitfähigkeit des Bulk-gases

Formfaktor der Partikel: f ($f=1$: für Kugeln)

⇒ Rechengang zur Ermittlung der Zykluszeiten $t_Z > t_{des}$

(1) für die Stoffdaten des Gases (Luft) wird als Bezugstemperatur

$$\bar{T} = \frac{T_{G,in} + T_B}{2} \text{ verwendet (} T_B \text{: Festbetttemperatur)}$$

(2) Re' nach Gl.(16c) (mit \dot{m}_G aus vorgegebener Bettgeometrie)

(3) Nu' (je nach Re') mit Gl. (16a) oder Gl.(16b)

(4) α aus Gl.(16d)

(5) \tilde{L} aus Gl.(15c)

(6) \tilde{t}_{des} aus Gl.(15a)

(7) t_{des} aus Gl.(15b)

(8) $t_Z = t_{des} + t_{auf} + t_{abk.}$
mit

$$t_{abk.} = 0.2 t_{des}$$

t_{auf} : geschätzte Aufheizzeit für Rohrleitungen,
Armaturen, Metallmantel

t_{des} : Abkühlzeit bei anschließender Kühlung des
Adsorbers

5.0 Auslegungsmethoden (18)

- Auslegung von Festbettadsorbern zur Reinigung von Mehrkomponentengemischen bei Berücksichtigung von *nichtisothermer* Sorptionskinetik:

z.Zt. keine Shortcut - Methode bekannt

in der *Entwicklung*: in Richtung *Schlüsselkomponentenrechnung*
(analog zu den Berechnungsmethoden bei der Vielstoff-
rektifikation)

5.0 Auslegungsmethoden (19)

5.2. Scale-up-Verfahren

in der Praxis häufig: auf der Basis von Messungen (insbes. der DBK) an einem *Labor* - Adsorber wird durch *scale-up* der große Adsorber ausgelegt :

- *Scale-up Prinzip*: • $LUB \neq f(L) = \text{konst.}$ (17a)

jedoch : $LUB = g(c_i, d_p, w)$

↳ bedingt durch die dominierenden Transportmechanismen , d.h. diese Abhängigkeit wird häufig experimentell bestimmt

⇒ die Großausführung des Adsorbers sollte bei der gleichen Adsorptivkonzentration ($c_i = \text{const.}$), beim gleichen Partikeldurchmesser ($d_p = \text{const.}$) sowie bei der gleichen effektiven Strömungsgeschwindigkeit ($w = \text{const.}$) betrieben werden.

oder: $g(c_i, d_p, w)$ ist bekannt bzw. muß gemessen werden.

- es muß gelten:

$$(L/d_A)_{\text{Großanlage}} > (z_{\text{min}} / d_A)_{\text{Versuchsanlage}} \quad (17b)$$

d_A : Adsorberdurchmesser

z_{min} : minimale Adsorberlänge ab der sich constant-pattern-Verhalten einstellt

- *LUB - Konzept*

Zwischen L_{MTZ} und LUB (→ Abschnitt 4.3.1.1 **Abb. 12**) besteht für eine beliebige (nicht notwendigerweise symmetrische) MTZ folgende Beziehung:

$$LUB = F L_{\text{MTZ}} \quad (18a)$$

5.0 Auslegungsmethoden (20)

mit dem Symmetriefaktor F (bestimmbar aus exp. DBK \rightarrow Abb. 9):

$$F \equiv \frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{\int_{t_{DB}}^{t_{MTZ}} \left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,in}} \right) dt}{t_{MTZ} - t_{DB}} \quad (18b)$$

aus Gl.(18b) folgt:

für eine symmetrische, reale DBK ist $A_1 = A_2$, d.h.

