Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an Aktivkohlen und Zeolithen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Sonja Schmittmann
aus
Aachen

Gutachter:
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen
Univ.-Prof. Dr.-Ing. André Bardow

Tag der mündlichen Prüfung: 12. April 2021

I Danksagung

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

Ein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen für die Überlassung des interessanten Themas, das entgegengebrachte Vertrauen sowie die kontinuierliche Förderung während meiner Zeit am Lehrstuhl. Prof. Dr.-Ing. André Bardow danke ich für die Übernahme der Begutachtung und die wertvollen Anregungen zur Arbeit.

Den akademischen Oberräten Dr. rer. nat. Christoph Pasel, PD Dr.-Ing. Michael Luckas und Dr.-Ing. Christian Bläker danke ich für die fachliche Unterstützung. Ganz wesentlich haben die zahlreichen Diskussionen mit Christoph Pasel zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Bei den technischen Angestellten Anja Elsner und Guido Schraven bedanke ich mich für die Hilfe in Labor und Lehre. Für alles Organisatorische danke ich Iris Di Nisio.

Den Arbeitskolleginnen und -kollegen Jonas Moritz Ambrosy, Frederik Berg, Florian Birkmann, Jan Birkmann, Dirk Bucher, Laura Gehrke, Jan Hojak, Volker Mauer, Johanna Muthmann, Mats Roehnert, Annika Starke und Julian Steinhaus danke ich für den fachlichen Austausch sowie für alle sportlichen Herausforderungen und kulinarischen Anregungen.

Für den Einsatz im Labor und die gute Zusammenarbeit danke ich meinen Studierenden und wissenschaftlichen Hilfskräften Henri Greiser, Anja Häßler, Jeshuran Logasingam, Volker Mauer, Maximilian Schulze-Berndt, Samir Shabani und Felicitas Wagner.

Wiltrud und Gerd Klucken danke ich für viele motivierende Gespräche und leckeren Kuchen während meiner Promotionszeit. Meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern, danke ich sehr für die Perspektiven und Möglichkeiten, die sie mir immer aufgezeigt haben und das Selbstvertrauen, das sie mir mit auf den Weg gegeben haben.

Mein größter und wichtigster Dank gilt meinem Freund Marius Milnikel insbesondere für sein Verständnis, seinen Ratschlag und seine Ausgeglichenheit. Bei unserem Kind entschuldige ich mich für den pränatalen Stress der letzten Wochen vor der Verteidigung. Vielleicht kannst du mich eines Tages verstehen (wie ich nun deine Oma vor knapp drei Jahrzehnten verstehen kann).

Duisburg, April 2021 Sonja Schmittmann

II Inhaltsverzeichnis

I Danksagung ... III

II Inhaltsverzeichnis ... IV

III Symbolverzeichnis ... VII

IV Abbildungsverzeichnis ... X

V Tabellenverzeichnis ... XIV

1 Einleitung und Motivation ... 1

1.1 Abtrennung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen ... 2

1.2 Stand der Forschung ... 4

1.3 Aufgabenstellung ... 11

2 Theoretischer Hintergrund ... 13

2.1 Grundlagen der Adsorption ... 13

2.2 Wechselwirkungen bei der Adsorption ... 14

2.3 Thermodynamik der Adsorption ... 17

2.3.1 Adsorptionsenthalpie ... 18

2.3.2 Einkomponentenadsorption ... 18

2.3.3 Mehrkomponentenadsorption ... 21

2.4 Kinetik der Adsorption ... 24

2.4.1 Filmdiffusion ... 25

2.4.2 Diffusion im Porensystem ... 26

2.5 Dynamik der Adsorption ... 30

3 Physikalisches Modell der Gasadsorption ... 35

3.1 Massenbilanz der fluiden Phase ... 36

3.2 Massenbilanz der festen Phase ... 36

3.3 Rahmenbedingungen und Hilfsgleichungen ... 38

3.4 Methodik der Simulation ... 41

4 Experimentelles und Methodisches ... 42

4.1 Adsorbentien ... 42

4.2 Adsorptive und Trägergase ... 45
4.3 Versuchsanlage ... 47
4.4 Versuchsdurchführung ... 50
4.5 Datenauswertung ... 51
4.5.1 Gleichgewichtsbeladung ... 51
4.5.2 Isothermen ... 53
4.5.3 Isostere Adsorptionsenthalpie ... 53
4.5.4 Einfluss des Trägergases ... 54
4.5.5 Bettausnutzungsgrad ... 55
4.5.6 IAST ... 55
4.6 Fehlerdiskussion ... 55
4.6.1 Experimentelle Unsicherheiten ... 56
4.6.2 Experimentelle Reproduzierbarkeit ... 60
5 Ergebnisse und Diskussion ... 63
5.1 Koadsorption des Trägergases ... 63
5.1.1 Koadsorption an Aktivkohle ... 63
5.1.2 Koadsorption an Zeolith 13X ... 65
5.1.3 Isostere Adsorptionsenthalpien ... 67
5.1.4 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Koadsorption ... 69
5.1.5 Zusammenfassung zur Koadsorption ... 73
5.2 Adsorption von Kohlenwasserstoffen im Reinstoff ... 75
5.2.1 Thermodynamik der Adsorption ... 75
5.2.2 Zusammenfassung zur Thermodynamik ... 92
5.2.3 Kinetik und Dynamik der Adsorption ... 93
5.2.4 Zusammenfassung zur Kinetik und Dynamik ... 109
5.3 Adsorption von Kohlenwasserstoffen im Gemisch ... 111
5.3.1 Mehrkomponentenadsorption von Ethan und Ethen an Zeolith 13X ... 111
5.3.2 Vorhersage der Mehrkomponentenadsorption ... 113

5.3.3 Zusammenfassung zur Adsorption im Gemisch 116

6 Zusammenfassung und Ausblick 118

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse 118

6.2 Kritische Diskussion 120

6.3 Ausblick 121

VI Literaturverzeichnis XV

VII Anhang XXII

III Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
$A_{Adsorber}$	m^2	Querschnittsfläche des Adsorbers
A_{Kugel}	m^2	Kugeloberfläche
A_{Sp}	$m^2 \cdot g^{-1}$	Spezifische Oberfläche des Adsorbens
A_P	m^2	Äußere Oberfläche des Partikels
A_{Pore}	m^2	Querschnittsfläche der Pore
b	Pa^{-1}	Affinitätskonstante
c_A	$kg \cdot m^{-3}$	Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase
$c_{A,0}$	$kg \cdot m^{-3}$	Konzentration des Adsorptivs an der Partikeloberfläche
$c_{A,s}$	$kg \cdot m^{-3}$	Konzentration des Adsorptivs in der sorbierten Phase
d_p	m	Durchmesser der Äquivalentkugel
$\bar{d}_{pore}$	m	Mittlere Porenweite
D_{Ads}	mm	Innerer Durchmesser des Adsorbers
D_{ax}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
D_{eff}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
D_{Film}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient im Grenzfilm
D_G	$m^2 \cdot s^{-1}$	Gasdiffusionskoeffizient
D_i	$m^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
D_{Kn}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_{pore}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Porendiffusionskoeffizient
D_s	$m^2 \cdot s^{-1}$	Oberflächendiffusionskoeffizient
D_s^*	$m^2 \cdot s^{-1}$	Grenzoberflächendiffusionskoeffizient bei Nullbeladung
D_s^{**}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Grenzoberflächendiffusionskoeffizient bei Nullbeladung und unendlich hoher Temperatur
d_z	m	Durchmesser Extrudatzylinder
E_A	$J \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
E_{Des}	$J \cdot mol^{-1}$	Desorptionsenergie
H	m	Höhe des Adsorbers
k_{eff}	s^{-1}	Effektiver Stoffdurchgangskoeffizient
k_F	$mol \cdot kg^{-1}$	Freundlich-Koeffizient

k_H	Pa^{-1}	Henry-Koeffizient
Kn	-	Knudsen-Zahl
l	m	Länge Extrudatzylinder
L	m	Länge des Festbetts
$\dot{m}$	$kg \cdot s^{-1}$	Massenstrom
M	$g \cdot mol^{-1}$	Molare Masse
m_A	kg	Masse der Adsorbensschüttung
n	-	Heterogenitätskonstante
n_{ads}	mol	Adsorbierte Stoffmenge
p_A	Pa	Partialdruck des Adsorptivs
$p_{A,Gl}$	Pa	Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht
p_i^0	Pa	Sättigungspartialdruck des Adsorptivs
p_{ges}	bar	Systemdruck
Q	$J \cdot mol^{-1}$	Adsorptionsenthalpie
r	m	Radiale Position innerhalb eines Partikels
R	$J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	Universelle Gaskonstante (8,314 $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$)
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
Re	-	Reynolds-Zahl
R_p	m	Radius des Partikels
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	$m \cdot s^{-1}$	Mittlere Wanderungsgeschwindigkeit eines Volumenelements
v_s	$m \cdot s^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
V_{mikro}	$cm^3 \cdot g^{-1}$	Mikroporenvolumen
V_{pore}	$cm^3 \cdot g^{-1}$	Porenvolumen
w_{MTZ}	s	Breite der Massentransferzone
x	-	Stoffmengenanteil in der Adsorbatphase

X	kg·kg^{-1}	Mittlere Beladung der festen Phase
X_{DB}	mol·kg^{-1}	Durchbruchsbeladung
X_{Ges}	mol·kg^{-1}	Gesamtbeladung
X_{Gl}	mol·kg^{-1}	Gleichgewichtsbeladung
X_{mon}	mol·kg^{-1}	Sättigungsbeladung
y	-	Stoffmengenanteil in der Gasphase
y_{in}	ppm	Eingangskonzentration des Adsorptivs
y_{out}	ppm	Ausgangskonzentration des Adsorptivs
z	m	Axiale Position im Festbett

Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
α	-	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Heterogenitätskonstante
β_{Film}	m·s^{-1}	Stofftransportkoeffizient im Film
γ	-	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbeladung
Δh_{Ads}	J·mol^{-1}	Adsorptionsenthalpie
Δv	-	Diffusionsvolumen
δ	m	Dicke des Grenzfilms
ε_L	-	Lückengrad der Schüttung
ε_p	-	Partikelporosität
η_{Bett}	-	Bettausnutzungsgrad
θ	-	Bedeckungsgrad
λ_F	m	Freie Weglänge
μ	-	Tortuosität
π	J·m^{-2}	Spreitungsdruck
ρ_g	kg·m^{-3}	Dichte der Gasphase
ρ_l	mol·m^{-3}	Molare Dichte der Flüssigkeit
ρ_p	kg·m^{-3}	Scheinbare Partikeldichte
ρ_s	kg·m^{-3}	Feststoffdichte
$\rho_{schütt}$	kg·m^{-3}	Schüttdichte

IV Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Begriffsdefinitionen in der Adsorption nach [60] 13
Abbildung 2: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen 15
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen 16
Abbildung 4: Schematische Darstellung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen 16
Abbildung 5: Schematische Darstellung von Kation-π- und π-π-Wechselwirkungen 17
Abbildung 6: Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Adsorption nach [60] 17
Abbildung 7: Methoden zur Darstellung binärer Gemischadsorption 21
Abbildung 8: Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption (nach [60]) 24
Abbildung 9: Diffusionsmechanismen bei der Adsorption 25
Abbildung 10: Prinzip der Oberflächendiffusion [74] 28
Abbildung 11: Konzentrationsprofil zum Zeitpunkt t im Festbettadsorber (nach [60]) 31
Abbildung 12: Charakteristischer Verlauf einer Durchbruchskurve [74] 32
Abbildung 13: Einfluss der Isothermensteigung auf die Massentransferzone (nach [60]) 33
Abbildung 14: Geschwindigkeitsgradienten in Folge von axialer Dispersion [74] 34
Abbildung 15: Bilanzraum um den Adsorber für die Modellierung der Adsorption nach [81] 35
Abbildung 16: Porengrößenverteilung der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra 43
Abbildung 19: Orbitale, Bindungsarten und Ladungsverteilung im Ethenmolekül 46
Abbildung 20: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage 48
Abbildung 21: Schematische Darstellung der Ermittlung von Gleichgewichtsbeladungen aus Durchbruchskurven [74] 52
Abbildung 22: Exemplarische Bestimmung der isosteren Adsorptionsenthalpie 54
Abbildung 23: Wiederholungsmessungen von Ethen an AK (a) und Propen an 13X (b) bei -20 °C und 500 Pa, aufgenommen mit dem FID 61
Abbildung 24: Vergleich kumulativer Isothermen mit Einzeldurchbruchskurven von Ethen an AK (a) und Propen am 13X (b), aufgenommen mit dem FID 62
Abbildung 25: Reproduzierbarkeit der Adsorptionsisothermen von Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C, aufgenommen mit dem µGC 62
Abbildung 26: Adsorptionsisothermen von Methan aus Stickstoff (a) und Helium (b) an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Durchgezogene Linien: Henry-Fit; gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit 64

Abbildung 27: Adsorptionsisothermen von Ethan aus Stickstoff (durchgezogene Linie, gefüllte Symbole) und Helium (gestrichelte Linie, offene Symbole) an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Durchgezogene und gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit 65
Abbildung 28: Adsorptionsisothermen von Methan aus Stickstoff (a) und Helium (b) an Zeolith 13X bei Temperaturen von -80 °C bis 0 °C. Gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit 66
Abbildung 29: Adsorptionsisothermen von Ethan aus Stickstoff (durchgezogene Linie, gefüllte Symbole) und Helium (gestrichelte Linie, offene Symbole) an Zeolith 13X bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Durchgezogene und gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit 66
Abbildung 30: Isostere Adsorptionsenthalpien für Methan (a) und Ethan (b) an Aktivkohle, und Methan (c) und Ethan (d) an Zeolith 13X aus den Trägergasen Helium (offene Symbole) und Stickstoff (gefüllte Symbole) 67
Abbildung 31: Kapazitätsquotient aus der Beladung in Helium und in Stickstoff für Methan (a) und Ethan (b) an Aktivkohle und Methan (c) und Ethan (d) an Zeolith 13X als Funktion der Temperatur (-80 °C bis 20 °C) und des Partialdrucks (250 Pa bis 1000 Pa) 70
Abbildung 32: Schematisches Modell der Adsorption von Methan aus Stickstoff (oben) und Helium (unten) an einem heterogenen Adsorbens 71
Abbildung 33: Schematisches Modell der Adsorption von Methan aus Stickstoff (oben) und Helium (unten) an einem homogenen Adsorbens 73
Abbildung 34: Adsorptionsisothermen von Ethen (a), Propen (b), Ethan (c) und Propan (d) aus Stickstoff an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Linie: globaler Toth-Fit 76
Abbildung 35: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen (a) und Propan und Propen (b) aus Stickstoff an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 40 °C. Linie: globaler Toth-Fit 79
Abbildung 36: Isostere Adsorptionsenthalpie von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Aktivkohle 80
Abbildung 37: Beladungen von Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan und n-Butan an Aktivkohle bei 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Linie: globaler Toth-Fit 81

Abbildung 38: Adsorptionsisothermen von Ethen (a), Propen (b), Ethan (c) und Propan (d) aus Stickstoff an Zeolith 13X bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Linie: globaler Toth-Fit 83
Abbildung 39: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen (a, c) und Propan und Propen (b, d) bei -80 °C bis -40 °C und bei 0 °C bis 20 °C aus Stickstoff an Zeolith 13X. Linie: globaler Toth-Fit 85
Abbildung 40: Isostere Adsorptionsenthalpie von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Zeolith 13X (Daten für Ethan, Propan, n-Butan aus [42]) 87
Abbildung 41: Beladungen von Methan, Ethen, Ethan, Propen und Propan an Zeolith 13X bei 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Linie: globaler Toth-Fit 88
Abbildung 42: Adsorptionsisothermen von Ethan (a) und Ethen (b) aus Stickstoff an Zeolith 5A bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Linie: globaler Toth-Fit 89
Abbildung 43: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen bei -80 °C bis -40 °C und bei -20 °C bis 20 °C aus Stickstoff an Zeolith 13X. Linie: globaler Toth-Fit 90
Abbildung 44: Isostere Adsorptionsenthalpie von Ethan und Ethen an Zeolith 5A 90
Abbildung 45: Beladungen von Ethan und Ethen an Zeolith 5A und Zeolith 13X bei 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Linie: globaler Toth-Fit 91
Abbildung 46: Durchbruchskurven bei -80 °C bis 20 °C und 500 Pa von Ethen (a) und Propen (c) und bei 50 Pa bis 1000 Pa und -20 °C von Ethen (b) und Propen (d) an Aktivkohle 95
Abbildung 47: Zeitlich normierte Durchbruchskurven von Ethen an AK bei -80 °C bis 20 °C und 500 Pa) (a) und 50 Pa bis 1000 Pa bei -20 °C (b) 96
Abbildung 48: Vergleich des Darken-Modells mit empirischem Darken-Modell für Propen an Aktivkohle bei -60 °C 98
Abbildung 49: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Aktivkohle in Abhängigkeit der Temperatur 99
Abbildung 50: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Aktivkohle in Abhängigkeit des Partialdrucks bei -20 °C 100

Abbildung 51: Bettausnutzungsgrade von Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan und n-Butan an Aktivkohle in Abhängigkeit der Temperatur (Alkane ab C2 aus [74]) 101
Abbildung 52: Durchbruchskurven bei -80 °C bis 20 °C und 500 Pa von Ethen (a) und Propen (c) und bei 50 Pa bis 1000 Pa und -20 °C von Ethen (b) und Propen (d) an Zeolith 13X 103
Abbildung 53: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Zeolith 13X in Abhängigkeit der Temperatur 104
Abbildung 54: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Zeolith 13X in Abhängigkeit des Partialdrucks bei -20 °C 105
Abbildung 55: Bettausnutzungsgrade von Ethen, Ethan, Propen, Propan und n-Butan an Zeolith 13X in Abhängigkeit der Temperatur (Ethan, Propan und n-Butan aus [74]) 106
Abbildung 56: Durchbruchskurven von Ethan (a) und Ethen (b) an Zeolith 5A bei -80 °C bis 20 °C bei 500 Pa 106
Abbildung 57: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan und Ethen an Zeolith 5A in Abhängigkeit der Temperatur 107
Abbildung 58: Bettausnutzungsgrade von Ethen und Ethan an Zeolith 5A in Abhängigkeit der Temperatur 108
Abbildung 59: Gleichgewichtsbeladung (GGW) und Durchbruchsbeladung (DB) von Ethen am Zeolith 5A (a) und Zeolith 13X (b) 108
Abbildung 60: Reinstoff- und Gemischadsorptionsisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C bis -80 °C und 600 Pa Gesamtkonzentration. Durchgezogene Linie: Langmuir-Fit der Reinstoffisothermen. Gestrichelte Linie: IAST-Berechnung. 112
Abbildung 61: Durchbruchskurven von Methan an Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen. XXIX
Abbildung 62: Reinstoff- und Gemischadsorptionsisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C bis -80 °C und festem Stoffmengenanteil von 0,5. Durchgezogene Linie: Langmuir-Fit der Reinstoffisothermen. Gestrichelte Linie: IAST-Berechnung. XXX

Abbildung 63: Reinstoff- und Gemischisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C und -80 °C und einer Hintergrundkonzentration von 600 Pa XXXI

V Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Zeolithe [39, 88, 89] 44
Tabelle 2: Stoffeigenschaften der Adsorptive [17, 85, 89–95] 46
Tabelle 3: Stoffeigenschaften der Trägergase [93, 94] 47
Tabelle 4: Parameter von Modul B zur Trennung von Ethan und Ethen im µGC 50
Tabelle 5: Systematische und statistische Messunsicherheiten der eingesetzten Apparate 56
Tabelle 6: Gemittelte Messunsicherheiten der Isothermenmessung mittels FID und µGC 60
Tabelle 7: Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und experimentellen Daten von Ethan und Ethen an Zeolith 13X 114
Tabelle 8: Grenzaktivitätskoeffizienten des binären Gemischs bei -80 °C und 2,5 bar nach UNIFAC-DMD 115
Tabelle 9: Temperaturabhängige Toth-Parameter für nichtlineare Isothermen XXIII
Tabelle 10: Henry-Parameter für lineare Isothermen XXIV
Tabelle 11: Temperaturabhängige Toth-Parameter der Reinstoffisothermen XXV
Tabelle 12: Angepasste Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Alkanen und Alkenen an Aktivkohle XXVI
Tabelle 13: Angepasste Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Alkanen und Alkenen an Zeolith 13X XXVII
Tabelle 14: Angepasste Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Alkanen und Alkenen an Zeolith 5A XXVIII
Tabelle 15: Experimentelle Reproduzierbarkeit von Gleichgewichtsbeladungen und deren Einfluss auf die simulierte Beladung von Ethen-Durchbruchskurven an Aktivkohle und Propen-Durchbruchskurven am Zeolith 13X XXVIII
Tabelle 16: Einfluss der experimentellen Reproduzierbarkeit auf die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten aus Simulationen von Ethen-Durchbruchskurven und Propen-Durchbruchskurven an Aktivkohle und Zeolith 13X XXIX
Tabelle 17: Angepasste Langmuir-Parameter von Ethan und Ethen am Zeolith 13X XXXII

1 Einleitung und Motivation

Die Abtrennung kurzkettiger gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Gasströmen ist in industriellen Prozessen und als „end-of-pipe“-Technologie im Umweltschutz von Bedeutung. Industrielle Anwendungen finden sich z.B. im Bereich der Erdgasaufbereitung und der Olefin-Paraffin-Trennungen. Aktuelle Wachstumsfelder entstehen durch die steigende Nachfrage nach hochreinen (Synthese-)Gasen und den Aufschwung der LNG-Technologie [1–4]. Zudem ist im Hinblick auf zukünftig zunehmend schärfere umwelttechnische Regularien eine effiziente und ressourcenschonende Abscheidung von Spurenkonzentrationen klimaaktiver C1- bis C3-Kohlenwasserstoffe erforderlich [5].

Um hohe Produktreinheiten zu gewährleisten und strenge Emissionsgrenzwerte einhalten zu können, wären Adsorptionsprozesse prinzipiell geeignet. Allerdings ist die Kapazität kommerzieller Adsorbentien für die sichere Abtrennung von Spurenkonzentrationen kurzkettiger gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei Umgebungsbedingungen gering. Durch Absenken der Temperatur unter die Umgebungstemperatur, z.B. mittels Energieintegration in den Prozess, könnte die Effizienz eines Adsorberbetts deutlich gesteigert werden. Bei tiefen Temperaturen steigt allerdings nicht nur die Kapazität der Adsorbentien. Gleichzeitig werden die Diffusionsprozesse in den Poren der Adsorbentien verlangsamt, was zu verkürzten Standzeiten von Adsorberbetten führen und den Prozess unwirtschaftlich machen könnte.

Um Adsorptionsprozesse bei tiefen Temperaturen mechanistisch zu verstehen und auslegen zu können, sind Stoffdaten zum thermodynamischen und kinetischen Verhalten der Adsorption unabdingbar. Nur so kann verlässlich ermittelt werden, welcher der gegenläufigen Effekte aus Kapazitätserhöhung und Stofftransportverlangsamung überwiegt. Auch ein tiefgreifendes Verständnis der Einflussfaktoren wie der Wechselwirkungen der verschiedenen Adsorptive mit den unterschiedlichen Adsorbensoberflächen und der möglichen Nebeneffekte, die bei tiefen Temperaturen auftreten, ist erforderlich. Die notwendigen Daten sind jedoch in der Literatur kaum dokumentiert. Insbesondere zu den Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionsdynamik kurzkettiger Alkane und Alkene an industriell verfügbaren Adsorbentien sowie zur Mehrkomponentenadsorption bei tiefen Temperaturen sind bis dato keine systematischen Untersuchungen durchgeführt worden.

1.1 Abtrennung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen

In Prozessen, die die Förderung oder Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zum Ziel haben oder diese als Rohstoffe verwenden, fallen in Nebenströmen häufig Prozessgase an, die geringe Anteile von Kohlenwasserstoffen enthalten. Ein Beispiel ist die Erdgasförderung und -aufbereitung, insbesondere die Lagerung und der Transport von LNG (*liquefied natural gas*). Die Befüllung von Flüssiggastanks an Land oder auf Tankschiffen mit verflüssigtem Gas erfolgt in das zuvor mit Inertgas (N_2, CO_2) gespülte Tankinnere. Dabei verdampft ein Teil des tiefkalten Gases und löst sich im Inertgas, sodass dessen Beladung mit Kohlenwasserstoffen ansteigt. Auch bei der Entleerung oder bei Wartungsarbeiten im Tankinneren wird das Tankvolumen mit Inertgas gespült. Zur Reduktion der Emissionen wird das Gas häufig unter Verlust des Wertstoffs abgefackelt oder dem thermischen Recycling zugeführt [4].

Prognosen lassen erwarten, dass der weltweite Bedarf und Transport von Erdgas und insbesondere von LNG ab 2021, wenn sich die Märkte nach dem Ausbruch der Covid-19-Pandemie wieder stabilisiert haben, wie in den Jahren zuvor ansteigen wird [6]. Werden zudem, wie anzunehmen ist, die Emissionsgrenzwerte für Kohlendioxid und Stickoxide weiter verschärft, wird sich zukünftig ein großer Bedarf an effektiven Möglichkeiten zur Rückgewinnung der leichten Kohlenwasserstoffe ergeben.

Ein etablierter zweistufiger Prozess zur Abscheidung von Lösemitteln und VOCs (*volatile organic compounds*) ist die indirekte Kondensation mit nachgeschalteter Adsorption. Hier wird das mit Kohlenwasserstoffen beladene Prozessgas in einem Tieftemperaturkondensator unter den Taupunkt abgekühlt, die Kohlenwasserstoffe kondensieren und können rückgeführt werden. Da die Konzentration des Gases nach der Kondensation (wenige $g \cdot m^{-3}$) nicht den Emissionsgrenzwerten entspricht, wird es in einer Adsorptionseinheit feingereinigt. Diese Einheit besteht üblicherweise aus zwei Festbettadsorbern und wird bei Umgebungsbedingungen betrieben [7, 8]. Für kurzkettige Kohlenwasserstoffe ($C<4$) ist der Abscheidegrad des zweistufigen Prozesses allerdings gering bzw. der Energiebedarf zur Kühlung unter die sehr tiefen Taupunkte nicht wirtschaftlich [7].

Die Optimierung der Adsorptionseinheit einer solchen zweistufigen Anlage bietet Potential für eine verbesserte Abscheidung. Besonders lohnend ist dabei, an einer Kapazitätserhöhung der eingesetzten Adsorbentien zu arbeiten, die für kurzkettige Kohlenwasserstoffe grundsätzlich sehr niedrig ist. Dies ließe sich durch Druckerhöhung oder Temperaturabsenkung realisieren. Eine Druckerhöhung ist aufgrund der schmalen Druckarbeitsbereiche der Flüssiggastanks nicht

möglich, wohingegen eine Kühlung der Adsorbereinheit auf bis zu -80 °C an LNG-Terminals mittels Energieintegration umsetzbar wäre [9–12]. Durch eine Absenkung der Prozesstemperatur erhöht sich die Kapazität der Adsorbentien deutlich, sodass leichte Kohlenwasserstoffe besser abgeschieden werden und der zweistufige Prozess insgesamt ein deutlich größeres Potential zur Einhaltung der nötigen Abscheidegrade und Emissionsgrenzwerte entwickeln könnte. Allerdings ist zu klären, inwieweit sich der Stofftransport der Adsorptivmoleküle in der Porenstruktur des Adsorbens durch die Temperaturabsenkung verlangsamt. Eine verlangsamte Diffusion kann zu verkürzten Standzeiten von Adsorberbetten führen und den Prozess unwirtschaftlich machen. Während es zur Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskapazität zumindest im Bereich oberhalb der Umgebungstemperatur einige Veröffentlichungen gibt, fehlen Daten zur Temperaturabhängigkeit des Stofftransports und der Adsorptionsdynamik weitestgehend.

Bei der Untersuchung von Adsorptionsprozessen über einen weiten und tiefen Temperaturbereich ist es zudem wichtig, mögliche Nebeneffekte, die unter extremen Prozessbedingungen auftreten können, zu kennen und quantifizieren zu können. In dieser Arbeit liegen die Zielkomponenten in Konzentrationen < 1 % in einem Trägergasstrom vor. In solchen Prozessen wird in der Forschung häufig Stickstoff als Trägergas verwendet. Auch in der Industrie findet sich Stickstoff als Bestandteil der Luft in Trägergasen [13–15]. In der Diskussion um die Mechanismen und Prozesse bei der Adsorption wird meist davon ausgegangen, dass die Adsorption des Stickstoffs im Vergleich zur Adsorption der Zielkomponenten vernachlässigt werden kann. Damit wird Stickstoff für die Adsorption als inert angesehen [15, 16]. Dies vereinfacht sowohl die Durchführung der Experimente als auch die Interpretation der experimentellen Daten erheblich. Besonders unter extremen Prozessbedingungen wie der kryogenen Adsorption oder der Druckwechseladsorption ist diese Hypothese allerdings in Frage zu stellen. Wird die Temperatur des Prozesses abgesenkt, hat dies neben der Kapazitätserhöhung der Zielkomponente auch Auswirkung auf die Adsorptionsfähigkeit des Trägergases, sodass es zur Koadsorption des Trägergases kommen kann. Verhält sich das Trägergas unter Normbedingungen inert, kann es bei tiefen Temperaturen aufgrund der reduzierten Molekularbewegung stärker mit der Oberfläche des Adsorbens wechselwirken und mit der Zielkomponente koadsorbieren. Dies kann zur Folge haben, dass Adsorptionsplätze vom Trägergas blockiert werden und der Zielkomponente nicht mehr zur Verfügung stehen. Sollen die thermodynamischen Daten zur wissenschaftlichen Diskussion von Adsorptionsmechanismen oder zur industriellen Auslegung von Adsorptionsprozessen herangezogen werden, kann es leicht zu Fehlinterpretationen und falschem Upscaling von Anlagen kommen.

Um den Einfluss von Trägergasen auf die Thermodynamik der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen quantifizieren zu können, müssen daher Kenntnisse über Koadsorptionseffekte sowie deren Temperaturabhängigkeit vorhanden sein. Systematische Untersuchungen zur Koadsorption von Trägergasen im tiefen Temperaturbereich liegen derzeit jedoch nicht vor.

In den meisten Prozessen wird das aufzureinigende Gas mehr als eine Komponente enthalten. So sind im Erdgas neben dem Hauptbestandteil Methan noch andere kurzkettige Kohlenwasserstoffe enthalten. Auch bei Prozessgasen aus der Olefin-Paraffin-Trennung sind kurzkettige Kohlenwasserstoffe als Gemisch z.B. von Ethan und Ethen vorhanden. Wie bei der Koadsorption von Trägergasen kann es auch hier zu gegenseitigen Beeinflussungen der adsorbierten Stoffe kommen. Beispielsweise können stärker adsorbierende Moleküle die schwächer adsorbierenden verdrängen oder laterale Wechselwirkungen werden zwischen verschiedenen Molekülen ausgebildet. Dies äußert sich in veränderten Beladungen im Vergleich zur Reinstoffbeladung und ist in vielen Fällen nur schwer vorhersehbar, sodass experimentelle Untersuchungen nötig sind. Der Einfluss einer Absenkung der Prozesstemperatur auf die Mehrkomponentenadsorption ist dabei ungeklärt. Ob die verfügbaren Modelle zur Vorhersage der Beladungen bei tiefen Temperaturen funktionieren, ist ebenso unklar.

1.2 Stand der Forschung

Die Reinstoffadsorption leichter Kohlenwasserstoffe bei Umgebungsbedingungen wurde umfassend untersucht. Die hauptsächlich untersuchten Adsorbentien sind Aktivkohlen und Zeolithe der Typen A und X. In den vergangenen Jahren kamen viele Veröffentlichungen zur Adsorption an neuartigen Adsorbentien wie metallorganischen Gerüstverbindungen hinzu. Diese Adsorbentien sind in Bezug auf ihre Selektivität und spezifische Oberfläche vielversprechend, allerdings lassen sich bis dato noch keine größeren Mengen zur Anwendung in Festbettadsorbern wirtschaftlich herstellen. Zudem sind diese Materialien häufig sehr sensibel gegenüber Feuchtigkeit [17, 18]. Daher werden sie in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Es folgt ein Überblick über die aktuelle Literatur zur Koadsorption von Trägergasen und der Thermodynamik und Kinetik der Adsorption von Kohlenwasserstoffen bei tiefen Temperaturen im Reinstoff sowie im Gemisch.

Koadsorption des Trägergases

Der Einfluss von Trägergasen auf Trennprozesse im Allgemeinen wurde in einigen Veröffentlichungen behandelt [19–22]. Joseph et. al. untersuchten die Adsorption von Propan und Butan an einer Aktivkohle aus den Trägergasen Helium, Stickstoff und Kohlendioxid bei 17,4 °C und Umgebungsdruck [13]. Die Daten zeigen, dass mit zunehmender Adsorption des Trägergases ($He<N_2<CO_2$) eine geringere Beladung der Zielkomponente erreicht wird. Unter der Annahme, dass Helium kaum adsorbiert, bezeichnen Joseph et. al. die Isothermen aus dem Trägergas Helium als Reinstoffisothermen. Korolev et. al. ermitteln ansteigende Adsorptionsenthalpien für eine Serie von Trägergasen an einem Kieselgel in der Reihenfolge $H_2<He<N_2<CO_2<N_2O$; Helium und Wasserstoff werden als quasi-ideale, bestmögliche Trägergase ausgewählt [20].

Rufford et. al. untersuchten die Trennung von äquimolaren Mischungen Methan und Stickstoff an einer mikroporösen Aktivkohle bei -30 °C und 30 °C [23]. Eine Temperaturabsenkung erhöht die Selektivität für Methan gegenüber Stickstoff, dennoch adsorbieren signifikante Mengen Stickstoff (0,68 mol kg^{-1} bei -30 °C und 110 kPa). Wu et. al. veröffentlichten ähnliche Ergebnisse: Bei einem Gesamtdruck von 100 kPa und 30 °C adsorbiert bis zu einem Stoffmengenanteil von $y_{Methan} = 0{,}18$ mehr Stickstoff als Methan an einer Aktivkohle mit großer spezifischer Oberfläche [24]. Für die Spurenadsorption von Methan an Aktivkohlen lassen diese Ergebnisse auf einen starken Trägergaseinfluss schließen.

Mulgundmath et. al. trennten ein binäres Gemisch aus Stickstoff und Methan an einem Zeolith 13X [25]. Bei 1 bar Gesamtdruck und 40 °C wird erst ab einem molaren Methananteil von 0,24 mehr Methan als Stickstoff abgeschieden. Bei niedrigen Konzentrationen wirkt sich eine Temperaturabsenkung vorteilhaft auf die Methanselektivität aus. Xiao et. al. verglichen die Adsorption von Methan und Stickstoff an Zeolithen und Aktivkohlen [26]. Bei 30 °C adsorbieren gleiche Mengen Stickstoff an der Aktivkohle und am Zeolith 13X (0,25 mol kg^{-1}), während bei 0 °C 30 % weniger Stickstoff an der Aktivkohle adsorbiert als am Zeolith 13X (0,5 mol kg^{-1}).

Ein Vergleich der Adsorptionsenthalpien der Adsorptive liefert eine grobe Vorhersage der Stärke der Wechselwirkung mit der Oberfläche der Adsorbentien. Es wurden sehr ähnliche Enthalpien von 16,7 kJ mol^{-1} für Stickstoff und 13,8 kJ mol^{-1} für Methan an einem Zeolith 13X publiziert [27, 28]. Die Enthalpie von Ethan liegt mit 31,4 kJ mol^{-1} deutlich darüber, sodass ein stärkerer Einfluss der Koadsorption bei Methan als bei Ethan zu erwarten ist.

Die Adsorption von Helium wurde in einigen Arbeiten untersucht, im Besonderen auf dem Feld der Chromatographie und der Materialcharakterisierung, wo selbst geringste Beladungen von Helium zu großen Ungenauigkeiten führen [29–34]. Malbrunot et. al. veröffentlichten Helium-Beladungen von $2{,}38 \cdot 10^{-3}$ mol kg^{-1} an einer Aktivkohle und $1{,}31 \cdot 10^{-3}$ mol kg^{-1} an einem 13X Zeolith bei 25 °C und Umgebungsdruck [32]. Weitreichende Untersuchungen von Gumma und Talu zur Heliumadsorption ergaben $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol kg^{-1} bei -76 °C an einem Kieselgel [29]. Diese Befunde zeigen, dass auch im Fall von Helium entsprechend dem Konzept der Gibbsschen Phasengrenzfläche die Dichte der Teilchen in der Nähe eines Feststoffs zunimmt [29]. Werden die Kapazitäten bei 25 °C und 1 bar für Helium (10^{-3} mol kg^{-1}) mit denen von Stickstoff (10^{-1} mol kg^{-1}) verglichen, wird klar, dass unter diesen Bedingungen die Adsorption von Helium deutlich geringer ist als die von Stickstoff und daher mit genügender Genauigkeit vernachlässigt werden kann. Dies wird in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen genauso gehandhabt [13, 26, 35–38].

Adsorption von Kohlenwasserstoffen im Reinstoff

Lewis et al. führten volumetrische Messungen der Adsorption verschiedener Kohlenwasserstoffe bei 25 °C an mehreren Aktivkohlen durch [39]. Die Adsorptionskapazität der Aktivkohlen nimmt mit steigender Kohlenstoffkettenlänge zu. Alkane zeigen im Bereich geringer Partialdrücke eine größere Affinität gegenüber den Aktivkohlen als Alkene. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe haben eine geringere Flüchtigkeit als die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, was zu einer höheren Beladung führt.

Reich et al. veröffentlichten Isothermen von Ethan und Ethen, sowie deren Mischung bei verschiedenen Temperaturen (-60 °C, 13 °C und 28 °C), Drücken (bis 35 bar) und Zusammensetzungen an einer mikroporösen Aktivkohle [13]. Bei 28 °C und niedrigen Partialdrücken zeigt Ethan gegenüber Ethen die höhere Beladung. Mit steigendem Partialdruck nähern sich die Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen an. Bei tiefen Temperaturen wird eine größere Beladung festgestellt als bei hohen Temperaturen.

Zhu et al. verglichen die Kapazität von Alkanen und Alkenen an einer mikroporösen Aktivkohle [14]. In volumetrischen Reinstoffmessungen wurden Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen bei -80 °C bis 65 °C sowie von Propan und Propen zwischen 0 °C und 85 °C bei einem Partialdruck bis 10 bar bestimmt. Bei den jeweils niedrigsten Temperaturen ist die Reinstoffkapazität der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kleiner als die Kapazität der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Mit steigendem Partialdruck nähern sich die Adsorptionsisothermen der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe immer weiter an, bis die Kapazität des Alkens jene

des Alkans übersteigt. Die Autoren begründen diese Beobachtung mit dem für die Adsorption zur Verfügung stehenden Porenvolumen. Bei geringen Partialdrücken dominiert die Selektivität durch die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens, die Alkane werden bevorzugt adsorbiert. Bei hohen Partialdrücken ist das Füllen der Poren durch die kleineren Moleküle Ethen und Propen energetisch vorteilhafter, die „Adsorption“ (hier handelt es sich um eine Mischung aus Adsorption und Kapillarkondensation) der Alkene wird bevorzugt.

In einer anderen Arbeit der Autoren zur Kinetik der Adsorption von n-Butan und iso-Butan wird eine exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur gefunden, die mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden kann [40]. Dies wurde ebenfalls von Birkmann et al. für die Adsorption von Ethan, Propan und n-Butan an Aktivkohle bei -80 °C bis 20 °C festgestellt [41].

Mayfield et al. untersuchten die Beladungen und den Stofftransport von Ethan, n-Butan und Pentan bei der Adsorption aus Stickstoff an einer mikroporösen Aktivkohle bei 10 °C bis 200 °C [42]. Eine Absenkung der Temperatur von 60 °C auf 10 °C führt zu einer Verdopplung der Beladung für Ethan, während sich der effektive Diffusionskoeffizient um den Faktor 1,35 verkleinert. Für n-Butan ist der Einfluss der Temperatur auf die Beladung etwas kleiner als für Ethan (Faktor 1,3) und der Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten bleibt gleich (Faktor 1,35). Die Adsorption leichter Kohlenwasserstoffe an verschiedenen Aktivkohlen wurde von weiteren Autoren untersucht [43–45].

Järvelin et al. untersuchten die Trennung von Propan und Propen an Zeolith 4A, 5A, 13X und einer Aktivkohle gravimetrisch bei 25 °C und 1 bar [46]. Die Beladungen sind an der Aktivkohle mit Abstand am größten, gefolgt von den Zeolithen 13X und 5A, die ähnliche Beladungen erreichen. An Zeolith 4A adsorbiert Propan kaum. Propen erreicht hier knapp die Beladung der anderen Zeolithe. Die Kinetik ist an Zeolith 13X deutlich schneller als an Zeolith 4A.

Die Spurenadsorption von Ethan, Propan und n-Butan wurde von Birkmann et al. bei -40 °C bis 60 °C an Zeolith 13X und Aktivkohle bei bis zu 1 kPa und 100 kPa Gesamtdruck untersucht [47]. Die Kapazitäten nehmen für alle Adsorptive mit abnehmender Temperatur zu, wobei der Effekt für die kurzkettigeren Moleküle ausgeprägter ist. In diesen Isothermenfeldern ändern sich die Isothermenformen über den weiten Temperaturbereich deutlich. Ähnliches finden Grande et al [48]. Sie untersuchten die Adsorption von Methan an Zeolith 4A und 13X über einen Temperaturbereich von -75 °C bis 6 °C bei bis zu 1 bar in einer volumetrischen Apparatur.

Die Kapazität steigt mit abnehmender Temperatur deutlich an. Im Isothermenfeld treten verschiedene Isothermenformen von linear bei hohen Temperaturen bis deutlich rechtsgekrümmt bei tiefen Temperaturen auf. An Zeolith 13X werden höhere Beladungen erreicht als an Zeolith 4A.

Hosseinpour et al. untersuchten die Selektivität von Ethan und Ethen gegenüber Methan an einem CaX-Zeolith [49]. Die Analyse der Reinstoffisothermen, aufgenommen durch eine volumetrische Apparatur bei Temperaturen von 15 °C, 25 °C und 35 °C, zeigt, dass Ethen die größte und Methan die geringste Affinität gegenüber dem CaX-Zeolithen aufweist. Die Autoren begründen diese Beobachtung mit den stärkeren Wechselwirkungen des zusätzlichen Kohlenstoffatoms von Ethan gegenüber Methan und mit dem Quadrupolmoment von Ethen. Bei 35 °C ist die theoretische Selektivität größer, während die Kapazität abnimmt.

Rege et al. führten Reinstoffmessungen von Ethan, Ethen, Propan und Propen bei Temperaturen von 25 °C und 70 °C in einer volumetrischen Messapparatur an Zeolith 4A durch [50]. Mit zunehmender Kettenlänge werden höhere Beladungen erreicht. Alkene adsorbierten an Zeolith 4A stärker als Alkane. Eine gleichgewichtsbasierte C2-Trennung an Zeolith 4A war bei 25 °C und 1 bar aufgrund ähnlicher Kapazitäten nicht möglich. Eine kinetische Trennung ließ sich realisieren und wurde erfolgreicher bei tiefen Temperaturen, da der Unterschied der Massentransferkoeffizienten von Ethan und Ethen größer wird. Die Autoren finden eine exponentielle Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur. Harper et al. untersuchten die Adsorption von Methan, Ethan, Ethen und Ethin volumetrisch bei -78 °C bis 50 °C an einem 4A-Zeolith und kamen zu ähnlichen Ergebnissen [51]. Zudem stellten sie fest, dass der Temperatureinfluss auf das Gleichgewicht der Adsorption mit steigendem Bedeckungsgrad sinkt. Ähnliche Ergebnisse zur Adsorption von C2- und C3-Kohlenwasserstoffen an Zeolithen wurden in einigen weiteren Arbeiten veröffentlicht [52–54].

Adsorption von Kohlenwasserstoffen im Gemisch

Lewis et al. untersuchten die Adsorption binärer und ternärer Gemische von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bei 25 °C an einem Silicagel und mehreren Aktivkohlen [55]. Die adsorbierten Stoffmengen der Adsorptive aus der Mischung sind bei allen Messungen geringer als die adsorbierten Stoffmengen der reinen Komponenten. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe weisen gegenüber den ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine geringere Flüchtigkeit auf. Adsorptive mit einer geringeren Flüchtigkeit zeigen ein größeres Adsorptionsvermögen. Eine Ausnahme ist das Gemisch aus Ethan und Ethen am Silicagel. Die flüchtigere Komponente Ethen

wird aufgrund der Molekularstruktur bevorzugt adsorbiert. Die Autoren zeigen, dass das Molekulargewicht, die Molekülstruktur und der Siedepunkt Einfluss auf die Gemischadsorption haben und der Einfluss dieser Faktoren je nach Adsorbens variiert.

Bei der gravimetrischen Untersuchung der Trennung von Propan und Propen an einer Aktivkohle bei 25 °C und 1 bar stellten Järvelin et al. zwar hohe Kapazitäten, aber keine signifikante Selektivität für eine der beiden Komponenten fest [46].

Die Untersuchung der Gemischadsorption von Ethan und Ethen an Aktivkohle bei -60 °C, 13 °C und 28 °C von Reich et al. (s.o.) zeigte, dass die Komponente mit dem größeren Anteil im Gemisch bevorzugt adsorbiert. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit werden keine Angaben gemacht [56].

Volumetrische Reinstoff- und Gemischisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X wurden bei Temperaturen von 25 °C und 50 °C von Danner et al. aufgenommen [57]. Ethen wird bevorzugt adsorbiert. Bei hohen Anteilen von Ethan im Gemisch sinkt die Gesamtmenge adsorbierter Moleküle deutlich ab. Mit sinkender Temperatur steigt die adsorbierte Stoffmenge; die Temperatur hat aber nur wenig Einfluss auf die Selektivität.

Grande et al. untersuchten die Adsorption von Propan und Propen an Zeolith 13X von 50 °C bis 150 °C [15]. Propen wird bevorzugt adsorbiert. Die Selektivität ist an Zeolith 13X größer bei hohen Temperaturen und niedrigem Druck (Selektivität S~2). Die Autoren berichten ebenfalls über höhere Selektivitäten bei niedrigen Drücken an einem Kohlenstoffmolekularsieb, jedoch nimmt die Selektivität von 2,3 bei 70 °C auf 1,7 bei 150 °C ab [16]. Dies deutet darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit der Selektivität stark vom Adsorbens abhängt. Da sich die Diffusionskoeffizienten von Propan und Propen um zwei Größenordnungen unterscheiden, empfehlen die Autoren, das Kohlenstoffmolekularsieb zur kinetischen Propan-Propen-Trennung einzusetzen.

Zhu et al. berichten, dass die Selektivität von C2 bis C3 Alkanen und Alkenen eine Funktion des Bedeckungsgrades und damit stark abhängig von der Temperatur ist [58].

Zur Vorhersage der Mehrkomponentenadsorption können verschiedene Modelle verwendet werden (Extended-Langmuir, Ideal Adsorbed Solution Theory, etc.), deren Vorhersagegüte von der Temperatur abhängen könnte. Hierzu finden sich keine Veröffentlichungen.

Fazit zum Stand der Forschung

Zur Koadsorption von Trägergasen finden sich wenige Arbeiten hauptsächlich aus dem Bereich der Chromatographie, die unter umgebungsähnlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Zur ersten Abschätzung des Einflusses lassen sich Daten finden, die die Reinstoffbeladung der Gase untersuchen, die als Trägergase Verwendung finden. Systematische Untersuchungen zur Koadsorption von Stickstoff bei tiefen Temperaturen fehlen.

Zur Reinstoffadsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei oder über Umgebungstemperatur gibt es viele Arbeiten. Diese Messungen wurden hauptsächlich volumetrisch an kleinen Mengen Adsorbens durchgeführt. Einige Arbeiten untersuchen die Adsorption von Kohlenwasserstoffen über einen weiten Temperaturbereich, sodass erste Korrelationen zur Temperaturabhängigkeit bei hohen Temperaturen angestellt werden können. Diese lassen sich allerdings nicht ohne weiteres auf tiefe Temperaturen übertragen.

In der Literatur zur Mehrkomponentenadsorption lassen sich einige Informationen über die Verdrängung finden. Zur Temperaturabhängigkeit der Selektivität finden sich widersprüchliche Angaben und zur Abhängigkeit der Güte von Vorhersagemodellen von der Temperatur finden sich keine Arbeiten.

Die wichtigsten Erkenntnisse werden hier noch einmal kurz zusammengefasst:

- Helium adsorbiert an Aktivkohlen und Zeolithen deutlich weniger als Stickstoff und wird in vielen Arbeiten als das Trägergas der Wahl bezeichnet.
- Mit zunehmender Kettenlänge adsorbieren Kohlenwasserstoffe unabhängig vom Adsorbens meist stärker, während sich ihre Diffusionsgeschwindigkeit verlangsamt.
- Sowohl die Beladungen als auch die Diffusionsmechanismen zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Der Stofftransportkoeffizient zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur.
- An Aktivkohlen erreichen Alkane und Alkene ähnlich hohe Beladungen. An oxidischen Adsorbentien adsorbieren Alkene deutlich besser als Alkane. Insgesamt werden an Aktivkohlen höhere Beladungen erreicht.
- In der Gemischadsorption verdrängt das im Reinstoff stärker adsorbierende Molekül das schwächer absorbierende Molekül. Die Verdrängung ist von der Gemischzusammensetzung, dem Bedeckungsgrad, der Temperatur und den Moleküleigenschaften abhängig.

1.3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Adsorption kurzkettiger Alkane und Alkene bei tiefen Temperaturen experimentell und durch Simulationen an verschiedenen Adsorbentien systematisch untersucht werden, um ein besseres Verständnis über den Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption zu erlangen. Zunächst soll die Koadsorption des Trägergases bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Es folgen Experimente und Simulationen zur Temperaturabhängigkeit der Beladung und der Kinetik bei der Adsorption leichter Alkane und Alkene. Anschließend sollen temperaturabhängige Mehrkomponentenmessungen durchgeführt werden.

Um den temperatur- und konzentrationsabhängigen Einfluss von Trägergasen auf die Thermodynamik der Adsorption leichter Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen quantifizieren zu können, soll eine fundierte Datenbasis geschaffen werden. Hierfür werden Adsorptionsisothermen von Methan und Ethan aus den Trägergasen Stickstoff und Helium bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C und Partialdrücken von 5 Pa bis 1250 Pa an Aktivkohle und Zeolith 13X aufgenommen. Ein Vergleich der Isothermen aus den verschiedenen Trägergasen soll zeigen, ob es zu Koadsorptionseffekten kommt. Aus der Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpie lassen sich Rückschlüsse auf Art und Stärke der Wechselwirkungen ziehen.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Thermodynamik der Adsorption kurzkettiger Alkane und Alkene werden Adsorptionsisothermen von Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen an kohlenstoffhaltigen und oxidischen Adsorbentien über einen Temperaturbereich von -80 °C bis 20 °C und bis 1250 Pa aufgenommen. Daraus sollen isostere Adsorptionsenthalpien berechnet werden. So können die Temperaturabhängigkeiten der Beladung von Alkanen und Alkenen verglichen und mechanistische Unterschiede der verschiedenen Stoffsysteme ermittelt werden. Um den Einfluss der Temperatur auf den Stofftransport zu bestimmen, werden dynamische Durchbruchskurven temperatur- und konzentrationsabhängig an den oben genannten Stoffsystemen aufgenommen. Zur Analyse der Durchbruchskurven soll ein dynamisches Stofftransportmodell eingesetzt werden, um den Einfluss der Temperatur auf Beladung und Stofftransport zu beschreiben und die erwarteten gegenläufigen Effekte zu bewerten.

Schließlich sollen erste Erkenntnisse über die Mehrkomponentenadsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen gewonnen werden. Es sollen binäre Adsorptionsisothermen von chemisch und strukturell ähnlichen Kohlenwasserstoffen an oxidischen Adsorbentien von -80 °C bis 20 °C aufgenommen werden, anhand derer der Einfluss der Tempe-

ratur auf mögliche Verdrängungsmechanismen diskutiert werden kann. Zudem soll die Anwendbarkeit von thermodynamischen Modellen zur Vorhersage von Mehrkomponentengleichgewichten bei tiefen Temperaturen evaluiert werden.

2 Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigen theoretischen Grundlagen der Adsorption erläutert. Zunächst werden die wichtigsten Fachbegriffe definiert und die physikalischen Wechselwirkungen bei der Adsorption beschrieben. Es folgen die Grundlagen der Thermodynamik, Kinetik und Dynamik der Adsorption für die Ein- und Mehrkomponentenadsorption.

2.1 Grundlagen der Adsorption

Die Adsorption ist ein thermisches Trennverfahren und beschreibt die exotherme Anlagerung von Molekülen aus einer fluiden Phase an die Oberfläche eines porösen Feststoffs. Der Umkehrprozess der Adsorption wird als Desorption bezeichnet und verläuft endotherm. Dabei kommt es zum Ablösen der adsorbierten Moleküle vom Feststoff und deren Überführung zurück in die fluide Phase. Zur Erläuterung der Begriffe veranschaulicht Abbildung 1 einen Ausschnitt aus einem Adsorbenskorn. Im ungebundenen Zustand werden die zu adsorbierenden Moleküle in der Gas- oder Flüssigphase als Adsorptive bezeichnet. Lagern sich die Adsorptive an der Festkörperoberfläche an, werden sie Adsorpt genannt. Der poröse Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet, während der aus Adsorpt und Adsorbens gebildete Komplex die Bezeichnung Adsorbat trägt [59].

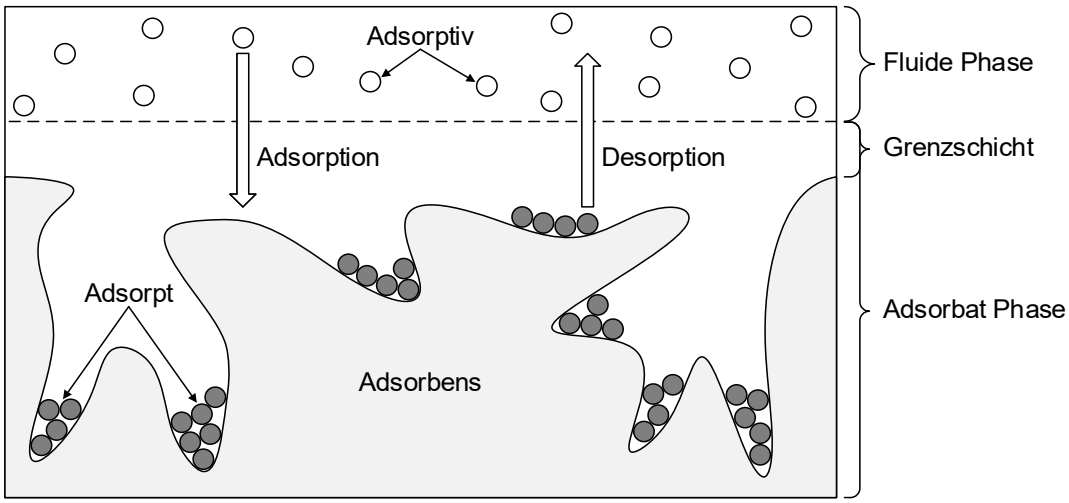

Abbildung 1: Begriffsdefinitionen in der Adsorption nach [59]

Wird diesem Zweiphasensystem ein Ungleichgewicht in Form eines Gradienten im chemischen Potential, in der Temperatur oder der Konzentration aufgeprägt, erfolgt ein Ausgleich des Ungleichgewichtes durch den Prozess der Adsorption. Durch Anlagerung von Atomen oder Molekülen aus der fluiden Phase an der Oberfläche des Adsorbens wird ein energetisch günstigerer Zustand erreicht und die Energiedifferenz in Form von Wärme freigesetzt, die im Verlauf des exothermen Adsorptionsprozesses abgegeben wird.

Je nach Art und Stärke der Bindung wird bei der Adsorption zwischen Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation unterschieden, wobei ein unterschiedliches Maß an Wärme freigesetzt wird. Die Physisorption basiert auf intermolekularen Kräften ohne Elektronenübergang wie z. B. Dipol-, Dispersions- oder Induktionskräften. Die dabei freiwerdenden Adsorptionsenthalpien können nach Ruthven für einen Gasphasenprozess auf das 1,5 bis 2-fache der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs abgeschätzt werden [60]. Diese schwachen Wechselwirkungen erlauben es, das beladene Adsorbens unter wirtschaftlich sinnvollen Bedingungen zu regenerieren. Im Gegensatz dazu beruht die Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt bei der Chemisorption auf einer chemischen Reaktion mit Elektronenübergang. Die freiwerdenden Adsorptionsenthalpien liegen entsprechend im Bereich von Reaktionsenthalpien. Eine technisch und wirtschaftlich sinnvolle Regeneration des beladenen Adsorbens ist aufgrund der stärkeren Bindung bei der Chemisorption selten möglich. Die Chemisorption wird deshalb hauptsächlich für Spezialanwendungen in sogenannten „Polizeifiltern“ eingesetzt. Neben den beiden erläuterten Bindungsarten kann bei der Gasphasenadsorption Kapillarkondensation als dritter Mechanismus auftreten. Sie beschreibt die Kondensation von Adsorptivmolekülen in einer bereits benetzten Kapillare aufgrund einer Dampfdruckabsenkung infolge der konkaven Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus. Voraussetzung sind hohe Adsorptivkonzentrationen in der Gasphase und ein vorwiegend mesoporöses Porensystem mit Porendurchmessern von <100 nm. Die freiwerdende Adsorptionsenthalpie ist gleich der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs, da es sich um Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen handelt [59].

2.2 Wechselwirkungen bei der Adsorption

Bei der Adsorption treten Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen und der Adsorbensoberfläche sowie lateral zwischen den Molekülen in der Adsorbatphase auf. Es kann zwischen schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen (Dispersi-

ons-, Repulsions-, und Induktionswechselwirkungen), starken elektrostatischen Wechselwirkungen permanenter elektrostatischer Multipole und chemischen Bindungen mit Elektronenübergang unterschieden werden.

In dieser Arbeit wird die Adsorption von Alkanen und Alkenen an kohlenstoffhaltigen und oxidischen Adsorbentien untersucht. Diese Stoffsysteme lassen schwache elektrostatische Wechselwirkungen in Form von Dispersions-, Repulsions- und Induktionswechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche sowie zwischen Adsorptmolekülen in der adsorbierten Phase erwarten. Starke elektrostatische Wechselwirkungen können bei permanenten Multipolen und π-Elektronensystemen auftreten.

Dispersions- und Repulsionswechselwirkungen

Bei polarisierbaren Molekülen kommt es zu temporären Ladungsverschiebungen aufgrund von Fluktuationen der Elektronendichteverteilung in den Orbitalen. Somit kann ein kurzzeitiges Dipolmoment ausgebildet und benachbarte Moleküle können polarisiert werden. Zwei temporäre Dipole bilden anziehende Wechselwirkungen aus, die als Dispersionswechselwirkungen bezeichnet werden (Abbildung 2). Die Stärke von Dispersionswechselwirkungen wird durch den Abstand der in Wechselwirkung stehenden Moleküle und deren Polarisierbarkeit bestimmt. Bei Repulsionswechselwirkungen kommt es zu einer Abstoßung von Atomen und Molekülen aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen Elektronen [59].

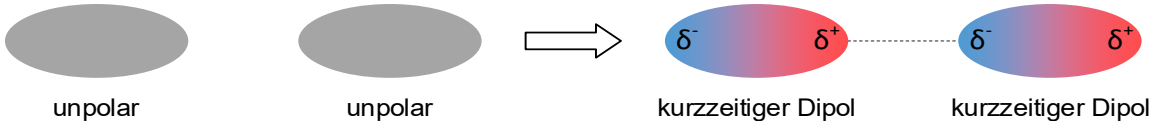

Abbildung 2: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen

Induktionswechselwirkungen

Wechselwirken polare Moleküle oder Ionen mit unpolaren Molekülen, spricht man von Induktionswechselwirkungen. Nähern sich ein polares und ein unpolares, aber polarisierbares Molekül, führt die Partialladung des polaren Moleküls zu einer temporären Ladungsverschiebung innerhalb des unpolaren Moleküls. Das unpolare Molekül wird zum induzierten Dipol und weist für die Dauer der Wechselwirkung polare Eigenschaften auf. Je leichter sich die Elektronen im polarisierbaren Molekül verschieben lassen, desto stärker ist die Wechselwirkung. Ein Maß hierfür ist die Polarisierbarkeit (siehe Kapitel 4.2). Die Stärke der Wechselwirkungen hängt

außerdem vom Abstand der Moleküle und vom Dipolmoment des polaren Moleküls bzw. von der elektrischen Ladung des Ions ab [59, 61].

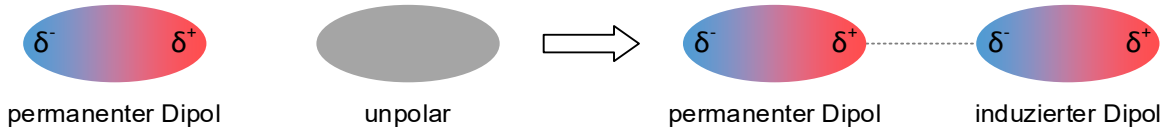

Abbildung 3: Schematische Darstellung von Induktionswechselwirkungen

Multipol-Multipol-Wechselwirkung

Permanente Multipole bilden starke elektrostatische Wechselwirkungen untereinander aus. Das einfachste Beispiel sind Wechselwirkungen zwischen Dipolen. Sie orientieren sich so, dass sich die negative Partialladung des einen Dipols zu der positiven Partialladung des zweiten Dipols ausrichtet und starke Anziehungskräfte ausgebildet werden (Abbildung 4) [59]. Die Stärke der Wechselwirkungen hängt vom Abstand der Multipole sowie beim Monopol von der elektrischen Ladung und bei Multipolen von ihren Momenten ab.

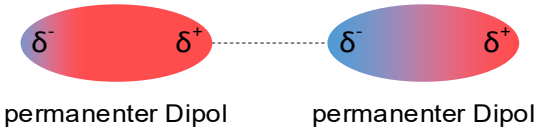

Abbildung 4: Schematische Darstellung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Wechselwirkungen mit π-Elektronensystemen

Wechselwirkungen mit π-Elektronensystemen sind Spezialformen von Multipol-Multipol-Wechselwirkungen und äußern sich in Kation-π-Wechselwirkungen (unspezifischer: Kation-Multipol-Wechselwirkung) und π-π-Wechselwirkungen. Besitzen Moleküle π-Elektronen (z.B. Alkene mit ihrer π-Bindung), bildet sich aufgrund der Ladungsverteilung ein Quadrupol aus. Dieser Quadrupol kann mit anderen Multipolen oder Kationen starke elektrostatische Wechselwirkungen ausbilden. Bei Kation-π-Wechselwirkungen ordnen sich die Quadrupole so zum Kation an, dass die negative Partialladung des Moleküls mit dem positiv geladenen Kation anziehende Wechselwirkungen ausbildet (Abbildung 5 links). Die Stärke der Wechselwirkung hängt von der Ladung des Kations, dem Quadrupolmoment des Moleküls sowie dem Abstand zwischen Molekül und Kation ab. Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen mit π-Elektronensystem werden häufig als π-π-Wechselwirkungen bezeichnet (Abbildung 5 rechts) [59, 62, 63].

Abbildung 5: Schematische Darstellung von Kation-π- und π-π-Wechselwirkungen

2.3 Thermodynamik der Adsorption

Die treibende Kraft der Adsorption ist ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht, welches auf Gradienten der Temperatur, des Druckes oder des chemischen Potentials zwischen fluider und fester Phase beruht. Durch die Anlagerung der Adsorptive an die Adsorbensoberfläche kann dieses Ungleichgewicht ausgeglichen und ein neues thermodynamisches Gleichgewicht erreicht werden. Der Gleichgewichtszustand kann dabei über die drei Darstellungsformen Isothermen, Isobaren und Isosteren visualisiert werden (Abbildung 6). Eine Adsorptionsisotherme (a) stellt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsbeladung X_{Gl} und dem Adsorptivpartialdruck $p_{A,Gl}$ bei konstanter Temperatur T dar. Eine Temperaturerhöhung führt bei konstantem Partialdruck zu einer Verringerung der Beladung. Eine Isostere (b) beschreibt die Beziehung zwischen dem Partialdruck des Adsorptivs und der Temperatur bei gleichbleibender Beladung. Aus dieser Darstellung kann anhand der Isosterenmethode die Adsorptionsenthalpie abgeleitet werden. Bei der dritten Darstellungsvariante, der Isobaren, wird die Beladung in Relation zur Temperatur bei konstantem (Partial-)Druck beschrieben [60].

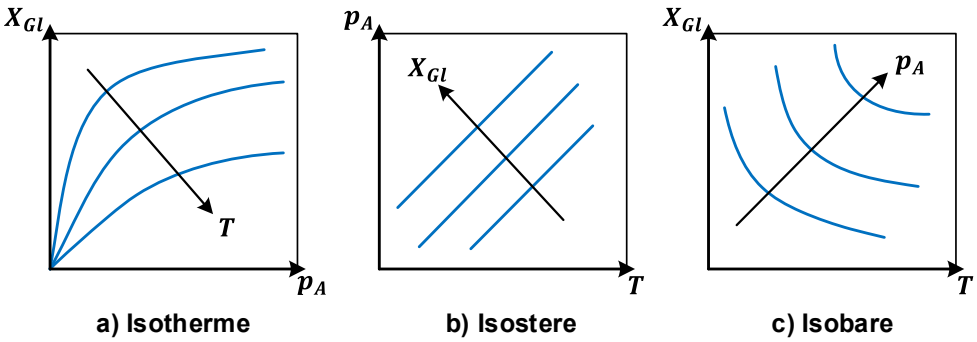

Abbildung 6: Darstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Adsorption nach [59]

2.3.1 Adsorptionsenthalpie

Die bei der exothermen Adsorption frei werdende Enthalpie wird als Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} bezeichnet. Sie beschreibt die Enthalpiedifferenz zwischen den Gleichgewichtszuständen des Adsorptivs in der Gasphase und auf der Adsorbensoberfläche. Die Stärke der Wechselwirkungen ist ausschlaggebend für die Höhe der Adsorptionsenthalpie [38]. Wird eine isotherme Adsorption betrachtet, setzt sich die Adsorptionsenthalpie aus einem Anteil, der die Wechselwirkungen der adsorbierenden Moleküle mit der Oberfläche quantifiziert (Bindungsenthalpie) und einem Anteil, der die Wechselwirkung der Moleküle untereinander beinhaltet (Verdampfungsenthalpie), zusammen [59, 64]. Die Adsorptionsenthalpie kann experimentell beispielsweise mittels Sensorgaskalorimeter gemessen oder mit thermodynamischen Modellen aus Adsorptionsisothermen berechnet werden. Die Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpie wird in Kapitel 4.5.3 erläutert.

2.3.2 Einkomponentenadsorption

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen werden Stoffsysteme nach Möglichkeit auf eine adsorbierende Komponente reduziert, um die Anzahl der Effekte gering zu halten und möglichst klar interpretierbare Ergebnisse zu bekommen. Die Einkomponentenadsorption unterliegt der Annahme, dass nur eine Komponente aus einer fluiden Phase adsorbiert und sich weitere Moleküle inert verhalten (Trägergase, andere Komponenten). Zur Beschreibung der Einkomponentenadsorption an verschiedensten Adsorbentien wurden eine Vielzahl an Modellen entwickelt. Die relevantesten und die in dieser Arbeit verwendeten sollen im Folgenden beschrieben werden.

Henry-Isotherme

Die Henry-Isotherme ist eine einparametrige Gleichung und stellt die strukturell einfachste Isothermengleichung dar. Sie beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Beladung des Adsorbens $X_{Gl}(T, p_{A,Gl})$ und dem Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase $p_{A,Gl}$ mit einem konstanten, temperaturabhängigen Proportionalitätsfaktor $k_H(T)$. Dieser Proportionalitätsfaktor wird auch als Henry-Koeffizient bezeichnet.

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = k_H(T) \cdot p_{A,Gl} \qquad 2\text{-}1$$

Grundlegende Annahmen sind, dass unendlich viele, energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze vorhanden sind, die alle zugänglich sind und keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen auftreten. Diese Annahmen werden näherungsweise nur im Bereich kleiner

Beladungen erfüllt, weshalb sich die praktische Anwendbarkeit der Henry-Isotherme auf diesen Bereich beschränkt [59].

Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme ist eine in der Praxis häufig zur Anwendung kommende zweiparametrige Isothermengleichung. Neben den für die Henry-Isotherme geltenden energetischen Annahmen (gleichwertige Plätze, keine lateralen Wechselwirkungen) werden bei der Langmuir-Isotherme zusätzlich die Annahmen getroffen, dass die fluide Phase dem idealen Gasgesetz gehorcht und aufgrund begrenzter Adsorptionsplätze nur eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche möglich ist. Die Langmuir-Isotherme lässt sich durch Gleichsetzen der Adsorptions- und Desorptionsrate aus der kinetischen Gastheorie herleiten [65].

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_{A,Gl}}{1 + b(T) \cdot p_{A,Gl}} \qquad 2\text{-}2$$

Der Parameter $X_{mon}(T)$ stellt die Monoschichtbeladung dar, welche die Beladung bei vollständiger Bedeckung der Adsorptionsplätze ohne Mehrschichtadsorption wiedergibt. Die ebenfalls temperaturabhängige Konstante $b(T)$ wird als Affinitätskonstante bezeichnet und beschreibt die Affinität zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche. Eine große Affinitätskonstante bedeutet starke Anziehungskräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche. Für kleine Partialdrücke geht die Langmuir-Isotherme in die Henry-Isotherme über. Bei großen Partialdrücken konvergiert sie asymptotisch gegen einen oberen Grenzwert, die Monoschichtbeladung $X_{mon}(T)$ [65]. Im Vergleich zur Henry-Isotherme können mit der Langmuir-Isotherme in der Praxis häufig größere Beladungsbereiche bis zur Sättigung des Adsorbens beschrieben werden.

Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme ist eine empirische Zwei-Parameter-Gleichung, die sich insbesondere für die Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten an energetisch heterogenen Oberflächen eignet. Die temperaturabhängigen Parameter $k_F(T)$ und $n(T)$ werden an experimentelle Messdaten angepasst.

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = k_F(T) \cdot {p_{A,Gl}}^{n(T)} \qquad 2\text{-}3$$

Für $n(T) = 1$ geht die Freundlich-Isotherme in eine lineare Henry-Isotherme über. Weicht der Wert des Exponenten $n(T)$ von 1 ab, können sowohl rechtsgekrümmte ($0 < n(T) < 1$) als auch linksgekrümmte ($n(T) > 1$) Isothermen beschrieben werden. Dabei gilt: Je größer die Abweichungen vom linearen Verhalten sind, desto heterogener ist die Oberfläche. Der Parameter $n(T)$ kann somit als Maß für die Heterogenität des Adsorbens verstanden werden. Anders als die

Langmuir-Isotherme bildet die Freundlich-Isotherme im Bereich kleiner Partialdrücke kein lineares Verhalten aus und im Bereich hoher Partialdrücke nähert sie sich keinem Grenzwert an. Um diese Grenzbereiche mathematisch besser abbilden zu können, wurden weitere Isothermengleichungen wie beispielsweise die Sips- oder Toth-Isotherme entwickelt.

Toth-Isotherme

Die Toth-Isotherme ist eine semi-empirische, dreiparametrige Gleichung und eine Kombination der Freundlich- und der Langmuir-Isotherme.

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_{A,Gl}}{\left(1 + (b(T) \cdot p_{A,Gl})^{n(T)}\right)^{\frac{1}{n(T)}}} \qquad 2\text{-}4$$

Der Parameter $X_{mon}(T)$ steht dabei für die Monoschichtbeladung, $b(T)$ für die Affinitätskonstante und $n(T)$ für die Heterogenitätskonstante. Nimmt die Heterogenitätskonstante den Wert 1 an, geht die Toth-Isotherme in die Langmuir-Isotherme über. Für große Partialdrücke konvergiert die Toth-Isotherme gegen die Monoschichtbeladung $X_{mon}(T)$, während sie im Bereich kleiner Partialdrücke in die Henry-Isotherme übergeht.

Die zur Beschreibung der Toth-Gleichung verwendeten Parameter $X_{mon}(T)$, $b(T)$ und $n(T)$ weisen eine Temperaturabhängigkeit auf. Um die Adsorptionsgleichgewichte über einen Temperaturbereich zu interpolieren, sind Kenntnisse über die Temperaturabhängigkeit dieser Isothermenparameter notwendig. Ein in der Literatur häufig verwendeter empirischer Ansatz stammt von Do [65]. Dieser beschreibt für die Monoschichtbeladung und die Affinitätskonstante eine exponentielle und für die Heterogenitätskonstante eine hyperbolische Abhängigkeit von der Temperatur mit T_{ref} als Referenztemperatur. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Kapitel 4.5.2.

$$X_{mon}(T) = X_{mon,0}(T = T_{ref}) \cdot \exp\left[\gamma \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \qquad 2\text{-}5$$

$$b(T) = b_0(T = T_{ref}) \cdot \exp\left[\frac{Q}{R \cdot T_{ref}} \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right] \qquad 2\text{-}6$$

$$n(T) = n_0(T = T_{ref}) + \alpha \cdot \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right) \qquad 2\text{-}7$$

In vorherigen Untersuchungen hat sich besonders die Toth-Isotherme zur Beschreibung der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffen an Aktivkohlen und Zeolithen bewährt [41, 65–

67]. Aus diesem Grund wird sie in dieser Arbeit für die Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte verwendet. Außerdem wird sie im Simulationsmodell implementiert, um den thermodynamischen Einfluss auf die Adsorptionsdynamik zu beschreiben.

2.3.3 Mehrkomponentenadsorption

Bei technischen Adsorptionsprozessen in der Industrie liegen in den seltensten Fällen Einkomponentensysteme vor. Bei der Adsorption von Gemischen führen z.B. unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit dem Adsorbens zu Verdrängungseffekten, sodass die Isothermen der Komponenten im Gemisch häufig andere Verläufe annehmen als die Isothermen der Komponenten im Reinstoff. Die Vielzahl möglicher Effekte macht die Interpretation von Mehrkomponentenisothermen sehr komplex. Zur experimentellen Untersuchung der Mehrkomponentenadsorption ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, die Konzentrationen der Adsorptive zu variieren. Drei dieser Varianten für binäre Systeme sind in Abbildung 7 dargestellt.

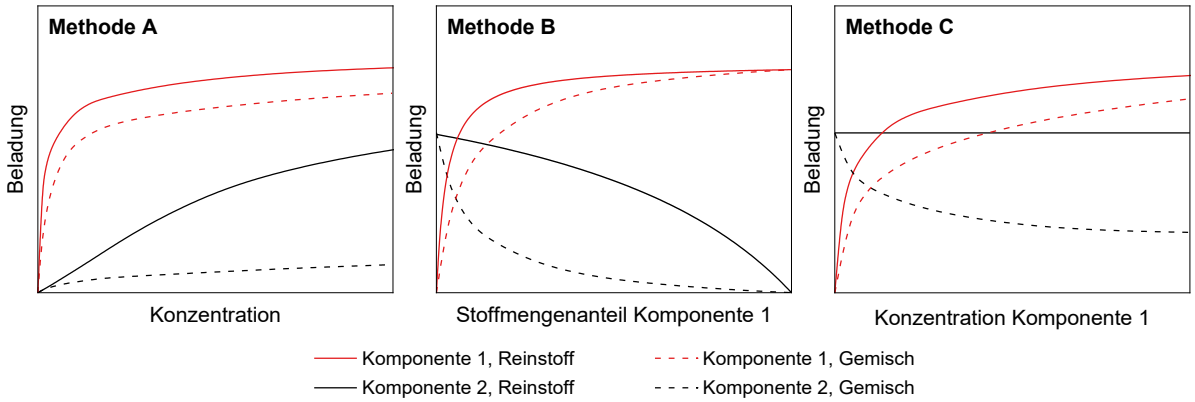

Abbildung 7: Methoden zur Darstellung binärer Gemischadsorption

In Methode A werden die Gleichgewichte in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration bei konstantem Stoffmengenanteil ermittelt. Methode B zeigt die Beladung in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils bei gleichbleibender Gesamtkonzentration. Für Methode C wird die Beladung in Abhängigkeit der Konzentration einer Komponente ermittelt, die Konzentration der zweiten Komponente bleibt konstant. Für diese Variante ist eine Darstellung pro Komponente nötig. Je nach Fragestellung eignet sich eine andere Methode bzw. eine Kombination aus verschiedenen Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einfluss des Stoffmengenanteils auf den Verlauf der Isothermen über einen weiten Temperaturbereich diskutiert werden, weshalb Methode B ausgewählt wurde. Die experimentellen Ergebnisse von Methode A und Methode C sind im Anhang A7 dargestellt.

Wie für Reinstoffsysteme gibt es empirische und thermodynamisch fundierte Modelle zur Vorausberechnung von Gemischisothermen. Viele Modelle verwenden Reinstoffisothermen als Basis. Ein weit verbreitetes und thermodynamisch fundiertes Modell ist die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST), das auch in dieser Arbeit angewendet werden soll. Grundlage des Modells ist die Annahme, dass die Wechselwirkungsstärke bei der Adsorption der Komponenten aus dem Gemisch gleich derjenigen bei der Adsorption der Einzelkomponenten ist. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sich die Komponenten in der flüssigen Mischung ideal verhalten und die Aktivitätskoeffizienten im Raoultschen Gesetz über den gesamten Konzentrationsbereich nahe eins liegen, außerdem bei ähnlich stark adsorbierenden Molekülen, energetisch homogenen Adsorbentien und geringen Bedeckungsgraden [68]. Für eine ausführliche Herleitung der IAST wird auf [68–70] verwiesen.

Der thermodynamische Ansatz basiert auf der Annahme, dass sich in der adsorbierten Phase eine ideale Lösung bildet, die ähnlich dem Raoultschen Gesetz im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase steht.

$$y_i \cdot p(\pi) = x_i \cdot p_i^0\ (\pi) \qquad \text{2-8}$$

Eine weitere Voraussetzung der IAST ist, dass der Spreitungsdruck π des Gemischs dem der Reinstoffe entspricht und konstant ist. Der Spreitungsdruck gibt die Differenz der Oberflächenspannung der Komponente im adsorbierten und nicht adsorbierten flüssigen Zustand an.

$$\pi = \pi_1(p_1^0) = \pi_2(p_2^0) = konst. \qquad \text{2-9}$$

Mit der Annahme eines konstanten Spreitungsdrucks π kann mithilfe des Gibbs-Duhem-Theorems und des chemischen Potentials der reinen Adsorptivkomponente folgender Ausdruck gebildet werden:

$$\frac{\pi \cdot A}{R \cdot T} = \int_0^{p_i^0(T,\pi)} \frac{X_i^0}{p_i^0}\, dp_i^0 = konst. \qquad \text{2-10}$$

Die Konstante A gibt die spezifische Oberfläche des Adsorbens an. $p_i^0(T,\pi)$ charakterisiert den Partialdruck der reinen Komponente i für Spreitungsdruck und Temperatur des Gemischs. Die Beladung des Adsorbens bei der Reinstoffadsorption wird durch X_i^0 wiedergegeben und kann aus experimentellen Reinstoffisothermen ermittelt werden. Desweitern gilt, dass die Summe der Stoffmengenanteile aller Komponenten eins ergeben muss.

$$\sum_{i=1}^{N} y_i = 1 \qquad 2\text{-}11$$

$$\sum_{i=1}^{N} x_i = 1 \qquad 2\text{-}12$$

Außerdem wird angenommen, dass das Verhältnis der adsorbierten Stoffmengen jeweils dem Verhältnis der benetzten Oberflächen der Mischung und des Reinstoffs entspricht.

$$\frac{X_i}{X_i^0} = \frac{A_i}{A_i^0} \qquad 2\text{-}13$$

Mit Bedingung 2-14 enthält man für die Beladung eines binären Systems einen Ausdruck nach Gleichung 2-15.

$$\frac{1}{X_{ges}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{x_i}{X_i^0} \qquad 2\text{-}14$$

$$\frac{1}{X_{ges}} = \frac{x_1}{X_1^0} + \frac{x_2}{X_2^0} \qquad 2\text{-}15$$

Für einige einfache Isothermengleichungen lässt sich das Integral aus Gleichung 2-10 analytisch berechnen. Für die Langmuir-Gleichung erhält man folgenden Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Spreitungsdruck und Beladung:

$$\frac{\pi \cdot A}{R \cdot T} = \int_0^{p_i^0(T,\pi)} \frac{X_{mon,i} \cdot b_i}{1 + b_i \cdot p_i^0} \, dp_i^0 = X_{mon,i} \cdot \ln\left(1 + b_i \cdot p_i^0(T,\pi)\right) = konst. \qquad 2\text{-}16$$

Für zwei Komponenten erhält man unter Berücksichtigung aller oben genannten Annahmen und Randbedingungen schließlich einen Ausdruck zur Berechnung des Reinstoffpartialdruckes.

$$p_1^0(T,\pi) = p_1 + p_2 \cdot \frac{p_1^0(T,\pi) \cdot b_2}{\left(1 + b_1 \cdot p_1^0(T,\pi)\right)^{\frac{X_{mon,1}}{X_{mon,2}}} - 1} \qquad 2\text{-}17$$

Mit dieser Gleichung lässt sich der Reinstoffpartialdruck einer Komponente iterativ bestimmen. Nachfolgend können dann alle weiteren Größen berechnet werden.

2.4 Kinetik der Adsorption

Der Prozess der Ad- und Desorption ist ein komplexes Zusammenspiel aus verschiedenen konvektiven und diffusiven Stofftransportvorgängen, welche mit Wärmetransport- und Wärmeleitungsvorgängen gekoppelt sind. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge wird durch die Kinetik der Adsorption beschrieben, wobei die entscheidenden Wärme- und Stofftransportprozesse in sieben aufeinanderfolgende Teilschritte eingeteilt werden können (Abbildung 8).

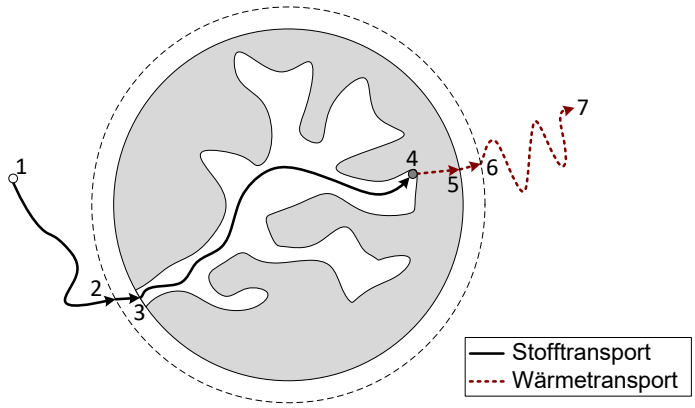

Abbildung 8: Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption (nach [59])

Im ersten Teilschritt (1→2) wird das Adsorptivmolekül durch Konvektion und Diffusion an die äußere Grenzschicht des Adsorbenskorns transportiert. Anschließend erfolgt der diffusive Stofftransport durch die Grenzschicht (2→3), bevor im dritten Schritt das Molekül durch die Poren des Adsorbens bis zum Adsorptionsplatz diffundiert (3→4). Der Stofftransport in den Poren des Adsorbens beruht auf verschiedenen Diffusionsmechanismen, die zum Teil parallel und zum Teil nacheinander ablaufen. Im letzten Schritt lagert sich das Adsorptivmolekül durch die exotherme Adsorption an die Oberfläche des Adsorbens an (4). Die dabei freiwerdende Adsorptionsenthalpie wird anschließend über verschiedene Wärmetransportmechanismen aus dem System geleitet. Zunächst erfolgt der Energietransport zur Adsorbensoberfläche mittels Wärmeleitung (4→5). Von dort aus wird die freigewordene Adsorptionsenthalpie ebenfalls mittels Wärmeleitung durch den Grenzfilm transportiert (5→6), bevor sie abschließend durch Konvektion und Wärmeleitung an das Fluid übertragen wird (6→7) [59].

Für die Adsorption aus der Gasphase stellt der Wärmetransportwiderstand aufgrund der niedrigen Wärmekapazität der fluiden Phase üblicherweise eine limitierende und nicht vernachlässigbare Komponente dar. Da in der Spurenadsorption allerdings nur sehr geringe Adsorptionswärmen freigesetzt werden, kann der Einfluss des Wärmetransportwiderstandes im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden. So bleiben als geschwindigkeitslimitierende Schritte für

die Adsorption nur die Stofftransportschritte. Der Stofftransport in der fluiden Phase bis zur Grenzschicht läuft sehr schnell ab, sodass dieser vernachlässigt werden kann. Auch der Adsorptionsschritt erfolgt im Vergleich zum Stofftransport im Porensystem instantan, weshalb er der Kinetik nicht zugerechnet wird. Demnach wird die Kinetik durch die Transportwiderstände im Grenzfilm und innerhalb der Poren bestimmt. Für die Gasphasenadsorption ist der Stofftransportwiderstand im Grenzfilm aufgrund der hohen Anströmgeschwindigkeiten (>0,1 $m \cdot s^{-1}$) deutlich kleiner als der Widerstand im Inneren des Porensystems. Im Bereich tiefer Temperaturen ist der Einfluss der Filmdiffusion allerdings nicht vollständig erforscht, weshalb eine pauschale Vernachlässigung der Filmdiffusion nicht zulässig ist [59].

Abbildung 9 gibt einen Überblick über die relevanten Diffusionsarten im Grenzfilm und im Inneren des Porensystems, die teils parallel und teils in Reihe geschaltet ablaufen.

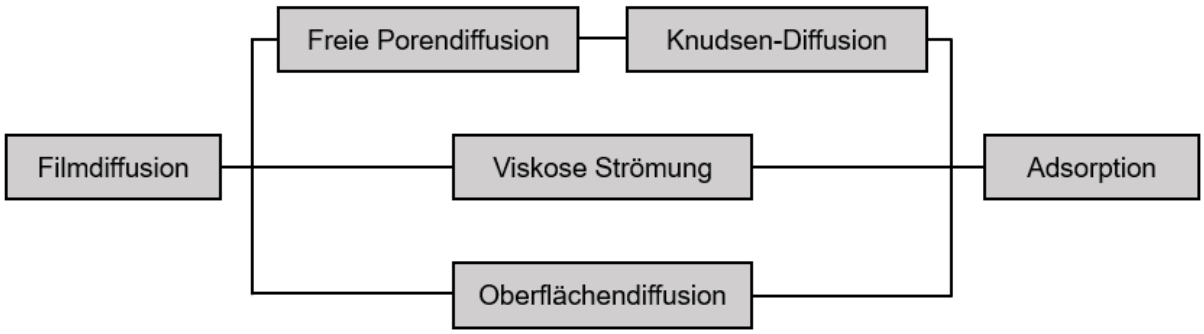

Abbildung 9: Diffusionsmechanismen bei der Adsorption

Die mathematische Beschreibung der Diffusionsmechanismen erfolgt in Analogie zum ersten Fickschen Gesetz. Der Massenstrom des Adsorptives $\dot{m}_i$ wird durch das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten D_i, der spezifischen Partikeloberfläche A_{sp} (Porenquerschnitt oder Porenoberfläche des Adsorbens) und einer Triebkraft über dem Partikelradius $\frac{\partial Y}{\partial r}$ beschrieben.

$$\dot{m}_i = -D_i \cdot A_{sp} \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \qquad 2\text{-}18$$

Die Triebkraft kann dabei, je nach Mechanismus, durch eine Totaldruck- ∂p, Partialdruck- ∂p_i, Beladungs- ∂X_i oder Konzentrationsdifferenz ∂c_i verursacht werden [16, 59].

2.4.1 Filmdiffusion

Die Oberfläche eines Adsorbens ist von einer laminaren Grenzschicht umgeben, durch die der Transport durch molekulare Diffusion erfolgt. Die Dicke der Grenzschicht ist abhängig von

physikalischen Eigenschaften des Fluids wie der Viskosität und von hydrodynamischen Parametern wie z.B. der Strömungsgeschwindigkeit. Mit einem Konzentrationsgradienten zwischen der fluiden Phase und der äußeren Oberfläche des Adsorbenspartikels als Triebkraft kann die Filmdiffusion nach Gleichung 2-19 geschrieben werden.

$$\dot{m}_{Film} = -D_{Film} \cdot A_P \cdot \frac{\partial c_A}{\partial r} \approx D_{Film} \cdot A_P \cdot \frac{c_A - c_{A,0}}{\delta} \qquad 2\text{-}19$$

D_{Film} beschreibt den Diffusionskoeffizienten im Grenzfilm, A_P die äußere Oberfläche des Partikels und $\frac{\partial c_A}{\partial r}$ den Konzentrationsgradienten über dem Radius r. Letzterer kann häufig vereinfacht auch als Differenz der Konzentrationen in der fluiden Phase und an der Oberfläche des Partikels bezogen auf die Dicke des Grenzfilms δ angenähert werden. Da die Grenzfilmdicke in der Regel unbekannt ist, werden der Filmdiffusionskoeffizient und die Grenzschichtdicke zu einem Stoffübergangskoeffizient β_{Film} zusammengefasst. Dieser ist über die Sherwood-Korrelation zugänglich (Gleichung 3-15) [59, 71, 72].

$$\beta_{Film} = \frac{D_{Film}}{\delta} \qquad 2\text{-}20$$

$$\dot{m}_{Film} = \beta_{Film} \cdot A_P \cdot \left(c_A - c_{A,0}\right) \qquad 2\text{-}21$$

2.4.2 Diffusion im Porensystem

Viskose Strömung

Die viskose Strömung ist ein ausschließlich in der Gasphase auftretender Diffusionsmechanismus. Er entsteht als Folge einer von außen aufgeprägten Druckdifferenz, beispielsweise bei einer Druckwechsel-Adsorption. In Poren, deren Durchmesser deutlich größer als die freie Weglänge der Adsorptivmoleküle ist ($d_{pore} > 10\lambda_F$), bildet sich dann eine laminare Strömung aus. Die viskose Strömung spielt für diese Arbeit keine Rolle, da die Adsorptionsversuche bei isobaren Bedingungen und geringen Drücken durchgeführt werden [59].

Freie Porendiffusion und Knudsen-Diffusion

Der Konzentrationsgradient in der fluiden Phase des Porensystems zwischen Eintritt der Pore und Zentrum des Partikels führt zu einem Stofftransport in Richtung des Partikelzentrums. Die auftretenden Diffusionsmechanismen sind die freie Porendiffusion und die Knudsen-Diffusion. Welcher der beiden Stofftransportmechanismen dominiert, hängt vom Porendurchmesser und der freien Weglänge der Adsorptivmoleküle ab. Eine Unterscheidung kann mithilfe der

Knudsen-Zahl getroffen werden, welche das Verhältnis aus freier Weglänge λ_F und mittlerem Porendurchmesser $\bar{d}_{pore}$ beschreibt.

$$Kn = \frac{\lambda_F}{\bar{d}_{pore}} \qquad 2\text{-}22$$

Bei Poren, deren Durchmesser deutlich größer als die freie Weglänge λ_F des Adsorptivs ist, tritt freie Porendiffusion auf ($Kn < 0{,}1$). Der Stofftransport erfolgt durch Stöße der Adsorptivmoleküle untereinander und findet vorwiegend in Makro- und Mesoporen statt. Beschrieben werden kann die freie Porendiffusion mit dem Diffusionskoeffizienten D_G, der Porenquerschnittsfläche A_{pore} und dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c_A}{\partial r}$.

$$\dot{m}_G = -D_G \cdot A_{pore} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial r} \qquad 2\text{-}23$$

Ist der Porendurchmesser d_{pore} deutlich kleiner als die freie Weglänge λ_F des Adsorptivs, überwiegt die Knudsen-Diffusion ($Kn > 10$). Bei der Knudsen-Diffusion findet der Stofftransport durch Stöße der Adsorptivmoleküle mit der Porenwand statt. Aufgrund des geringen Porendurchmessers tritt die Knudsen-Diffusion vorwiegend in Mikroporen auf. Mit dem Diffusionskoeffizienten D_{Kn}, der Porenquerschnittsfläche A_{pore} und dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c_A}{\partial r}$ ergibt sich für den Massenstrom:

$$\dot{m}_{Kn} = -D_{Kn} \cdot A_{pore} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial r} \qquad 2\text{-}24$$

Liegt der mittlere Porendurchmesser im Bereich der freien Weglänge des Adsorptivs, gibt es einen Übergangsbereich ($0{,}1 \leq Kn \leq 10$). In diesem kommen sowohl die freie Porendiffusion als auch die Knudsen-Diffusion vor. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Stofftransportmechanismen ist nicht eindeutig möglich. Es wird deshalb eine sequenzielle Abfolge von Diffusion in Meso- und Mikroporen angenommen. Der Gesamtdiffusionskoeffizient in den Poren kann dann mit den Diffusionskoeffizienten der freien Porendiffusion und der Knudsen-Diffusion berechnet werden [16, 59, 65, 72].

$$\frac{D_{pore}}{\mu_{pore}} = \left(\frac{\mu_G}{D_G} + \frac{\mu_{Kn}}{D_{Kn}}\right)^{-1} \qquad 2\text{-}25$$

Der Parameter μ_i wird als Umweg- oder Tortuositätsfaktor bezeichnet. Er beschreibt die Verlängerung des Diffusionsweges durch Umlenkungen, Verengungen oder Erweiterungen im Porensystem des Adsorbens und kann über empirische Ansätze abgeschätzt werden (siehe Kapitel 3.3) [41, 73].