$$F = 1/2 \quad (18c)$$

mit Gl.(18c) folgt aus Gl. (18a):

$$LUB = 1/2 L_{MTZ} \quad (18d)$$

die Berechnung der erforderlichen (minimalen) Festbettlänge L zur Einhaltung einer bestimmten Produktkonzentration $c_{i,pr}$ (\rightarrow Abb. 26) erfolgt nach :

$$L = L_{eff} + LUB \quad (19)$$

L_{eff} : effektiv genutzte (d.h. verkürzte) Festbettlänge

LUB nach Gln.(18d, 13a,b) oder aus Messungen

5.0 Auslegungsmethoden (21)

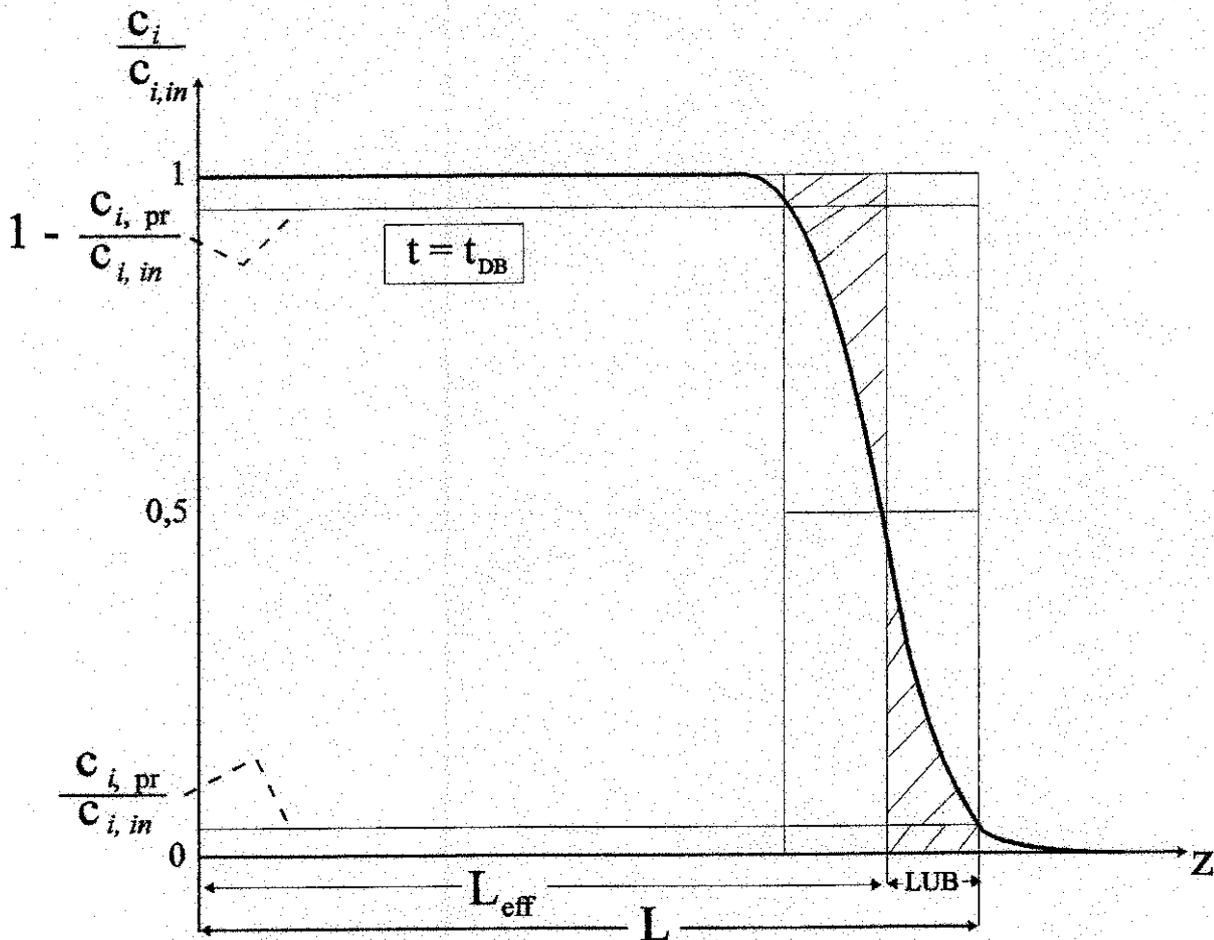


Abb. 26: Erforderliche Festbettlänge L zur Einhaltung einer bestimmten Produktkonzentration $c_{i,pr}$ (Produktreinheit) beim LUB-Konzept aus dem Konzentrationsprofil $c_i(z) / c_{i,in}$ zur Durchbruchzeit t_{DB}