Oberflächendiffusion

Im Gegensatz zu freier Poren- und Knudsen-Diffusion ist die Oberflächendiffusion ein in der adsorbierten Phase auftretender Diffusionsmechanismus. Die Oberflächendiffusion ist ein aktivierter Prozess und wird maßgeblich von der Stärke der Bindungskräfte zwischen Adsorpt und Adsorbens beeinflusst. Das Prinzip der Oberflächendiffusion soll anhand Abbildung 10 veranschaulicht werden.

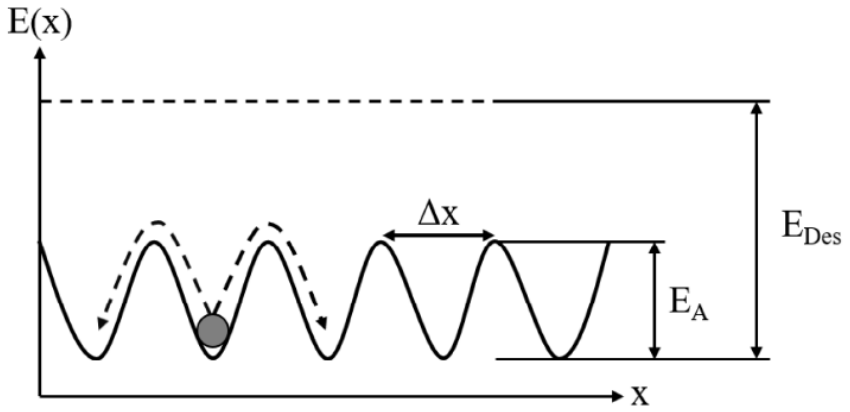

Abbildung 10: Prinzip der Oberflächendiffusion [74]

Ein Platzwechsel der bereits adsorbierten Moleküle findet erst durch einen Energieeintrag statt. Dem adsorbierten Molekül wird so viel Energie zugeführt, dass es die Aktivierungsenergie E_A gerade überschreitet und zu einem nächstgelegenen freien Adsorptionsplatz „springt“. Sollte der benachbarte Adsorptionsplatz bereits besetzt sein, steigt die Anzahl der Sprünge solange an, bis ein freier Adsorptionsplatz erreicht wird. Die Aktivierungsenergie ist geringer als die zur Desorption benötigte Energie E_{Des}. Mit einem Beladungsgradienten in der adsorbierten Phase in Richtung des Partikelzentrums $\frac{\partial X}{\partial r}$ als Triebkraft kann die Oberflächendiffusion in Analogie zum ersten Fickschen Gesetz geschrieben werden.

$$\dot{m}_s = -D_s(T,X) \cdot A_{s,Pore} \cdot \frac{\partial X}{\partial r} \qquad 2\text{-}26$$

Hierbei beschreibt $D_s(T,X)$ den Oberflächendiffusionskoeffizienten und $A_{s,Pore}$ die Oberfläche der Porenwand.

Der Oberflächendiffusionskoeffizient $D_s(T,X)$ wird in dieser Arbeit nach Darken bestimmt [75]. Das Darken-Modell basiert auf der Annahme, dass der Stoffstrom in der adsorbierten Phase proportional zum Produkt aus der Konzentration in der adsorbierten Phase und dem Gradienten des chemischen Potentials ist. Unter dieser Annahme kann die Berechnungsvorschrift

für den Oberflächendiffusionskoeffizient $D_s(T,X)$ über das Produkt aus einem Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten $D_s^*(T)$ und einem thermodynamischen Korrekturfaktor $\frac{\partial \ln c_A}{\partial \ln X}$ hergeleitet werden. Der Grenzdiffusionskoeffizient $D_s^*(T)$ stellt den Oberflächendiffusionskoeffizient bei Nullbeladung dar. Der thermodynamische Korrekturfaktor kann durch eine Isothermengleichung ersetzt werden, wenn ein lokales Adsorptionsgleichgewicht zwischen fluider und fester Phase angenommen wird. So kann z.B. die Toth-Isotherme eingesetzt werden (Gleichung 2-4) und man erhält den Oberflächendiffusionskoeffizienten als Funktion des Bedeckungsgrads.

$$D_s(T,X) = D_s^*(T) \cdot \frac{1}{1-\theta^n} \qquad \text{2-27}$$

Der Parameter θ beschreibt den Bedeckungsgrad, welcher aus dem Quotienten der Gleichgewichtsbeladung X_{Gl} und der Beladung bei monomolekularer Bedeckung der Oberfläche X_{mon} nach Gleichung 2-28 berechnet werden kann.

$$\theta = \frac{X_{Gl}}{X_{mon}} \qquad \text{2-28}$$

Es sei angemerkt, dass die Darken-Relation in Gleichung 2-27 nur in Verbindung mit der Toth-Isotherme gültig ist, da der thermodynamische Korrekturfaktor abhängig von der Isothermengleichung ist.

Der Oberflächendiffusionskoeffizient steigt aufgrund der Abhängigkeit von der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze mit zunehmendem Bedeckungsgrad an [65, 72, 74]. Im Grenzbereich eines minimalen Bedeckungsgrades konvergiert der Oberflächendiffusionskoeffezient $D_s(T,X)$ gegen den Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten $D_s^*(T)$. Im Bereich des maximalen Bedeckungsgrades konvergiert er gegen unendlich.

$$\lim_{\theta \to 0} D_s(T,X) = D_s^*(T) \qquad \text{2-29}$$

$$\lim_{\theta \to 1} D_s(T,X) = \infty \qquad \text{2-30}$$

Bei einem Bedeckungsgrad von eins wäre der Diffusionskoeffizient nach dem Darken-Modell unendlich groß. Allerdings zeigen experimentelle Untersuchungen im Bereich hoher Bedeckungsgrade, dass der Oberflächendiffusionskoeffizient bei der Beschreibung mit dem Darken-Modell physikalisch nicht korrekt wiedergegeben wird [76]. So werden die vom Modell vorhergesagten Werte ab einem Bedeckungsgrad von 0,6-0,7 deutlich größer als die durch experimentelle Untersuchungen bestimmten Werte [38]. Yang et al. schlagen daher eine Modifizierung des Darken-Ansatzes für Mehrschichtadsorption mit einer endlichen Verweilzeit für die

Adsorptive in den höheren Schichten vor [38, 77, 78]. Für die Beschreibung des Oberflächendiffusionskoeffizienten im Bereich von kleinen und mittleren Bedeckungsgraden ist die Anwendung des Darken-Modells dennoch gerechtfertigt [79].

Die Temperaturabhängigkeit des Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten kann über einen Arrhenius-Ansatz ausgedrückt werden, wobei der präexponentielle Faktor D_S^{**} den Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten bei unendlich hoher Temperatur und E_A die Aktivierungsenergie beschreibt, die nötig ist, um ein Molekül zur Oberflächendiffusion anzuregen.

$$D_S^*(T) = D_S^{**} \cdot exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \qquad 2\text{-}31$$

Für die Adsorption an Aktivkohle wird in der Literatur häufig ein Anteil der Oberflächendiffusion am gesamten Diffusionsstrom von bis zu 80 % angegeben [80]. Birkmann berechnete die Anteile der Porendiffusion und der Oberflächendiffusion am effektiven Diffusionskoeffizienten für die Adsorption von Ethan bei -20 °C und einem Partialdruck von 500 Pa überschlägig [74]. Der Anteil der Porendiffusion ist für diese Arbeit vernachlässigbar klein (0,01 %), so dass der Beitrag der Oberflächendiffusion den Diffusionsstrom dominiert.

2.5 Dynamik der Adsorption

Bei Adsorptionsprozessen an durchströmten Festbettschüttungen wird ein Stoffgemisch, bestehend aus einem inerten Gas und den abzutrennenden Komponenten, in einen Adsorber geleitet. Das Rohgas durchströmt das Adsorberbett mit der Höhe H von unten nach oben und tritt am Ende des Adsorbers mit einem zeitabhängigen Partialdruck $p_A(t)$ aus. Eine Momentaufnahme dieses Profils ist in Abbildung 11 dargestellt.

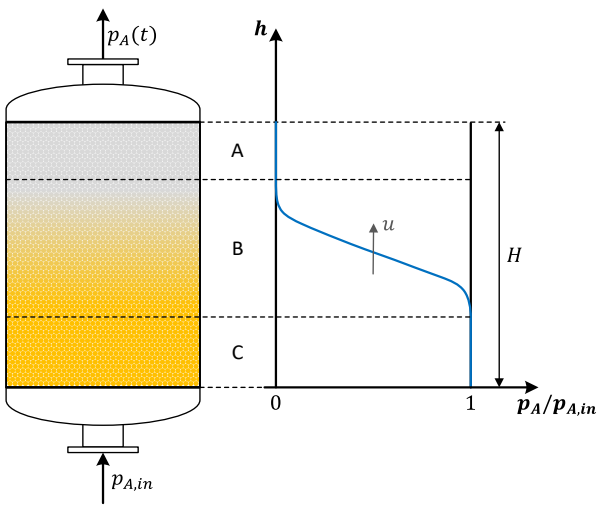

Abbildung 11: Konzentrationsprofil zum Zeitpunkt t im Festbettadsorber (nach [59])

Der einfachste Fall einer isothermen Einkomponentenadsorption führt zu einer gekoppelten Beladungs- und Konzentrationsfront, die zeitabhängig durch den Adsorber wandert. Unter idealen Strömungsbedingungen (homogene Schüttung, konstanter Volumenstrom, keine Randgängigkeit) bildet sich die Konzentrations- bzw. Beladungsfront in Form einer Pfropfen-Strömung aus. Ein typisches Profil entsteht, welches in drei Zonen unterteilt werden kann [16, 59].

- **A – Gleichgewichtszone 1**
  In der ersten Gleichgewichtszone A ist das Adsorbens unbeladen. Der Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase ist gleich null. Zu Beginn des Adsorptionsprozesses erstreckt sich die Gleichgewichtszone 1 über die gesamte Höhe des Adsorbers, während sie zuletzt vollständig verschwunden ist.
- **B – Massentransferzone**
  In diesem Bereich des Adsorbers findet der Prozess der Adsorption statt. Es entsteht eine gekoppelte Beladungs- und Konzentrationsfront, deren Krümmung hauptsächlich durch die Thermodynamik und die Kinetik bestimmt wird. Die Massentransferzone wandert im Laufe des Adsorptionsprozesses mit der Geschwindigkeit u durch den Adsorber und verdrängt die Gleichgewichtszone 1.
- **C – Gleichgewichtszone 2**
  Innerhalb der Gleichgewichtszone 2 ist das Adsorbens vollständig beladen. Der Adsorptivpartialdruck in der Gasphase ist gleich dem Partialdruck des Rohgases am Adsorbereintritt. Am Ende des Adsorptionsprozesses nimmt die Gleichgewichtszone 2 den gesamten Adsorber ein.

Die Dynamik eines Adsorptionsprozesses lässt sich durch eine Durchbruchskurve (DBK) darstellen (Abbildung 12). Sie zeigt die am Ausgang des Adsorbers im Gasstrom gemessene Adsorptivkonzentration in Abhängigkeit der Zeit. Zu Beginn des Adsorptionsprozesses ist die Konzentration Null. Die aus dem Gasstrom abzutrennende Komponente wird vollständig vom Festbett aufgenommen. Mit fortschreitender Versuchszeit nimmt die Erschöpfung des Bettes zu und die Beladungsfront wandert durch den Adsorber. Erreicht die Massentransferzone den Ausgang des Adsorbers, kommt es zu einem Durchbruch und die gemessene Konzentration weicht von Null ab. Ab diesem Zeitpunkt (Durchbruchszeit t_{DB}) hat die Schüttung ihre Durchbruchsbeladung X_{DB} erreicht. In Abhängigkeit von Wärme- und Stofftransportmechanismen, der Isothermensteigung und Dispersionsvorgängen nähert sich die Ausgangskonzentration mit zunehmender Versuchszeit der Eingangskonzentration an.

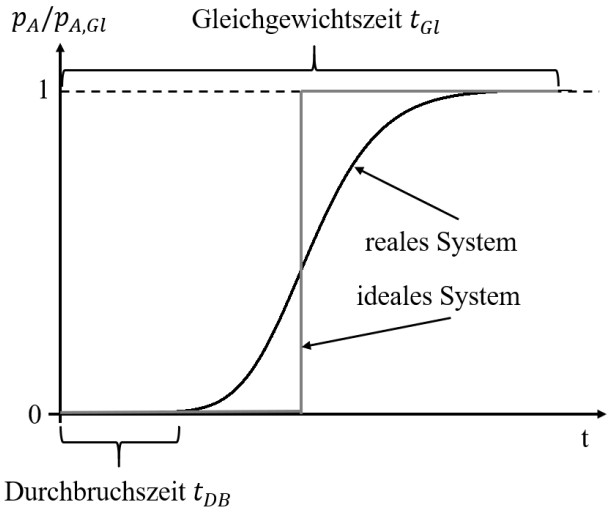

Abbildung 12: Charakteristischer Verlauf einer Durchbruchskurve [74]

Im Idealfall gibt es keine Stoff- und Wärmetransportwiderstände und das Erreichen des Gleichgewichts erfolgt instantan (Rechteck-Profil). In der Realität kommt es zu einer Verzögerung zwischen Durchbruchszeit und Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts. Die Form der Durchbruchskurve weicht von der Idealform ab und bildet meist eine S-förmige Kurve aus. Das thermodynamische Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Austrittskonzentration die Eintrittskonzentration erreicht hat. Die Zeit, die bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts vergangen ist, wird als Gleichgewichtszeit t_{Gl} bezeichnet [59, 74]. Die Beladung entspricht der Gleichgewichtsbeladung X_{gl} für die jeweilige Temperatur, die Konzentration und den Druck.

Die Form der in Abbildung 12 dargestellten realen Durchbruchskurve ändert sich im Wesentlichen durch die Thermodynamik und Kinetik sowie durch Dispersionsvorgänge, sodass steilere oder flachere Profilverläufe entstehen. Der Einfluss der Thermodynamik steht im Zusammenhang mit der Wanderungsgeschwindigkeit u der Konzentrations- und Beladungsfront durch den Adsorber. Diese ist reziprok proportional zur Isothermensteigung.

$$u = \frac{\frac{v_s}{\epsilon_L}}{1 + \frac{1-\epsilon_L}{\epsilon_L} \cdot \rho_P \cdot \frac{dX_{Gl}}{dp_{A,Gl}}} \qquad \text{2-32}$$

Im Fall einer steilen Isothermensteigung sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit, während eine flache Isothermensteigung zu einer steigenden Wanderungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront führt. Je nach Form der Isothermen (rechts- oder linksgekrümmt) kann dies zu einem Abflachen oder Aufsteilen der Durchbruchskurve führen. Bei rechtsgekrümmten Isothermen wandern die Volumenelemente mit niedrigerem Partialdruck langsamer als die Volumenelemente mit höheren Partialdrücken (Abbildung 13). Dies führt zu einem Aufsteilen der Massentransferzone über der Höhe des Festbettes [16, 59].

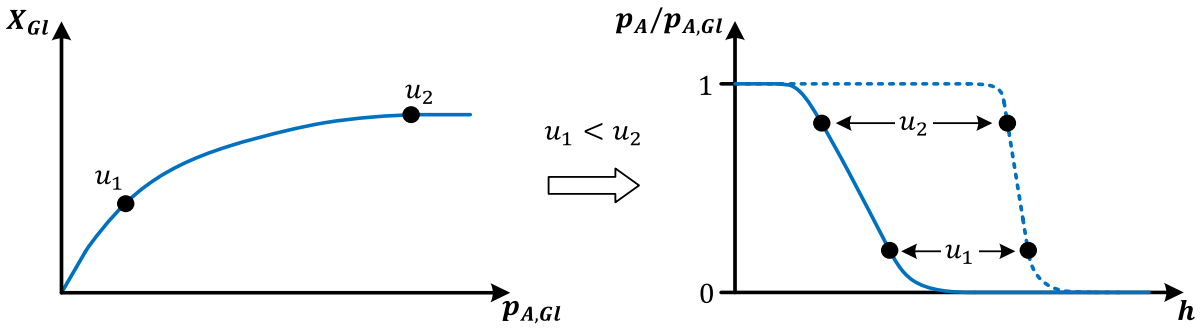

Abbildung 13: Einfluss der Isothermensteigung auf die Massentransferzone (nach [59])

Der Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchskurve beruht auf der Geschwindigkeit des Stofftransportes bzw. der Diffusion. Bei einer geringen Stofftransporthemmung findet ein schneller Stofftransport statt (siehe Rechtecht-Profil in Abbildung 12). Eine starke Stofftransporthemmung aufgrund eines hohen Stofftransportwiderstandes führt dagegen zu einem flachen Profil. In der Realität kommt es immer zu einer Stofftransporthemmung. Unabhängig von der Form der Isothermen führt der Einfluss der Kinetik zu einer Verbreiterung der Massentransferzone [59].

Außerdem können strömungstechnische Vorgänge wie die Dispersion Einfluss auf die Durchbruchskurve ausüben. In der Schüttung des Adsorbens kommt es zu starken Querschnittsänderungen im Festbett und damit zu einer Ungleichverteilung der Strömungsgeschwindigkeit in

axialer und radialer Richtung. Während die Dispersion in radialer Richtung aufgrund des viel größeren Durchmessers des Adsorbers im Verhältnis zur Partikelgröße vernachlässigt werden kann, muss die axiale Dispersion beachtet werden [16, 38, 59]. So kommt es entlang der Längsachse im Adsorber zu örtlichen Geschwindigkeits- und Konzentrationsgradienten. Diese haben immer eine Verbreiterung der Massentransferzone zur Folge [74].

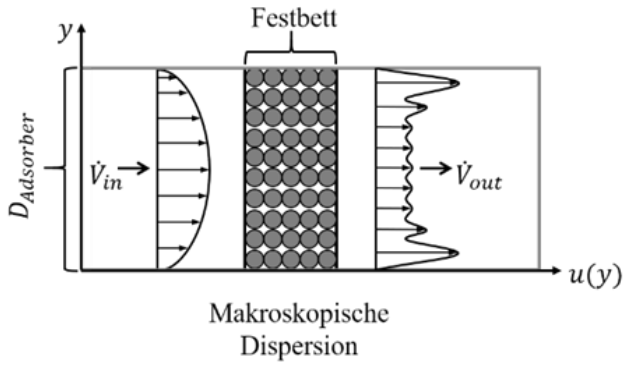

Abbildung 14: Geschwindigkeitsgradienten in Folge von axialer Dispersion [74]

Während die Kinetik und die axiale Dispersion zu einer Verbreiterung der Massentransferzone führen, hat die Thermodynamik je nach Form der Isotherme unterschiedliche Auswirkungen auf das Profil. In Abhängigkeit der Isothermenform können deshalb zwei Fälle definiert werden.

- **Fall A: Rechtsgekrümmte Isothermen**
  Für rechtsgekrümmte Isothermen hat die Thermodynamik einen aufsteilenden und die Kinetik sowie die axiale Dispersion einen abflachenden Einfluss auf die Form der Durchbruchskurve. Dies führt dazu, dass sich die Mechanismen häufig gegenseitig in etwa kompensieren und es zur Ausbildung eines konstanten Konzentrationsprofils („constant pattern“) kommt.
- **Fall B: Linksgekrümmte Isothermen**
  Bei linksgekrümmten Isothermen findet kein Aufsteilen sondern ein Abflachen der Massentransferzone durch die Thermodynamik statt, was durch die Kinetik und die axiale Dispersion verstärkt wird. Das ausgebildete Profil wird als disperses Profil bezeichnet.

3 Physikalisches Modell der Gasadsorption

Um die Auslegung von Adsorbern weiter zu verbessern, ist eine möglichst genaue Simulation der Dynamik des geplanten Adsorptionsprozesses wichtig. Dazu wird ein physikalisches Modell der Gasphasenadsorption entwickelt, mit dem die Wärme- und Stofftransportmechanismen während des Adsorptionsprozesses beschrieben werden. Da es sich bei der Adsorption um einen instationären Prozess handelt, werden unter Annahme von Einkomponentenadsorption vier gekoppelte partielle Differentialgleichungen benötigt (zwei Massen- und zwei Energiebilanzen). Der Adsorber wird in n gleich große Inkremente mit der Höhe dz diskretisiert (Abbildung 15). In jedem Inkrement werden die aus den Bilanzen resultierenden Differentialgleichungen in Abhängigkeit der Zeit aufgestellt. Das iterative Lösen der Differentialgleichungen liefert ein örtliches und zeitliches Profil der Temperatur und der Konzentration.

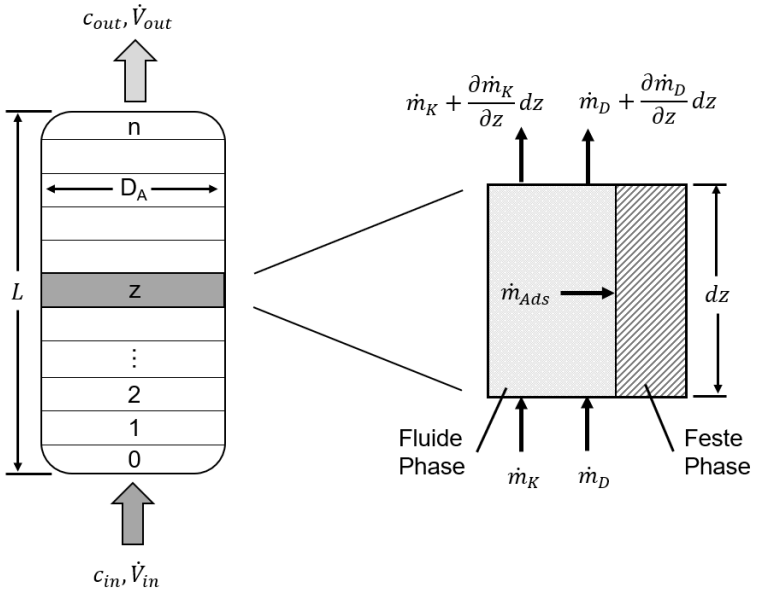

Abbildung 15: Bilanzraum um den Adsorber für die Modellierung der Adsorption nach [81]

In der vorliegenden Arbeit wird die Adsorption von Komponenten im Spurenbereich betrachtet. Die auftretende Wärmetönung in Schüttung und Gas ist vernachlässigbar gering, sodass mit guter Genauigkeit eine isotherme Adsorption angenommen werden kann [59]. Die energetische Bilanzierung kann dementsprechend vernachlässigt werden, wodurch sich das zu lösende Gleichungssystem auf eine Massenbilanz für die fluide Phase und eine für die feste Phase beschränkt. Darüber hinaus werden der Simulation folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- Keine Adsorption des Trägergases
- Kein Druckverlust über der Schüttung
- Pfropfenströmung im Festbett
- Keine radialen Konzentrations- und Beladungsgradienten
- Beschreibung der Adsorbenspartikel als äquivalente Kugeln
- Betrachtung der fluiden Phase als ideales Gas
- Axiale Dispersion und Filmdiffusion werden berücksichtigt

3.1 Massenbilanz der fluiden Phase

Die Massenbilanz der fluiden Phase setzt sich zusammen aus den örtlichen und zeitlichen Änderungen des Volumenstroms und der Konzentration bedingt durch Konvektion, axiale Dispersion und Adsorption [59, 74]. Für den Bilanzraum eines Volumenelements (siehe Abbildung 15) ergibt sich damit:

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

Werden entsprechende Gleichungen für den konvektiven und den dispersiven Massenstrom eingesetzt, erhält man die folgende partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L}\frac{\partial c_A}{\partial z} + D_{ax}\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - \rho_p \cdot \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \cdot \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \qquad 3\text{-}2$$

Dabei beschreibt c_A die Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase, v_s die Leerrohrgeschwindigkeit, ε_L den Lückengrad der Schüttung, ρ_p die scheinbare Partikeldichte und D_{ax} den axialen Dispersionskoeffizienten. Letzterer berücksichtigt die Abweichungen von der idealen Pfropfenströmung.

3.2 Massenbilanz der festen Phase

Über die Massenbilanz der festen Phase wird der Stoffübergang von der fluiden auf die feste Phase beschrieben. Bei der Physisorption ist der geschwindigkeitslimitierende Schritt meist die Diffusion innerhalb der Porenstruktur. Zur Beschreibung des Stoffübergangs gibt es Modelle unterschiedlicher Komplexität, die sich im Detailgrad der Beschreibung der Diffusionsmechanismen unterscheiden. Gleichgewichtsmodelle vernachlässigen jegliche Stofftransportwiderstände. Vorteile dieser Modelle sind die Einfachheit und simple Implementierung, allerdings

ist die Vorhersagegüte sehr limitiert. In einfachen kinetischen Modellen nach dem Linear-Driving-Force-Ansatz (kurz: LDF), auch homogene Modelle genannt, werden alle Stofftransportwiderstände, die sich aus Anteilen von Film- und interpartikulärer Diffusion zusammensetzen, in einen hypothetischen Grenzfilm ausgelagert und zu einem effektiven Stoffdurchgangskoeffizienten k_{eff} zusammengefasst. Als lineare Triebkraft wirkt im LDF-Ansatz die Beladungsdifferenz zwischen Gleichgewichtsbeladung und momentaner Beladung X im Korn [16, 74, 82].

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{eff} \cdot (X_{Gl} - X) \qquad 3\text{-}3$$

Dabei ist k_{eff} der effektive Stoffdurchgangskoeffizient, welcher die Transportwiderstände beschreibt und ein Maß für die Geschwindigkeit des Adsorptionsprozesses darstellt. Nimmt k_{eff} einen Wert nahe eins s^{-1} an, wird die Beladungsdifferenz $(X_{Gl} - X)$ in Folge einer unendlich schnellen Kinetik instantan ausgeglichen.

$$k_{eff} = \frac{60}{{d_p}^2} \cdot \frac{D^*_{eff,hom}}{\frac{\rho_p}{\varepsilon_P} \cdot \frac{\partial X}{\partial c_A}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_P \cdot 10 \cdot D^*_{eff,hom}}{d_p \cdot \beta_F}} \qquad 3\text{-}4$$

Der Widerstand im Grenzfilm, welcher durch die Berücksichtigung der Filmdiffusion auftritt, kann über den Stoffübergangskoeffizienten β_F nach Sherwood abgeschätzt werden [65]. Der Widerstand im Porensystem wird im homogenen Diffusionsmodell durch den effektiven Diffusionskoeffizienten $D^*_{eff,hom}$ beschrieben. Dieser fasst alle im Porensystem ablaufenden Diffusionsmechanismen zusammen. Der effektive Diffusionskoeffizient dient hier als Anpassungsparameter und beschreibt den Einfluss der Kinetik auf die Adsorptionsdynamik. Der Einfluss der Thermodynamik auf die Adsorptionsdynamik wird über die Isothermensteigung $\frac{\partial X}{\partial c_A}$ ausgedrückt.

Während das dynamische Adsorptionsverhalten mit dem homogenen Simulationsmodell in guter Genauigkeit simulativ abgebildet werden kann, lassen die angepassten effektiven Diffusionskoeffizienten häufig keine physikalischen Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten und dessen Temperaturabhängigkeit zu [74].

Im heterogenen Modell werden die einzelnen Stofftransportmechanismen bei der Gasphasenadsorption berücksichtigt. Dabei handelt es sich um die in Reihe geschaltete Grenzfilm- und Po-

rendiffusion. Die Porendiffusion setzt sich zusammen aus Diffusion in der Gasphase und Oberflächendiffusion in der adsorbierten Phase. Der effektive Diffusionskoeffizient $D^*_{eff,het}$ beschreibt die unterschiedlichen Diffusionsarten innerhalb des Porensystems:

$$D^*_{eff,\mathrm{het}}(T,X) = \frac{D_{pore}(T)}{\mu_{pore}} + \frac{D_s(T,X)}{\mu_s} \cdot \frac{\rho_p}{\varepsilon_P} \cdot \frac{\partial X}{\partial c_A} \qquad 3\text{-}5$$

Der Parameter $\frac{D_{pore}(T)}{\mu_{pore}}$ ergibt sich aus der reziproken Überlagerung der in den Poren stattfindenden freien Porendiffusion und Knudsen-Diffusion. Der Oberflächendiffusionskoeffizient $D_s(T,X)$ wird in dieser Arbeit nach Darken [83] abgeschätzt (siehe Kapitel 2.4.2). Der Parameter ε_P beschreibt die Partikelporosität, d_p den äquivalenten Kugeldurchmesser und μ_s den Tortuositätfaktor bei der Oberflächendiffusion.

3.3 Rahmenbedingungen und Hilfsgleichungen

Um die Differentialgleichungen numerisch zu lösen, ist es notwendig, Anfangs- und Randbedingungen festzulegen [59, 74].

- Zu Beginn des Adsorptionsprozesses ($t = 0$) wird angenommen, dass über der gesamten Höhe des Festbettes stoffliches Gleichgewicht herrscht:

$$c_A(z, t = 0) = 0 \qquad 3\text{-}6$$

$$\bar{X}(z, t = 0) = 0 \qquad 3\text{-}7$$

- Für die örtliche Startbedingung ($z = 0$) im ersten Inkrement des Festbettes werden die Eingangskonzentration, die Dichte und der Volumenstrom vorgegeben:

$$c_A(z = 0, t) = c_{A,in}(t) \qquad 3\text{-}8$$

$$\rho_G(z = 0, t) = \rho_{G,in}(t) \qquad 3\text{-}9$$

$$\dot{V}_G(z = 0, t) = \dot{V}_{G,in}(t) \qquad 3\text{-}10$$

- Für die Simulationen wird ein halboffenes Modell ohne Rückströmungen in den Adsorber verwendet:

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}(z = H, t) = 0 \qquad 3\text{-}11$$

Neben den spezifischen Parametern des Stoffsystems enthalten die Massenbilanzen der fluiden und festen Phase drei orts- und zeitabhängige Variablen. Zu diesen gehören die Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase c_A, die Gleichgewichtsbeladung X_{Gl} und die mittlere momentane Beladung X des jeweiligen Inkrementes. Um die Gleichgewichtsbeladung und die mittlere momentane Beladung vorhersagen zu können, wird eine an das jeweilige experimentell ermittelte Isothermenfeld angepasste, temperaturabhängige Isothermengleichung nach Toth verwendet (Gleichung 2-4). Alle nicht experimentell zugänglichen Parameter werden über die folgenden Hilfsgleichungen abgeschätzt.

Der Porendiffusionskoeffizient nach Gleichung 2-25 ergibt sich aus der Überlagerung der Knudsen-Diffusion und der freien Porendiffusion. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient kann nach Gleichung 3-12 bestimmt werden [84].

$$D_{Kn} = \frac{1}{4} \cdot \bar{d}_{pore} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \qquad 3\text{-}12$$

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten der freien Porendiffusion kann bei niedrigen Drücken die folgende Gleichung verwendet werden [85].

$$D_G = \frac{0{,}00143 \cdot T^{1{,}75} \cdot [M_1^{-1} + M_2^{-1}]^{\frac{1}{2}}}{10^{-4} \cdot \bar{p}_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot \left[(\sum \Delta v_1)^{\frac{1}{3}} + (\sum \Delta v_2)^{\frac{1}{3}}\right]^2} \qquad 3\text{-}13$$

Der Parameter M_i beschreibt hier die molaren Massen und v_i die Diffusionsvolumina des Trägergases und des Adsorptivs. Die Diffusionsvolumina können nach der Fuller-Methode abgeschätzt werden [85].

Um die Massenbilanz der fluiden Phase vollständig zu lösen, wird der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} benötigt. Dieser kann mit dem Diffusionskoeffizienten der freien Porendiffusion D_G, dem Gasvolumenstrom $\dot{V}_G$, der Adsorberquerschnittsfläche $A_{Adsorber}$, dem äquivalenten Kugeldurchmesser d_p und dem Lückengrad der Schüttung ϵ_L nach der Korrelation von Wakao et al. abgeschätzt werden [86]. Der Lückengrad der Schüttung ϵ_L nimmt nach Kast den Wert 0,4 für Kugeln an [16].

$$D_{ax} = \frac{20}{\varepsilon_L} \cdot D_G + 0{,}5 \cdot \frac{\dot{V}_G \cdot d_p}{A_{Adsorber} \cdot \varepsilon_L} \qquad 3\text{-}14$$

Neben der axialen Dispersion wird auch die Filmdiffusion in dieser Arbeit berücksichtigt. Zur Quantifizierung des Widerstandes im Grenzfilm kann der Stoffübergangskoeffizient β_{Film} nach Gleichung 3-15 abgeschätzt werden [87].

$$\beta_{Film} = \frac{D_G}{d_p} \cdot \left(2 + 1{,}1 \cdot Re^{0{,}6} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}\right) \qquad 3\text{-}15$$

Zur Berechnung des äquivalenten Kugeldurchmessers d_p für extrudierte Pellets wurde die volumenäquivalente Kugel gewählt. Durch Gleichsetzen des Kugelvolumens mit dem Zylindervolumen und Umstellen nach d_p ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{3}{2} \cdot \bar{d}_z^2 \cdot \bar{l}_z} \qquad 3\text{-}16$$

Für das zylinderförmige Extrudat der Aktivkohle kann der äquivalente Kugeldurchmesser über die arithmetischen Mittelwerte des Durchmessers $\bar{d}_z$ und der Länge $\bar{l}_z$ berechnet werden.

Die Abschätzung der Tortuosität bei freier Poren- und Knudsendiffusion erfolgt nach den Korrelationen von Akanni et al. [73]. Für die Tortuosität bei der Oberflächendiffusion sind bis dato noch keine Berechnungsvorschriften veröffentlicht worden. Nach Birkmann et al. kann diese in erster Näherung mit der Tortuosität der Knudsen-Diffusion gleichgesetzt werden [41].

$$\mu_G = 1 + 0{,}5 \cdot \left(1 - \varepsilon_p\right) \qquad 3\text{-}17$$

$$\mu_{Kn} = \frac{\varepsilon_p}{0{,}4 \cdot \varepsilon_p - 0{,}0328} \qquad 3\text{-}18$$

$$\mu_s = \mu_{Kn} \qquad 3\text{-}19$$

Der Parameter ε_p steht hierbei für die Partikelporosität, welche den Anteil des Feststoffvolumens am Partikelvolumen beschreibt. Die Partikelporosität kann aus der scheinbaren Partikeldichte ρ_p und der Feststoffdichte ρ_s bestimmt werden.

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \qquad 3\text{-}20$$

Die scheinbare Partikeldichte ρ_p beschreibt die Dichte der Festbettschüttung, wenn diese aus sphärischen Partikeln gleichen Durchmessers besteht. Sie kann aus der experimentell bestimmten Schüttdichte $\rho_{schütt}$ und dem Lückengrad der Schüttung ϵ_L berechnet werden.

$$\rho_p = \frac{\rho_{schütt}}{1 - \varepsilon_L} \qquad 3\text{-}21$$

Die für die Berechnung der Partikelporosität ε_p benötigte Feststoffdichte eines Partikels ρ_s beschreibt die Dichte des Partikels abzüglich des im Partikel vorliegenden Porenvolumens.

$$\rho_s = \frac{\rho_p}{1 - \rho_p \cdot V_{pore}} \qquad 3\text{-}22$$

3.4 Methodik der Simulation

Um das aufgestellte Gleichungssystem numerisch zu lösen, wird die kommerziell verfügbare Software *Aspen Custom Modeler* der Firma *Aspen Tech* verwendet. Der Aspen Custom Modeler schreibt die partiellen Differentialgleichungen mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode in nichtlineare Gleichungssysteme um und löst diese mit dem Mixed-Newton-Verfahren.

Die unbekannten kinetischen Parameter im Gleichungssystem werden durch iteratives Anpassen der simulierten Durchbruchskurven an die experimentellen Durchbruchskurven bestimmt. Bei der Verwendung des heterogenen Diffusionsmodells wird der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient $D_s^*(T)$ mittels Minimierung der Summe der Fehlerquadrate variiert, bis das Simulationsergebnis die experimentell aufgenommene Durchbruchskurve optimal beschreibt (R^2<0,99).

4 Experimentelles und Methodisches

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Stoffsysteme detailliert charakterisiert. Auf Seite der Adsorbentien wurden Aktivkohle sowie verschiedenartige Zeolithe eingesetzt. Als Adsorptive wurden leichte Alkane und Alkene von C1 bis C3 untersucht. Anschließend wird auf den Aufbau der Versuchsanlage und die Durchführung der dynamischen Adsorptionsexperimente im Reinstoff und im Gemisch eingegangen. Es folgen eine Erläuterung der Methoden zur Versuchsauswertung und eine Fehlerdiskussion.

4.1 Adsorbentien

Aktivkohle

In dieser Arbeit wurde die Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra der Firma *Cabot Corporation* eingesetzt. Das Ausgangsmaterial ist Steinkohle, welches mit Wasserdampf und anschließender Säurewäsche aktiviert wurde. Die Kohle wird als zylindrisches Extrudat eingesetzt mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 mm und einer Länge von 4 mm. Eine Charakterisierung im Mikroporenbereich wurde durch Stickstoffsorptionsmessungen bei 77 K durchgeführt (BELSORP-max, *BEL JAPAN*). Mittels Quecksilberintrusion wurde die Verteilung der Meso- und Makroporen >4,3 nm nach DIN 66133 untersucht (Pascal 140/440, *POROTEC GmbH*). Zur Ermittlung der Porengrößenverteilungen der Aktivkohlen wurden die N_2-Isothermen mit der Versa Win Software von Quantachrome Instruments unter Verwendung eines QSDFT-Kernels (quench-solid density functional theory) für die Adsorption von Stickstoff an Aktivkohlen bei 77K mit der Annahme von schlitz- und zylinderförmigen Poren ausgewertet (Abbildung 16). Das Ergebnis ist eine multimodale Porengrößenverteilung. Ausgeprägte Maxima unterhalb von 2 nm zeigen, dass es sich um ein stark mikroporöses Material handelt. Im Bereich oberhalb von 500 nm liegen Makroporen für den Stofftransport vor.

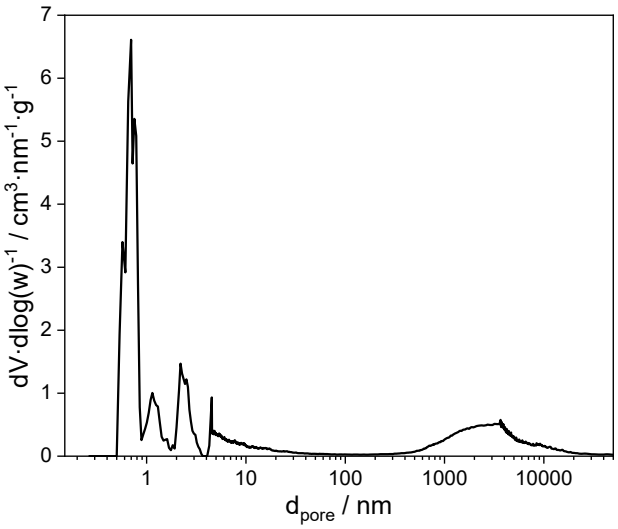

Abbildung 16: Porengrößenverteilung der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra

Die innere Oberfläche wurde nach der BET-Methode berechnet (DIN ISO 9277) und beträgt 1593 $m^2 \cdot g^{-1}$. Das Porenvolumen von 0,744 $cm^3 \cdot g^{-1}$ wurde nach der Gurvich-Regel bei p/p_0=0,98 (DIN 66134) und das Mikroporenvolumen von 0,602 $cm^3 \cdot g^{-1}$ nach Dubinin−Radushkevich (DIN 66135-3) bestimmt.

Eine Elementaranalyse ergibt einen Kohlenstoffanteil von 86,9 % und geringe Anteile von Wasserstoff und Sauerstoff (0,28 % bzw. 5,62 %), sodass auf der Aktivkohleoberfläche wenig aktive Zentren zu erwarten sind (nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 EUROEA3000 Elemental Analyzer, *EuroVector S.p.A.*).

Adsorbieren unpolare Alkane an der graphitähnlichen unpolaren Wabenstruktur der Aktivkohleoberfläche, kommt es zu Dispersionswechselwirkungen. Diese bilden sich aufgrund momentaner Ladungsverschiebungen innerhalb der Moleküle bzw. der Adsorbensoberfläche aus (siehe Abbildung 2). Auch Alkene wechselwirken dispersiv mit der Aktivkohleoberfläche. Sie können aufgrund ihres Quadrupolmoments kurzzeitige Momente in der Aktivkohleoberfläche induzieren und mit polaren Heteroatomen interagieren (siehe Abbildung 3). Außerdem können die π-Elektronensysteme der graphitischen Oberfläche der Aktivkohle und die der Doppelbindung der Alkene wechselwirken (Kapitel 2.2).

Zeolithe

In der vorliegenden Arbeit wurden 4A und 5A Zeolithe sowie ein 13X Zeolith der Firma *Honeywell UOP* eingesetzt, im Folgenden abgekürzt als 4A, 5A und 13X bezeichnet. Zeolith 4A und 13X sind kugelförmig mit einem Durchmesser von 2 mm. Zeolith 5A ist pelletförmig

(Durchmesser 1,6 mm, Länge 3,5 mm). Die strukturellen Eigenschaften der 5A und 13X Zeolithe wurden mittels N_2-Isothermen bei 77 K mit dem Gerät BELSORP-max (*BEL JAPAN*) ermittelt. Dabei wurde die innere Oberfläche mit der BET-Methode nach DIN ISO 9277 und das Porenvolumen mit der Gurvich-Methode bei einem Relativdruck von p/p_0=0,98 (DIN 66134) ausgewertet. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Käfige ist eine Auswertung der Sorptionsmessungen zur Ermittlung der Porenweitenverteilung nicht notwendig. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Zeolithe dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Zeolithe [38, 88, 89]

Bezeichnung	Verhältnis Si/Al	Kationenart	Poren-durchmesser, nm	BET-Oberfläche, $m^2 \cdot g^{-1}$	Poren-volumen, $cm^3 \cdot g^{-1}$
4A	1	Na^+	~0,35-0,43	- *	- *
5A	1	Ca^{2+}, Na^+	0,5	570	0,224
13X	~ 1,2	Na^+	0,735	600	0,334

* Der 4A Zeolith ist aufgrund der sehr kleinen Käfigöffnung mit Stickstoffsorption bei 77 K nicht zu vermessen. Es ist zu erwarten, dass die Oberfläche und das Porenvolumen sehr ähnlich zu Zeolith 5A sind.

Bei der Adsorption von Alkanen an Zeolithen können neben lateralen Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen Dispersions- und Induktionswechselwirkungen mit den Si-O-Si- bzw. Si-O-Al-Bereichen der Oberfläche und Induktionswechselwirkungen mit den Kationen im Kristallgitter auftreten. Es kann angenommen werden, dass die Dispersions- und Induktionswechselwirkungen mit den Si-O-Si- und den Si-O-Al-Bereichen sehr ähnlich sind. Bei der Adsorption von Alkenen werden zusätzlich zu den Dispersions- und Induktionswechselwirkungen Quadrupol-Kationen-Wechselwirkungen ausgebildet. Außerdem können Zeolithe, bei denen ein Teil der eingebrachten Kationen durch eine zweite Kationenart ausgetauscht wurde (Misch-Zeolithe), Induktions- oder Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen mit beiden Kationenarten ausbilden. Diese Wechselwirkungen können je nach Atomgröße und Ladungszahl der Kationen unterschiedlich stark sein (siehe Kapitel 2.2).

4.2 Adsorptive und Trägergase

In der Arbeit wurden Alkane und Alkene mit Kohlenstoffkettenlängen von C1-C3 untersucht. Diese Adsorptive wurden im Spurenbereich aus den Trägergasen Stickstoff und Helium adsorbiert. Im Folgenden wird ein Überblick über die physikalischen Eigenschaften der Gase gegeben. Es wurden Methan, Ethan und Propan aus der homologen Reihe der Alkane und die linearen Alkene der gleichen Kettenlänge, Ethen und Propen, untersucht. Die Adsorptive wurden von *Air Liquide* mit einer Reinheit >99,5 % beschafft. Die für diese Arbeit relevanten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 2 dargestellt. Mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen in der unverzweigten Kette erhöht sich die Anzahl an potenziellen Bindungsstellen für die Anlagerung an Oberflächen. Der kritische Moleküldurchmesser ist die kürzere Seite der kleinsten Projektionsfläche eines Moleküls und wird mit zunehmender Kettenlänge minimal größer, wobei Alkene einen kleineren kritischen Moleküldurchmesser haben als Alkane. Alkane sind aufgrund der ähnlichen Elektronegativität von Kohlenstoff- und Wasserstoffatom unpolar. Die Polarisierbarkeit wird von C1 zu C3 höher, da die Elektronen im größeren Molekülvolumen leichter verschiebbar sind. Die Verdampfungsenthalpie bzw. der Dampfdruck können als vergleichendes Maß für die Stärke der lateralen Wechselwirkungen betrachtet werden. Je höher der Dampfdruck und je niedriger die Verdampfungsenthalpie, desto schwächer werden laterale Wechselwirkungen ausgebildet. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette wechselwirken die Moleküle stärker miteinander.

Grundsätzlich unterscheiden sich Alkane und Alkene in der Art ihrer C-C-Bindungen. Während die Kohlenstoffkette der Alkane lediglich gesättigte Einfachbindungen hat, besitzen Alkene mindestens eine ungesättigte C-C-Doppelbindung. Diese Doppelbindung ist etwas kompakter als eine Einfachbindung, weshalb sowohl die kritischen Moleküldurchmesser als auch die Molekülvolumina der Alkene und damit ihre Polarisierbarkeiten etwas kleiner als die der Alkane sind. Ein Ethenmolekül ist in Abbildung 17 schematisch dargestellt. Die σ-Bindung in der Bindungsachse ist lokalisiert und reaktionsträge, während die Elektronen der π-Bindung delokalisiert und reaktionsfreudiger sind. Die delokalisierten Elektronen führen zur Ausbildung von Quadrupolmomenten in den Alkenmolekülen. Bei der Adsorption an polaren Adsorbentien können die π-Elektronen der Alkene mit positiv geladenen Bereichen der Oberfläche wechselwirken.

Tabelle 2: Stoffeigenschaften der Adsorptive [16, 85, 88, 90–95]

	Methan	Ethan	Ethen	Propan	Propen
Summenformel	CH_4	C_3H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6
Kritischer Molekül-durchmesser, nm	0,422	0,448	0,340	0,502	0,422
Siedepunkt (atm) ,°C	-161,6	-88,6	-103,7	-42,1	-47,6
Verdampfungsenthal-pie (25 °C), $kJ \cdot mol^{-1}$	über-kritisch	5,16	über-kritisch	14,79	14,24
Dampfdruck (25 °C), bar	über-kritisch	37,7	über-kritisch	9,5	11,6
Dichte (-80 °C, 5 bar), $mol \cdot L^{-1}$	(g)	17,73	18,98	14,13	15,40
Polarisierbarkeit, $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$	2,59	4,47	4,25	6,29	6,26
Dipolmoment, 10^{-30} C·m	0	0	0	0	0,4
Quadrupolmoment, 10^{-40} $C \cdot m^2$	0	0	6,67	0	8

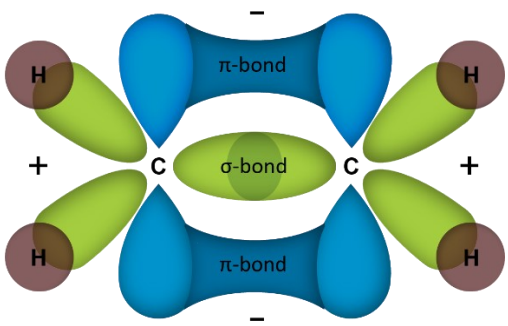

Abbildung 17: Orbitale, Bindungsarten und Ladungsverteilung im Ethenmolekül

Dynamische Durchbruchskurvenversuche im Spurenbereich benötigen ein Trägergas, das sinnvoll ausgewählt sein sollte, da es ansonsten zu Konkurrenzeffekten zwischen dem Trägergas und dem zu untersuchenden Adsorptiv kommen kann. In dieser Arbeit wurden Stickstoff und Helium verwendet. Stickstoff wird standardmäßig in vielen Prozessen als Inertgas eingesetzt [15]. Es wurde aus der internen Infrastruktur der Universität mit einer Reinheit von 99,999 % bezogen. Helium wurde aus Gasflaschen entnommen (*Air Liquide*, 99,999 %). Die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Stoffeigenschaften der Trägergase [93, 94]

	Stickstoff	Helium
Summenformel	N_2	He
Kritischer Moleküldurchmesser, nm	0,28	0,20
Polarisierbarkeit, $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$	1,74	0,20
Dipolmoment, 10^{-30} C·m	0	0
Quadrupolmoment 10^{-40} $C \cdot m^2$	≈ 4,65-4,9	<1

Für die Bewertung der inerten Eigenschaften der Gase sind eine geringe Polarisierbarkeit und geringe Multipolmomente von besonderer Wichtigkeit. Die Polarisierbarkeit von Stickstoff ist deutlich geringer als die der Adsorptive, allerdings besitzt das Molekül ein Quadrupolmoment. Helium ist sehr schwach polarisierbar und besitzt als einatomiges Gas kein Moment, es wird sich daher inerter als Stickstoff verhalten.

4.3 Versuchsanlage

Die experimentellen Arbeiten wurden an einer Versuchsanlage mit durchströmtem Festbettadsorber durchgeführt. Die Steuerung der Anlage erfolgt durch das Programm LabView (*National Instruments*). Der Aufbau ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt und lässt sich in vier Verfahrensschritte unterteilen.

Im **ersten Prozessschritt** (1) wird ein homogenes Gasgemisch mit definierter Adsorptivkonzen-tration hergestellt. Das Trägergas wird vor Eintritt in die Anlage in einer Druckwechsel-Adsorptionsanlage (pressure swing adsorption; PSA) getrocknet, um den Taupunkt dauerhaft auf unter -100 °C zu verschieben und eine Vereisung der Anlage bei niedrigen Prozesstemperaturen zu vermeiden. Vier thermische Massendurchflussregler (mass flow controller; MFC) des Typs GF40 der Firma *Brooks Instrument GmbH* sind in einem auf 35 °C temperierten Gehäuse installiert, da Temperaturschwankungen zu Ungenauigkeiten in der Dosierung führen können. Über MFC 1 wird die Anlage vor Versuchsbeginn mit Trägergas gespült und auf Prozesstemperatur gebracht. Über die MFCs 3 und 4 werden dem Trägergasstrom aus MFC 2 Kohlenwasserstoffe zugemischt. In Abhängigkeit des Trägergasvolumenstroms können Konzentrationen von 50 ppm bis 10000 ppm eingestellt werden. In einem statischen Mischer in der Rohr-

leitung wird das Gasgemisch homogenisiert. Über einen Bypass kann das Gemisch am Adsorber vorbei in die Analytik geführt werden, sodass die Konzentration vor Versuchsbeginn kontrolliert werden kann.

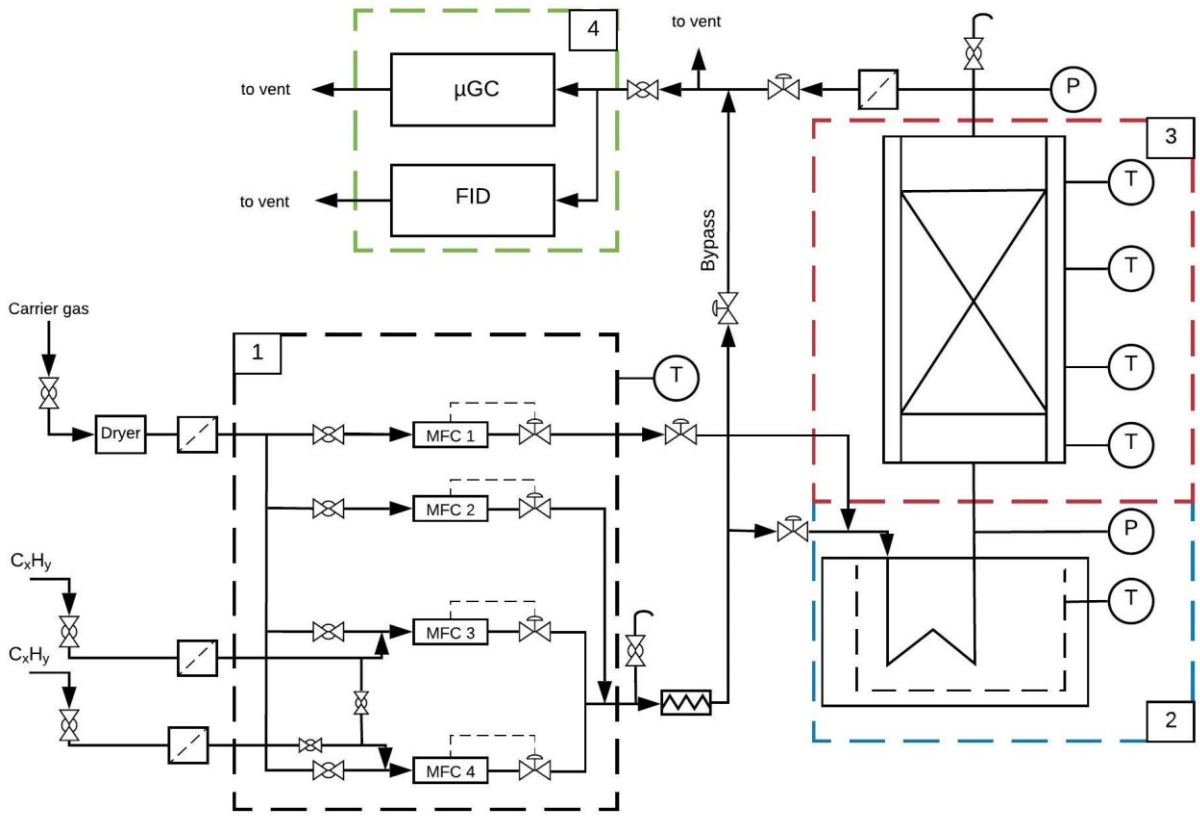

Abbildung 18: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage

Die thermische Konditionierung des Gasstroms und der Festbettschüttung wird im **zweiten Prozessschritt** (2) über ein Tiefkälteumwälzthermostat des Typs Proline RP 1290 der Firma *Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG* realisiert. Im Umwälzbad können Temperaturen stufenlos zwischen -88 °C und 200 °C eingestellt werden. Als Kältemittel wird Ethanol eingesetzt. Der Gasstrom wird in einer Kupferkühlschlange, die in das Thermostatbad eingelassen ist, auf Prozesstemperatur gebracht. Eine zusätzliche Wärmeübertragung erfolgt über einen umgepumpten Kühlmittelstrom, der durch den Doppelmantel des Adsorbers geleitet wird und diesen zusätzlich abkühlt. Zur Reduzierung von Kälteverlusten ist der Adsorber unmittelbar oberhalb des Umwälzthermostats angebracht und mit Isoliermaterial umkleidet. Sämtliche Rohrleitungen sind ebenfalls isoliert.

Die Adsorption findet im **dritten Prozessschritt** (3) statt. Der Adsorber besteht aus Edelstahl und misst 40 mm im Durchmesser und 200 mm in der Höhe, sodass gängige Richtwerte der

Adsorberauslegung eingehalten werden. So liegt das Verhältnis aus Partikeldurchmesser zu Adsorberdurchmesser für alle eingesetzten Adsorbentien >10 [96]. Das Verhältnis von Schütthöhe zu Adsorberdurchmesser ist für einen gefüllten Adsorber ≥5 [59]. Der Einfluss von Strömungseffekten wie Randströmungen kann somit vernachlässigt werden. Die Anlage ist gegen die Umgebung geöffnet, sodass sich der Prozessdruck innerhalb des Adsorbers aus dem Staudruck ergibt, der vom strömenden Gas erzeugt wird (≈10 $_n$L min^{-1}). Zur Überwachung des Vor- und Nachdrucks sind Drucksensoren des Typs DMP 33li der Firma *BD Sensors GmbH* angebracht. In Abhängigkeit des Volumenstroms beträgt der Prozessdruck 1,1 bar bis 1,15 bar. Thermoelemente des Typs T befinden sich unmittelbar vor der Festbettschüttung sowie im Adsorber auf Höhen von 0, 5, 10 und 15 cm zur Erfassung des axialen Temperaturprofils.

Das aus dem Adsorber austretende Gasgemisch wird im **vierten Prozessschritt** (4) zur kontinuierlichen Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration in die Analytik geleitet. Bei der Einkomponentenadsorption wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) des Typs 2010T der Firma *Testa GmbH* eingesetzt. Die Zwei-Punkt-Kalibrierung wird vor jedem Versuch mit hochreinem Stickstoff und einem Prüfgas (8300 ppm Propan in Stickstoff, *Air Liquide*) durchgeführt. Bei der Mehrkomponentenadsorption wird ein Micro-Gaschromatograph (µGC, Modell Fusion) der Firma *Inficon GmbH* genutzt. Der µGC ist als Zwei-Kanal-Gerät aufgebaut und wird mit Helium als Trägergas betrieben. In Modul A ist ein Backflush-Injektor installiert. In einer kurzen RT-Q-Vorsäule werden längerkettige Kohlenwasserstoffe aufgehalten, sodass sie nicht auf die Molsieb 5A-Hauptsäule gelangen und die Analysezeit verlängern. Durch das Einstellen des Injektors auf eine geeignete Backflush-Zeit werden die langsamen Komponenten in der Vorsäule mit Trägergas zurück in Richtung Säuleneingang gespült. Die Molsieb 5A-Säule in Modul A dient der Auftrennung von Methan und Permanentgasen. Modul B ist zur Trennung von Kohlenwasserstoffen mit einem Variable Volume Injector ohne Backflush und einer RT-Q-Säule ausgestattet. Beide Module nutzen jeweils einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Quantifizierung der Komponenten. In Tabelle 4 sind die Parameter von Modul B zur Trennung und Quantifizierung von Ethan und Ethen dargestellt.

Tabelle 4: Parameter von Modul B zur Trennung von Ethan und Ethen im µGC

Parameter	Wert
Injektionsdauer, ms	10
Injektortemperatur, °C	90
Systemdruck, psi	25
Datenrate, Hz	50
Säulentemperatur, °C	85
Haltedauer der Säulentemperatur, s	25
Probenahmedauer, s	15
Probeneingangstemperatur, °C	90

Der µGC wird vor der Messreihe mit jedem Gas, das analysiert werden soll, kalibriert. Hierfür wurden die Prüfgase Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen bei jeweils 500 ppm und 10000 ppm der Firma *Air Liquide* beschafft. Die Kalibriergerade in der Software des µGC wird so ausgewählt, dass sie die den Nullpunkt des Koordinatensystems schneidet.

4.4 Versuchsdurchführung

Die Adsorbentien werden unter Stickstoffatmosphäre gelagert, um Alterung vorzubeugen. Vor Versuchsbeginn werden Zeolithe bei 300 °C für 24 Stunden und Aktivkohlen bei 175 °C für zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt, um mögliche Restfeuchte und Vorbeladung aus der Umgebungsluft zu entfernen. Nach [74] ist nach diesen Konditionierungsmethoden kein Masseverlust mehr messbar.

Die Anlage wird mit Trägergas gespült und es wird in der Analyseeinheit geprüft, ob keine Kohlenwasserstoffe detektiert werden. Dann wird das Adsorbens gewogen (Waage ALC 3100.2, *ACCULAB*) und unter kontinuierlicher Trägergasspülung heiß in den Adsorber gefüllt. In Abhängigkeit des Stoffsystems und der Art der Messung wurden 30 g bis 180 g Adsorbens eingefüllt.

Der Thermostat wird auf die Prozesstemperatur eingestellt und der Adsorber über MFC 1 mit Trägergas gespült, bis die Prozesstemperatur erreicht ist. Soll für die Einkomponentenadsorption nur ein Adsorptivgas dosiert werden, werden die vorgeschalteten Ventile so eingestellt,

dass MFC 3 und 4 mit dem gleichen Gas beaufschlagt werden. So können insgesamt höhere Konzentrationen erreicht werden. Für die Mehrkomponentenadsorption wird die Ventilstellung so gewählt, dass eine Komponente durch MFC 3 und die andere Komponente durch MFC 4 dosiert wird. Dann wird in der Software *Brooks Smart Interface* die Kalibrierung der MFC auf das jeweilige Gas eingestellt. Der Feedstrom wird mit MFC 2, 3 und 4 auf die Eingangskonzentration eingestellt, bis diese in einem Zeitraum von 20 min im Mittel um nicht mehr als 2 % von der gewünschten Konzentration abweicht. Der Adsorber ist versuchsbereit, wenn die Temperatur im Adsorber in einem Zeitraum von 20 min im Mittel um nicht mehr als ±0,1 °C schwankt, sowie der Mittelwert der Messstellen im Adsorber um nicht mehr als ±1 °C von der geforderten Prozesstemperatur abweicht. Der Versuch wird gestartet, indem MFC 1 und der Bypass geschlossen werden und das Gasgemisch in den Adsorber geleitet wird.

Thermodynamisches Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Austrittskonzentration der Eintrittskonzentration entspricht und sich die Austrittskonzentration um nicht mehr als 1 % innerhalb von 20 min ändert. Dann kann entweder der nächste Gleichgewichtspunkt eingestellt werden, oder der Versuch wird beendet, in dem die Zufuhr des Adsorptivstromes durch Schließen von MFC 2 und 3 gestoppt wird.

4.5 Datenauswertung

Aus den experimentell aufgenommenen Durchbruchskurven können sowohl thermodynamische als auch kinetische Daten abgeleitet werden. Während die kinetischen Daten nur durch dynamische Simulation der Durchbruchskurven zugänglich sind (siehe Kapitel 3.4), können die thermodynamischen Daten mit Hilfe von Massenbilanzen aus den Durchbruchskurven extrahiert werden. Die verwendete Auswertemethodik wird im Folgenden vorgestellt.

4.5.1 Gleichgewichtsbeladung

Die Gleichgewichtsbeladung $X_{Gl,i}$ ist definiert als das Verhältnis aus adsorbierter Stoffmenge n_{ads} und eingesetzter Masse des Adsorbens m_A (Gleichung 4-1). Die Adsorbensmasse wird vor Versuchsbeginn abgewogen. Durch eine Massenbilanzierung um den Adsorber lässt sich die adsorbierte Stoffmenge aus der experimentell aufgenommenen Durchbruchskurve ermitteln (Abbildung 19 und Gleichung 4-1).

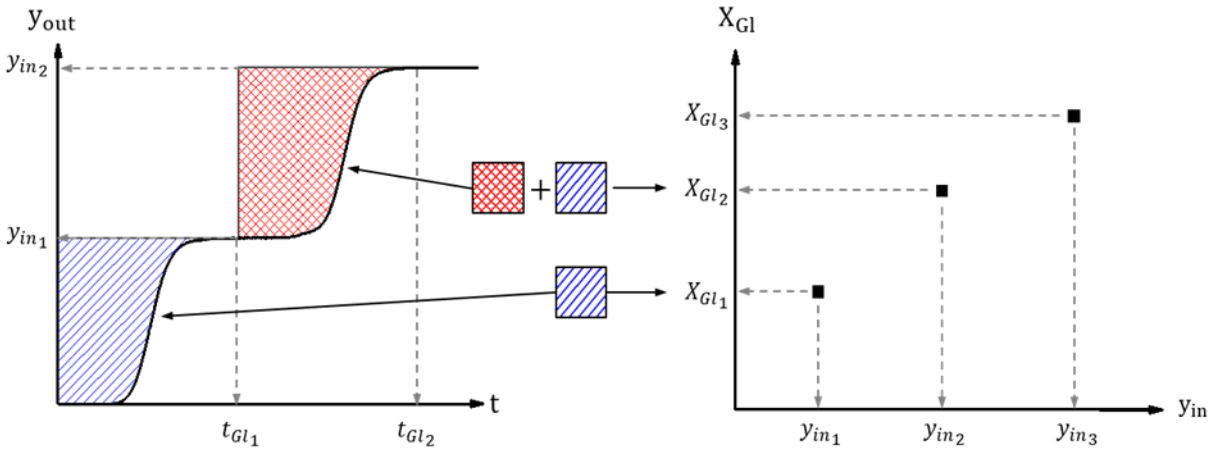

Abbildung 19: Schematische Darstellung der Ermittlung von Gleichgewichtsbeladungen aus Durchbruchskurven [74]

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

$\dot{n}_{in}$ entspricht der Summe der Stoffmengenströme aus MFC 2-4. Die Eintrittskonzentration y_{in} wird als Mittelwert der Austrittskonzentrationen y_{out} im Gleichgewicht über mindestens 20 min berechnet. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messungen beträgt im FID 2 s und im µGC etwa 45 s.

Für die Mehrkomponentenadsorption erweitert sich Gleichung 4-1 um weitere Komponenten. Eine ausführliche Herleitung ist im Anhang A1 beschrieben. Hier dargestellt ist die Massenbilanz der Mehrkomponentenadsorption für Komponente 1 eines binären Gemisches:

$$X_{Gl,i,1} = X_{Gl,i-1,1} + \frac{\dot{n}_{in}}{m_A} \cdot \sum_{j=j_{i,0}}^{j=j_{i,Gl}} \left(y_{in,1,i} - y_{out,1,j} \left(\frac{1 - y_{in,1,i} - y_{in,2,i}}{1 - y_{out,1,j} - y_{out,2,j}} \right) \right) \cdot \Delta t_j \qquad 4\text{-}2$$

Die Eingangskonzentration y_{in} wird aus dem arithmetischen Mittel der Ausgangskonzentration im Gleichgewicht über einen Zeitraum von mindestens 20 Minuten bestimmt.

$$y_{in,i} = \bar{y}_{out_{Gl}} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+600} y_{out,j}}{600} \qquad 4\text{-}3$$

Mit der zugehörigen Adsorptivkonzentration, die auch als Partialdruck ausgedrückt werden kann, bildet die berechnete Gleichgewichtsbeladung einen Punkt auf der Adsorptionsisotherme. Der Partialdruck im Gleichgewicht $p_{A,Gl}$ wird aus dem Produkt des mittleren Gesamtdrucks im

Gleichgewicht $\bar{p}_{ges,Gl}$, welcher dem arithmetischen Mittel der letzten 600 Werte (20 Minuten) des vor und nach dem Adsorber gemessenen Drucks entspricht, und dem Eingangsstoffmengenanteil y_{in} bestimmt.

$$\bar{p}_{ges,i} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+600} \bar{p}_{ges,j}}{600} = \frac{\sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+600} (p_{vor,j} + p_{nach,j})}{1200} \qquad 4\text{-}4$$

$$p_{A,Gl} = \bar{p}_{ges,Gl} \cdot y_{in} \qquad 4\text{-}5$$

4.5.2 Isothermen

Die mathematische Anpassung der experimentellen Isothermen (siehe Kapitel 2.3.2) wird mit der Software *OriginLab* durchgeführt. Die Anpassung wird am Beispiel der Toth-Isotherme nach Do [65] erläutert. Es handelt sich um ein globales Isothermenmodell, d.h. mit einem Ausdruck wird eine Isothermenschar über alle Temperaturen abgebildet.

$$\begin{aligned} &X_{Gl}(T, p_A) \\ &= X_{mon,0}(T_{ref}) \cdot \exp\left[\gamma \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \\ &\cdot \frac{b_0(T_{ref}) \cdot \exp\left[\frac{Q}{R \cdot T_{ref}} \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right] \cdot p_A}{\left(1 + b_0(T_{ref}) \cdot \exp\left[\frac{Q}{R \cdot T_{ref}} \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right] \cdot p_A\right)^{n_0(T_{ref}) + \alpha \cdot \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)}\Bigg)^{\frac{1}{n_0(T_{ref}) + \alpha \cdot \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)}}} \end{aligned} \qquad 4\text{-}6$$

Für die Toth-Isotherme werden sechs Parameter (rot markiert) mittels nichtlinearer Regression unter Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate der Beladung angepasst. Als Referenztemperatur wird für alle Systeme die niedrigste gemessene Temperatur verwendet (-80 °C). Als Gütekriterium des Fits wird das Korrelationsquadrat R^2 hinzugezogen. Sollen andere Isothermenmodelle (Langmuir, Freundlich, etc.) an einzelne Isothermen oder eine Isothermenschar angepasst werden, wird analog verfahren.

4.5.3 Isostere Adsorptionsenthalpie

Zur weiteren Charakterisierung von Adsorptionsprozessen werden die Adsorptionsenthalpien Δh_{ads} der untersuchten Stoffsysteme herangezogen. Eine etablierte Methode zur Abschätzung der beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpie ist die Isosterenmethode. Sie erfolgt über eine Analyse der Isothermen bei verschiedenen Temperaturen und ist ohne weiteren Messaufwand zu berechnen. Unter Annahme einer temperaturunabhängigen Adsorptionsenthalpie kann aus

der Gleichheit der chemischen Potentiale in der fluiden und in der sorbierten Phase die isostere Adsorptionsenthalpie in Anlehnung an die Gleichung von Clausius-Clapeyron berechnet werden [59].

$$\Delta h_{ads} = -R \cdot \left(\frac{\partial ln(p_{A,Gl})}{\partial \frac{1}{T}} \right) \Bigg|_{X_{Gl}=const.} \qquad 4\text{-}7$$

Die isostere Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} entspricht der Steigung der Isostere, die sich aus dem Verhältnis von logarithmischem Partialdruck des Adsorptivs $ln(p_A)$ und Kehrwert der Temperatur T^{-1} bei konstanter Beladung X_{Gl} berechnet (siehe Abbildung 20). Die Partialdrücke werden aus dem globalen Fit der Toth-Isotherme an das jeweilige Isothermenfeld berechnet (Gleichung 4-8). Zur Ermittlung der Steigung der Isostere wird eine lineare Regression unter Minimierung der Fehlerquadrate durchgeführt.

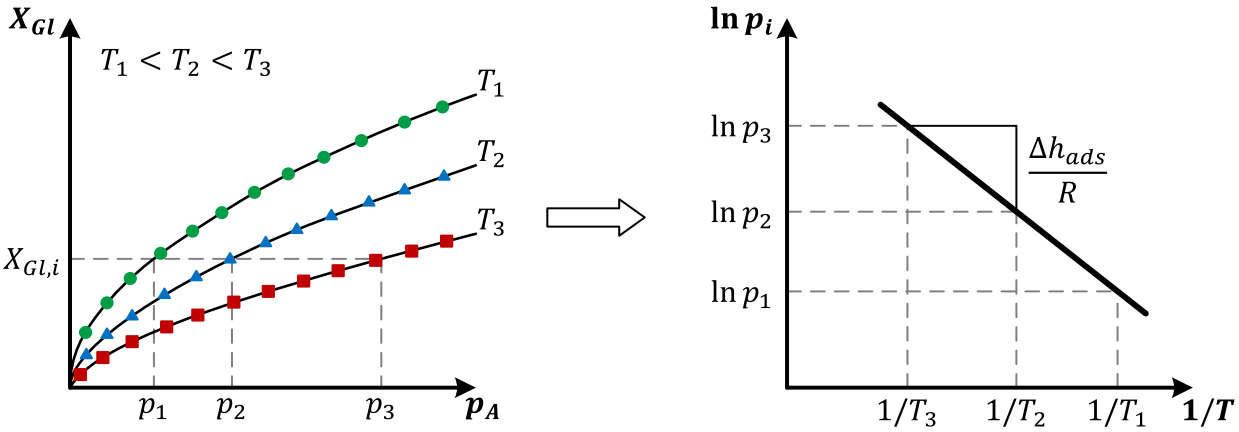

Abbildung 20: Exemplarische Bestimmung der isosteren Adsorptionsenthalpie

$$ln\,(p_{A,Gl}) = ln \left(\frac{X(T, p_{A,Gl})}{b(T) \cdot \left(X_{mon}(T)^{n(T)} - X(T, p_{A,Gl})^{n(T)} \right)^{\frac{1}{n(T)}}} \right) \qquad 4\text{-}8$$

4.5.4 Einfluss des Trägergases

Zur Quantifizierung des Trägergaseinflusses wurde die relative Kapazitätszunahme $S(T, p_{i,eq})$ nach Gleichung 4-9 für verschiedene Temperaturen und Partialdrücke berechnet als Verhältnis der Beladung des Adsorptivs bei Durchführung der Messung aus dem Trägergas Helium und der Beladung des Adsorptivs bei Durchführung der Messung aus dem Trägergas Stickstoff.

$$S(T, p_{A,Gl}) = \frac{X_{C_XH_Y in\ Helium}(T, p_{A,Gl})}{X_{C_XH_Y in\ Stickstoff}(T, p_{A,Gl})} \qquad 4\text{-}9$$

4.5.5 Bettausnutzungsgrad

Um den Einfluss der Temperaturabsenkung auf das dynamische Adsorptionsverhalten verschiedener Stoffsysteme zu vergleichen, wird der Bettausnutzungsgrad herangezogen. Der Bettausnutzungsgrad beschreibt das Verhältnis aus Durchbruchsbeladung zu Gleichgewichtsbeladung.

$$\eta_{Bett} = \frac{X_{DB}}{X_{Gl}} \qquad 4\text{-}10$$

Die Durchbruchsbeladung X_{DB} ist definiert als Beladung zu dem Zeitpunkt t_{DB}, bei dem die Austrittskonzentration y_{out} 1 ppm übersteigt.

4.5.6 IAST

Zur Vorhersage der Mehrkomponentenisothermen wird die IAS Theorie verwendet (Details siehe Kapitel 2.3.3). Das Gleichungssystem lässt sich analytisch nicht für die Toth-Isotherme, aber für die Langmuir-Isotherme lösen, die hierfür verwendet wurde. Zunächst wird der Reinstoffpartialdruck iterativ nach Gleichung 4-11 berechnet. Dann lassen sich alle weiteren Parameter des Gleichungssystems aus Kapitel 2.3.3 (siehe Gleichungen 2-8 und 2-15) zur Beschreibung der Mehrkomponentenisotherme berechnen.

$$p_1^0 = p_1 + \frac{b_2(T) \cdot p_2 \cdot p_1^0}{(1 + b_1(T) \cdot p_1^0)^{\frac{X_{mon,1}(T)}{X_{mon,2}(T)}} - 1} \qquad 4\text{-}11$$

4.6 Fehlerdiskussion

Im folgenden Kapitel werden die Unsicherheiten der experimentellen Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten analysiert. Zunächst werden Berechnungen der systematischen und der statistischen Abweichung durchgeführt. Dann wird die experimentelle Reproduzierbarkeit der Adsorptionsgleichgewichte anhand von Wiederholungsmessungen gezeigt.

4.6.1 Experimentelle Unsicherheiten

Die experimentell ermittelten Gleichgewichtsbeladungen sind fehlerbehaftet. Es wird unterschieden zwischen systematischen und statistischen Abweichungen. Systematische Abweichungen sind einseitig gerichtete Abweichungen vom wahren Messwert und können beispielsweise durch eine fehlerhafte Kalibrierung von Messgeräten entstehen. Statistische Abweichungen treten durch zufällige Schwankungen des Messsignals aufgrund von nicht erkennbaren äußeren Einflüssen auf. In Tabelle 5 sind die verwendeten Apparate mit den jeweiligen systematischen und statistischen Messunsicherheiten angegeben.

Tabelle 5: Systematische und statistische Messunsicherheiten der eingesetzten Apparate laut Herstellerangabe

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

Systematische Abweichung

Die relative systematische Messunsicherheit ergibt sich aus der Summe der maximalen Messunsicherheiten der zur Berechnung der Größe verwendeten Messgrößen [97]. Die relative systematische Unsicherheit des Gleichgewichtpartialdrucks berechnet sich für den FID aus der Unsicherheit des Konzentrationssignals, der Prüfgaskonzentration und des Drucksignals. Die

Versuchsdauer $t_{Versuch}$ beschreibt die Zeit zwischen der Kalibrierung des FID und dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes i. Der zeitlich veränderliche Anteil entspricht somit der Drift des Konzentrationssignals. Mit steigender Versuchszeit nimmt die systematische Unsicherheit des FID daher zu.

$$\frac{\Delta p_{A,Gl,sys;FID}}{p_{A,Gl,i}} = \pm\left(\frac{\Delta y_{in,FID,sys}}{y_{in,FID,i}} \cdot \frac{t_{Versuch,i}}{86400s} + \frac{\Delta y_{FID,Prüf,sys}}{y_{FID,Prüf}} + \frac{\Delta p_{ges,sys}}{\bar{p}_{ges,i}}\right) \qquad 4\text{-}12$$

Analog gilt für den µGC die Gleichung 4-13. Die Zeitabhängigkeit entfällt, da das Konzentrationssignal des µGC nicht driftet.

$$\frac{\Delta p_{A,Gl,sys,\mu GC}}{p_{A,Gl,i}} = \pm\left(\frac{\Delta y_{in,\mu GC,sys}}{y_{in,\mu GC,i}} + \frac{\Delta y_{\mu GC,Prüf,sys}}{y_{\mu GC,Prüf}} + \frac{\Delta p_{ges,sys}}{\bar{p}_{ges,i}}\right) \qquad 4\text{-}13$$

Die relative systematische Messunsicherheit der Gleichgewichtsbeladung wird aus der Summe der relativen systematischen Unsicherheiten des Konzentrationssignals, der Prüfgaskonzentration, des Stoffmengenstroms und der Waage bestimmt (FID: Gleichung 4-14, µGC: Gleichung 4-15).

$$\frac{\Delta X_{Gl,sys,FID}}{X_{Gl}} = \pm\left(\frac{\Delta y_{in,FID,sys}}{y_{in,FID,i}} \cdot \frac{t_{Versuch,i}}{86400s} + \frac{\Delta y_{FID,Prüf,sys}}{y_{FID,Prüf}} + \frac{\Delta \dot{n}_{MFC_2,sys}}{\dot{n}_{MFC_2}} + \frac{\Delta m_{A,sys}}{m_A}\right) \qquad 4\text{-}14$$

$$\frac{\Delta X_{Gl,sys,\mu GC}}{X_{Gl}} = \pm\left(\frac{\Delta y_{in,\mu GC,sys}}{y_{in,\mu GC,i}} + \frac{\Delta y_{\mu GC,Prüf,sys}}{y_{\mu GC,Prüf}} + \frac{\Delta \dot{n}_{MFC_2,sys}}{\dot{n}_{MFC_2}} + \frac{\Delta m_{A,sys}}{m_A}\right) \qquad 4\text{-}15$$

Zur Vereinfachung wird nur die relative systematische Messunsicherheit des Trägergasstroms, der von MFC 2 dosiert wird, berücksichtigt, da dieser Stoffmengenstrom einen Anteil von >99 % an dem Gesamtstoffmengenstrom ausmacht. Somit ist der Einfluss der Messunsicherheiten der MFCs 3 und 4 als gering einzuschätzen.

Statistische Abweichung

Die statistische Messunsicherheit Δz_{stat} einer berechneten Größe $z = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ kann nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz in Abhängigkeit der statistischen Unsicherheiten Δx_ider zur Berechnung der Größe z verwendeten Messgrößen x_i ermittelt werden.

$$\Delta z_{stat} = \pm\sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x_1} \cdot \Delta x_{1,stat}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2} \cdot \Delta x_{2,stat}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_n} \cdot \Delta x_{n,stat}\right)^2} \qquad 4\text{-}16$$

Die relative statistische Unsicherheit des Gleichgewichtspartialdrucks ergibt sich für beide Messgeräte entsprechend Gleichung 4-17 aus den statistischen Unsicherheiten der Eingangskonzentration und des Gesamtdrucks.

$$\frac{\Delta p_{A,Gl,i,stat}}{p_{A,Gl,i}} = \pm\sqrt{\left(\frac{\Delta y_{in,i,stat}}{y_{in,i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_{ges,i,stat}}{\bar{p}_{ges,i}}\right)^2} \qquad 4\text{-}17$$

Die statistischen Unsicherheiten der Eingangskonzentration $\Delta y_{in,i,stat}$ und gemitteltem Gesamtdruck $\Delta\bar{p}_{ges,i,stat}$ werden für den FID über die Standardabweichungen der jeweiligen Messgrößen im Gleichgewicht über die letzten 600 Messwerte (20 Minuten) berechnet. Nach Gleichung 4-3 berechnet sich die Eingangskonzentration y_{in} aus dem arithmetischen Mittel der Ausgangskonzentration im Gleichgewicht über einen Zeitraum von mindestens 20 Minuten.

$$\Delta y_{in,i,stat} = \sqrt{\frac{1}{(600-1)} \cdot \sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+600} \left(y_{out,j} - y_{in,i}\right)^2} \qquad 4\text{-}18$$

$$\Delta\bar{p}_{ges,i,stat} = \sqrt{\frac{1}{(600-1)} \cdot \sum_{j=j_{i,Gl}}^{j=j_{i,Gl}+600} \left(\bar{p}_{ges,j} - \bar{p}_{ges,i}\right)^2} \qquad 4\text{-}19$$

Für den µGC werden die Standardabweichungen der jeweiligen Messgrößen im Gleichgewicht über die letzten 25 Messwerte (ca. 20 Minuten) berechnet.

Die relative statistische Unsicherheit der Beladung ist abhängig von den statistischen Unsicherheiten des Stoffmengenstroms, der Adsorbensmasse und der Eingangs- und Ausgangskonzentration und berechnet sich für den FID nach Gleichung 4-20.

$$\frac{\Delta X_{Gl,i,stat}}{X_{Gl,n}} = \pm\left(\begin{array}{c} \left(\frac{\Delta\dot{n}_{MFC_2 stat}}{\dot{n}_{MFC_2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{A,stat}}{m_A}\right)^2 \\ + \sum_{n=1}^{i} \frac{\sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j=j_{Gl,n}} \left(\frac{\Delta t}{1-y_{out,j}}\right)^2 \cdot \Delta y_{in,n,stat}{}^2}{\left(\sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j=j_{Gl,n}} \frac{y_{in,n}-y_{out,j}}{1-y_{out,j}} \cdot \Delta t\right)^2} \\ + \sum_{n=1}^{i} \frac{\sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j=j_{Gl,n}} \left(\frac{y_{in,n}-1}{\left(1-y_{out,j}\right)^2} \cdot \Delta t\right)^2 \cdot \Delta y_{in,n,stat}{}^2}{\left(\sum_{j=j_{Gl,n-1}}^{j=j_{Gl,n}} \frac{y_{in,n}-y_{out,j}}{1-y_{out,j}} \cdot \Delta t\right)^2} \end{array}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 4\text{-}20$$

Für die Mehrkomponentenadsorption lässt sich die relative statistische Unsicherheit der Beladung der einen von zwei Komponenten nach Gleichung 4-21 berechnen.

Da in einem Versuch mehrere Gleichgewichtszustände durch eine schrittweise Erhöhung der Eingangskonzentration gemessen werden, hat die statistische Unsicherheit der vorherigen

Gleichgewichtszustände Einfluss auf die statistische Unsicherheit des aktuellen Gleichgewichtszustandes. Sie muss bei deren Berechnung berücksichtigt werden. Somit nimmt die statistische Unsicherheit der Gleichgewichtsbeladung mit steigender Anzahl an gemessenen Gleichgewichtszuständen zu.

$$\left(\frac{\Delta X_1}{X_1}\right)_{stat} = \left(\begin{array}{c} \left(\frac{\Delta \dot{n}}{\dot{n}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{Ads}}{m_{Ads}}\right)^2 \\ + \frac{\sum_i^n \left(\frac{y_{in,1} \cdot (1 - y_{2,out})}{1 - y_{1,out} - y_{2.out}}\right)^2 \cdot (\Delta t_i)^2 \cdot \left(\frac{\Delta y_{in,1}}{y_{in,1}}\right)^2}{\left(\sum_i^n \left(y_{in,1} - y_{out,1} - \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}}\right) \cdot \Delta t_i\right)^2} \\ + \frac{\sum_i^n \left(\frac{y_{out,1} \cdot (1 - y_{out,2})(y_{in,1} + y_{in,2} - 1)}{(y_{out,1} + y_{out,2} - 1)^2}\right)^2 \cdot (\Delta t_i)^2 \cdot \left(\frac{\Delta y_{out,1}}{y_{out,1}}\right)^2}{\left(\sum_i^n \left(y_{in,1} - y_{out,1} - \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}}\right) \cdot \Delta t_i\right)^2} \\ + \frac{\sum_i^n \left(\frac{y_{in,2} \cdot y_{out,1}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}}\right)^2 \cdot (\Delta t_i)^2 \cdot \left(\frac{\Delta y_{in,2}}{y_{in,2}}\right)^2}{\left(\sum_i^n \left(y_{in,1} - y_{out,1} - \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}}\right) \cdot \Delta t_i\right)^2} \\ + \frac{\sum_i^n \left(\frac{y_{out,2} \cdot y_{out,1} \cdot (y_{in,1} + y_{in,2} - 1)}{(1 - y_{out,1} - y_{out,2})^2}\right)^2 \cdot (\Delta t_i)^2 \cdot \left(\frac{\Delta y_{out,2}}{y_{out,2}}\right)^2}{\left(\sum_i^n \left(y_{in,1} - y_{out,1} - \frac{1 - y_{in,1} - y_{in,2}}{1 - y_{out,1} - y_{out,2}}\right) \cdot \Delta t_i\right)^2} \end{array} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 4\text{-}21$$

Gesamte Messunsicherheit

Für die Berechnung der gesamten Messunsicherheit werden die systematischen und statistischen Unsicherheiten des Gleichgewichtspartialdrucks und der Gleichgewichtsbeladung nach Gleichung 4-22 und 2-23 aufsummiert.

$$\frac{\Delta p_{A,i}}{p_{A,i}} = \frac{\Delta p_{A,i,sys}}{p_{A,i}} + \frac{\Delta p_{A,i,stat}}{p_{A,i}} \quad 4\text{-}22$$

$$\frac{\Delta X_{Gl}}{X_{Gl,i}} = \frac{\Delta X_{Gl,i,sys}}{X_{Gl,i}} + \frac{\Delta X_{Gl,i,stat}}{X_{Gl,i}} \quad 4\text{-}23$$

In Tabelle 6 werden Messunsicherheiten exemplarischer Messungen mit FID und µGC dargestellt. Bei der Messung mit dem FID ist die Messunsicherheit bei -80 °C größer als bei 20 °C, was auf einen stärkeren Drift im Signal bei längerer Versuchslaufzeit zurückzuführen ist (siehe Gleichung 4-12 und 4-13 und Abbildung 22 b). Das Signal des µGC unterliegt laut Hersteller keiner zeitlichen Drift. Insgesamt liegen die Messunsicherheiten des Konzentrationssignals bei 2-7 % und die der Beladung bei 3-8,5 %. Eine Ausnahme stellen Messungen von Propen an

Aktivkohle dar. Hier liegen die Unsicherheiten der Beladung bei bis zu 11 % und die des Partialdrucks bei 10 %, was auf eine sehr lange Versuchszeit von über einer Woche zurückzuführen ist.

Tabelle 6: Gemittelte Messunsicherheiten der Isothermenmessung mittels FID und µGC

	Reinstoffisotherme Ethen 20 °C		Reinstoffisotherme Ethen -80 °C	
	FID	µGC	FID	µGC
$\Delta p_i/p_i$, %	3,26	5,21	6,93	5,23
$\Delta X_i/X$, %	4,47	3,39	8,19	3,77
	Gemischisothermen µGC 20 °C		Gemischisothermen µGC -80 °C	
	Ethan	Ethen	Ethan	Ethen
$\Delta p_i/p_i$, %	5,21	5,22	5,23	5,23
$\Delta X_i/X$, %	3,36	3,39	3,43	3,60

4.6.2 Experimentelle Reproduzierbarkeit

Zusätzlich zur mathematischen Berechnung der Unsicherheiten wurde die experimentelle Reproduzierbarkeit mittels Wiederholungsmessungen untersucht. Dazu wurden sowohl die Durchbruchskurven von Ethen an der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra bei -20 °C und 500 Pa als auch die Durchbruchskurven von Propen am Zeolith 13X bei -20 °C und 500 Pa mehrfach unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind für die Aktivkohle (links) und für den Zeolith (rechts) in Abbildung 21 dargestellt. Für beide Stoffsysteme zeigen die Wiederholungsmessungen eine sehr hohe Übereinstimmung und damit eine gute Reproduzierbarkeit der Versuchsanlage für die Aufnahme von Durchbruchskurven mit dem FID. Es sind sowohl optisch als auch bei den berechneten Beladungen und Partialdrücken keine signifikanten Unterschiede festzustellen. So ergeben sich für die nach Gleichung 4-2 bestimmten Gleichgewichtsbeladungen Werte von 0,533 mol kg^{-1} (DBK 1) und 0,534 mol kg^{-1} (DBK 2) für die Aktivkohle. Die Gleichgewichtspartialdrücke, nach Gleichung 4-5 berechnet, weisen an der Aktivkohle Werte von 483,74 Pa (DBK 1) und 481,76 Pa (DBK 2) auf. Für den Zeolithen liegen die Beladungen in einem Bereich von 1,580 mol kg^{-1} für die DBK 1 und 1,570 mol kg^{-1} für die

DBK 2, während die Partialdrücke zu 502,32 Pa (DBK 1) und 506,28 Pa (DBK 2) ermittelt wurden. Dadurch ergeben sich sowohl für die Gleichgewichtsbeladung als auch für den Gleichgewichtspartialdruck an beiden Adsorbentien geringfügige Unterschiede kleiner 0,8 %. Die experimentell bestimmten Fehler sind somit für Einzeldurchbruchskurven deutlich kleiner als die durch Berechnung in Kapitel 4.6.1 abgeschätzten Fehler.

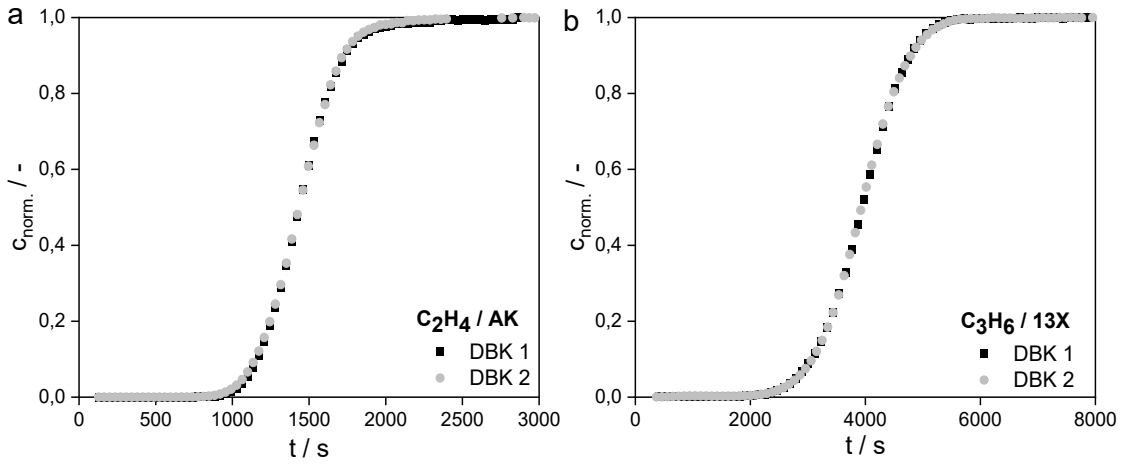

Abbildung 21: Wiederholungsmessungen von Ethen an AK (a) und Propen an 13X (b) bei -20 °C und 500 Pa, aufgenommen mit dem FID

Zusätzlich zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit einzelner Durchbruchskurven wurde auch untersucht, ob die aus den Einzeldurchbruchskurven berechneten Gleichgewichtsbeladungen mit aus kumulativen Isothermen berechneten Beladungen übereinstimmen. Dazu wurden für die Stoffsysteme Ethen an der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra bei -20 °C und Propen am Zeolith 13X bei -20 °C fünf Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Partialdrücken mit dem FID aufgenommen und mit den kumulativen Isothermen verglichen. Die Ergebnisse dieser Vergleiche sind in Abbildung 22 dargestellt. Die aus den Einzeldurchbruchskurven berechneten Gleichgewichtsbeladungen stimmen über den gesamten Messbereich sehr gut mit den kumulativen Isothermen überein.