Im Fall einer realen DBK (\rightarrow **Abb. 9**) berechnet sich die *verkürzte* Durchbruchzeit t_{DB} nach:

$$t_{DB} = t_{DB,id} - \frac{LUB}{w_{MTZ}} \quad (20a)$$

mit $t_{DB,id}$, LUB , w_{MTZ} nach Gln. (11e); (18d); (13a,b); (11a)

mit den Gln. (11b, e), (19) lässt sich Gl. (20a) vereinfachen zu :

$$t_{DB} = \frac{L_{eff}}{w_{MTZ}} \quad (20b)$$

5.0 Auslegungsmethoden (22)

Zur Bestimmung von L_{eff} :

die vereinfachte, integrale Massenbilanz ergibt sich aus Gl. (1a) für $m_{i, \text{KZ}} = 0$ und $m_{i, \text{pr}} = 0$ zu:

$$\dot{m}_{i, \text{in}} t_{\text{DB}} = m_{i, \text{ads, DB}} \quad (21a)$$

$$w_0 A c_{i, \text{in}} t_{\text{DB}} = A L_{\text{eff}} \rho_B X_{i, \text{in, gl}} \quad (21b)$$

$m_{i, \text{ads, DB}}$: adsorbierte Masse bis Durchbruch

$\dot{m}_{i, \text{in}}$: Massenstrom des Adsorptivs i im Rohgas

technisch:

- zur Durchführung eines *kontinuierlichen* Prozesses darf die Regenerationsphase maximal nur solange dauern wie der Adsorptionsschritt

⇒

- Wirtschaftlichkeitsüberlegungen führen zu einer Anlage mit n Adsorbern: ⇒ t_{DB} ist vorgegeben

⇒ Ermittlung von L_{eff}

○ aus Gln. (21a, b) folgt:

$$A L_{\text{eff}} = \frac{\dot{m}_{i, \text{in}} t_{\text{DB}}}{\rho_B X_{i, \text{in, gl}}} \quad (21c)$$

⇒ $A L_{\text{eff}}$: wenn t_{DB} , $\dot{m}_{i, \text{in}}$ bekannt

5.0 Auslegungsmethoden (23)

- Querschnittsfläche A ($A = \dot{V} / w_0$) des Adsorbers *liegt fest*, da

Re_p - Zahl (Partikel-Re-Zahl) in der Schüttung, P_Σ , T , c_i , sowie L / d_A (d_A : Adsorberdurchmesser) von Klein- und Großanlage übereinstimmen müssen

⇒

aus A L_{eff} : L_{eff} berechenbar, wenn A festgelegt ist

5.3 Simulationsmethoden

insbesondere in jüngster Zeit werden zunehmend *Simulationsmethoden* entwickelt:

- zur Auslegung von Sorptionsanlagen (Ad- und Desorptionsvorgänge)
- zur Vertiefung des Verständnisses für die in dem Adsorber ablaufenden Vorgänge (→ Optimierungsrechnungen)
- für Studien zur Meß- und Regelungstechnik
- für den Einsatz in der Prozeßregelung durch sog. " Aufschalten" auf Regelkreise

Prinzip und Vorteile von Simulationsmodellen:

- differentielle Bilanzen für: Stoffmengen der Komponenten i , Energie sowie Stoff- und Wärmetransportbeziehungen und eine Gleichgewichtsbeziehung
- abhängig von Anfangs- und Randbedingungen erfolgt (numerische) Integration der DGL-Systeme
- *Ergebnisse:* Konzentrationsprofile der Stoffe i sowie Temperaturprofile im Adsorber in Abhängigkeit der Zeit
- *Vorteile:*
 - Auslegung einer Vielzahl von Anlagen unterschiedlicher Verfahrensweise und Dimension (wenn ein einmal vermessenes Stoffsystem vorliegt)
 - Einsparung aufwendiger Festbettexperimente
 - Berechnung von Ad- und Desorptionsvorgängen unter Berücksichtigung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen am Ende von Teilschritten des Gesamtprozesses, d.h. Berechnung der z.B. *Restbeladung*, von *mehrstufigen Verfahren* sowie des *Einschwingverhaltens* in einen *periodischen Betriebszustand* sind möglich

5.3 Simulationmethoden (2)

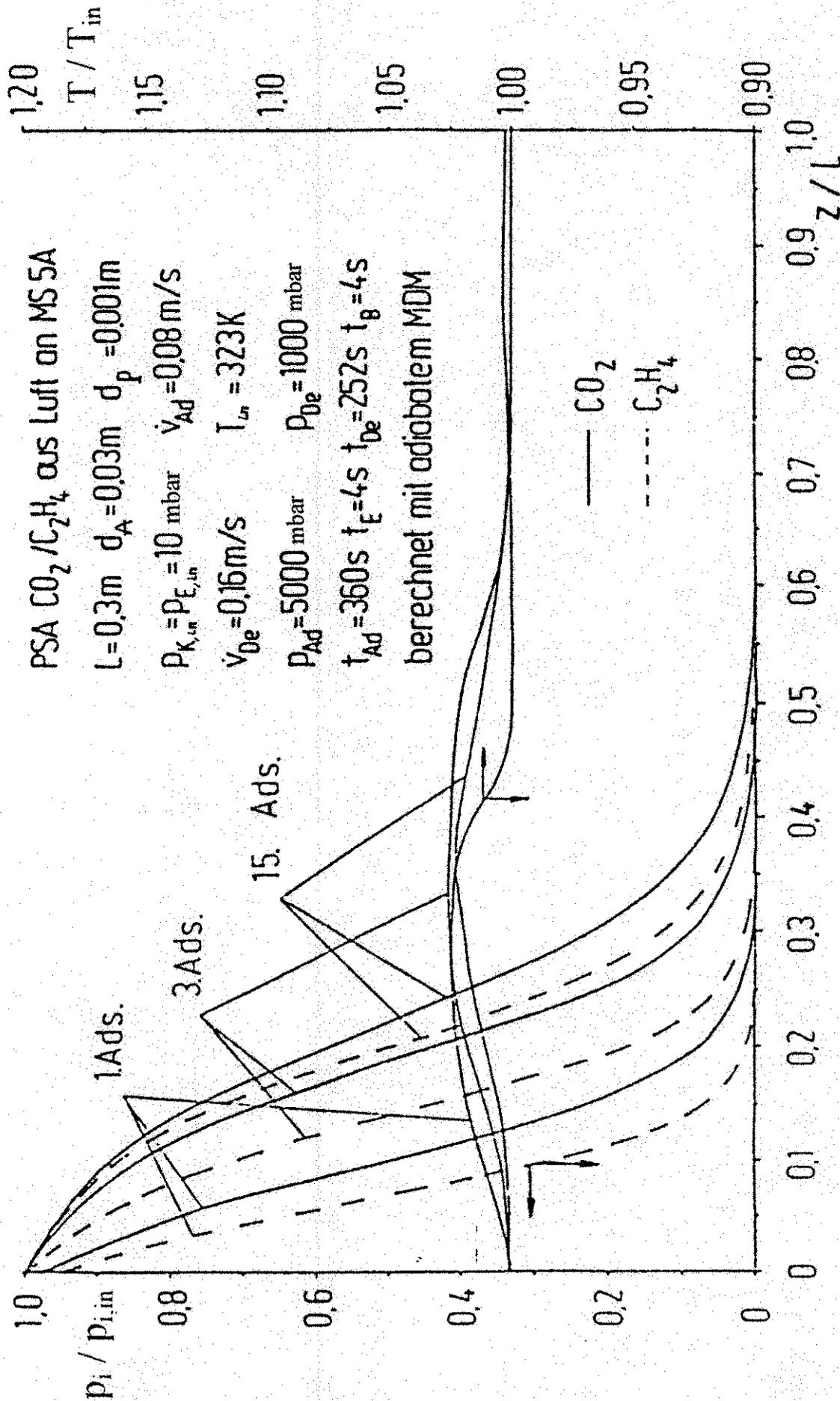


Abb 27: Berechnetes Einschwingverhalten eines adiabaten PSA - Prozesses (Skarstrom - Prozess) zur Abtrennung von CO_2 und C_2H_4 aus Luft mit MS 5A (erst ab dem 15. Zyklus wiederholen sich Temperatur- und Konzentrationsprofil im Festbett MDM: Makroporendiffusionsmodell; PSA: Druckwechselverfahren)

5.4 Auswahl des geeigneten Auslegungsverfahrens

- die vorgestellten Auslegungsmethoden erfordern jeweils einen sehr unterschiedlichen Aufwand bezüglich Rechnung und Messung

- *Weg 1*

In der Phase der Vorprojektierung: *Shortcut*-Methode oder eine der einfachen Simulationsmethoden, insbesondere für *Einkomponentenadsorption*, anwendbar (→ Abschnitt 5.1)

anhand des Isothermenfeldes: Berechnung der max. Temperaturerhöhung ΔT_{\max} für den Grenzfall des adiabaten Gleichgewichtes (→ Tab. 8)

$\frac{w_{HTZ}}{w_{MTZ}}$: berechnen $\Rightarrow w_{HTZ} > w_{MTZ}$:

isotherme Berechnung der MTZ möglich

○ *Mehrkomponentenadsorption*

- *Shortcut*-Methode ziemlich aufwendig
- Gemischisotherme erforderlich → aufwendige Gemischgleichgewichtsmessungen
- isotherm oder nichtisothermer Prozess: aus ΔT_{\max}
- Gleichgewichtsmodell oder kinetisches Modell

wenn kinetisches Modell: welche Art von Stofftransportlimitierung?
noch keine allgemein anwendbare Kriterien vorhanden

⇒ **exp.** Bestimmung der jeweiligen kinetischen Parameter

5.4 Auswahl des geeigneten Auslegungsverfahrens (2)

- *Weg 2 (häufig angewandt)*

- Betrieb und (näherungsweise) Auslegung eines kleinen, geometrisch ähnlichen (Labor-) Adsorbers
- Messung von Konzentrations- und Temperaturprofilen im z.B. Festbett bzw. von Konzentrationen und Temperaturen in Abhängigkeit der Zeit am Austritt des Adsorbers
- Auslegung der Großanlage mit der LUB - Methode

- für Optimierungsrechnungen: *Betriebserfahrungen* erforderlich, die in Simulationsmethoden einfließen:

Entwicklung von Simulatoren, für nicht zu komplexe Fälle auch käuflich zu erwerben

6.0 Aspekte bei der Detailauslegung

6.1 Allgemeines

6.1.1 Alterung von Adsorbentien

⇒ technische Adsorber müssen *überdimensioniert* werden

6.1.2 Reaktivierung

6.1.3 Wasser- Koadsorption

6.1.4 Mehrstufige Adsorptionsprozesse

6.1.5 Druckverlust und Leerrohrgeschwindigkeit im Festbett

6.1.6 Sicherheitstechnische Aspekte

Hot-spot-Bildung (Selbsterwärmung bis Selbstentzündung, Glimmbrände) in gasdurchstömten Aktivkohle-Adsorbern

→ Programmpaket *Rebos* (reacting bed of solid particles)

6.2 Regenerationsverfahren

6.2.1 Temperaturwechseladsorption (TSA)

6.2.2 Druckwechseladsorption (PSA)

6.2.3 Verdrängungsdesorptionsverfahren

6.3 Optimieren auf *minimale* Trennkosten

→ Wirtschaftlichkeitsbetrachtung