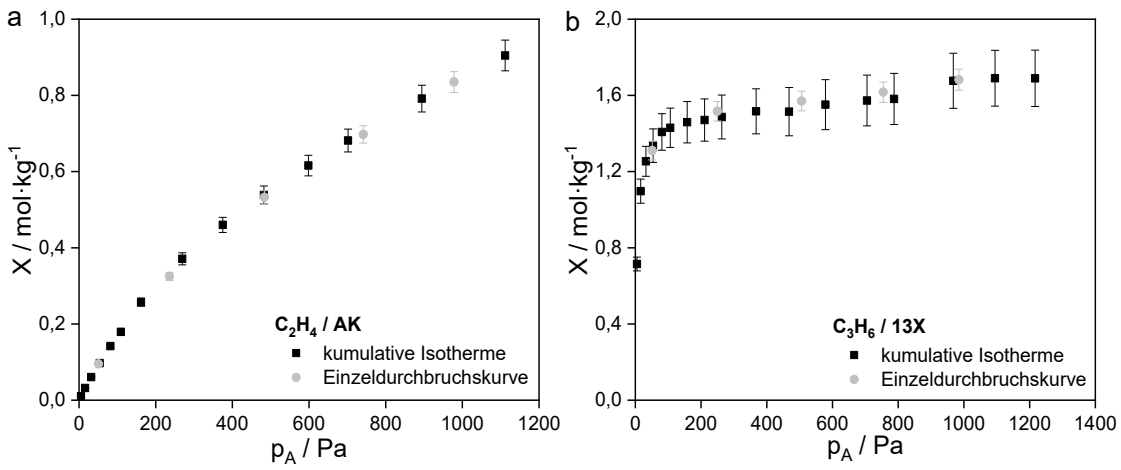

Abbildung 22: Vergleich kumulativer Isothermen mit Einzeldurchbruchskurven von Ethen an AK (a) und Propen am 13X (b), aufgenommen mit dem FID

Außerdem wurde die Reproduzierbarkeit von Isothermen untersucht, die mittels kumulativer Durchbruchskurvenmessung aufgenommen wurden. Die Ergebnisse der Messung mit dem µGC sind in Abbildung 23 dargestellt und zeigen nahezu identische Verläufe. Die berechneten Abweichungen betragen beim letzten Gleichgewichtspunkt im Mittel 3,4 % für die Beladung und 5,2 % für den Partialdruck. Die Abweichungen aus der Reproduzierbarkeitsmessung betragen 3,4 % für die Beladung und 0,7 % für den Partialdruck. Somit wird bei kumulativ gemessenen Isothermen die Abweichung der Beladung durch die Gaußsche Fehlerrechnung treffend abgeschätzt, während die Abweichung des Partialdrucks deutlich überschätzt wird.

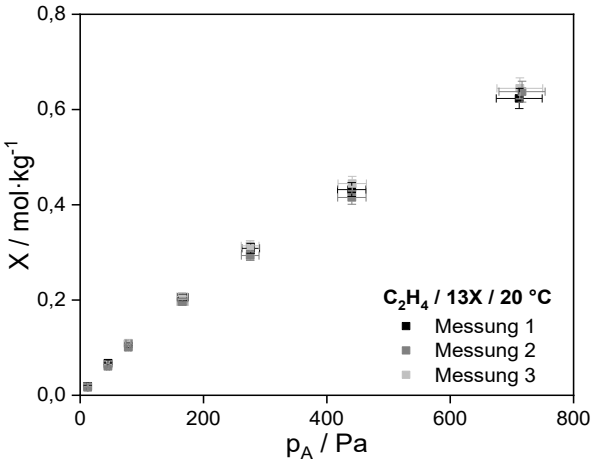

Abbildung 23: Reproduzierbarkeit der Adsorptionsisothermen von Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C, aufgenommen mit dem µGC

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Hauptteil dieser Arbeit werden die experimentellen und simulativen Ergebnisse gezeigt und diskutiert. Im ersten Kapitel wird die Koadsorption von Trägergasen bei tiefen Temperaturen untersucht. Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit der Thermodynamik und Kinetik der Adsorption von Alkanen und Alkenen im Reinstoff. Die Gemischadsorption wird im dritten Kapitel behandelt.

5.1 Koadsorption des Trägergases

Zur Untersuchung der Koadsorption des Trägergases bei der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wurden Adsorptionsisothermen von Methan und Ethan aus den Trägergasen Stickstoff und Helium bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C und Partialdrücken von 5 Pa bis 1250 Pa aufgenommen und miteinander verglichen. Die Messungen wurden an einer Aktivkohle und einem Zeolithen durchgeführt, sodass Aussagen über Koadsorptionseffekte an chemisch und strukturell unterschiedlichen Oberflächen getroffen werden können. Aus der Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpien lassen sich Rückschlüsse auf Art und Stärke der Wechselwirkungen ziehen. Darüber hinaus wird die Kapazitätszunahme als Quotient der Beladung bei der Adsorption aus Stickstoff und Helium in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur berechnet. So können die Einflussfaktoren auf die Koadsorption des Trägergases quantifiziert und diskutiert werden. Die Ergebnisse wurden bereits in [67] veröffentlicht.

5.1.1 Koadsorption an Aktivkohle

Abbildung 24 zeigt Adsorptionsisothermen von Methan an der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra für Temperaturen von -80 °C bis 0 °C in den Trägergasen Stickstoff (a) und Helium (b). In Stickstoff (a) sind die Isothermen linear. Die Henry-Koeffizienten steigen mit abnehmender Temperatur (siehe Anhang A2). Die Adsorptionsisothermen von Methan aus Helium (b) sind demgegenüber gekrümmt. Die Krümmung nimmt mit Absenken der Temperatur deutlich zu. Besonders bei -80 °C steigt die Beladung bei niedrigen Partialdrücken steil an. Mit Abnahme der Temperatur wird die kinetische Energie der Adsorptive reduziert und es können energetisch weniger attraktive Adsorptionsplätze belegt werden, was zu einer Erhöhung der Beladung führt. Mit zunehmendem Partialdruck wird die Steigung flacher, da weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen und sich die Beladung der Sättigung nähert. Im dargestellten Partialdruckbereich wird bei keiner Temperatur ein Sättigungsplateau erreicht.

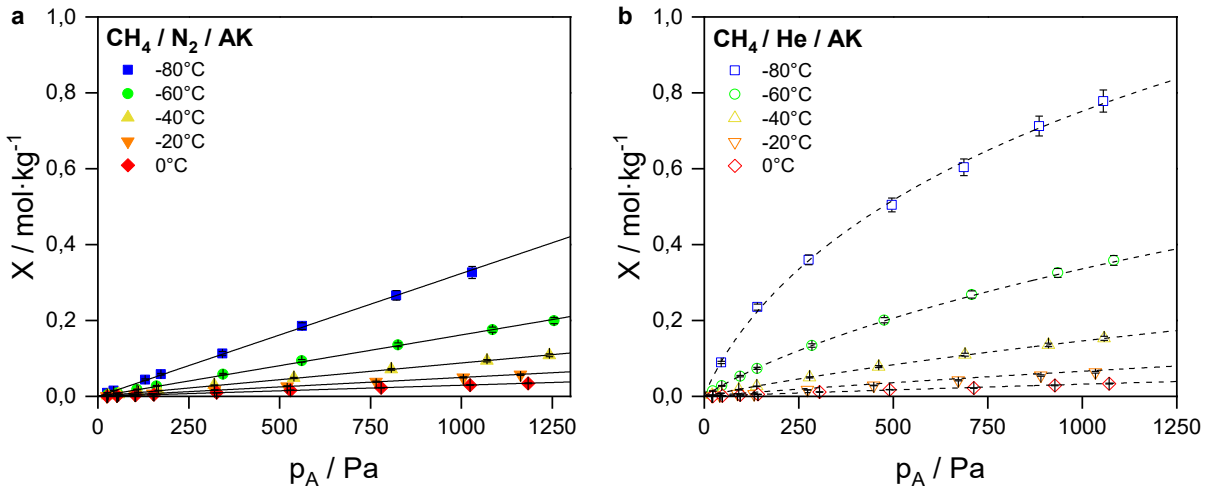

Abbildung 24: Adsorptionsisothermen von Methan aus Stickstoff (a) und Helium (b) an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Durchgezogene Linien: Henry-Fit; gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit

Neben der Änderung der Isothermenform erzielt Methan in Helium über alle Temperaturen und Partialdrücke hinweg höhere Beladungen als Methan in Stickstoff. Ein ausgeprägter Einfluss des Trägergases Stickstoff auf die Adsorption von Methan ist deutlich erkennbar.

Abbildung 25 zeigt Adsorptionsisothermen von Ethan an der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra für Temperaturen von -80 °C bis 20 °C in beiden Trägergasen. Beide Isothermenfelder zeigen gekrümmte Isothermen. Die Krümmung der Isothermen wird stärker mit Absenken der Temperatur. Bei niedrigen Partialdrücken ist die Steigung der Isothermen groß und nimmt mit Erhöhung der Konzentration ab, ohne jedoch ein Sättigungsplateau zu erreichen. Außerdem zeigt sich auch hier eine signifikante Temperaturabhängigkeit der Beladung.

Die Isothermen von Ethan in Helium und in Stickstoff verlaufen nahezu deckungsgleich. Die Messungen in Helium liegen zwar erwartungsgemäß etwas oberhalb derer in Stickstoff, die Abweichungen bewegen sich allerdings im Rahmen der Fehlerbalken. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Adsorption von Methan wird hier keine signifikante Koadsorption des Trägergases Stickstoff festgestellt. Eine Konkurrenzadsorption zwischen Stickstoff und Ethan liegt nicht vor.

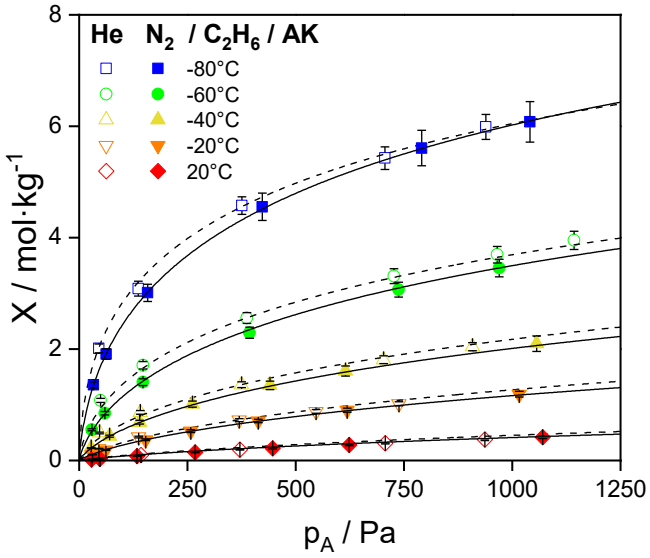

Abbildung 25: Adsorptionsisothermen von Ethan aus Stickstoff (durchgezogene Linie, gefüllte Symbole) und Helium (gestrichelte Linie, offene Symbole) an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Durchgezogene und gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit

Ein Vergleich der Kapazitäten von Ethan und Methan in Helium zeigt, dass Ethan eine 8-fach höhere Beladung bei -80 °C und 1250 Pa erreicht. In der Reihe der homologen Alkane steigen die Anzahl der Bindungsatome und die Polarisierbarkeit mit der Kettenlänge an, sodass stärkere Dispersionswechselwirkungen mit der Aktivkohleoberfläche eingegangen werden können [41, 47].

5.1.2 Koadsorption an Zeolith 13X

In Abbildung 26 sind die Isothermenfelder von Methan in Stickstoff (a) und in Helium (b) am Zeolith 13X für Temperaturen von -80 °C bis 0 °C dargestellt. Alle Isothermen verlaufen im dargestellten Partialdruckbereich linear. Die Henry-Koeffizienten steigen für beide Messungen mit Absinken der Temperatur an, wobei die Beladung für Methan in Helium deutlich stärker zunimmt und höhere Werte erreicht als die Beladung von Methan in Stickstoff (siehe Anhang A2). Es ist von einem Einfluss des Trägergases auszugehen. Methan adsorbiert am Zeolith 13X aufgrund von Dispersions- und induzierten Wechselwirkungen mit der Oberfläche. Laterale Wechselwirkungen scheinen in diesem niedrigen Partialdruckbereich (noch) keine Rolle zu spielen, da die Isothermen Henry-Verhalten zeigen.

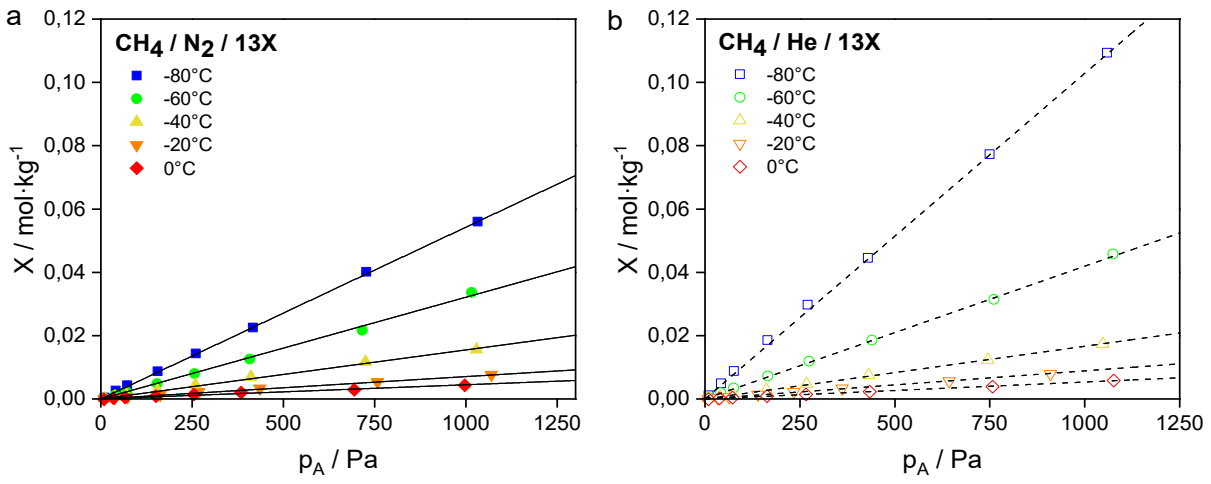

Abbildung 26: Adsorptionsisothermen von Methan aus Stickstoff (a) und Helium (b) an Zeolith 13X bei Temperaturen von -80 °C bis 0 °C. Gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit

Abbildung 27 zeigt Isothermen von Ethan in Stickstoff und in Helium am Zeolith 13X für Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Die Isothermen sind von 20 °C bis -40 °C linear und von -60 °C bis -80 °C rechtsgekrümmt. Bei niedrigen Partialdrücken und tiefen Temperaturen weichen die Isothermen in den beiden Trägergasen voneinander ab. Bei hohen Partialdrücken größer 1000 Pa nähern sich die Isothermen einander an. Somit wird bei diesem Stoffsystem Koadsorption in geringem Maße insbesondere bei tiefen Temperaturen festgestellt.

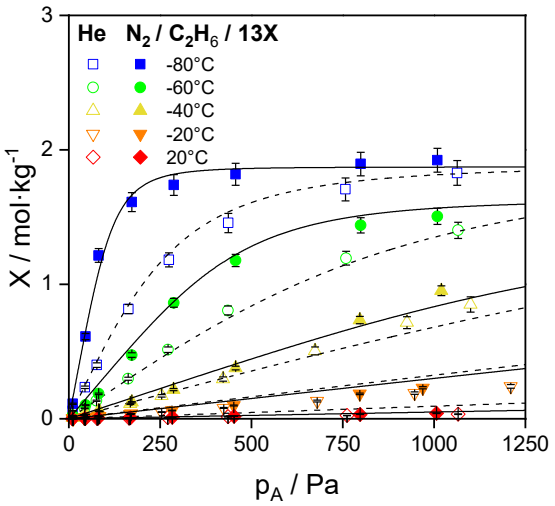

Abbildung 27: Adsorptionsisothermen von Ethan aus Stickstoff (durchgezogene Linie, gefüllte Symbole) und Helium (gestrichelte Linie, offene Symbole) an Zeolith 13X bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Durchgezogene und gestrichelte Linien: globaler Toth-Fit

5.1.3 Isostere Adsorptionsenthalpien

Die isosteren Adsorptionsenthalpien wurden aus den Messdaten berechnet, indem mindestens drei Messpunkte zur Konstruktion von Isosteren verwendet wurden. Eine Extrapolation über die Messdaten hinaus wurde vermieden.

Es wurden Isosteren für Beladungen von 0,004 mol bis 2,1 mol und Temperaturen von -80 °C bis 20 °C ermittelt. Die Steigung der Isosteren wurde mit linearer Regression berechnet und die Korrelationskoeffizienten betrugen stets R^2>0,99. Abbildung 28 zeigt die isosteren Adsorptionsenthalpien [kJ mol^{-1}] über der Beladung des Adsorbens [mol kg^{-1}] für alle Stoffsysteme.

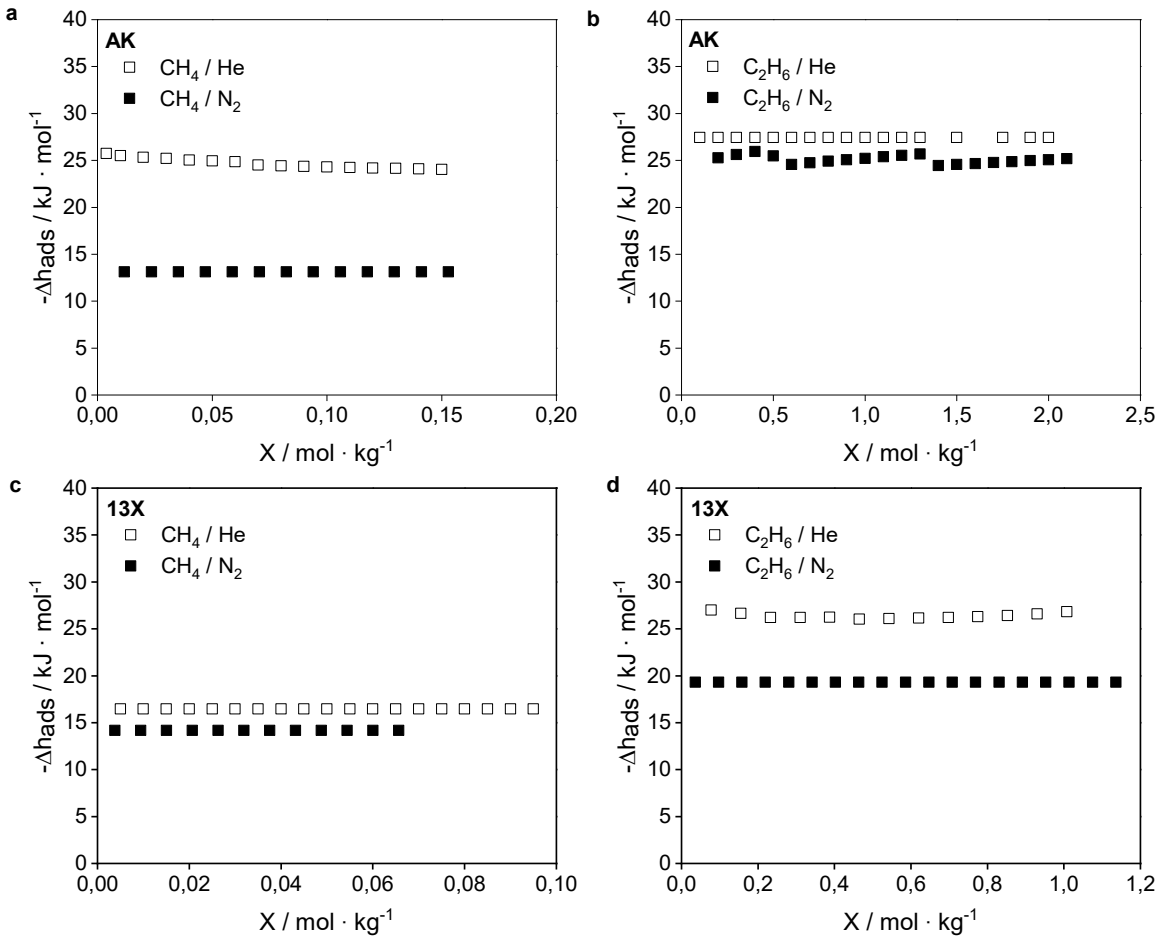

Abbildung 28: Isostere Adsorptionsenthalpien für Methan (a) und Ethan (b) an Aktivkohle, und Methan (c) und Ethan (d) an Zeolith 13X aus den Trägergasen Helium (offene Symbole) und Stickstoff (gefüllte Symbole)

Das Stoffsystem Methan-Stickstoff an der Aktivkohle zeigt eine konstante isostere Adsorptionsenthalpie von 13,1 kJ mol^{-1} über den gesamten Beladungsbereich (Abbildung 28 a). Die En-

thalpie von Methan in Helium nimmt mit steigender Beladung leicht ab, liegt jedoch mit durchschnittlich 25 kJ mol^{-1} deutlich über der Enthalpie von Methan in Stickstoff. Die Enthalpie aus Stickstoff stimmt gut mit Daten verschiedener Aktivkohlen aus der Literatur überein [43]. Vermutlich stört Stickstoff die Adsorption von Methan, indem es energetisch wertvolle Adsorptionsplätze, z.B. solche in Mikroporen mit geringen Porenradien, belegt. Diese Plätze, die besonders bei heterogenen mikroporösen Adsorbentien wie Aktivkohlen vorhanden sind, bieten den Molekülen mehrere Porenwände an, sodass stärkere Wechselwirkungen eingegangen werden können [98]. Methan hat kein Dipol- und kein Quadrupolmoment (Tabelle 2). Stickstoff hat ein Quadrupolmoment von rund $4{,}8 \cdot 10^{-40}$ $C \cdot m^2$ (Tabelle 3) und eine geringere Polarisierbarkeit als Methan. Aufgrund des großen Überschusses des Trägergases gegenüber dem Adsorptiv kann Stickstoff trotz geringerer Polarisierbarkeit mit Methan um Adsorptionsplätze konkurrieren, die in der Folge von Methan nicht mehr belegt werden können. Somit werden die Verfügbarkeit und die energetische Verteilung von Adsorptionsplätzen auf der Aktivkohleoberfläche für Methan durch die Konkurrenz des Stickstoffs verändert. Es verbleiben lediglich Plätze mit sehr ähnlichem Adsorptionspotential. Im Trägergas Helium sind weiterhin alle Plätze vorhanden, da Helium aufgrund der deutlich niedrigeren Polarisierbarkeit, des fehlenden Dipol- und Quadrupolmoments und des kleineren Moleküldurchmessers nur in sehr geringem Maße mit der Oberfläche des Adsorbens interagiert. So können in Helium deutlich höhere Beladungen für Methan erreicht werden. Außerdem zeigt sich der Einfluss der Koadsorption sowohl in der Änderung der Isothermenform von linear in Stickstoff zu gekrümmt in Helium als auch darin, dass die Enthalpie für Methan in Stickstoff konstant ist, während der leicht abfallende Verlauf der Enthalpie von Methan in Helium für eine energetisch heterogene Oberfläche spricht.

Im Fall der Adsorption von Ethan in Helium und in Stickstoff an der Aktivkohle ergeben sich konstante Enthalpien von durchschnittlich 27,5 kJ mol^{-1} bzw. 25,5 kJ mol^{-1} (Abbildung 28 b). Die Enthalpie für Ethan in Stickstoff zeigt zwei kleine Sprünge, die nicht auf einen physikalischen Ursprung zurückzuführen sind, sondern systematische Artefakte der Isosterenmethode sind [47]. Den Adsorptiven steht in beiden Trägergasen nahezu die gleiche energetische Verteilung von Adsorptionsplätzen zur Verfügung. Im Gegensatz zu Methan kann Ethan das Trägergas Stickstoff von den Adsorptionsplätzen verdrängen, da Ethan mehr Bindungsstellen und eine höhere Polarisierbarkeit aufweist. Da sich sowohl die Isothermen als auch die Enthalpien in beiden Trägergasen nur geringfügig unterscheiden, kann der Trägergaseinfluss auf die Adsorption von Ethan an der Aktivkohle als vernachlässigbar eingestuft werden. Die isosteren Adsorptionsenthalpien sind konstant über den abgedeckten Beladungsbereich. Wegen der energetischen Heterogenität der Oberfläche bei Aktivkohlen wäre ähnlich wie beim Methan ein

leichter Abfall der Adsorptionsenthalpie zu erwarten. Experimentelle Messungen der Adsorptionsenthalpie von Ethan an der Aktivkohle Norit RX 1 Extra in einem Sensorgaskalorimeter zeigen eine leichte Abnahme in dem betrachteten Beladungsbereich [99]. Offensichtlich reicht bei Ethan die Isosterenmethode nicht aus, um diesen Effekt wiederzugeben.

Die Adsorptionsenthalpien von Methan am Zeolith 13X bleiben über den gesamten Beladungsbereich konstant, was typisch für homogene Oberflächen und Adsorption im Henry-Bereich ist (Abbildung 28 c). Experimentelle Ergebnisse aus Messungen mittels Sensorgaskalorimeter von Mauer et. al bestätigen die konstante Enthalpie für Methan an Zeolith 13X in einem Beladungsbereich bis 0,78 mol kg^{-1} (dort 18,6 kJ mol^{-1}) [100]. Grundsätzlich gibt es auf dem Zeolithen energetisch unterschiedlich wertige Adsorptionsplätze (Kationenplätze, Gitterplätze). In dem Kapazitätsbereich bis 0,78 mol kg^{-1} wird allerdings nur eine Art von Adsorptionsplätzen (die energetisch hochwertigsten) belegt. Die Enthalpien betragen für Methan in Helium 16,5 kJ mol^{-1} und für Methan in Stickstoff 14 kJ mol^{-1}. In der Literatur werden ähnliche und leicht höhere Werte berichtet [12, 27, 28, 48, 100]. Anhand der Isothermen wurde ein Einfluss des Trägergases festgestellt, was sich auch in dem konstanten Unterschied der Enthalpien zeigt. Im Vergleich zur Adsorption von Methan an der Aktivkohle ist der Einfluss des Trägergases weniger stark ausgeprägt.

Der Unterschied der Enthalpien ist beim Stoffsystem Ethan am Zeolith 13X mit 7 kJ mol^{-1} deutlich ausgeprägt (Abbildung 28 d). In der Literatur wurden ähnliche Enthalpien gefunden [99]. Ethan in Stickstoff kann weniger starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Zeolith 13X ausbilden als mit der Aktivkohle, weshalb Stickstoff besonders bei niedrigen Partialdrücken von Ethan schlechter verdrängt werden kann.

5.1.4 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Koadsorption

Um die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Koadsorption zu quantifizieren, wurde die Kapazitätszunahme als Quotient aus der Beladung im Trägergas Helium und der Beladung in Stickstoff für Temperaturen von -80 °C bis 20 °C und Konzentrationen von 250 Pa, 500 Pa und 1000 Pa berechnet (Gleichung 4-9). Die Ergebnisse aller Stoffsysteme sind in Abbildung 29 dargestellt.

Der Einfluss der Koadsorption ist am stärksten ausgeprägt für die Adsorption von Methan an der Aktivkohle (Abbildung 29 a). Bei -80 °C und 250 Pa erhöht sich die Kapazität durch den

Trägergaswechsel um das Vierfache. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Einfluss ab, bis das Trägergas bei 20 °C keine Auswirkung mehr hat.

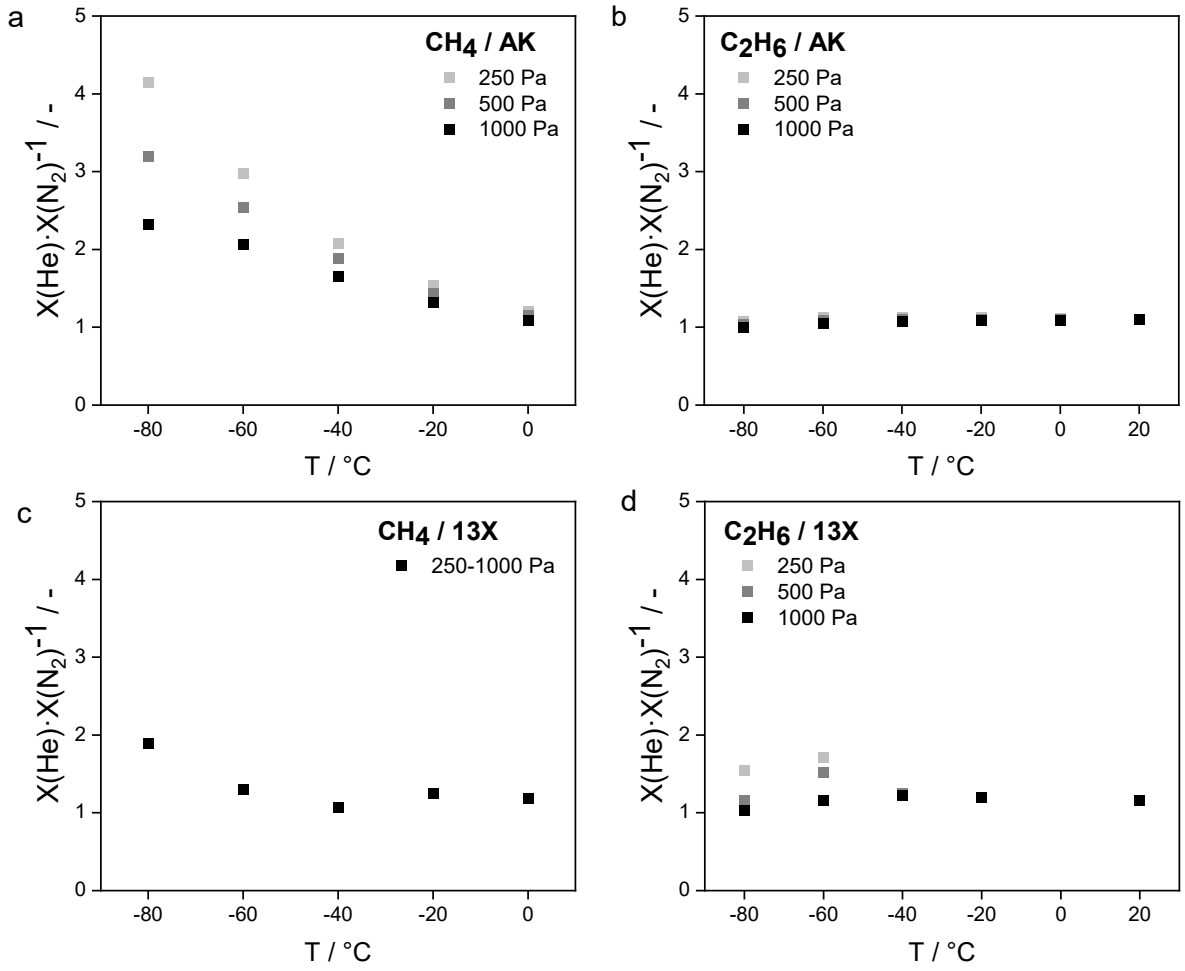

Abbildung 29: Kapazitätsquotient aus der Beladung in Helium und in Stickstoff für Methan (a) und Ethan (b) an Aktivkohle und Methan (c) und Ethan (d) an Zeolith 13X als Funktion der Temperatur (-80 °C bis 20 °C) und des Partialdrucks (250 Pa bis 1000 Pa)

Zur Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Koadsorption kann die van't Hoff-Gleichung herangezogen werden (Gleichung 5-1). Sie beschreibt die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Gleichgewichts mit K als Verteilungskoeffizient zwischen der sorbierten und der fluiden Phase.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial \mathrm{T}}\right)_P = \frac{\Delta h_{ads}}{RT^2} \qquad 5\text{-}1$$

Die Oberfläche eines heterogenen Adsorbens wie der Aktivkohle besteht aus Adsorptionsplätzen mit unterschiedlicher energetischer Wertigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Besetzung ist nach Gleichung 5-1 für die energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze unterschiedlich

stark ausgeprägt. Je größer die Adsorptionsenthalpie der Plätze, desto stärker ist ihr Bedeckungsgrad von der Temperatur abhängig. Wird die Temperatur abgesenkt, steigt der Bedeckungsgrad energetisch attraktiver Plätze deutlich stärker an als der Bedeckungsgrad von Plätzen mit geringer Adsorptionsenthalpie. Eine Skizze dient der Verdeutlichung des Mechanismus. Wird die Messung im Trägergas Helium durchgeführt, gibt es keine Blockierung von Adsorptionsplätzen (Abbildung 30 unten).

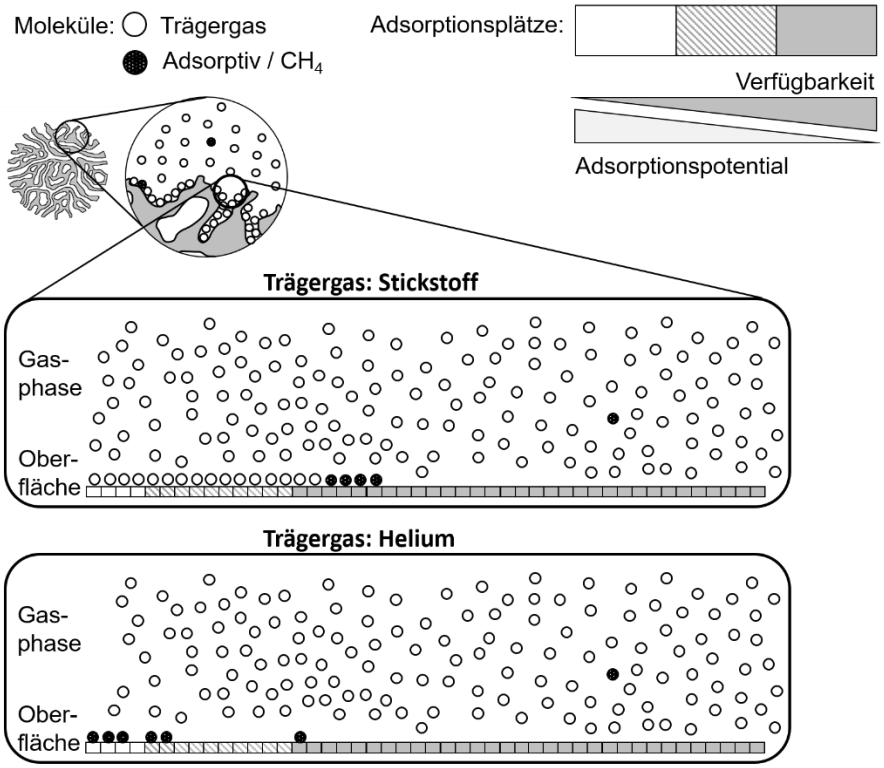

Abbildung 30: Schematisches Modell der Adsorption von Methan aus Stickstoff (oben) und Helium (unten) an einem heterogenen Adsorbens

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Koadsorption ist die Adsorptivkonzentration. Die Koadsorption wird verstärkt durch eine Verringerung der Adsorptivkonzentration. Dies wird am Beispiel der Adsorption von Methan an der Aktivkohle diskutiert (Abbildung 29 a). Hier nimmt die Kapazität um den Faktor 2,3 bei 1000 Pa und um den Faktor 4,1 bei 250 Pa zu (-80 °C). Modellhaft kann man sich Folgendes vorstellen: Die Konkurrenz durch Stickstoff blockiert Adsorptionsplätze (Abbildung 30). Weil Methan stärker mit der Oberfläche wechselwirkt als Stickstoff, kann Methan den Stickstoff dort wieder verdrängen. Da für die Verdrängung Energie benötigt wird, ist die energetische Wertigkeit des eingenommenen Platzes niedriger als die energetische Wertigkeit bei der Adsorption auf einem freien Platz dieser Sorte. Dies entspricht formal einer

niedrigeren Henry-Konstante und resultiert im Experiment in einer flacheren Isotherme (Abbildung 24 links). Entsprechend ist die adsorbierte Menge an Methan geringer. Bei höheren Partialdrücken des Methans sind die Isothermen aus Helium stärker gekrümmt als die Isothermen aus Stickstoff (Abbildung 24 rechts). Dies deutet auf eine Sättigung der wertvollsten Plätze hin. Im selben Konzentrationsbereich verlaufen die Isothermen aus Stickstoff weiterhin linear, da aufgrund der niedrigen Beladung noch keine Sättigung vorliegt. Somit wird mit zunehmender Methankonzentration in der Gasphase und damit zunehmender Beladung die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze etwas ähnlicher und die Kapazitätszunahme geringer. Die Kapazitätszunahme wird mit zunehmender Temperatur schwächer, weil die energetische Wertigkeit der Plätze insgesamt sinkt.

Die Darstellung der Kapazitätszunahme zeigt wieder, dass die Adsorption von Ethan an der Aktivkohle nicht vom Trägergas beeinflusst wird (Abbildung 29 b). Hier sind die Wechselwirkungen des Ethans mit der Oberfläche ausreichend stark, um die Stickstoffmoleküle verdrängen zu können.

Die Kapazitätszunahme der Adsorption von Methan am Zeolith 13X ist lediglich temperatur- und nicht konzentrationsabhängig (Abbildung 29 c). Dies kann mathematisch mit der stets linearen Henry-Isothermenform beider Isothermenfelder begründet werden. Ein Wechsel des Trägergases führt im Gegensatz zur Adsorption von Methan an der Aktivkohle nicht zu einer Änderung der Isothermenform. Die Temperaturabhängigkeit ist am Zeolith 13X deutlich geringer ausgeprägt als beim Stoffsystem Methan-Aktivkohle. Ein signifikanter Einfluss ist lediglich bei -80 °C und -60 °C festzustellen. Die Oberfläche des Zeolith 13X ist deutlich homogener als die der Aktivkohle (siehe Kapitel 5.1.3). Dies wird in der Skizze in Abbildung 31 veranschaulicht. Alle verfügbaren Adsorptionsplätze haben in dem gemessenen Beladungsbereich eine ähnliche Adsorptionsenthalpie, die für Ethan und Methan auch etwas niedriger ist als die der Aktivkohle. Nach van‘t Hoff gilt, dass eine Temperaturabsenkung weniger Einfluss auf die Kapazitätszunahme des Zeolith 13X als auf die Kapazitätszunahme der Aktivkohle hat.

Unerwartet ist, dass der Einfluss der Koadsorption am Zeolith 13X insgesamt weniger ausgeprägt ist als an der Aktivkohle. Die Vermutung, dass das Quadrupolmoment des Stickstoffs stärkere Wechselwirkungen mit den Kationen des Zeolith 13X gegenüber der unpolaren Aktivkohleoberfläche ausbildet, kann nicht bestätigt werden. Möglicherweise bieten die sehr schmalen Mikroporen der Aktivkohle dem Stickstoffmolekül stärkere Wechselwirkungen mit mehreren Porenwänden an.

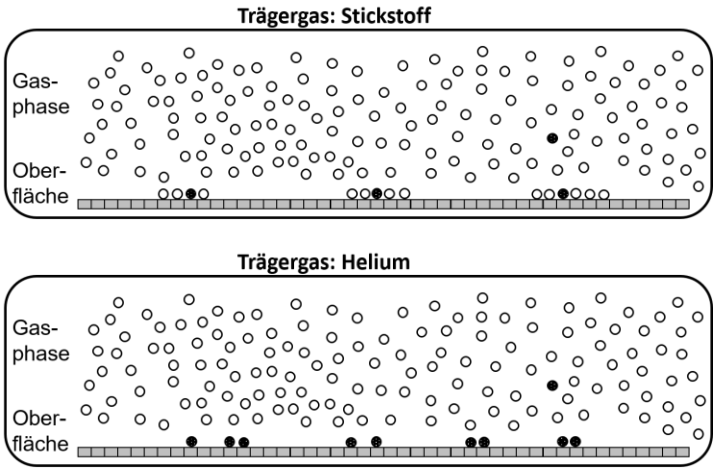

Abbildung 31: Schematisches Modell der Adsorption von Methan aus Stickstoff (oben) und Helium (unten) an einem homogenen Adsorbens

Auch bei der Adsorption von Ethan am Zeolith 13X nimmt das Trägergas wenig Einfluss (Abbildung 29 d). Eine leichte Konzentrationsabhängigkeit wird für die tiefen Temperaturen festgestellt. Bei höheren Konzentrationen können mögliche laterale Wechselwirkungen zwischen den Ethanmolekülen zu einer Erhöhung der Kapazität und einer besseren Verdrängung des Stickstoffs führen.

5.1.5 Zusammenfassung zur Koadsorption

Die Koadsorption von Trägergasen bei der Spurenabscheidung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wurde bei tiefen Temperaturen in Hinblick auf den Einfluss von Temperatur, Konzentration und Adsorbenseigenschaften untersucht und diskutiert. Hierfür wurden Adsorptionsisothermen von Methan und Ethan im Spurenbereich aus den Trägergasen Stickstoff und Helium bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C und Partialdrücken von 5 Pa bis 1250 Pa an einer mikroporösen Aktivkohle und einem Zeolith 13X gemessen. Der Einfluss der Koadsorption der Trägergase wird maßgeblich von vier Größen beeinflusst.

1. Zunächst spielt die Größe bzw. die Polarisierbarkeit des Adsorptivs eine entscheidende Rolle. Es wird deutlich weniger Methan aus Stickstoff adsorbiert als aus Helium. Im Gegensatz dazu ist die Ethankapazität nicht bzw. nur sehr wenig von Koadsorption beeinflusst. Ethan ist größer und hat eine höhere Polarisierbarkeit als Methan. Daher kann Ethan stärker mit der Adsorbensoberfläche wechselwirken und das Trägergas besser verdrängen.
2. Die Prozesstemperatur hat insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen signifikante Auswirkung auf die Koadsorption des Trägergases. Beim Absenken der Temperatur von

20 °C auf -80 °C bei 250 Pa des Kohlenwasserstoffes steigt die Kapazität bei der Adsorption von Methan aus Helium im Vergleich zur Adsorption aus Stickstoff an der Aktivkohle um den Faktor 4,1 und am Zeolith 13X um den Faktor 2.

3. Die Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase ist entscheidend für den Grad der Koadsorption des Trägergases. Je niedriger die Konzentration des Adsorptivs, desto stärker ist die Konkurrenz des Trägergases um die Adsorptionsplätze.
4. Die Eigenschaften des Adsorbens, insbesondere die energetische Homogenität der inneren Oberfläche, beeinflussen ebenfalls die Stärke der Koadsorption. Im Vergleich zum (homogenen) Zeolith 13X ist die Koadsorption an der (heterogenen) Aktivkohle doppelt so stark ausgeprägt.

Für den weiteren Verlauf der Arbeit hat diese Studie gezeigt, dass Messungen von Methan an allen Adsorbentien aus dem Trägergas Helium durchgeführt werden müssen, um Abweichungen und Fehlinterpretationen zu vermeiden. Bei längerkettigen, stärker adsorbierenden Molekülen kann mit guter Genauigkeit auf ein messtechnisch aufwändiges und kostenintensives Messen aus dem Trägergas Helium verzichtet werden.

5.2 Adsorption von Kohlenwasserstoffen im Reinstoff

Im folgenden Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichte und des Stofftransports der Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an verschiedenen Adsorbentien bei -80 °C bis 20 °C experimentell und simulativ untersucht. Ein Ziel der Untersuchung ist der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Alkanen und Alkenen und der Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge. Die Einflüsse der Oberflächenchemie und der strukturellen Eigenschaften werden an verschiedenen Adsorbentien betrachtet. Durchbruchskurven über einen weiten Temperaturbereich lassen Rückschlüsse auf die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskinetik zu. Durch simulatives Modellieren der Kurven können Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Zuletzt soll quantifiziert werden, wie stark die Beladung der Adsorbentien im Temperaturbereich zwischen 20 °C und -80 °C steigt im Verhältnis zur Verlangsamung der Kinetik.

5.2.1 Thermodynamik der Adsorption

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladungen wurden Adsorptionsisothermen von -80 °C bis 20 °C und bis 1250 Pa an Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra, Zeolith 13X und Zeolith 5A mit dem FID aufgenommen (Methodik siehe Kapitel 4). Die Isothermenfelder zeigen die Gleichgewichtsbeladungen in $mol \cdot kg^{-1}$ in Abhängigkeit des Gleichgewichtspartialdrucks in Pa. Die Symbole stellen die experimentell bestimmten Beladungen dar. Der globale, temperaturabhängige Fit der Toth-Isotherme wird mittels Linien dargestellt (siehe Kapitel 4.5.2). Die Originaldaten wurden größtenteils in [66] und [41] veröffentlicht. Ein Teil der Messergebnisse der Adsorption von Ethan, Propan und n-Butan an Aktivkohle und Zeolith 13X wurde aus der Dissertation von F. Birkmann am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik entnommen und wird hier weiter analysiert [74]. Der Übersichtlichkeit halber werden die mathematisch ermittelten Messunsicherheiten nur in ausgewählten Abbildungen dargestellt.

Adsorption an Aktivkohle

Abbildung 32 zeigt die Isothermenfelder der Alkene Ethen (a) und Propen (b) und der Alkane Ethan (c) und Propan (d) an Aktivkohle. Die Isothermen sind über den gesamten Partialdruckbereich rechtsgekrümmt. Die Steigungen der Isothermen sind bei niedrigen Partialdrücken groß und werden mit zunehmendem Partialdruck deutlich geringer. Je tiefer die Temperatur, desto ausgeprägter ist sowohl die Krümmung der Isotherme im Anfangsbereich als auch das Abflachen bei höheren Partialdrücken. Ein Sättigungsplateau deutet sich lediglich bei den Isothermen

von Propan und Propen bei -80 °C an, wird aber nicht vollständig erreicht. Die Fehlerbalken der Isothermen sind bei tiefen Temperaturen und mit Erhöhung der Anzahl an Gleichgewichtspunkten größer als bei hohen Temperaturen, was auf die deutlich verlängerte Messzeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts und das kumulative Messprinzip zurückzuführen ist (siehe Kapitel 4.6.1).

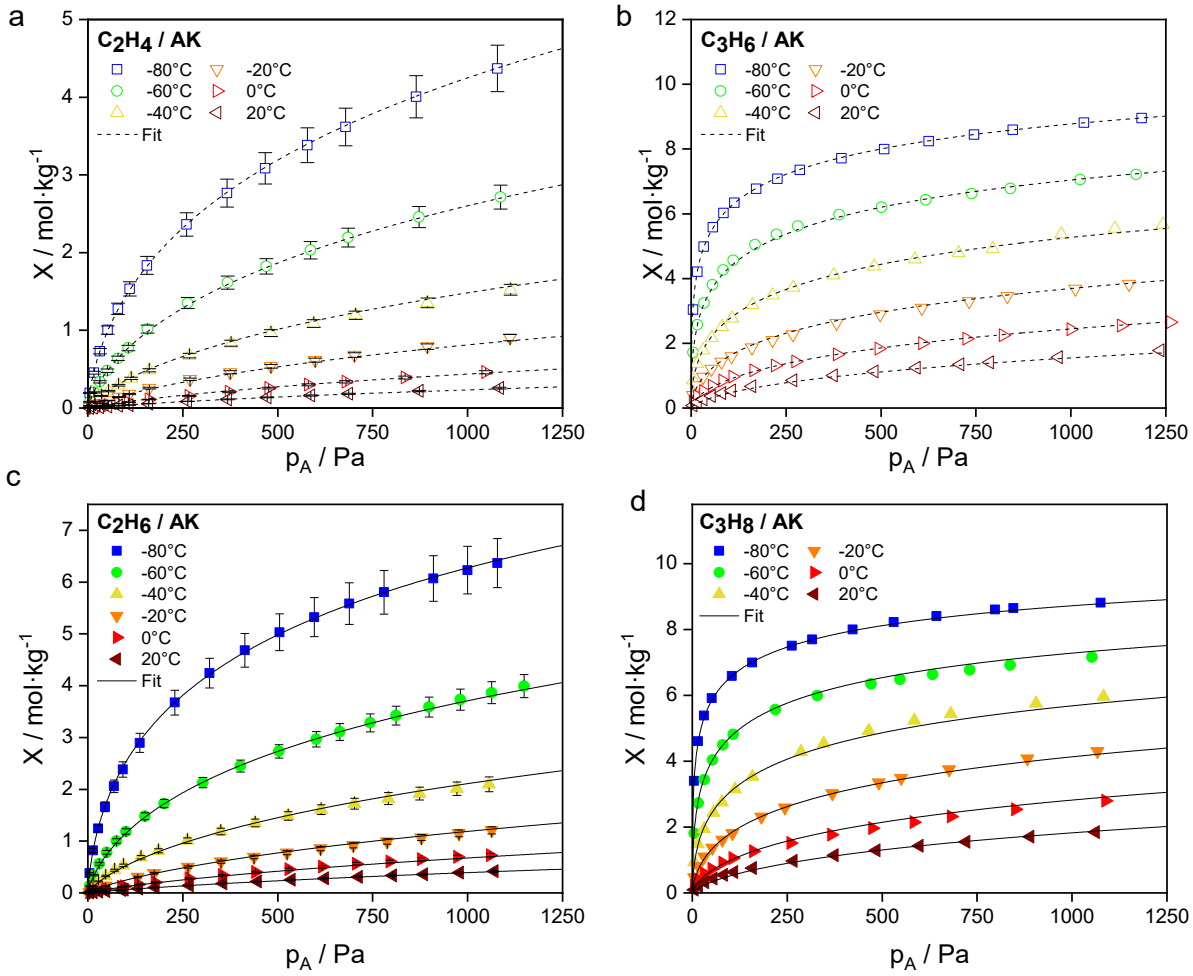

Abbildung 32: Adsorptionsisothermen von Ethen (a), Propen (b), Ethan (c) und Propan (d) aus Stickstoff an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Linie: globaler Toth-Fit

Materialien natürlichen Ursprungs wie Aktivkohlen variieren je nach Rohstoffbasis, Aktivierungsart etc. stark in ihren adsorptiven Eigenschaften, sodass ein quantitativer Vergleich von Gleichgewichtsbeladungen an verschiedenen Kohlen von begrenzter Signifikanz ist. Ein einordnender Vergleich mit Literaturdaten zeigt Beladungen ähnlicher Größenordnung. Reich et al. fanden etwas niedrigere Beladungen von 1,88 mol·kg^{-1} Ethen (hier 2,19 mol·kg^{-1}) bzw. 1,86 mol·kg^{-1} Ethan (hier 3,11 mol·kg^{-1}) an Aktivkohle bei -60 °C und 690 Pa [56]. Daten von Zhu et al. stimmen sehr gut mit den Daten dieser Arbeit überein (Ethen, -80 °C, 1250 Pa:

4,84 mol·kg^{-1}, (hier 4,70 mol·kg^{-1}), Propan, 0 °C, 1000 Pa, 2,66 mol·kg^{-1}, (hier 2,79 mol·kg^{-1}), Propen, 0 °C, 1000 Pa, 2,36 mol·kg^{-1}, (hier 2,45 mol·kg^{-1})) [58].

Der Fit mittels Toth-Isotherme beschreibt alle Gleichgewichtspunkte mit einer Güte von R^2>99 %. Die Fit-Parameter sind im Anhang A3 tabelliert und dienen in dieser Arbeit lediglich der mathematischen Beschreibung der experimentellen Daten. Die Werte des Fits sind unabhängig von der Wahl der Initialwerte und beschreiben und interpolieren die experimentellen Daten gut. Allerdings liegen einige der Parameter außerhalb des erwarteten physikalisch sinnvollen Bereichs und sollten daher physikalisch nicht interpretiert werden. Da es im Rahmen dieser Arbeit für weitere Berechnungen auf eine sehr genaue Beschreibung und Interpolation der Daten ankommt, was durch das Toth-Modell im Vergleich zu anderen Modellen am besten gegeben war, wurde die Toth-Isotherme für die weiteren Fits verwendet.

Da es sich um eine multimodale und mikroporöse Kohle handelt, werden zunächst die energetisch vorteilhaftesten Adsorptionsplätze in den Mikroporen belegt, die Wechselwirkungen mit mehreren Porenwänden ermöglichen. Außerdem können mit zunehmender Beladung anziehende laterale Wechselwirkungen mit benachbarten Adsorptmolekülen ausgebildet werden. Eine Überlagerung der beiden Mechanismen führt zu einem starken Anstieg der Isothermen bei geringem Partialdruck. Werden auch Meso- und Makroporen befüllt, sinkt die energetische Wertigkeit der Adsorptionsplätze und deren Verfügbarkeit und die Adsorptionsisothermen flachen ab.

Die Beladungen von Propan und Propen sind über alle Temperaturen und Partialdrücke größer als von Ethan und Ethen. Die Stärke der Dispersionswechselwirkungen nimmt mit zunehmender Anzahl an Bindungsstellen und höherer Polarisierbarkeit der Adsorptive zu. So können die C3-Kohlenwasserstoffe energetisch weniger attraktive und in Summe mehr Adsorptionsplätze einnehmen. Die zunehmende Anzahl der Kohlenstoffatome bedeutet auch eine Zunahme der Molekülgröße, welche die Sättigungsbeladung beeinflusst. Mit zunehmender Molekülgröße können weniger Moleküle auf der Adsorbensoberfläche adsorbieren, bis die Sättigung erreicht ist.

Die Isothermenfelder zeigen eine starke Abhängigkeit der Beladung von der Temperatur. Die Kapazität erhöht sich deutlich bei Absenken der Prozesstemperatur. Die Affinität der Adsorptive zur Oberfläche nimmt zu tieferen Temperaturen entsprechend Gleichung 2-5 exponentiell zu, da die kinetische Energie der Adsorptive herabgesetzt und dadurch Adsorptionsplätze bei niedrigeren Partialdrücken besetzt werden können. Auch die Sättigungsbeladung nimmt bei

Temperaturabnahme exponentiell zu (Gleichung 2-6), sodass insgesamt mehr Plätze belegt werden können.

Ein Vergleich der Beladungen der Alkane und Alkene mit gleicher Kettenlänge erfolgt in Abbildung 33. Im Vergleich zur Adsorption von Ethan sind die Anfangssteigungen der Ethen-Isothermen kleiner. Beide Moleküle interagieren mit der vorwiegend unpolaren Oberfläche der Aktivkohle durch Dispersionswechselwirkungen und mit benachbarten Molekülen durch laterale Wechselwirkungen. Die Stärke dieser Wechselwirkungen wird hauptsächlich von der Anzahl der Bindungsstellen, der Polarisierbarkeit und der sterischen Anordnung der Moleküle bestimmt. Ethan und Ethen haben die gleiche Anzahl an Bindungsstellen. Allerdings unterscheiden sich die Moleküle in ihrer Polarisierbarkeit (siehe Tabelle 2). Ethan ist etwas größer und daher besser polarisierbar als Ethen, sodass ein momentanes Dipolmoment leichter bei Ethan induziert werden kann. Die höhere Verdampfungsenthalpie von Ethan zeigt, dass Ethanmoleküle stärker untereinander wechselwirken als Ethenmoleküle, was zu stärkeren lateralen Wechselwirkungen bei der Adsorption von Ethan führt. Daher kann Ethan höhere Beladungen erreichen als Ethen. Wechselwirkungen zwischen den π-Elektronen der Ethen-Doppelbindung und polaren Anteilen der Aktivkohleoberfläche, wie starke induzierte Wechselwirkungen oder π-π-Wechselwirkungen, scheinen keinen wesentlichen Beitrag zur Summe der Wechselwirkungen zu liefern. Eine Elementaranalyse der Kohle zeigt darüber hinaus, dass es nur geringe Mengen an Sauerstoff und Wasserstoff in der Kohle gibt, was für wenige funktionelle Gruppen an der Oberfläche spricht (siehe Kapitel 4.1). Auch die unterschiedliche Größe bzw. das Molekülvolumen wirkt sich (noch) nicht aus. Die Hypothese, dass sich Ethanmoleküle in der Adsorbatphase kompakter anordnen können als Ethenmoleküle, kann mittels Vergleiches der Dichten der Stoffe ausgeschlossen werden. Ethan weist bei -80 °C und 5 bar eine Dichte von 17,73 $kg \cdot m^{-3}$ auf, die Dichte von Ethen beträgt unter diesen Bedingungen 18,98 $kg \cdot m^{-3}$. Zhu et al. konnten einen Einfluss der Dichte erst bei sehr hohen Partialdrücken feststellen [58].

Eine sterische Hinderung kann für die Adsorption von Ethan und Ethen an der Aktivkohle RX ausgeschlossen werden. Ethan weist einen kritischen Moleküldurchmesser von 0,45 nm auf. Ethen hat einen Moleküldurchmesser von 0,34 nm. Ein Vergleich mit der Porenradienverteilung aus Abbildung 16 zeigt, dass keine Hinderung der Adsorption aufgrund der Molekülgröße zu erwarten ist, da der Großteil der Mikroporen einen Durchmesser von 0,45-0,85 nm hat. Dies wird durch die Durchbruchskurven in Kapitel 5.2.3, die reproduzierbar ins Gleichgewicht gelangen, bestätigt.

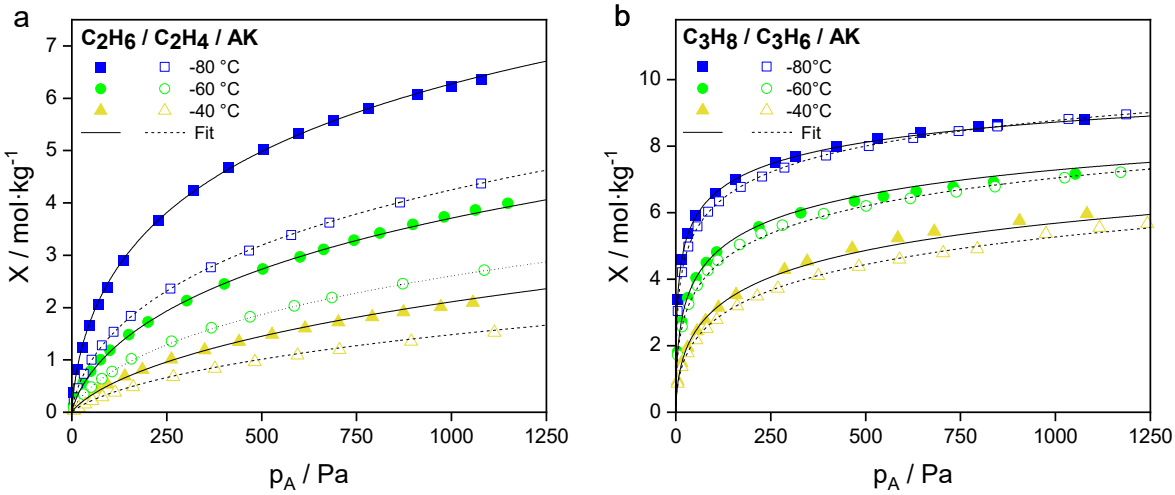

Abbildung 33: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen (a) und Propan und Propen (b) aus Stickstoff an Aktivkohle bei Temperaturen von -80 °C bis 40 °C. Linie: globaler Toth-Fit

Abbildung 33 b zeigt Isothermen von Propan und Propen im Vergleich an der Aktivkohle für Temperaturen von -80 °C bis -40 °C. Beide Adsorptive adsorbieren gleichermaßen stark. Die chemischen und strukturellen Unterschiede zwischen den Molekülen und deren Wechselwirkungseigenschaften mit der Oberfläche sind sehr gering. Sowohl die Polarisierbarkeit und die Verdampfungsenthalpie als auch die Molekülgröße sind sich deutlich ähnlicher als im Fall von Ethan und Ethen. Eine Doppelbindung pro drei C-Atome fällt weniger ins Gewicht als eine Doppelbindung pro zwei C-Atome. Dies legt nahe, dass Wechselwirkungen mit der Oberfläche aufgrund der Doppelbindung keinen wesentlichen Einfluss auf die Stärke der Adsorption an dieser unpolaren Aktivkohle haben [58].

Die isosteren Adsorptionsenthalpien von Ethan, Ethen, Propan und Propen an Aktivkohle sind in Abbildung 34 dargestellt. Daten von n-Butan wurden aus Birkmann et al. entnommen und dienen der Einordnung in die Reihe der homologen Alkane [74]. Die Enthalpien von Ethan und Ethen liegen bei niedrigen Beladungen bei etwa 25,5 kJ·mol^{-1}. Mit zunehmender Beladung bleibt die Enthalpie von Ethan nahezu konstant. Die Enthalpie von Ethen nimmt mit zunehmender Beladung leicht ab und weist bei einer Beladung von 1,6 mol·kg^{-1} einen Wert von 21 kJ·mol^{-1} auf. Bei den Sprüngen im Enthalpieverlauf von Ethen handelt es sich um methodische Unsicherheiten der Isosterenmethode. Wird für die Konstruktion der nächstfolgenden Isostere eine neue Isotherme hinzugezogen, entsteht ein Sprung (siehe auch Kapitel 5.1.3). Diese Methode bietet für eine Abschätzung der isosteren Adsorptionsenthalpie jedoch hinreichend genaue Werte.

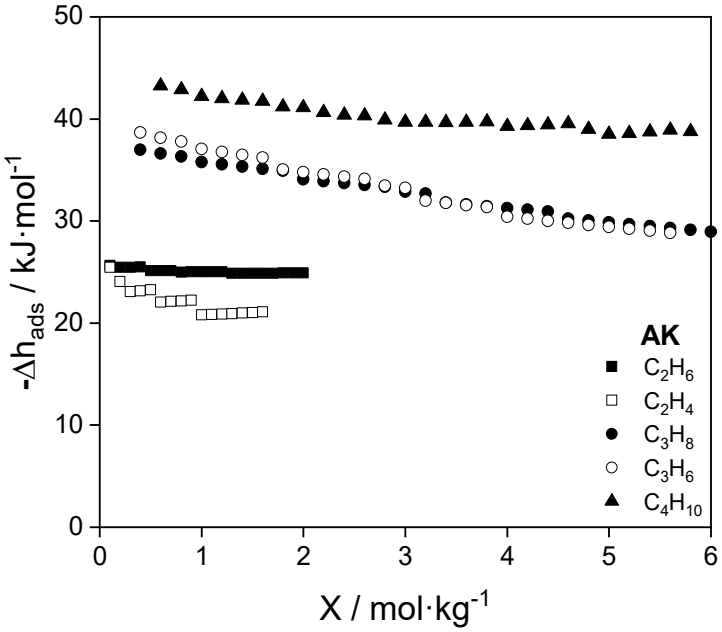

Abbildung 34: Isostere Adsorptionsenthalpie von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Aktivkohle

Die Adsorptionsenthalpien von Ethan und Ethen sind bei niedrigen Beladungen gleich hoch. Da hier laterale Wechselwirkungen noch keinen Einfluss haben, lässt sich darauf schließen, dass die Wechselwirkungen mit der Oberfläche für beide Moleküle etwa gleich stark sind. Bei ansteigenden Beladungen fällt die Enthalpie von Ethen ab, während die Enthalpie von Ethan konstant bleibt. Vermutlich sind die lateralen Wechselwirkungen zwischen Ethenmolekülen aufgrund der geringeren Verdampfungsenthalpie schwächer als zwischen Ethanmolekülen, was zu geringeren Adsorptionsenthalpien für Ethen bei größeren Beladungen führt. Bei Ethan wird die Abnahme der Enthalpie aufgrund energetischer Heterogenität vermutlich durch laterale Wechselwirkungen kompensiert. Die Enthalpien von Propan und Propen verlaufen nahezu deckungsgleich mit einer abfallenden Tendenz zu höheren Beladungen. Dies zeigt wieder, dass der Einfluss der Doppelbindung im C3-Molekül auf die Stärke der Wechselwirkungen mit der Aktivkohleoberfläche gering ist. Auch die Unterschiede in den Verdampfungsenthalpien von Propan und Propen sind gering, was für ähnlich starke laterale Wechselwirkungen spricht. Die Enthalpie von n-Butan fällt ebenfalls mit zunehmender Beladung ab. Eine abfallende Adsorptionsenthalpie mit steigender Beladung ist charakteristisch für die Adsorption an heterogenen Adsorbentien [58]. Mit zunehmender Anzahl an C-Atomen in der Kohlenwasserstoffkette steigt die isostere Adsorptionsenthalpie aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen deutlich an. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt Enthalpien ähnlicher Größenordnung [40, 58, 99, 101].

Um den Temperatureinfluss auf die unterschiedlichen Adsorptive zu veranschaulichen, wird die Beladung bei einem mittleren Partialdruck von 500 Pa für alle Adsorptive über der Temperatur aufgetragen (Abbildung 35). Dabei werden die Messpunkte als Symbole dargestellt. Die Linien entsprechen dem Toth-Fit jedes Adsorptivs als Funktion der Temperatur und treffen die experimentellen Gleichgewichtspunkte sehr gut. Der Einfluss der Temperatur ist für die verschiedenen Adsorptive deutlich unterschiedlich ausgeprägt. Allen gemein ist ein S-förmiger Kurvenverlauf, der zum Teil vollständig, d.h. mit Rechtskrümmung, Wendepunkt und Linkskrümmung (n-Butan, Propan und Propen), zum Teil nur mit Rechtskrümmung (Methan, Ethan, Ethen) abgebildet ist. n-Butan erreicht mit Ausnahme der Messung bei -80 °C die höchste Beladung. Die Kurven von Propan und Propen verlaufen nahezu deckungsgleich, wobei die Beladungen bei -80 °C die von n-Butan übersteigen. Ethan adsorbiert schwächer als Propan und Propen, gefolgt von Ethen. Die Kurve von Ethan steigt bei Temperaturen <-40 °C deutlich stärker an als die von Ethen. Methan adsorbiert am schlechtesten und zeigt keinen ausgeprägten Anstieg in diesem Temperaturbereich.

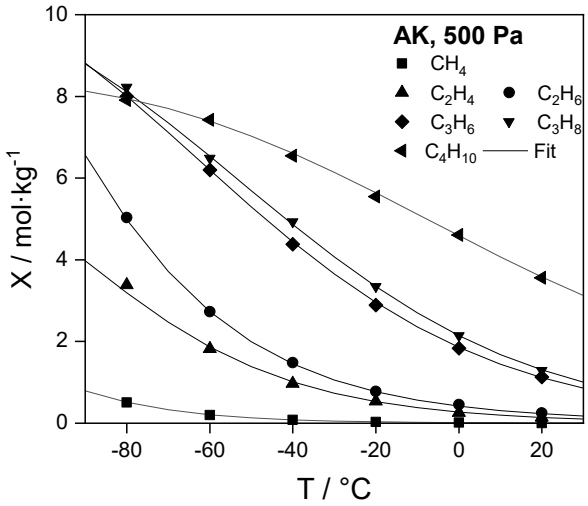

Abbildung 35: Beladungen von Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan und n-Butan an Aktivkohle bei 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Linie: globaler Toth-Fit

Anhand der Darstellung wird der stark unterschiedliche Temperatureinfluss auf die Beladung der verschiedenen Adsorptive deutlich. Dabei sind die Steigungen der S-förmigen Kurven sowie der Anteil der S-Kurve, der im gemessenen Temperaturbereich von -80 °C bis 20 °C abgebildet ist, relevant. Die maximale Beladungszunahme liegt bei jedem Adsorptiv bei einer anderen Temperatur. Diese liegt für n-Butan vermutlich oberhalb von 0 °C, für Propan und Propen

bei 0 °C bis -20 °C, für Ethan unterhalb von -60 °C und für Ethen und Methan vermutlich deutlich unterhalb von -80 °C. Je stärker die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens, desto höher liegt der Temperaturbereich mit der größten Beladungszunahme.

Bei hohen Temperaturen sind die Kurven für alle Adsorptive rechtsgekrümmt, die Beladung nimmt mit Abnahme der Temperatur zunächst mehr als linear zu. Dies wird durch eine Betrachtung der Affinitätskonstante der Toth-Isotherme bestätigt, die mit Abnahme der Temperatur exponentiell ansteigt (Gleichung 2-4). In die Gleichung fließt auch der Parameter Q der Toth-Isotherme ein, der ein Maß für die Adsorptionsenthalpie darstellt. Je höher die Adsorptionsenthalpie des Adsorptivs, desto stärker ist die Zunahme der Affinitätskonstante und damit die Beladungszunahme bei Absenken der Temperatur. Somit liegt der Bereich der größten Beladungszunahme für stark adsorbierende Komponenten wie n-Butan bei deutlich höheren Temperaturen und schwach adsorbierende Komponenten profitieren erst bei starker Temperaturabsenkung. Bei Überschreitung des Wendepunkts der S-Kurve wird die Kapazitätszunahme vom Effekt der beginnenden Sättigung überkompensiert. Die Sättigungsbeladung steigt weniger stark an als die Affinitätskonstante, was zu einem höheren Bedeckungsgrad führt. Dieser ist für stark adsorbierende Komponenten höher, weshalb die Adsorption von n-Butan bereits bei höheren Temperaturen durch den Sättigungseffekt gehemmt wird als die Adsorption der schwächer adsorbierenden Komponenten.

Es wird zudem deutlich, dass sich die Adsorption von Alkanen und Alkenen und deren Temperaturabhängigkeit an der Aktivkohle wenig unterscheiden. Bei Ethan und Ethen fallen die Unterschiede in der Stärke der Wechselwirkungen erst bei tiefen Temperaturen $<$ -60 °C ins Gewicht. Eine Vermutung ist, dass sich hier der Unterschied im Molekülvolumen zeigt. Ethan ist größer als Ethen, sodass in Summe weniger Moleküle Ethan in ein definiertes Porenvolumen gefüllt werden können als Ethenmoleküle. Daher geht Ethan vermutlich früher in Sättigung als Ethen. Die Beladungen von Propan und Propen sind in gleichem Maße von der Temperatur abhängig. Abgesehen von den freien π-Elektronen der Doppelbindung im Propen, die bei der Adsorption an der Aktivkohle keinen Einfluss zu haben scheinen, lässt sich diese Erkenntnis anhand der nahezu identischen physikochemischen Moleküleigenschaften erklären.

Adsorption an Zeolith 13X

Abbildung 36 zeigt Adsorptionsisothermen von Ethen (a), Propen (b), Ethan (c) und Propan (d) an Zeolith 13X bei -80 °C bis 20 °C. Die Isothermenformen sowohl der Adsorptive untereinander als auch innerhalb eines Isothermenfelds unterscheiden sich deutlich. Isothermen von Ethen

und Propen sind über alle Temperaturen rechtsgekrümmt. Die Ethan-Isothermen sind bei Temperaturen >-40 °C linear, die Isotherme bei -40 °C ist im hohen Partialdruckbereich minimal linksgekrümmt und die Isothermen bei tieferen Temperaturen sind rechtsgekrümmt. Die 20 °C-Isotherme von Propan verläuft zunächst linear. Ab etwa 750 Pa ist die Isotherme dann leicht linksgekrümmt. Bei tiefen Temperaturen sind die Steigungen der Isothermen von Ethen, Propen und Propan im Anfangsbereich steil und werden mit zunehmendem Partialdruck deutlich geringer. Wie bei der Aktivkohle gilt auch hier, dass bei tiefen Temperaturen die Krümmung der Isotherme im Anfangsbereich und das Abflachen bei höheren Partialdrücken stärker ausgeprägt sind. Sättigungsplateaus werden für Ethen, Propen und Propan bei tiefen Temperaturen erreicht.

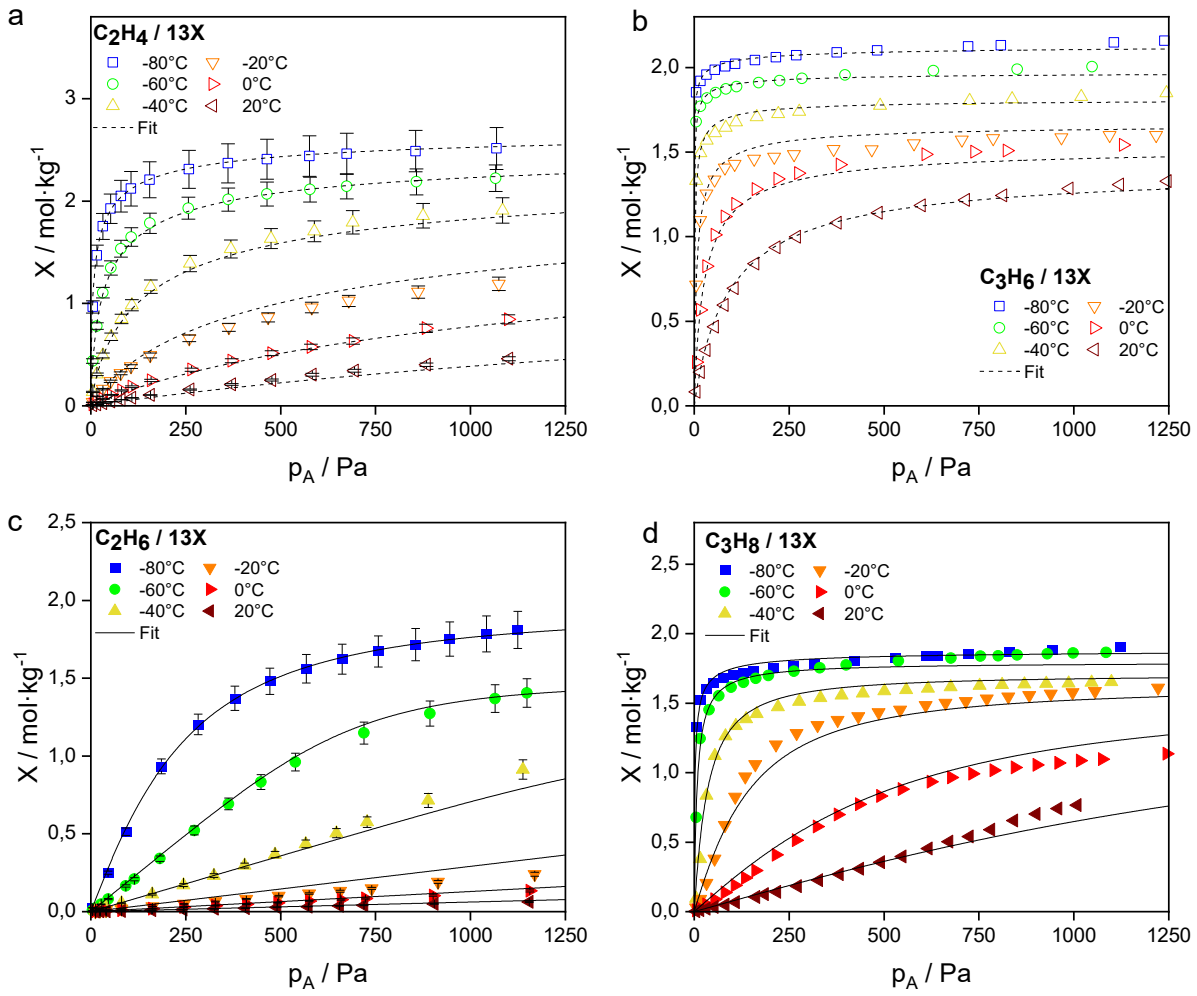

Abbildung 36: Adsorptionsisothermen von Ethen (a), Propen (b), Ethan (c) und Propan (d) aus Stickstoff an Zeolith 13X bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Linie: globaler Toth-Fit

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse. Leider finden sich nur Veröffentlichungen mit Stoffdaten ≥ 20 °C. Ethen erreicht am Zeolith 13X eine Beladung von 0,43 mol kg^{-1} bei 25 °C und 885 Pa (hier: 0,40 mol kg^{-1} bei 20 °C). Für Ethan

wurde bei 25 °C und 1173 Pa eine Beladung von 0,046 mol kg^{-1} veröffentlicht (hier: 0,061 mol kg^{-1} bei 20 °C) [57]. Laut Jarvelin et al. adsorbiert Propan mit einer Beladung von 0,87 mol kg^{-1} bei 25 °C und 1250 Pa (hier: 0,76 mol kg^{-1} bei 20 °C) und Propen mit 1,45 mol kg^{-1} bei 25 °C und 1250 Pa (hier: 1,33 mol kg^{-1} bei 20 °C) [46]. Leichte Abweichungen lassen sich bei den chemisch gleichen Zeolithkristallen auf herstellerbedingte unterschiedliche Prozessparameter bei der Synthese, den Einsatz unterschiedlicher Bindermaterialien, Binderanteile und Si/Al-Verhältnisse sowie eine unterschiedliche Konditionierung der Materialien zurückführen.

Die verschiedenen Formen der Isothermen geben Hinweise auf die Mechanismen und Wechselwirkungen bei der Befüllung von Adsorptionsplätzen. Die Belegung der Adsorptionsplätze beginnt mit wenigen Molekülen, die unabhängig voneinander an den energetisch hochwertigsten Plätzen adsorbieren. Es gibt keine Interaktionen mit benachbarten Adsorptmolekülen, da der Bedeckungsgrad sehr niedrig ist. Dies führt zu einer linearen Steigung der Isothermen. Bei höheren Partialdrücken werden benachbarte Plätze zu bereits belegten Plätzen belegt, sodass zusätzlich laterale Wechselwirkungen zwischen Adsorptmolekülen ausgebildet werden. Dieser Zugewinn an Wechselwirkungen führt zu einer linksgekrümmten Isothermenform, die in diesen Messungen nur schwach ausgeprägt ist (Abbildung 36 c -40 °C, Abbildung 36 d, 20 °C). Im hohen Partialdruckbereich beginnt die Sättigung einzusetzen. Die meisten Plätze sind belegt und die Isotherme flacht ab. Der Übergang zwischen dem Zugewinn an Wechselwirkungen durch laterale Interaktionen und Eintritt der Sättigung wird durch den Wendepunkt der Isotherme markiert. Der Wendepunkt liegt bei stark adsorbierenden Molekülen und niedrigen Temperaturen bei sehr geringen Partialdrücken unterhalb des Messbereichs. Er verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Partialdrücken. Beim Isothermenfeld von Ethan liegt der Wendepunkt der Isothermen >-40 °C oberhalb des Messbereichs. Diese Beobachtungen wurden von anderen Autoren im Detail diskutiert [65, 99, 102, 103]. An der Aktivkohle sind die Mechanismen der Befüllung von Adsorptionsplätzen vom Grundsatz gleich, allerdings liegt der Wendepunkt der Isothermen aufgrund der hohen Affinität stets unterhalb des Messbereichs bei sehr niedrigen Partialdrücken und wird daher in den Messungen nicht abgebildet (vgl. Abbildung 32).

Der Fit mittels Toth-Isotherme beschreibt die meisten Gleichgewichtspunkte mit einer Güte von $R^2 > 99\,\%$ (Fit-Parameter siehe Anhang A3). Ausnahmen bilden die Isothermen von Ethan bei -40 °C mit einem $R^2 = 60\,\%$ und von Propan bei 20 °C mit $R^2 = 90\,\%$. Isothermenfelder mit überwiegend linearen Isothermen und wenigen gekrümmten Isothermen, die zudem kein Sättigungsplateau erreichen, sind durch die Toth-Isotherme mathematisch überbestimmt, sodass es

zu Ungenauigkeiten in der Beschreibungsgüte kommen kann (siehe Abbildung 36 c). Isothermen, die einen linearen und einen linksgekrümmten Anteil besitzen, können von der Toth-Isotherme mathematisch nicht abgebildet werden (siehe die Propan-Isotherme bei 20 °C).

Ein Vergleich der Beladungen der Alkane und Alkene ist in Abbildung 37 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Isothermen bei -20 °C nicht dargestellt (siehe Abbildung 36).

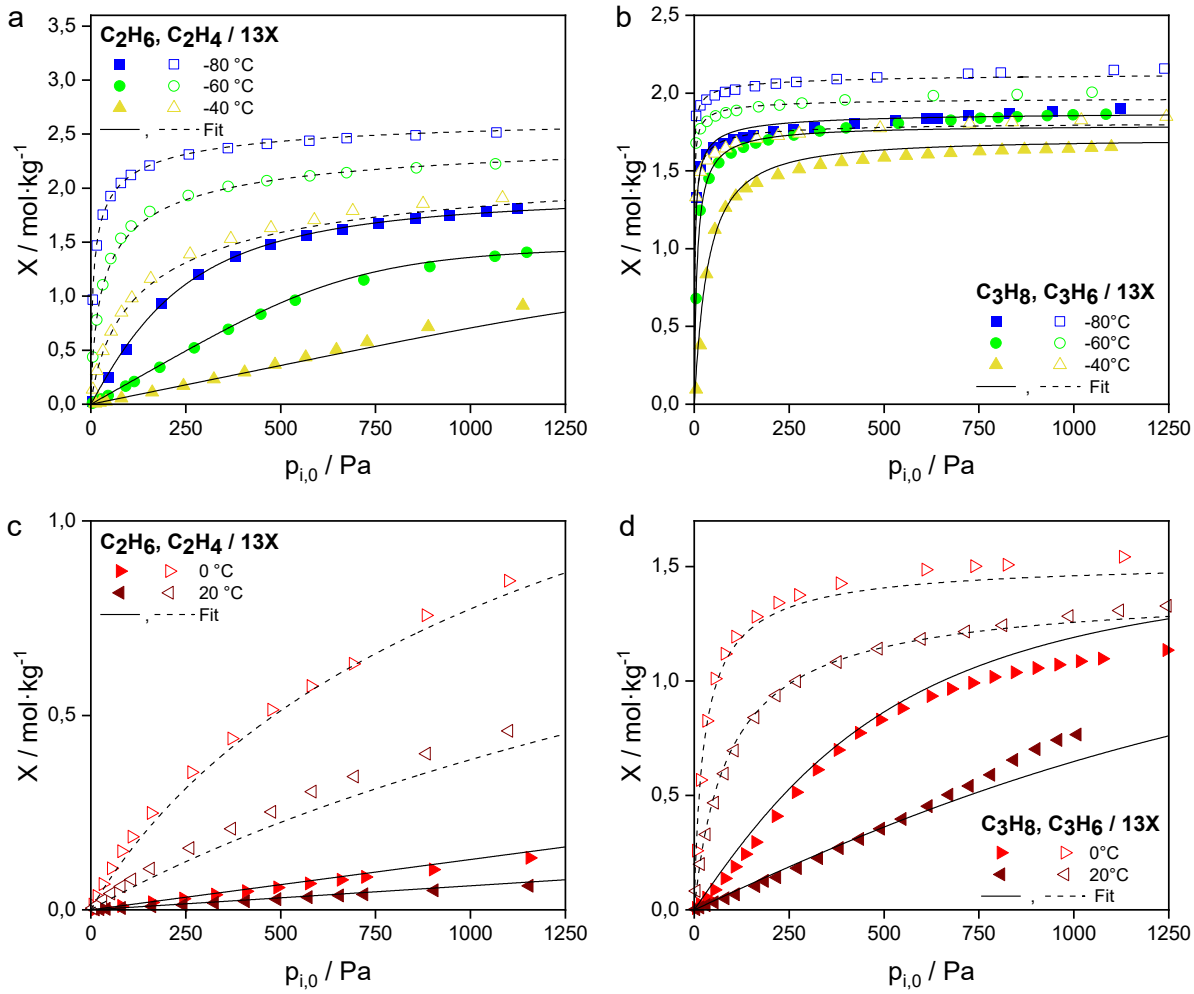

Abbildung 37: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen (a, c) und Propan und Propen (b, d) bei -80 °C bis -40 °C und bei 0 °C bis 20 °C aus Stickstoff an Zeolith 13X. Linie: globaler Toth-Fit

An Zeolith 13X adsorbieren die Alkene deutlich stärker als die Alkane. Der Effekt ist bei hohen Temperaturen stärker ausgeprägt. Dies ist auf die unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der Zeolithoberfläche zurückzuführen. Zeolithe bestehen aus einem Grundgerüst aus Silizium- und Aluminiumatomen, die über Sauerstoffatome verbunden sind. Mit diesem Grundgerüst können

alle Adsorptive dispersive Wechselwirkungen ausbilden. Zudem sind Kationen zum Ladungsausgleich eingebracht. Im Zeolith 13X sind es Natriumkationen, die an spezifischen Positionen im Gitter sitzen. So können induzierte Wechselwirkungen zwischen polarisierbaren Alkanen und Natriumkationen entstehen. Außerdem können Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen (auch „Kation-π-Wechselwirkungen“) zwischen delokalisierten π-Elektronen der Alken-Doppelbindung und Natriumkationen ausgebildet werden. Dabei sind Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen stärker als Dispersions- oder induzierte Wechselwirkungen [63, 104]. Die höhere Polarisierbarkeit und Verdampfungsenthalpie von Ethan, die für stärkere Dispersions- und laterale Wechselwirkungen sprechen würden, haben somit wenig Einfluss auf die Summe der Stärke der Wechselwirkungen an Zeolith 13X. Dies wird auch anhand der isosteren Adsorptionsenthalpien deutlich (Abbildung 38). Die Enthalpien der Alkene sind deutlich größer als die der Alkane gleicher Kettenlänge, sodass die Alkene an Zeolith 13X deutlich höhere Beladungen als die Alkane erreichen.

Bei hohen Temperaturen sind die Unterschiede in den Beladungen stärker ausgeprägt als bei tiefen Temperaturen. Dies wird beim Vergleich von Propan und Propen besonders deutlich. Die Adsorption an Zeolith 13X wird im Bereich geringer Beladungen und hoher Temperaturen durch die Wechselwirkungen der Adsorptive mit der polaren Oberfläche bestimmt, da viele Adsorptionsplätze verfügbar sind und die wenigen adsorbierten Moleküle keine Nachbarn haben. Mit zunehmender Beladung bei sinkender Temperatur nimmt der Einfluss der lateralen Wechselwirkungen zu. Bei Erreichen der Sättigung bei sehr tiefen Temperaturen ist dann das Molekülvolumen ausschlaggebend für die Höhe der Beladung. Propen hat ein leicht geringeres Molekülvolumen als Propan, sodass mehr Propenmoleküle im Zeolithkäfig Platz finden.

Abbildung 38 zeigt die isosteren Adsorptionsenthalpien von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Zeolith 13X (letztere aus [74]). Die Enthalpie von Ethan liegt konstant bei 19,3 kJ mol^{-1}. Die Enthalpie von Ethen liegt um 15 kJ mol^{-1} über der von Ethan und fällt leicht ab. In ähnlicher Größenordnung liegt die Enthalpie von Propan. Propen adsorbiert mit einer Enthalpie von im Mittel 48 kJ mol^{-1}, die bei Beladungen >1 mol kg^{-1} leicht ansteigt. Auch hier ist die Enthalpie des nächsthöheren Alkans n-Butan sehr ähnlich dem kürzerkettigen Alken Propen. Die abfallenden Adsorptionsenthalpien der längerkettigen Adsorptive zeigen, dass es energetisch leicht unterschiedliche Adsorptionsplätze gibt, deren Verfügbarkeit mit zunehmender Beladung geringer wird. Ethan scheint in diesem Beladungsbereich nur eine Art von Plätzen

zu besetzen, weshalb die Enthalpie konstant ist. Ansteigende Adsorptionsenthalpien von Propen und n-Butan deuten auf laterale Wechselwirkungen hin, die bei zunehmender Beladung ausgebildet werden. In der Literatur wurden ähnliche Werte veröffentlicht [54, 105–110].

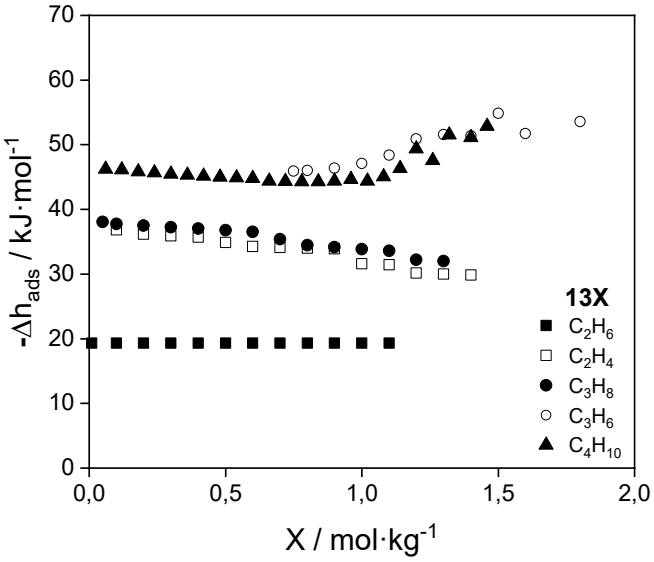

Abbildung 38: Isostere Adsorptionsenthalpie von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Zeolith 13X (Daten für Ethan, Propan, n-Butan aus [41])

Abbildung 39 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Beladungen von Methan, Ethan, Propan und Propen bei 500 Pa. Auf eine Darstellung von n-Butan wird zwecks besserer Übersichtlichkeit verzichtet (siehe dazu [74]). Wie bereits bei der Aktivkohle diskutiert, wird die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung von der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsbeladung und der Affinität zur Oberfläche beeinflusst. Die Adsorptive weisen mit steigender Kettenlänge, d.h. mit steigender Adsorptionsenthalpie, eine größere Affinität auf, was bei hohen Temperaturen zu einem steilen Anstieg der Beladung führt. Die Kurven der stark adsorbierenden Komponenten flachen im Bereich tiefer Temperaturen aufgrund der einsetzenden Sättigung schneller ab als die der schwach adsorbierenden, kleineren Komponenten. Ab -50 °C erreicht Ethen eine höhere Beladung als Propan und Propen. Ethen befindet sich in diesem Temperaturbereich im exponentiellen Anstieg der Beladung und kann als kleines Molekül die Poren mit mehr Molekülen füllen, während Propan und Propen näher an der Sättigung sind.

Auch hier kann für jedes Adsorptiv ein Temperaturbereich definiert werden, in welchem die Temperaturabsenkung die größte Änderung der Beladung hervorruft. Für Ethan weist der Bereich von -60 °C bis -40 °C die größte Beladungsänderung auf. Für Ethen wird dieser Bereich zwischen -40 °C und 0 °C ermittelt. Die Temperatursenkung hat auf die Beladung von Propan

im Bereich von -20 °C bis 20 °C den größten Einfluss. Für Propen liegt der Bereich besonders ausgeprägter Beladungszunahme wahrscheinlich oberhalb von 20 °C. Aufgrund sehr geringer Beladungen kann für Methan kein Bereich angegeben werden, er liegt vermutlich weit unterhalb von -80 °C. Mit steigender Kettenlänge liegt der Bereich der größten Beladungszunahme somit bei höheren Temperaturen. Am Zeolith 13X liegt dieser Bereich für Alkane bei tieferen Temperaturen als für Alkene.

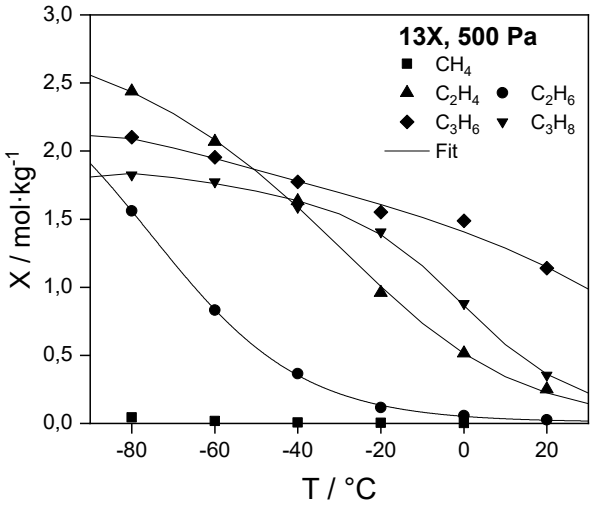

Abbildung 39: Beladungen von Methan, Ethen, Ethan, Propen und Propan an Zeolith 13X bei 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Linie: globaler Toth-Fit

Im Vergleich zur Adsorption an der Aktivkohle, bei der sich die Beladungen und die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Alkanen und Alkenen kaum bzw. geringfügig unterscheiden, gibt es am Zeolith 13X ausgeprägte Unterschiede, die auf die selektiven Wechselwirkungen zwischen Alkenen und Natriumkationen zurückzuführen sind. Besonders interessant ist hierbei, dass die maximalen Beladungsunterschiede in für das jeweilige Stoffsystem spezifischen Temperaturbereichen liegen. Diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit könnte für eine selektive Trennung von Alkanen und Alkenen nutzbar sein.

Adsorption an Zeolith 5A

Zur Untersuchung der Adsorption an Zeolith 5A und zum Vergleich mit den Ergebnissen an Zeolith 13X wurden Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen aufgenommen, die in Abbildung 40 gezeigt sind. Im Temperaturbereich von 0 °C bis 20 °C sind die Isothermen von Ethan linear. Im Temperaturbereich von -80 °C bis -20 °C stellt sich eine Rechtskrümmung der Isothermen ein, die mit sinkender Temperatur zunimmt. Die Beladung steigt bei niedrigen Partialdrücken zunächst deutlich an, mit steigenden Partialdrücken flacht der Anstieg kontinuierlich

ab. In dem betrachteten Konzentrations- und Temperaturbereich wird für Ethan kein Sättigungsplateau erreicht. Die Ethenisothermen weisen für den gesamten Temperaturbereich eine ausgeprägte Rechtskrümmung auf. Die Beladung steigt im niedrigen Partialdruckbereich stark an. Alle Isothermen nähern sich einem Sättigungsplateau an. In der Literatur finden sich keine Daten im hier gemessenen Konzentrationsbereich. Sowohl für Ethan als auch für Ethen können die Messwerte mit einem Bestimmtheitsmaß von R^2>0,99 durch die temperaturabhängige Toth-Isotherme abgebildet werden (Parameter in Anhang A3).

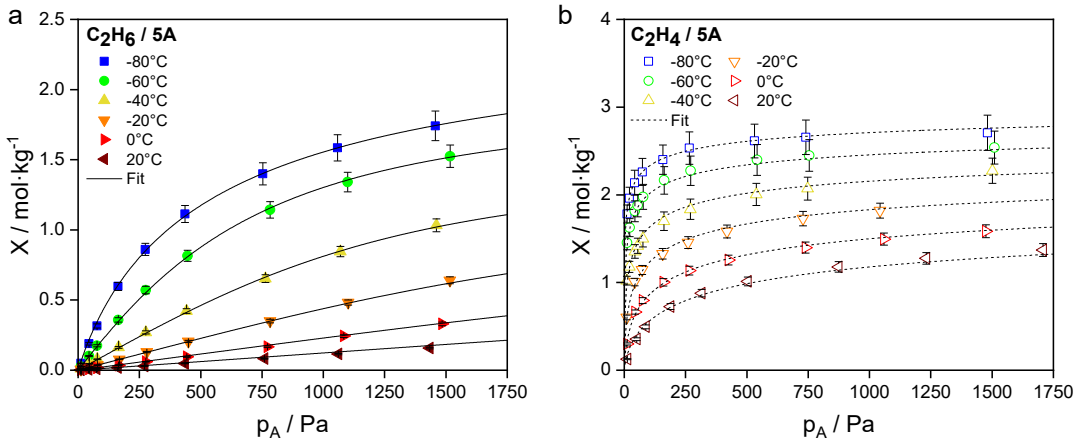

Abbildung 40: Adsorptionsisothermen von Ethan (a) und Ethen (b) aus Stickstoff an Zeolith 5A bei Temperaturen von -80 °C bis 20 °C. Linie: globaler Toth-Fit

In Abbildung 41 werden die Isothermen von Ethan und Ethen im Temperaturbereich von -80 °C bis -40 °C (a) und -20 °C bis 20 °C (b) verglichen. Ethen weist über den gesamten Temperaturbereich eine höhere Beladung auf als Ethan. Bei 20 °C wird für Ethen bei einem Partialdruck von 500 Pa eine Beladung von 1,0 mol kg^{-1} erreicht, d.h. eine 17-fach höhere Beladung als für Ethan mit 0,06 mol kg^{-1}. Bei -80 °C wird für Ethen beim gleichen Partialdruck eine Beladung von 2,6 mol kg^{-1} erreicht, welche um das 2-fache höher ist als die Beladung für Ethan mit 1,2 mol kg^{-1}. Auch hier sind, wie am Zeolith 13X, starke Kation-π-Wechselwirkungen des Alkens für den Beladungsunterschied zwischen Alkan und Alken verantwortlich. Die isosteren Adsorptionsenthalpien in Abbildung 42 bestätigen die stärkeren Wechselwirkungen zwischen Zeolith und Alken. Sie liegen für Ethen im Bereich von 34 kJ mol^{-1} und für Ethan bei 18 kJ mol^{-1}. Die Enthalpien von Ethen sind vergleichbar mit Literaturdaten, während die Werte von Ethan etwas niedriger sind als in der Literatur beschrieben [54, 111].

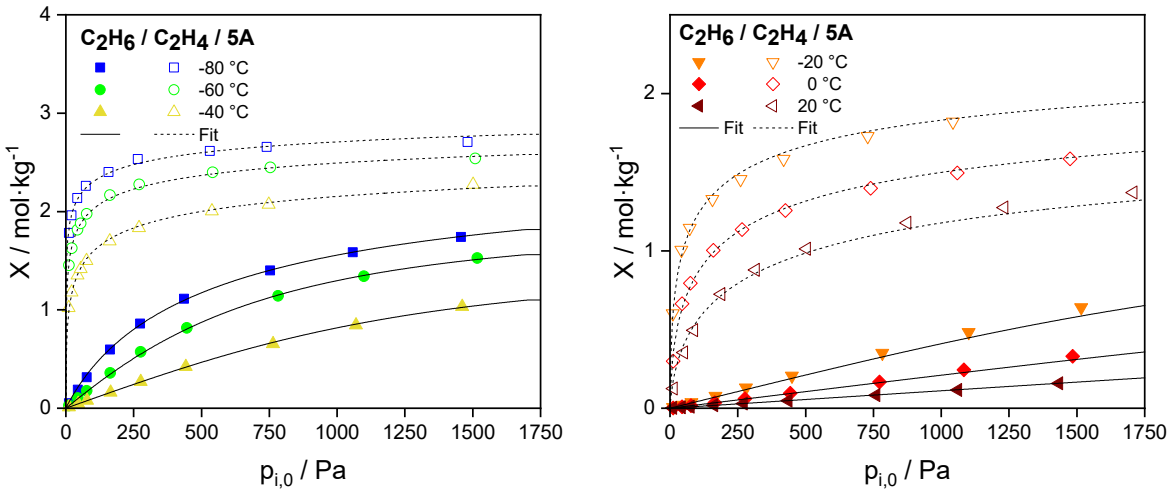

Abbildung 41: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Ethan und Ethen bei -80 °C bis -40 °C und bei -20 °C bis 20 °C aus Stickstoff an Zeolith 13X. Linie: globaler Toth-Fit

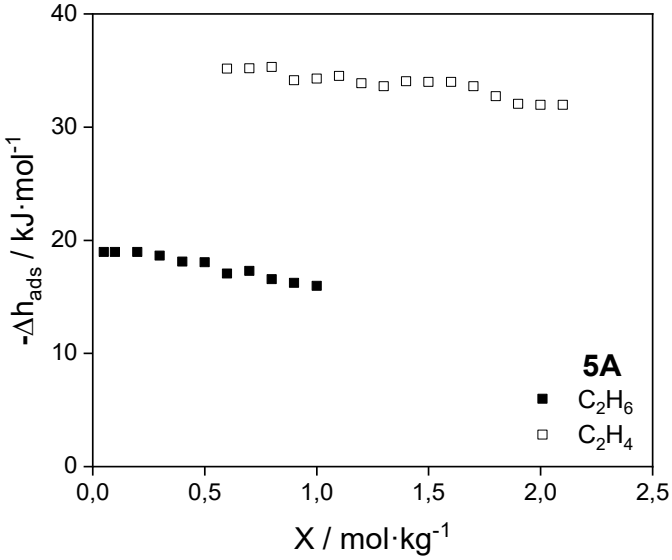

Abbildung 42: Isostere Adsorptionsenthalpie von Ethan und Ethen an Zeolith 5A

Die temperaturabhängigen Beladungsverläufe von Ethan und Ethen an Zeolith 5A in Abbildung 43 folgen den an Aktivkohle und Zeolith diskutierten S-förmigen Kurvenverläufen. Dabei liegt der Bereich der größten Beladungszunahme für Ethen erwartungsgemäß bei etwas höheren Temperaturen als für Ethan. Ein Vergleich mit den Ergebnissen am Zeolith 13X zeigt, dass die Beladungen am Zeolith 5A für beide Adsorptive überwiegend höher sind als am Zeolith 13X.

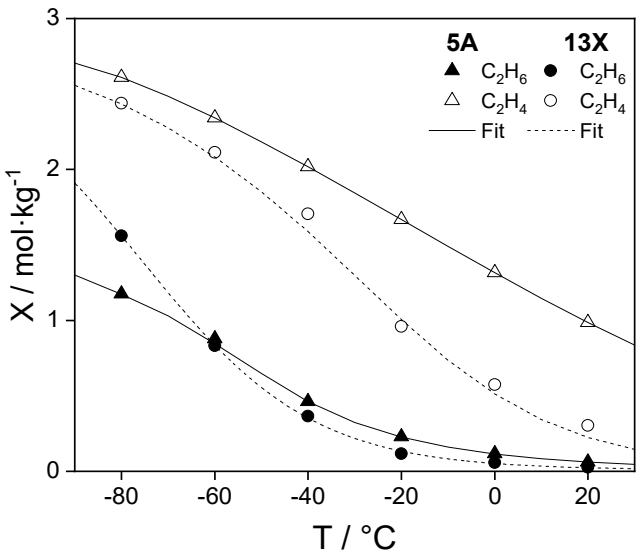

Abbildung 43: Beladungen von Ethan und Ethen an Zeolith 5A und Zeolith 13X bei 500 Pa in Abhängigkeit der Temperatur. Linie: globaler Toth-Fit

Grundsätzlich unterscheiden sich Zeolith 5A und Zeolith 13X in mehreren Eigenschaften, was einen direkten Vergleich erschwert. Der ursprüngliche Ansatz, einen Vergleich von Zeolith 13X und 4A (gleiche Kationen, unterschiedliche Struktur) und folgend ein Vergleich von Zeolith 4A und 5A (andere Kationen, gleiche Struktur) durchzuführen, konnte aufgrund sehr geringen Beladungen an der Messgrenze und sterischer Diffusionshinderung an Zeolith 4A für die C2-Kohlenwasserstoffe nicht realisiert werden. Daher können an dieser Stelle lediglich Vermutungen für die größtenteils höhere Beladung des Zeolith 5A angestellt werden. Sie lässt sich möglicherweise auf die unterschiedlichen Kationen der Zeolithe zurückzuführen. Während im Zeolith 13X einwertige Natriumkationen enthalten sind, sind beim Zeolith 5A hauptsächlich zweiwertige Calciumkationen eingebunden, mit denen die Adsorptive stärkere Wechselwirkungen ausbilden können. Dies wurde in der Literatur mehrfach bestätigt [109, 112, 113]. Die Zeolithe unterscheiden sich auch in ihrem Si/Al-Verhältnis (siehe Tabelle 1). Bei einem größeren Si/Al-Verhältnis sind weniger negativ geladene Aluminiumatome im Gitter enthalten und dadurch weniger Kationen zum Ladungsausgleich nötig. Da im Zeolith 13X das Si/Al-Verhältnis größer ist als im Zeolith 5A, müssen im Zeolith 13X weniger Ladungen ausgeglichen werden. Allerdings werden im Zeolith 5A zwei negative Ladungen durch ein zweiwertiges Calciumkation ausgeglichen, sodass der Zeolith 5A insgesamt weniger Kationen als der Zeolith 13X besitzt. Die höhere Beladung am Zeolith 5A lässt sich vermutlich nicht auf die Kationenanzahl zurückführen, sondern auf die Kationenart. Die früher einsetzende Sättigung am Zeolith 5A, die auf eine geringere BET-Oberfläche (5A: 570 $m^2 \cdot g^{-1}$, 13X: 600 $m^2 \cdot g^{-1}$) und insbesondere auf ein geringeres Porenvolumen zurückzuführen ist (5A: 0,22 $cm^3 \cdot g^{-1}$, 13X: 0,33 $cm^3 \cdot g^{-1}$), führt zu

einer Annäherung der Beladungen von Ethen an beiden Zeolithen mit abnehmender Temperatur und einer höheren Beladung von Ethan an Zeolith 13X bei -80 °C. Zeolith 5A und 13X unterscheiden sich zudem auch in ihrer Käfigstruktur, was neben der Kationenart und dem Si/Al-Verhältnis ein weiterer Grund für die größere Kapazität des Zeolith 5A sein könnte. Die Käfige des Zeolith 5A messen 1,14 nm und die des Zeolith 13X 1,37 nm an der weitesten Stelle [38]. Je schmaler die Poren sind, desto eher können laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorptivmolekülen und mehr oder stärkere Wechselwirkungen mit der gegenüberliegenden Käfigwand ausgebildet werden, die die Beladung erhöhen.

5.2.2 Zusammenfassung zur Thermodynamik

Die Untersuchungen zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen im Reinstoff über einen weiten Temperaturbereich zeigen anhand der Gleichgewichtsbeladungen und Adsorptionsenthalpien, dass sich die Mechanismen bei der Adsorption von Alkanen und Alkenen an den verschiedenen Adsorbentien teils deutlich unterscheiden. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Alkanen und Alkenen ist ausgeprägt. Sie wird von verschiedenen, teils gegenläufigen Effekten beeinflusst und unterscheidet sich je nach Stoffsystem deutlich. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst:

- Die Kapazität der Adsorptive steigt unabhängig vom Adsorbens bei geringen Beladungen mit zunehmender Anzahl an C-Atomen von C1-C4 an.
- Je größer die Adsorptionsenthalpie eines Adsorptivs, desto größer ist die Beladungszunahme bei niedrigen Partialdrücken und desto niedriger ist der Partialdruck, bei dem Sättigung erreicht wird.
- An der Aktivkohle adsorbieren Alkane und Alkene fast gleich stark. Der wesentliche Einflussfaktor auf die Höhe der Beladung ist die Polarisierbarkeit. An Zeolithen adsorbieren Alkene deutlich stärker als Alkane, da zwischen den delokalisierten π-Elektronen der Doppelbindung und den Kationen im Zeolithen starke Kation-π-Wechselwirkungen ausgebildet werden können.
- Ein Vergleich zwischen Zeolith 13X und Zeolith 5A zeigt höhere Beladungen am Zeolith 5A, welche vermutlich auf stärkere Wechselwirkungen mit dem zweiwertigen Calciumkation zurückzuführen sind.
- Die Temperaturabhängigkeit der Beladung ist hauptsächlich eine Funktion der Affinität zur Oberfläche und der Sättigungsbeladung. Die Affinität steigt exponentiell mit Abnahme der Temperatur. Der Anstieg ist stärker bei großer Adsorptionsenthalpie. Daher

profitieren stark adsorbierende Moleküle zunächst mehr von einer Temperaturabsenkung als schwach adsorbierende Moleküle. Mit zunehmender Beladung wird der Anstieg der Affinität durch Einsetzen der Sättigung kompensiert und der Temperatureinfluss nimmt ab.

- Der Einfluss der Temperatur ist maßgeblich abhängig vom Stoffsystem. Je stärker die Wechselwirkungen mit der Oberfläche, desto höher ist die Temperatur, bei der das Stoffsystem den größten Beladungszuwachs erfährt. Das führt insbesondere bei Zeolithen zu einem temperaturabhängigen Maximum im Beladungsunterschied zwischen Alkanen und Alkenen, da sich deren Wechselwirkungsmechanismen mit der Zeolithoberfläche deutlich unterscheiden.

5.2.3 Kinetik und Dynamik der Adsorption

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen und simulativen Untersuchungen zum dynamischen Adsorptionsverhalten kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen vorgestellt und diskutiert. Ziel der Untersuchung war, die Temperaturabhängigkeit des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Alkanen und Alkenen und die Temperaturabhängigkeit der Stofftransportmechanismen zu quantifizieren.

Der Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption wurde in einem Temperaturbereich von -80 °C bis 20 °C bei einer konstanten Adsorptivkonzentration von 500 Pa und der Einfluss der Konzentration in einem Konzentrationsbereich von 50 Pa bis 1000 Pa bei einer konstanten Temperatur von -20 °C untersucht. Ein Durchbruchskurvenfeld zeigt sechs temperaturabhängige bzw. fünf konzentrationsabhängige Durchbruchskurven, wobei die Durchbruchskurven als auf die Eintrittskonzentration normierte Konzentration über der Zeit aufgetragen werden. Die experimentell ermittelten Durchbruchskurven werden als Symbole und die simulierten Durchbruchskurven als Linien dargestellt. Die dynamische Simulation der experimentellen Durchbruchskurven basiert auf dem in Kapitel 3 vorgestellten physikalischen Modell der Gasphasenadsorption. Zur Simulation der Durchbruchskurven wurde der Ansatz des heterogenen Diffusionsmodells verwendet. Die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten wurden aus der iterativen Anpassung der simulierten an die experimentellen Durchbruchskurven bestimmt (siehe Kapitel 3). Die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten der Alkene werden mit Werten von Alkanen verglichen. Dabei stammen die Daten der Alkane an Aktivkohle (T- und c-abhängig) aus [41] und an Zeolith 13X (T-abhängig) aus [74]. Die Zahlenwerte der angepassten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten sind in Anhang A4 aufgeführt.

Aktivkohle

Die experimentellen sowie simulierten Durchbruchskurven von Ethen und Propen an der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Durchbruchskurvenfelder a und c zeigen die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit, bei der die Durchbruchskurven von 20 °C (dunkelrote DBK) bis -80 °C (blaue DBK) bei einem konstanten Partialdruck von 500 Pa aufgenommen wurden. Bei der jeweils höchsten Temperatur zeigen die Durchbruchskurven den frühesten Durchbruch. Wird die Prozesstemperatur abgesenkt, verzögert sich der Durchbruch deutlich. Mit abnehmender Temperatur werden die Kapazitäten von Ethen und Propen an der Aktivkohle erhöht (siehe Kapitel 5.2.1). Dies spiegelt sich in den längeren Zeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichts und der folglich größeren Fläche über der Durchbruchskurve wider. In Durchbruchskurvenfeld b und d sind die Durchbruchskurven für eine konstante Temperatur von -20 °C bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgetragen. Im Gegensatz zur Temperaturreihe bei gleicher Eingangskonzentration sind die Flächen bei der Konzentrationsreihe für eine Betrachtung der adsorbierten Stoffmenge nicht vergleichbar. Mit abnehmender Konzentration verschieben sich die Durchbruchskurven zu längeren Versuchszeiten. Die Durchbruchskurve mit der höchsten Konzentration von 1000 Pa zeigt den frühesten Durchbruch. Die kurze Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts kann auf die Erhöhung der Triebkraft der Adsorption mit Erhöhung der Konzentration und auf den gesteigerten Adsorptivmassenstrom zurückgeführt werden.

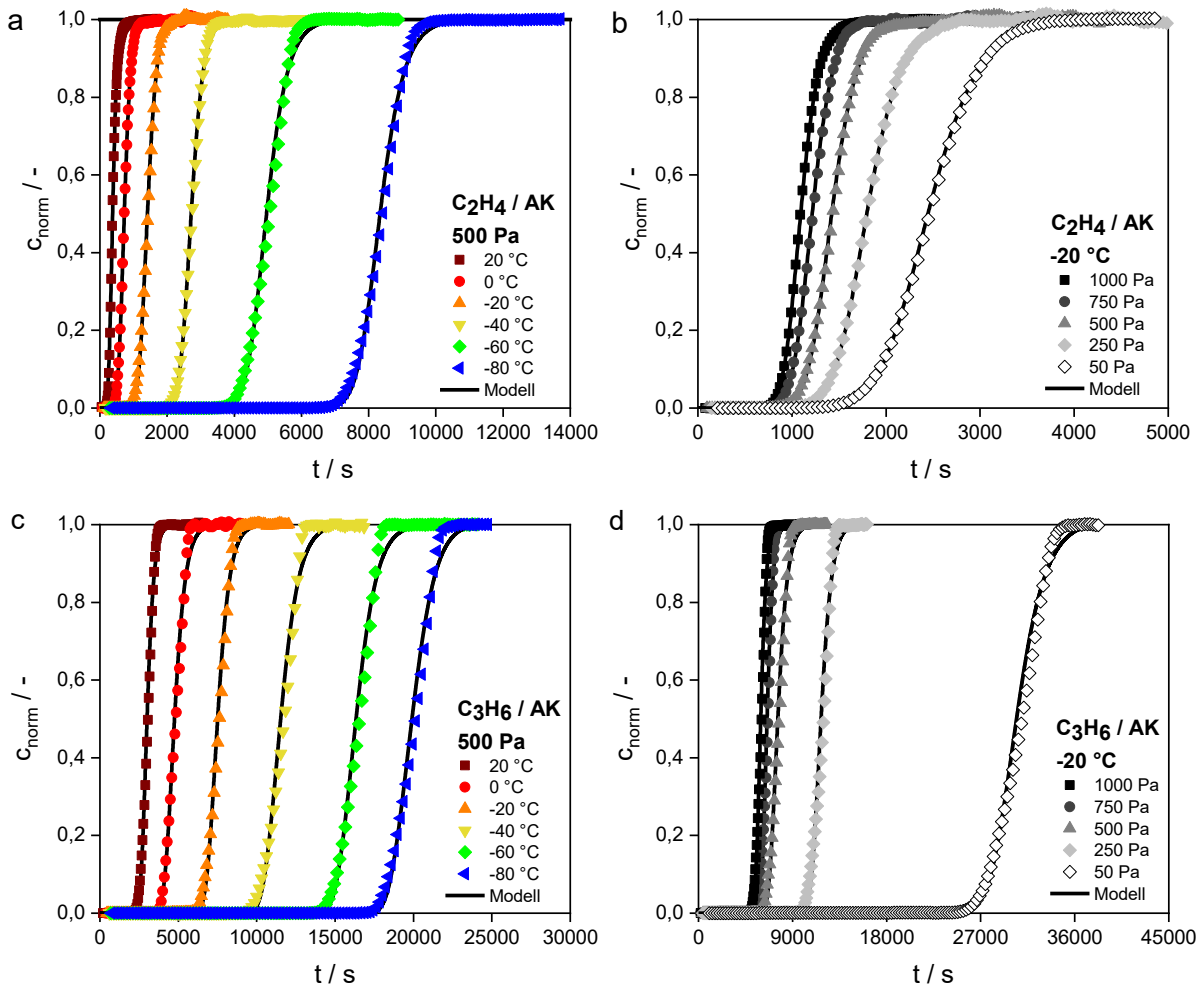

Abbildung 44: Durchbruchskurven bei -80 °C bis 20 °C und 500 Pa von Ethen (a) und Propen (c) und bei 50 Pa bis 1000 Pa und -20 °C von Ethen (b) und Propen (d) an Aktivkohle

Alle Durchbruchskurven zeigen die für rechtsgekrümmte Isothermen typischen S-kurvenförmigen Verläufe, die symmetrisch zum Wendepunkt der Kurve sind. Zudem kann sowohl bei den temperatur- als auch bei den konzentrationsabhängigen Durchbruchskurven ein Aufsteilen zu höheren Temperaturen und Eintrittskonzentrationen festgestellt werden. Zur Verdeutlichung dieses Effekts werden zeitlich normierte Durchbruchskurven von Ethen an Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen (a) und verschiedenen Konzentrationen (b) in Abbildung 45 dargestellt. Die Normierung erfolgt nach Gleichung 5-2 auf den Wendepunkt der Durchbruchskurve mit t_{Ref} als Gleichgewichtszeit der Durchbruchskurve mit der längsten Versuchszeit.

$$t_{norm} = \frac{t - t_{WP}}{t_{Ref}} \qquad 5\text{-}2$$

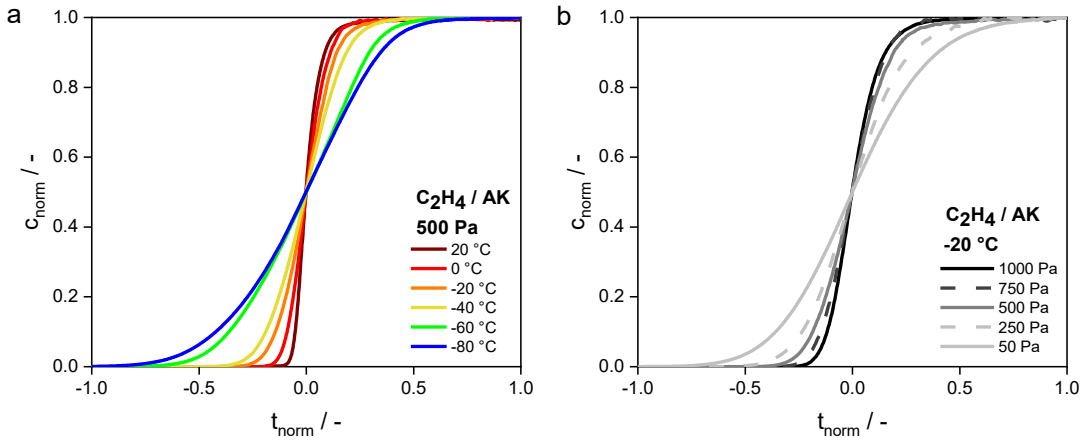

Abbildung 45: Zeitlich normierte Durchbruchskurven von Ethen an AK bei -80 °C bis 20 °C und 500 Pa) (a) und 50 Pa bis 1000 Pa bei -20 °C (b)

Für die in Abbildung Abbildung 45 a temperaturabhängig aufgetragenen Durchbruchskurven kann die Kurve mit der größten Steigung bei der höchsten Temperatur und die Kurve mit der kleinsten Steigung bei der niedrigsten Temperatur beobachtet werden. Die Steilheit der Durchbruchskurven wird durch die gegenläufige Temperaturabhängigkeit des Stofftransportwiderstandes und der Triebkraft der Adsorption geprägt. Eine Erhöhung der Temperatur bei konstanter Konzentration führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der Adsorptivmoleküle und damit zu einer erhöhten Mobilität. Die Diffusion läuft bei hohen Temperaturen folglich schneller ab und die Form der Durchbruchskurve nähert sich einem Rechteckprofil an. Eine Erhöhung der Temperatur hat gleichzeitig einen Einfluss auf die Triebkraft der Adsorption. Die Triebkraft der Adsorption geht nach Gleichung 3-3 als Beladungsdifferenz zwischen der zur Adsorptivkonzentration gehörenden Gleichgewichtsbeladung X_{Gl} und einer momentanen mittleren Beladung X des Adsorbens in die zeitlich abhängige Beladungsänderung $\frac{\partial X}{\partial t}$ ein. Die Temperaturerhöhung hat eine Abnahme der Gleichgewichtsbeladung zur Folge, die zu einer geringeren Beladungsdifferenz und damit schwächeren Triebkraft führt. Eine Abnahme der Triebkraft verursacht, im Gegensatz zur Abnahme des Stofftransportwiderstandes, ein Abflachen der Durchbruchskurve. Da eine leichte Aufsteilung der Durchbruchskurven hin zu höheren Temperaturen beobachtet wird, scheint der erste Effekt etwas zu dominieren.

Bei den konzentrationsabhängigen Durchbruchskurven in Abbildung b korreliert die Steigung mit der Konzentration. Der Grund für das Aufsteilen der Durchbruchkurven zu höheren Konzentrationen liegt in der Triebkraft der Adsorption. Bei geringen Konzentrationen ist X_{Gl} und damit die Triebkraft klein, weshalb pro Zeitinkrement wenige Adsorptivmoleküle adsorbieren. Das Durchbruchskurvenprofil ist folglich breit. Bei höheren Konzentrationen liegen größere

Beladungsgradienten vor, weshalb pro Zeitinkrement mehr Moleküle adsorbieren. Das Profil der Durchbruchskurve wird schmaler.

Sowohl die temperaturabhängigen als auch die konzentrationsabhängigen Durchbruchskurven von Ethen und Propen an der Aktivkohle wurden mit dem heterogenen Diffusionsmodell simulativ nachgebildet. Die Beschreibungsgüte ist für alle Durchbruchskurven hoch. Wie in Kapitel 3 erläutert, ist das heterogene Diffusionsmodell ein komplexes Modell, das eine Differenzierung der einzelnen Diffusionsmechanismen in den Poren vornimmt. Zudem fließt die Steigung der Adsorptionsisotherme in den effektiven Diffusionskoeffizienten ein. Die Form der Durchbruchskurve ist somit auch vom Verlauf der Adsorptionsisotherme und der Güte der Isothermenanpassung abhängig. Aufgrund der insgesamt sehr detaillierten Berücksichtigung der Einflussfaktoren auf die Form der Durchbruchskurve können diese mit sehr guter Genauigkeit abgebildet werden (R^2>0,97).

Bei Propen kommt es bei den temperaturabhängigen Durchbruchskurven kleiner 0 °C kurz vor Erreichen des Gleichgewichtes zu leichten Abweichungen (Abbildung 44). Der Zeitpunkt des Durchbruchs wird korrekt wiedergegeben, lediglich beim Erreichen des Gleichgewichtes kommt es bei den temperaturabhängigen Durchbruchskurven zu geringfügigen Unterschätzungen der Kinetik. Diese Diskrepanz kann möglicherweise auf die Beladungsabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten im verwendeten Darken-Modell zurückgeführt werden. Nach Do ist die Oberflächendiffusion deutlich stärker von der Beladung abhängig als von Darken vorgeschlagen (siehe Kapitel 2.4.2) [83, 114]. Anhand empirischer Untersuchungen wurde von Do der in Gleichung 5-3 dargestellte Ansatz entwickelt, welcher die Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung besser beschreiben soll.

$$D_{s,E}(T,X) = D^*_{s,E}(T) * \frac{1}{(1-\theta^n)^2} \qquad 5\text{-}3$$

Im Vergleich zu dem von Darken veröffentlichten und in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Ansatz (Gleichung 2-27), ist bei Gleichung 5-3 der Nenner quadriert, wodurch die Beladung zunehmend gewichtet wird. Um die Auswirkungen dieser Änderung auf die Beschreibungsgüte der Simulation zu bewerten, wurde das Modell exemplarisch für die Durchbruchskurve von Propen an der Aktivkohle bei -60 °C und 500 Pa verändert.

Die Simulation mit dem empirischen Modell beschreibt die experimentelle Durchbruchskurve über den gesamten Messbereich geringfügig besser als das verwendete Darken-Modell (Abbildung 46). Im Bereich des Gleichgewichts wird die Kinetik ebenfalls unterschätzt. Dennoch

stellt das modifizierte Darken-Modell eine Möglichkeit dar, um die Beschreibungsgüte der Simulation bei tiefen Temperaturen zu verbessern. Für die weitere Modellierung der Durchbruchskurven wird der nicht empirische Darken-Ansatz verwendet. Der empirische Ansatz konvergiert, wie der nicht empirische Ansatz, bei hohen Bedeckungsgraden gegen Unendlich. Der Anstieg ist aufgrund der zusätzlichen Quadrierung des Nenners stärker ausgeprägt. Die Beschreibungsgüte ist somit bei sehr hohen Bedeckungsgraden schlechter und der Gültigkeitsbereich weiter eingeschränkt [41]. Zudem wurde der empirische Ansatz von Do an einer Aktivkohle entwickelt, über die Gültigkeit für Zeolithe ist nichts bekannt.

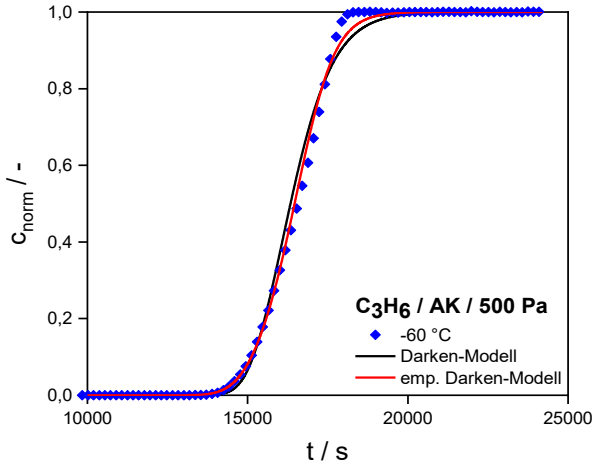

Abbildung 46: Vergleich des Darken-Modells mit empirischem Darken-Modell für Propen an Aktivkohle bei -60 °C

Die mit der Simulation ermittelten Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten sind in Abbildung 47 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. In der Literatur sind kaum Daten zur Oberflächendiffusion von Alkenen veröffentlicht (Ethen: 3,9 E-10 $m^2 \cdot s^{-1}$, hier 1,10 E-08 $m^2 \cdot s^{-1}$ bei 20 °C in [80]). Gute Übereinstimmungen für Alkane mit Werten in ähnlichen Größenordnungen lassen allerdings vermuten, dass die Daten dieser Arbeit auch für die Alkene plausibel sind [84, 114–117]. Es ist ein Anstieg der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur zu beobachten. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer steigenden kinetischen Energie der Adsorptmoleküle und damit zu einer höheren Beweglichkeit in der adsorbierten Phase. Diese führt wiederum zu steigenden Diffusionskoeffizienten. Die Abhängigkeit der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von der Temperatur folgt einem exponentiellen Verlauf, welcher in guter Genauigkeit mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden kann.

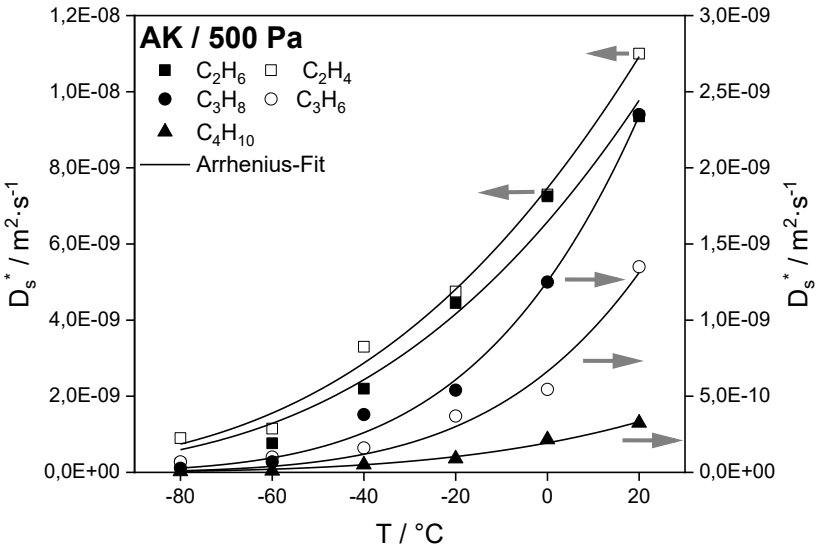

Abbildung 47: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Aktivkohle in Abhängigkeit der Temperatur

Im betrachteten Temperaturbereich werden für Ethen die größten Diffusionskoeffizienten, gefolgt von Ethan, Propan, Propen und n-Butan festgestellt. Die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten werden mit zunehmender Kettenlänge kleiner. Oberflächendiffusion wird als aktivierter Prozess verstanden (siehe Kapitel 2.4.2). Die zur Aktivierung der Adsorptmoleküle benötigte Aktivierungsenergie korreliert mit der Adsorptionsenthalpie. Nach Medved et al. nimmt die Aktivierungsenergie Werte im Bereich von $(0{,}3 - 1) * \Delta h_{ads}$ an [76]. Für n-Butan werden die größten und für Ethen die geringsten Adsorptionsenthalpien ermittelt (siehe Abbildung 34). Eine geringere Adsorptionsenthalpie bedeutet, dass weniger Aktivierungsenergie zur Lösung des Moleküls aus der adsorbierten Phase nötig ist, was zu einer höheren Mobilität der Adsorptmoleküle in der adsorbierten Phase führt. Außerdem können leicht unterschiedlich ausgeprägte Anstiege mit zunehmender Temperatur beobachtet werden. Nach Gleichung 2-31 ist der Einfluss der Temperatur auf die Diffusionskoeffizienten aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit stärker für Moleküle mit niedriger Aktivierungsenergie. Der exponentielle Anstieg der Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur ist für kurzkettige Moleküle und für Alkene etwas stärker ausgeprägt.

Mit steigender Konzentration werden zunächst leicht ansteigende Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten festgestellt, die zu höheren Konzentrationen hin nahezu konstant sind (Abbildung 48). Der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient ist exponentiell abhängig von der Aktivierungsenergie, die über die Adsorptionsenthalpie eine Funktion des Bedeckungsgrades ist (Gleichung 2-31) [118]. Eine höhere Eingangskonzentration führt aufgrund der damit verbundenen höheren Beladung zu einem höheren Bedeckungsgrad und damit für energetisch heterogene

Oberflächen zu einer im Mittel sinkenden Aktivierungsenergie. Die sinkende Aktivierungsenergie hat eine erhöhte Beweglichkeit der Adsorptmoleküle und somit geringfügig größere Diffusionskoeffizienten zur Folge [74]. Der Verlauf der Diffusionskoeffizienten von Ethen an der Aktivkohle weicht bei 50 Pa vom Trend ab. Die Durchbruchskurve von Ethen bei 50 Pa benötigt aufgrund der geringen Triebkraft die längste Versuchsdauer und besitzt dadurch die größte Fehleranfälligkeit, was zu der Abweichung führen könnte.

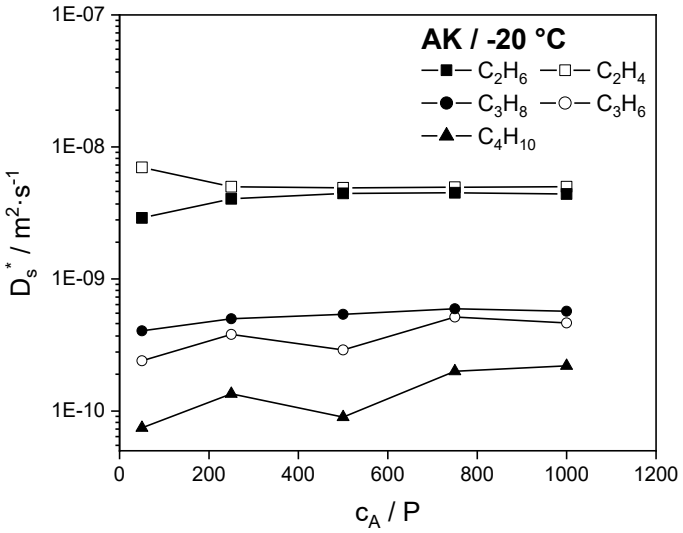

Abbildung 48: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Aktivkohle in Abhängigkeit des Partialdrucks bei -20 °C

Um den Einfluss der Temperaturabsenkung auf das dynamische Adsorptionsverhalten der Alkane und Alkene an Aktivkohle zu vergleichen, wird der Bettausnutzungsgrad herangezogen (Abbildung 49). Der Bettausnutzungsgrad beschreibt das Verhältnis aus Durchbruchsbeladung zu Gleichgewichtsbeladung (Gleichung 4-10). Durchbruchskurven von Methan sind in Anhang A6 abgebildet.

Die Bettausnutzungsgrade aller Adsorptive steigen mit Abnahme der Temperatur an. Ein Anstieg des Bettausnutzungsgrades zu tieferen Temperaturen zeigt, dass die Durchbruchsbeladung stärker zunimmt als die Gleichgewichtsbeladung. Das Verhältnis aus Breite der Massentransferzone und Versuchsdauer wird kleiner, weil die durch Absenken der Temperatur gewonnene Kapazität die Verbreitung der Massentransferzone aufgrund der langsameren Kinetik stark überkompensiert.

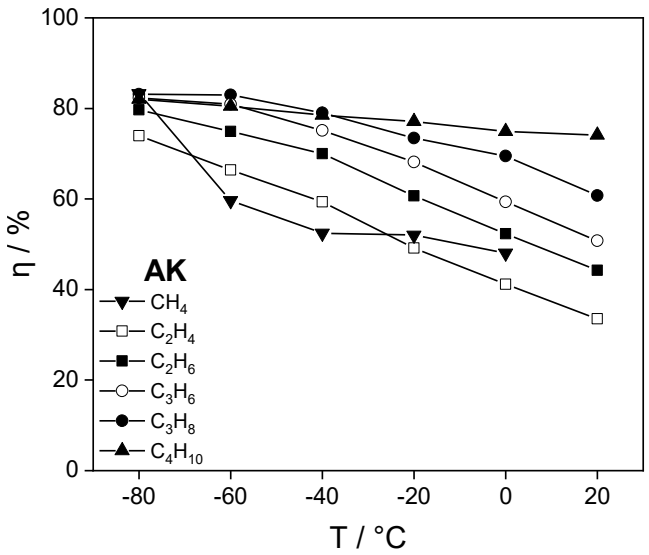

Abbildung 49: Bettausnutzungsgrade von Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan und n-Butan an Aktivkohle in Abhängigkeit der Temperatur (Alkane ab C2 aus [74])

Die Änderung des Bettausnutzungsgrades ist für Ethen am stärksten ausgeprägt und nimmt mit Ausnahme von Methan mit steigender Kohlenstoffkettenlänge ab. Allerdings erfolgt bei Methan bei hohen Temperaturen der Durchbruch nahezu direkt, sodass die Bestimmung der Durchbruchszeit wenig exakt ist und zu Abweichungen im Bettausnutzungsgrad führen kann. Die Veränderung des Bettausnutzungsgrades wird maßgeblich durch die Veränderung der Gleichgewichtsbeladung bestimmt, da sich die Breite der Massentransferzone nur in geringem Maße mit der Temperatur ändert. Je näher die Kapazität eines Adsorptivs an der Sättigungsbeladung ist, desto geringer fällt die Zunahme der Beladung mit Temperaturabsenkung aus, sodass auch der Bettausnutzungsgrad nur wenig ansteigt. Während die Adsorptionsisothermen von Ethen mit sinkender Temperatur stark ansteigen und weit von einer Sättigung entfernt sind, haben die Adsorptionsisothermen von Propen bei einer Konzentration von 500 Pa geringere Steigungen und laufen gegen ein Sättigungsplateau (Abbildung 36). Die Verbreiterung der Massentransferzone wird für stark adsorbierende Komponenten im Bereich tiefer Temperaturen folglich nicht mehr durch einen Anstieg der Kapazität kompensiert, sodass der Bettausnutzungsgrad dieser Moleküle wenig durch eine Temperaturabsenkung beeinflusst wird.

Die stärker adsorbierenden Komponenten erreichen im Mittel höhere Bettausnutzungsgrade. Der Grund hierfür ist, dass sich die Breiten der Massentransferzonen deutlich weniger voneinander unterscheiden als die Höhe der Gleichgewichtsbeladungen. Die Bettausnutzungsgrade

nähern sich bei tiefen Temperaturen einander an, da die Beladungen der schwächer adsorbierenden Komponenten deutlich stärker von einer Temperaturabsenkung profitieren als die stärker adsorbierenden.

Die Bettausnutzungsgrade der Alkene sind im Vergleich mit denen der Alkane geringer. Da auch hier die Breite der Durchbruchskurvenprofile nahezu identisch ist, sind die unterschiedlichen Bettausnutzungsgrade mit den höheren Gleichgewichtsbeladungen der Alkane zu begründen. Die Beladungsdifferenzen sind im Bereich hoher Temperaturen am stärksten ausgeprägt und werden mit sinkender Temperatur geringer. Entsprechend nähern sich auch die Bettausnutzungsgrade von Propan und Propen bei tieferen Temperaturen an. Im Bereich tiefer Temperaturen sind die Gleichgewichtsbeladungen der Alkane und Alkene nahezu identisch, weshalb sich auch die Bettausnutzungsgrade in gleichen Größenordnungen bewegen.

Zeolith 13X

Die in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration experimentell aufgenommenen und dynamisch simulierten Durchbruchskurven für die Adsorption von Ethen und Propen am Zeolith 13X sind in Abbildung 50 dargestellt. Wie bereits für die Adsorption von Ethen und Propen an der Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra beobachtet, führt ein Absenken der Temperatur zu einer Erhöhung der Kapazität, was sich in längeren Gleichgewichtszeiten äußert. Gleichzeitig verbreitern sich die Massentransferzonen aufgrund verlangsamter Kinetik etwas. Eine Erhöhung der Eingangskonzentration führt aufgrund der stärkeren Triebkraft der Adsorption und des höheren Adsorptivmassenstroms zu schnelleren Gleichgewichtszeiten und steileren Kurven.

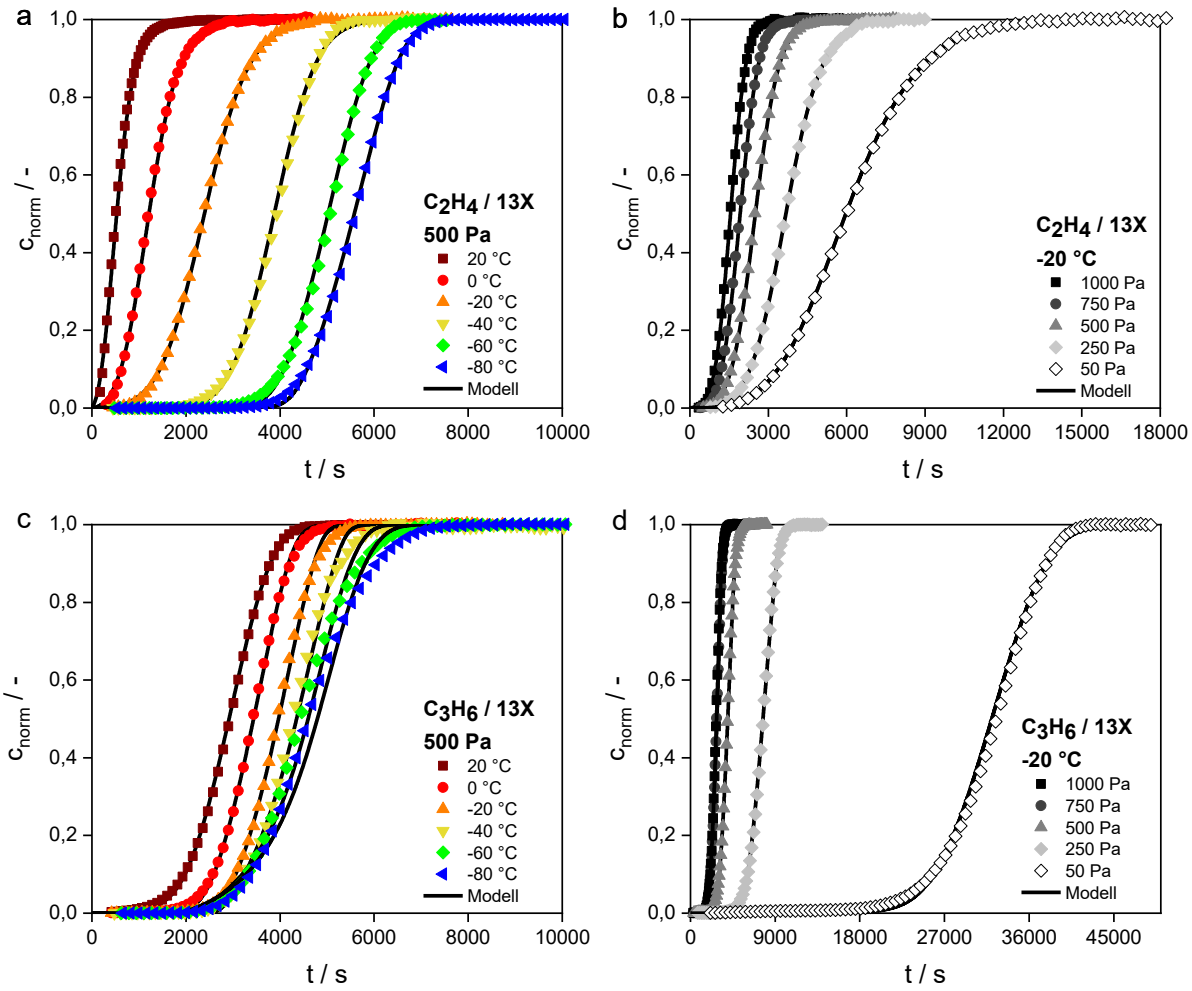

Abbildung 50: Durchbruchskurven bei -80 °C bis 20 °C und 500 Pa von Ethen (a) und Propen (c) und bei 50 Pa bis 1000 Pa und -20 °C von Ethen (b) und Propen (d) an Zeolith 13X

Die mittels Simulation des heterogenen Modells gewonnenen temperaturabhängigen Grenzdiffusionskoeffizienten sind in Abbildung 51 dargestellt. Ein Vergleich mit Literaturdaten war in Ermangelung von Veröffentlichungen zum Thema nicht möglich. Auf die Darstellung der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan bei Temperaturen größer -20 °C wird an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet (Zahlenwerte siehe Anhang A4). Wie an der Aktivkohle steigen die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten exponentiell mit zunehmender Temperatur aufgrund der erhöhten kinetischen Energie der Adsorptmoleküle an und lassen sich gut mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben.

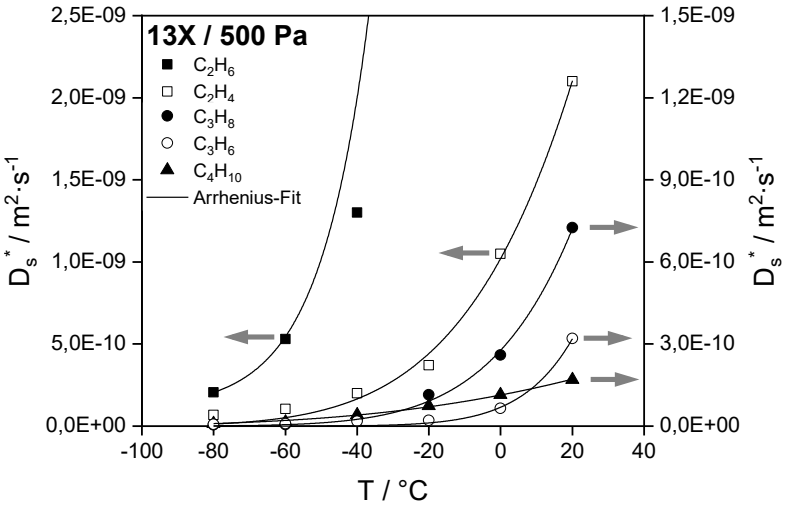

Abbildung 51: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Zeolith 13X in Abhängigkeit der Temperatur

Ethan zeigt die größten Diffusionskoeffizienten, gefolgt von Ethen, Propan, Propen und n-Butan. Die Alkene Ethen und Propen weisen kleinere Werte auf als die Alkane Ethan und Propan. Dies ist auf die stärkeren Wechselwirkungen mit ansteigender Kettenlänge sowie zwischen den Alkenen und dem Zeolith 13X aufgrund der zusätzlichen Kationen-π-Wechselwirkungen zurückzuführen (siehe Kapitel 5.2.1). Mit zunehmender Adsorptionsenthalpie tritt weniger Oberflächendiffusion auf, was sich in kleineren Diffusionskoeffizienten widerspiegelt. Außerdem sind die Diffusionskoeffizienten der Alkane und der kurzkettigen Moleküle aufgrund der geringeren Adsorptionsenthalpie entsprechend der Temperaturabhängigkeit von D_S^* weniger von der Temperatur abhängig als jene der Alkene und der langkettigen Moleküle (siehe Gleichung 2-31).

Am Zeolith 13X verändern sich die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan und Ethen mit zunehmender Konzentration kaum, die der anderen Adsorptive steigen mit zunehmender Konzentration an (Abbildung 52). Ethan und Ethen bedecken die Oberfläche des Zeolithen bei -20 °C und 500 Pa nur wenig. Auch die Adsorptionsenthalpie ist bei diesen geringen Beladungen konstant. Aufgrund der energetischen Homogenität der besetzten Plätze in diesem geringen Beladungsbereich gibt es keine Abhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten von der Konzentration. Für die längerkettigen und stärker adsorbierenden Komponenten werden höhere Beladungen erreicht und es ist eine größere Abnahme der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze festzustellen (siehe Abbildung 38). Dies führt analog zu den Beobachtungen an der Aktivkohle zu ansteigenden Oberflächendiffusionskoeffizienten. Die Zunahme

der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten ist für stärker adsorbierende Moleküle daher auch stärker ausgeprägt (siehe auch Werte in Anhang A4).

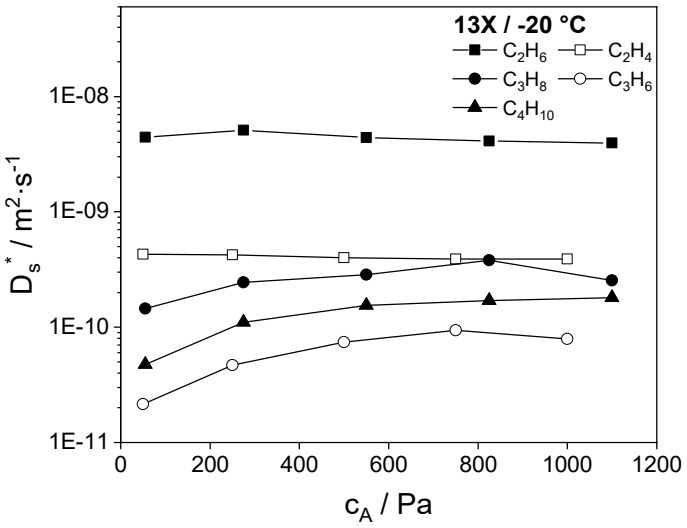

Abbildung 52: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan, Ethen, Propan, Propen und n-Butan an Zeolith 13X in Abhängigkeit des Partialdrucks bei -20 °C

Abbildung 53 zeigt die Bettausnutzungsgrade der Alkane und Alkene an Zeolith 13X in Abhängigkeit der Temperatur. Für alle Kohlenwasserstoffe kann ein Anstieg des Bettausnutzungsgrades mit sinkender Temperatur festgestellt werden. Die Höhe des Bettausnutzungsgrades und dessen Zunahme variieren je nach Adsorptiv. Je stärker ein Molekül adsorbiert, desto höher liegt der Bettausnutzungsgrad. Die Massentransferzone nimmt nur einen kleinen Teil der Gesamtbreite der Durchbruchskurve ein. Auch am Zeolith 13X profitieren (wie an der Aktivkohle) Moleküle mit geringer Adsorptionsenthalpie am meisten von einer Temperaturabsenkung. Die Alkene erfahren nur einen geringen Anstieg des Bettausnutzungsgrads mit sinkender Temperatur, da die Gesamtbeladung zunächst in gleichem Maße zunimmt wie die Durchbruchsbeladung. Ab -20 °C bleiben die Breiten der Massentransferzonen von Ethen nahezu unverändert, während die Isothermen im geringen Partialdruckbereich deutlich steiler werden, sodass der Bettausnutzungsgrad etwas ansteigt. Die Alkane profitieren erst bei tieferen Temperaturen, da die Gleichgewichtsbeladungen erst bei deutlicher Temperaturabnahme stark ansteigen und damit die Verlangsamung des Stofftransports überkompensieren.

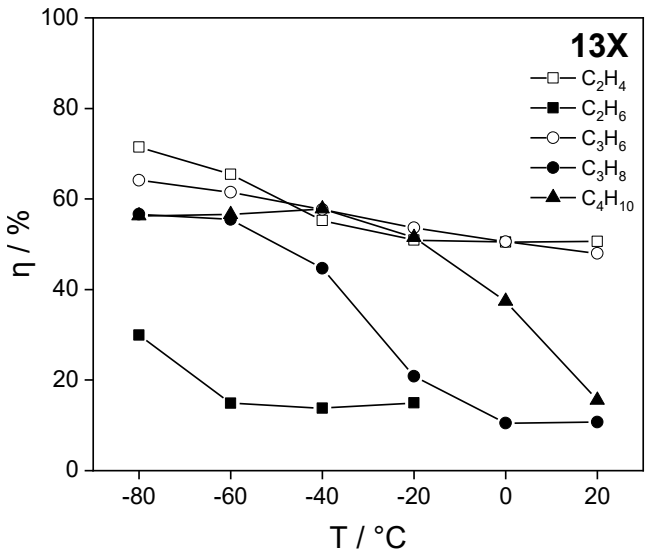

Abbildung 53: Bettausnutzungsgrade von Ethen, Ethan, Propen, Propan und n-Butan an Zeolith 13X in Abhängigkeit der Temperatur (Ethan, Propan und n-Butan aus [74])

Zeolith 5A

Zur Untersuchung der Adsorption an Zeolith 5A und zum Vergleich mit Zeolith 13X wurden Durchbruchskurven von Ethan und Ethen von -80 °C bis 20 °C bei 500 Pa aufgenommen, die in Abbildung 54 gezeigt sind. Für Ethan zeigt sich eine deutlich stärkere Abhängigkeit sowohl der Beladung (Fläche über der Durchbruchskurve) als auch der Breite der Massentransferzone von der Temperatur.

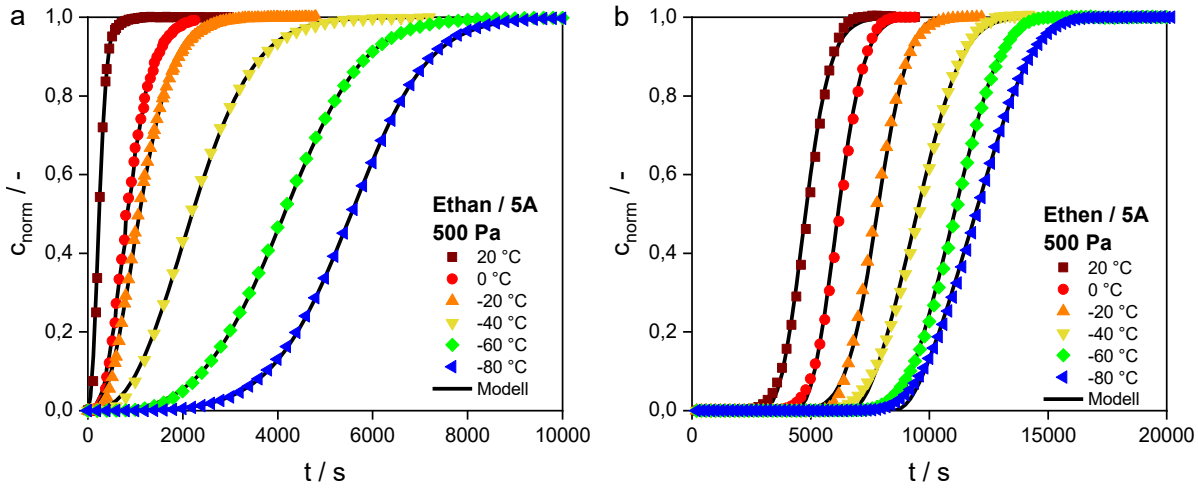

Abbildung 54: Durchbruchskurven von Ethan (a) und Ethen (b) an Zeolith 5A bei -80 °C bis 20 °C bei 500 Pa

Diese stärkere Abhängigkeit zeigt sich auch in den Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten, die für Ethan mit Temperaturzunahme deutlich steiler ansteigen als für Ethen (Abbildung 55).

Wie am Zeolith 13X ist das Alkan das schwächer adsorbierende Molekül (siehe Kapitel 5.2.1), weshalb der Grenzoberflächendiffusionskoeffizient von Ethan größer ist als der von Ethen und auch stärker von der Temperatur abhängig ist.

Ein Vergleich der Oberflächendiffusion zwischen Zeolith 13X und Zeolith 5A ergibt sowohl für Ethan als auch für Ethen deutlich größere Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für den Zeolith 13X. Am Zeolith 13X werden mit den einwertigen Natriumkationen schwächere Wechselwirkungen ausgebildet als mit den zweiwertigen Calciumkationen am Zeolith 5A, was zu einer höheren Rate bei der Oberflächendiffusion führt (siehe Kapitel 5.2.1). Außerdem könnte die Käfigstruktur ein Grund für diesen Effekt sein. Der Zugang zum Käfig ist in LTA-Zeolithen etwas kleiner als der am Zeolith 13X (0,5 nm bzw. 0,74 nm), was die Oberflächendiffusion an den Übergängen von Käfig zu Käfig erschweren könnte. Insgesamt hat ein direkter Vergleich von Zeolith 5A und 13X, wie in Kapitel 5.2.1 erläutert, aufgrund der nicht unterscheidbaren Auswirkungen mehrerer Einflussfaktoren eine begrenzte Aussagekraft.

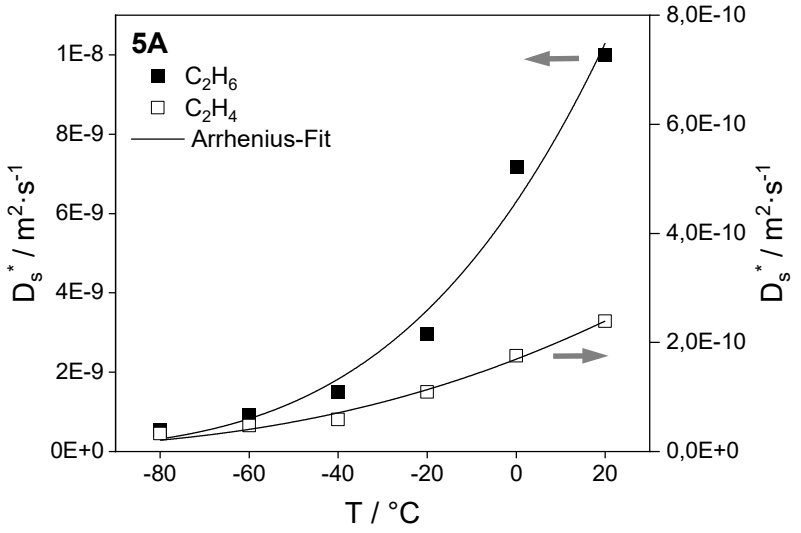

Abbildung 55: Vergleich der Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten von Ethan und Ethen an Zeolith 5A in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 56 zeigt die Bettausnutzungsgrade von Ethen und Ethan an Zeolith 5A in Abhängigkeit der Temperatur. Für beide Adsorptive wird das Adsorberbett mit abnehmender Temperatur besser ausgenutzt, wobei der Anstieg für Ethen in diesem Temperaturbereich stärker ausgeprägt ist. Hier nimmt die Durchbruchsbeladung stärker zu als die Gleichgewichtsbeladung, da der Temperatureinfluss auf den Stofftransport weniger stark ist als auf die Kapazität. Die Form der Durchbruchskurven ändert sich im Temperaturverlauf wenig (siehe Abbildung 54).

Für Ethan ist der Temperatureinfluss auf die Kinetik stärker ausgeprägt, sodass es nur zu einem geringen Anstieg des Bettausnutzungsgrades kommt.

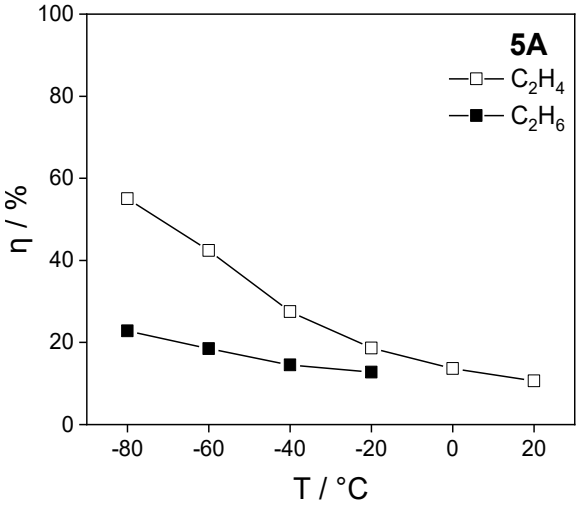

Abbildung 56: Bettausnutzungsgrade von Ethen und Ethan an Zeolith 5A in Abhängigkeit der Temperatur

Ein Vergleich von Zeolith 13X und Zeolith 5A zeigt am Zeolith 5A insgesamt deutlich geringere Bettausnutzungsgrade. Anhand von Abbildung 57, die die Verläufe der Gleichgewichtsbeladungen und der Durchbruchsbeladungen für beide Zeolithe über der Temperatur darstellt, soll dieser Effekt verdeutlicht werden.

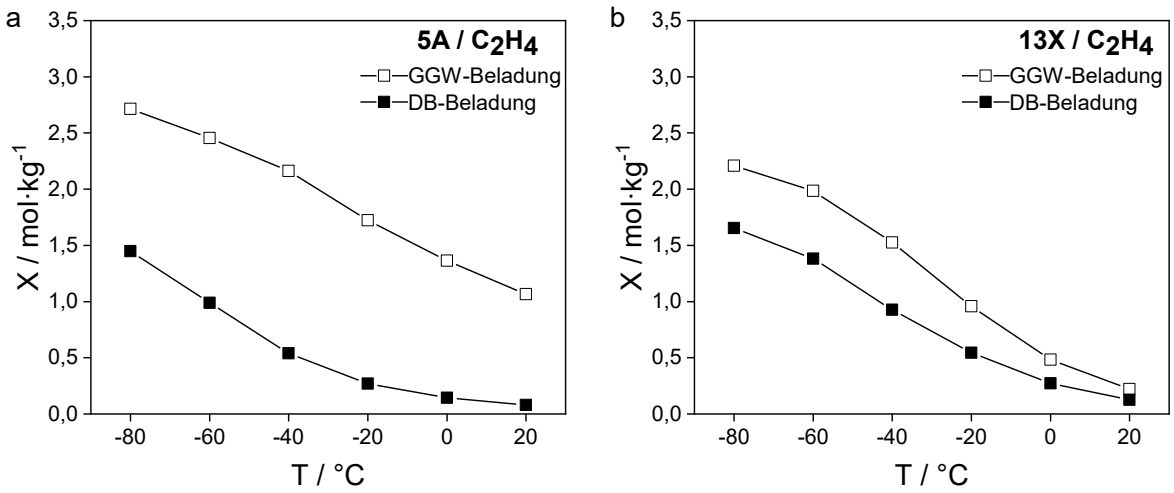

Abbildung 57: Gleichgewichtsbeladung (GGW) und Durchbruchsbeladung (DB) von Ethen am Zeolith 5A (a) und Zeolith 13X (b)

Die Gleichgewichtsbeladung von Ethen hat am Zeolith 5A im Gegensatz zu Zeolith 13X bei 20 °C einen sehr hohen Wert erreicht. Dies liegt an den starken Wechselwirkungen, die Ethen

mit den zweiwertigen Calciumkationen des Zeoliths 5A im Vergleich zu den einwertigen Natrium-Kationen des Zeoliths 13X ausübt. Gleichzeitig zeigt die im Verhältnis dazu sehr geringe Durchbruchsbeladung, dass die Kinetik am Zeolith 5A sehr langsam ist. Der prozentuale Anteil der Durchbruchsbeladung an der Gleichgewichtsbeladung ist auf Grund der breiten Massentransferzone sehr gering. Mit abnehmender Temperatur von 20 °C auf -40 °C überkompensiert die Erhöhung der Beladung die Verlangsamung der Kinetik. Dies wird aus dem größeren Anstieg der Durchbruchsbeladung gegenüber der Gleichgewichtsbeladung ersichtlich. Die eintretende Sättigung an Zeolith 5A verringert den Anstieg der Gleichgewichtsbeladung, während die Durchbruchsbeladung stetig zunimmt. Bei Zeolith 13X ist das Verhältnis aus Durchbruchsbeladung zu Gleichgewichtsbeladung bei 20 °C größer, sodass sich ein höherer Bettausnutzungsgrad ergibt. Der Einfluss der Kinetik ist geringer und die Massentransferzone im Vergleich zur Durchbruchszone kleiner. Mit abnehmender Temperatur steigen Gleichgewichtsbeladung und Durchbruchsbeladung zunächst im gleichen Maße an, wodurch der Bettausnutzungsgrad nahezu konstant bleibt. Erst beim Annähern an die Sättigung ab einer Temperatur von -40 °C verlangsamt sich der Anstieg der Gleichgewichtsbeladung, während die Durchbruchsbeladung weiter ansteigt. Dies führt zu einer Erhöhung des Bettausnutzungsgrades im Bereich von -40 °C bis -80 °C.

5.2.4 Zusammenfassung zur Kinetik und Dynamik

Die Untersuchungen zeigen einen deutlichen Einfluss der Temperatur auf das dynamische Verhalten der Adsorption leichter Kohlenwasserstoffe. Maßgebliche Einflussfaktoren sind die Stärke der Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche und der Bedeckungsgrad der Oberfläche. Dabei zeigt sich, dass die Dynamik von der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung dominiert wird. Die Diffusion, die hauptsächlich in Form von Oberflächendiffusion geschieht, ist in geringerem Maße von der Temperatur abhängig. Insgesamt konnten für alle untersuchten Stoffsysteme steigende Bettausnutzungsgrade mit abnehmender Temperatur festgestellt werden. Die wichtigsten Erkenntnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

- Eine Absenkung der Temperatur verändert die Form der Durchbruchskurven nur leicht hin zu flacheren Profilen. Die Verlangsamung der Kinetik wird weitestgehend durch eine Erhöhung der Triebkraft der Adsorption kompensiert.
- Der Einfluss der Konzentration wird durch die Erhöhung der Triebkraft dominiert, was sich in steileren Durchbruchskurven bei höheren Konzentrationen zeigt.

- Das heterogene Simulationsmodell bildet die experimentellen Durchbruchskurven sehr gut ab (R^2>0,97).
- Oberflächendiffusion ist ein aktivierter Prozess. Daher findet man höhere Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten bei Molekülen mit geringerer Adsorptionsenthalpie. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion lässt sich mit einem Arrheniusansatz gut beschreiben. Bei kleiner Adsorptionsenthalpie führt eine Temperaturerhöhung zu einem starken Anstieg des Oberflächendiffusionskoeffizienten. Die Konzentrationsabhängigkeit ist stärker ausgeprägt, je energetisch heterogener die Oberfläche für das jeweilige Adsorptiv ist.
- Die Bettausnutzungsgrade steigen für schwach adsorbierende Moleküle stärker an als für stark adsorbierende, wobei sich der Temperaturbereich des steilen Anstiegs mit Abnahme der Adsorptionsenthalpie zu tieferen Temperaturen verschiebt.

5.3 Adsorption von Kohlenwasserstoffen im Gemisch

Zur Untersuchung der Gemischadsorption von Alkanen und Alkenen gleicher Kettenlänge wurden Mehrkomponentenisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X bei -80 °C bis 20 °C aufgenommen. Dieses Stoffsystem wurde exemplarisch ausgewählt, da sich in den Reinstoffisothermen starke Beladungsunterschiede gezeigt haben, die stark temperaturabhängig waren (siehe Abbildung 37 und Abbildung 39). Ausgeprägte Unterschiede in der Stärke der Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche lassen eine Verdrängung der schwächer adsorbierenden Komponente bei der Adsorption im Gemisch erwarten. Ziele der Untersuchung waren mögliche Verdrängungseffekte zu charakterisieren, den Temperatureinfluss auf die Gemischadsorption zu ermitteln und die Vorhersagbarkeit mittels IAST über einen weiten Temperaturbereich zu bewerten. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, können bei den Gemischmessungen aufgrund der höheren Anzahl an Variablen unterschiedliche Parameter variiert werden. So wurden in dieser Arbeit die Beladungen von Ethan und Ethen in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration bei gleichbleibendem Stoffmengenanteil (Methode A), des Stoffmengenanteils bei gleichbleibender Gesamtkonzentration (Methode B) und der Konzentration einer Komponente bei gleichbleibender Konzentration der anderen Komponente (Methode C) untersucht. Exemplarisch soll an dieser Stelle der Einfluss der Gemischzusammensetzung bei einer festen Gesamtkonzentration diskutiert werden. Die experimentellen Daten der anderen Untersuchungen (Methode A und Methode C) sind in Anhang A7 dargestellt.

5.3.1 Mehrkomponentenadsorption von Ethan und Ethen an Zeolith 13X

Abbildung 58 zeigt Reinstoff- und Gemischisothermen sowie die Vorhersage der Gemischisothermen mit der IAS-Theorie für Ethan und Ethen bei -80 °C bis 20 °C an Zeolith 13X. Die Reinstoffisothermen wurden mit der Langmuir-Gleichung angepasst (R^2>0,99) und für die Berechnung der IAST verwendet (siehe Kapitel 2.3.3). Die Parameter sind in Anhang A7 tabelliert.

Bei allen Temperaturen adsorbiert Ethen ab geringen Anteilen im Gemisch stärker als Ethan. Bei 20 °C bis -40 °C erreichen die Gemischisothermen sowohl von Ethan als auch von Ethen nahezu die Beladungen der Reinstoffisothermen. Hier findet keine Verdrängung statt. Bei niedrigem Bedeckungsgrad und linearen bis leicht gekrümmten Isothermen konkurrieren die Adsorptive offenbar nicht um Adsorptionsplätze, da diese ausreichend zur Verfügung stehen. Ob von beiden Molekülarten die gleichen, hochwertigen Kationenplätze belegt werden, die in diesem Bedeckungsgradbereich zahlreich verfügbar sind, oder Ethan an Gitterplätzen adsorbiert,

während Ethen hochwertige Kationenplätze einnimmt und sich die Moleküle daher nicht beeinflussen, kann nicht klar festgestellt werden.

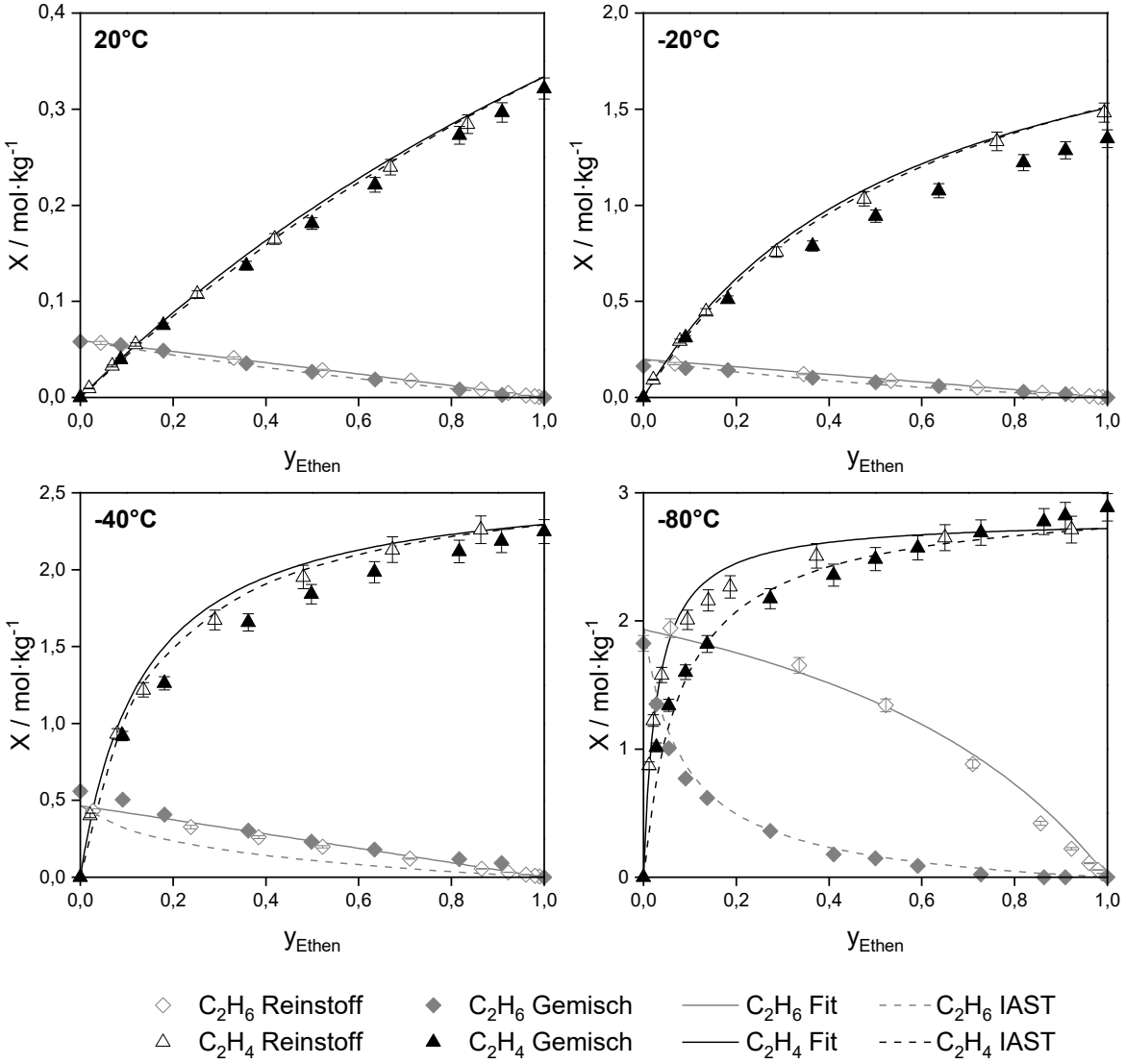

Abbildung 58: Reinstoff- und Gemischadsorptionsisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C bis -80 °C und 600 Pa Gesamtkonzentration. Durchgezogene Linie: Langmuir-Fit der Reinstoffisothermen. Gestrichelte Linie: IAST-Berechnung.

Bei -80 °C bricht die Beladung von Ethan bei niedrigem Stoffmengenanteil von Ethen stark ein. Das stärker adsorbierende Molekül Ethen verdrängt selbst bei Vorliegen geringer Konzentrationen Ethan. Bei $y_{Ethen} = 0{,}2$ ist die Ethanbeladung um das 3,5-fache eingebrochen. Diese starke Konkurrenzsituation spricht dafür, dass Ethan und Ethen die gleichen Arten von Adsorptionsplätzen bevorzugen und Ethan aufgrund der geringeren Adsorptionsenthalpie den Großteil der Adsorptionsplätze an Ethen verliert. Bei beginnender Verknappung der Adsorptionsplätze

ist die Verdrängung von Ethan besonders groß ($y_{Ethen} = 0{,}2 - 0{,}4$). Bei hohen Bedeckungsgraden von Ethen ist zwar die absolute Beladung von Ethan am geringsten, allerdings ist die Differenz zwischen Reinstoff- und Gemischbeladung für Ethan bei $y_{Ethen} = 0{,}3$ maximal. Das zeigt, dass selbst kleine Beladungen von Ethen einen großen Einfluss auf die Beladung von Ethan haben. Allerdings ist auch die Ethenbeladung bei einem Stoffmengenanteil von bis zu $y_{Ethen} = 0{,}4$ etwas niedriger als im Reinstoff. Bei sehr hohen Konzentrationen von Ethan kann demnach auch Ethen verdrängt werden. Dies zeigt, dass ein weiterer Einflussfaktor auf die Verdrängung die Höhe der Beladungen bzw. die Bedeckungsgrade der Oberfläche beider Komponenten ist. Bei hoher Beladung einer Komponente wird die Komponente, die wenig adsorbiert ist, verdrängt, obwohl es sich um die Komponente mit der höheren Adsorptionsenthalpie handelt. Eine gegenseitige Beeinflussung gibt es nicht im linearen Henry-Bereich, sondern erst bei Einlaufen in eine Sättigung. Dies wird durch die Langmuir-Isotherme bei Annäherung an X_{mon} abgebildet und bei der Freundlich-Isotherme durch die Sättigung bestimmter Plätze gleicher energetischer Wertigkeit. Wenn die Komponente mit der hohen Beladung viele Plätze beansprucht, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die gering konzentrierte Komponente einen Platz räumen muss, unabhängig davon, wie stark die jeweilige Bindung ist.

Bei höheren Temperaturen wird kaum Verdrängung beobachtet, während bei -80 °C ein starker Verdrängungseffekt auftritt. Bei -80 °C hat eine der Komponenten erstmalig für die hier gemessenen Temperaturen die Sättigung erreicht. Hier zeigt sich deutlich, dass der Bedeckungsgrad als Funktion der Temperatur ein maßgeblicher Einflussfaktor für die Stärke der Verdrängung ist. Läuft der Bedeckungsgrad bei tiefen Temperaturen in eine Limitierung, so erhöht sich die Konkurrenz um die wenigen verfügbaren Adsorptionsplätze und das Molekül mit der höheren Adsorptionsenthalpie nimmt bevorzugt die Plätze ein.

5.3.2 Vorhersage der Mehrkomponentenadsorption

Die Gleichgewichte der Gemischadsorption von Ethan und Ethen an Zeolith 13X wurden mit der IAS-Theorie berechnet und sind in Abbildung 58 dargestellt. Die prozentualen Abweichungen zwischen den experimentellen und den vorhergesagten Werten sind in Tabelle 7 aufgelistet. Grundsätzlich trifft die Vorhersage durch die IAST die experimentellen Ergebnisse gut. Die Abweichungen liegen im Mittel zwischen 4-14 % mit einem Ausreißer bei 46 % (Ethan -40 °C). Der Verlauf der Isothermen wird genauso wie die Höhe der Beladungen gut vorhergesagt. Die Abweichungen sind ähnlich zu denen, die in der Literatur für IAST-Vorhersagen erreicht werden [14, 68, 70]. Interessant ist, dass sogar die Ethanisotherme bei -80 °C, die sich in ihrem Verlauf und in der Höhe der Beladung deutlich von der Reinstoffisotherme unterscheidet, sehr

gut abgebildet wird. Dabei ist die Vorhersage für Ethen etwas besser als für Ethan. Je geringer die Beladung, desto größer ist der Einfluss experimenteller Fehler, was wiederum die Abweichungen zwischen der IAST-Vorhersage und den experimentellen Daten erhöhen könnte.

Tabelle 7: Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und experimentellen Daten von Ethan und Ethen an Zeolith 13X

Temperatur /Adsorptiv	**Minimale Abweichung** [%]	**Maximale Abweichung** [%]	**Mittlere Abweichung** [%]
20 °C / Ethan	1	6	4
-20 °C / Ethan	3	27	14
-40 °C / Ethan	17	72	46
-80 °C / Ethan	2	35	14
20 °C / Ethen	2	6	5
-20 °C / Ethen	1	16	12
-40 °C / Ethen	2	13	8
-80 °C / Ethen	0	26	5

Die Güte der Vorhersage von Mehrkomponentengleichgewichten durch die IAST ist abhängig von einigen Faktoren. So ist die Vorhersage erfahrungsgemäß gut für ähnlich stark adsorbierende Moleküle und energetisch homogene Adsorbentien [68]. Zudem findet man häufig eine bessere Vorhersagegenauigkeit bei geringen Bedeckungsgraden. Bei heterogenen Adsorbentien mit sehr unterschiedlich wertigen Adsorptionsplätzen und bei unterschiedlich stark adsorbierenden Stoffen wird die Vorhersage unpräziser [14, 70, 119]. Häufig werden in diesem Kontext Zeolithe genannt, für die die Vorhersagegüte weniger gut sein soll [68]. Alle diese Beobachtungen lassen sich zusammenfassen zu der Aussage, dass die IAST experimentelle Beladungen von Gemischen gut vorhersagt, wenn die Wechselwirkungsstärke bei der Adsorption der Komponenten aus dem Gemisch ähnlich ist wie bei der Adsorption der Einzelkomponenten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sich die Komponenten in der flüssigen Mischung ideal verhalten und die Aktivitätskoeffizienten im Raoultschen Gesetz nahe eins liegen (siehe auch Kapitel 2.3.3) [119, 120].

Beim hier untersuchten Stoffsystem treffen einige der Faktoren zu, die für eine wenig optimale Vorhersage sprechen. Ethan und Ethen adsorbieren an Zeolith 13X in stark unterschiedlichem Maße. In hohen Bedeckungsgradbereichen bei tiefen Temperaturen kann der Zeolith 13X für Alkene als leicht heterogenes Adsorbens angesehen werden, weil dann neben den hochwertigen Zeolithplätzen auch weniger hochwertige Gitterplätze belegt werden, was sich in leicht abfallender Adsorptionsenthalpie mit zunehmender Beladung äußert (siehe Abbildung 38). Außerdem werden bei tiefen Temperaturen hohe Bedeckungsgrade erreicht, sodass Wechselwirkungen zwischen Ethan und Ethen aufgrund der räumlichen Nähe auf der Oberfläche wahrscheinlicher werden. Insgesamt scheinen sich diese Faktoren aber nicht stark auf die Vorhersagegüte auszuwirken, da die Abweichungen zwischen IAST und Gemischmessungen mit Ausnahme des Ausreißers bei -40 °C im Mittel bei knapp 9 % liegen. Die Wechselwirkungen mit der Oberfläche scheinen sich im Reinstoff und im Gemisch wenig zu unterscheiden.

Zur Einschätzung der Idealität der Mischung werden die Grenzaktivitätskoeffizienten von Ethan und Ethen herangezogen (Tabelle 8). Die Werte liegen nahe bei eins, was für ein nahezu ideales Verhalten und eine gute IAST-Vorhersage spricht. Offenbar ist der Unterschied zwischen den van-der-Waals-Wechselwirkungen Ethan-Ethan, Ethen-Ethen und Ethan-Ethen in der Flüssigkeit nur gering.

Tabelle 8: Grenzaktivitätskoeffizienten des binären Gemischs bei -80 °C und 2,5 bar nach UNIFAC-DMD

Adsorptiv	**Grenzaktivitätskoeffizient γ_i^∞**
Ethan	1,09
Ethen	1,05

Die Annahme, dass auch die Wechselwirkungen mit der Oberfläche für Komponenten, die in der Flüssigkeit ein fast ideales Gemisch bilden, ähnlich sind, kann hier allerdings nicht bestätigt werden, da die Beladungen von Ethan und Ethen am Zeolith 13X sehr unterschiedlich sind. Offenbar sind die Kation-π-Wechselwirkungen zwischen Ethen und der Zeolithoberfläche deutlich stärker als die induzierten Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Kationen und dem Ethan.

Die Vorhersagegüte ist beim hier untersuchten Stoffsystem für die höchste sowie die tiefste Temperatur am besten und für -20 °C und -40 °C am schlechtesten. Die aus den oben genannten Faktoren abgeleitete Überlegung, dass die IAST bei tiefen Temperaturen aufgrund der deutlich höheren Bedeckungsgrade und leichter Heterogenität der Oberfläche für Ethen schlechtere Prognosen abgibt, konnte nicht bestätigt werden. Bei -20 °C bis -40 °C sind die prozentualen Beladungsunterschiede zwischen Ethan und Ethen im Reinstoff deutlich größer, was ein Grund für die größeren Abweichungen bei den mittleren Temperaturen sein könnte. Die Vorhersagegenauigkeit lässt sich für das hier untersuchte Stoffsystem nicht direkt mit der Prozesstemperatur korrelieren. Sie hängt vermutlich mehr von der unterschiedlichen Stärke der Wechselwirkungen der Adsorptive als vom Bedeckungsgrad, der Idealität der Stoffe und der Heterogenität der Oberfläche ab.

5.3.3 Zusammenfassung zur Adsorption im Gemisch

Die Untersuchungen zur Mehrkomponentenadsorption von Ethan und Ethen an Zeolith 13X hatten zum Ziel, mögliche Verdrängungseffekte zu charakterisieren, den Temperatureinfluss auf die Gemischadsorption zu ermitteln und die Vorhersagbarkeit mittels IAST über einen weiten Temperaturbereich zu bewerten. Die wichtigsten Erkenntnisse sind hier zusammengefasst:

- Bei allen Temperaturen adsorbiert Ethen ab geringen Anteilen im Gemisch stärker als Ethan.
- Bei 20 °C bis -40 °C findet keine Verdrängung statt, da die Beladungen sehr gering sind und die Verfügbarkeit der Adsorptionsplätze nicht limitiert ist.
- Bei -80 °C verdrängt das stärker adsorbierende Molekül Ethen selbst bei Vorliegen geringer Konzentrationen deutliche Mengen Ethan. Vermutlich belegen Ethan und Ethen die gleiche Art von Adsorptionsplätzen und Ethan verliert aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen den Großteil der Adsorptionsplätze an Ethen. Der Bedeckungsgrad ist als Funktion der Temperatur ein maßgeblicher Einflussfaktor für die Stärke der Verdrängung.
- Ethen wird bei sehr hohen Ethankonzentrationen von Ethan verdrängt. Bei hohen Bedeckungsgraden einer Komponente wird die Komponente, die wenig adsorbiert ist, verdrängt, obwohl es sich um die Komponente mit der höheren Adsorptionsenthalpie handelt.

- Die Abweichungen zwischen IAST-Vorhersage und experimenteller Gemischmessung liegen im Mittel zwischen 4-14 %. Der grundsätzliche Verlauf der Isothermen wird genauso wie die Höhe der Beladungen gut vorhergesagt. Die Wechselwirkungen mit der Oberfläche unterscheiden sich im Reinstoff und im Gemisch wenig.
- Die Vorhersagegenauigkeit lässt sich nicht direkt mit der Prozesstemperatur korrelieren. Sie ist für 20 °C und -80 °C besser als für -20 °C und -40 °C, wo der Beladungsunterschied besonders groß ist, während bei -80 °C hohe Bedeckungsgrade erreicht werden. Die Vorhersagegüte scheint stärker von den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Adsorptive als vom Bedeckungsgrad, der Idealität der Stoffe und der Heterogenität der Oberfläche abzuhängen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es, den Einfluss der Temperatur auf die Dynamik der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle und Zeolithen zu untersuchen. Dafür wurde im ersten Schritt die Koadsorption des Trägergases als möglicher Nebeneffekt der Prozessführung bei tiefen Temperaturen quantifiziert. Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Thermodynamik und Kinetik der Adsorption kurzkettiger Alkane und Alkene. Es sollte herausgefunden werden, ob eine Temperaturabsenkung im Adsorptionsprozess eine Verbesserung der Prozessführung darstellt. Bei sinkender Temperatur kommt es zu einer Zunahme der Beladung, aber gleichzeitig auch zu einer Verlangsamung des Stofftransports. Dafür wurden Adsorptionsisothermen und dynamische Durchbruchskurven von Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen an Aktivkohle und Zeolithen über einen Temperaturbereich von -80 °C bis 20 °C experimentell aufgenommen. Mittels Isosterenmethode wurden die Adsorptionsenthalpien berechnet. Die dynamischen Durchbruchskurven wurden mit einem Diffusionsmodell simulativ nachgebildet, sodass Diffusionskoeffizienten ermittelt und diese auf ihre Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit hin analysiert werden konnten. Im letzten Teil der Arbeit wurde die Versuchsanlage um einen Gaschromatographen erweitert, damit eine Untersuchung der Mehrkomponentenadsorption möglich ist. Zur Temperaturabhängigkeit der binären Adsorption leichter Kohlenwasserstoffe wurden erste Messungen an einem Zeolithen durchgeführt.

Koadsorption durch das Trägergas Stickstoff wurde insbesondere bei der Adsorption von Methan an Aktivkohle und Zeolith 13X festgestellt. Der Einfluss der Koadsorption der Trägergase wird maßgeblich von vier Faktoren beeinflusst. Je stärker ein Molekül polarisierbar ist und je stärker es mit der Oberfläche wechselwirkt, desto weniger wird es durch das Trägergas verdrängt. Die Prozesstemperatur hat insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen signifikante Auswirkung auf die Koadsorption. Beim Absenken der Temperatur von 20 °C auf -80 °C steigt die Kapazität bei der Adsorption von Methan aus Helium im Vergleich zur Adsorption aus Stickstoff an der Aktivkohle bei 250 Pa um den Faktor 4,1 und am Zeolith 13X um den Faktor 2. Die Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase ist entscheidend für den Grad der Koadsorption des Trägergases. Je niedriger die Konzentration des Adsorptivs, desto stärker ist die Konkurrenz des Trägergases um die Adsorptionsplätze. Die Eigenschaften des Adsorbens, insbesondere die energetische Homogenität der inneren Oberfläche, beeinflussen ebenfalls die Stärke

der Koadsorption. Im Vergleich zum (homogenen) Zeolith 13X ist die Koadsorption an der (heterogenen) Aktivkohle doppelt so stark ausgeprägt. Es hat sich gezeigt, dass Messungen von Methan an allen Adsorbentien aus dem Trägergas Helium durchgeführt werden müssen. Bei Molekülen ab einer Kettenlänge von C2 kann mit guter Genauigkeit auf ein Messen aus dem Trägergas Helium verzichtet werden.

Die Kapazität der Adsorptive steigt bei niedrigen Partialdrücken unabhängig vom Adsorbens mit zunehmender Anzahl an C-Atomen von C1 bis C4 an. Je größer die Adsorptionsenthalpie eines Adsorptivs, desto größer ist die Beladungszunahme bei niedrigen Partialdrücken und desto niedriger ist der Partialdruck, bei dem Sättigung erreicht wird. An der Aktivkohle adsorbieren Alkane und Alkene ähnlich stark. Der wesentliche Einflussfaktor ist hier die Polarisierbarkeit. An Zeolithen adsorbieren Alkene deutlich stärker als Alkane, da zwischen den delokalisierten π-Elektronen der Doppelbindung und den Kationen im Zeolithen starke Kation-π-Wechselwirkungen ausgebildet werden können. Ein Vergleich zwischen Zeolith 13X und Zeolith 5A zeigt höhere Beladungen am Zeolith 5A, welche vermutlich auf stärkere Wechselwirkungen mit dem zweiwertigen Calciumkation zurückzuführen sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Beladung von Alkanen und Alkenen wird von verschiedenen, teils gegenläufigen Effekten beeinflusst und unterscheidet sich je nach Stoffsystem deutlich. Sie ist hauptsächlich eine Funktion der Affinität zur Oberfläche und der Sättigungsbeladung. Die Affinität steigt exponentiell mit Abnahme der Temperatur. Der Anstieg ist stärker bei großer Adsorptionsenthalpie. Daher profitieren stark adsorbierende Moleküle zunächst mehr von einer Temperaturabsenkung als schwach adsorbierende Moleküle. Mit zunehmender Beladung wird der Anstieg der Affinität durch Einsetzen der Sättigung kompensiert, die im Vergleich nur sehr schwach von der Temperatur abhängig ist, und der Temperatureinfluss nimmt ab.

Je größer die Wechselwirkungen mit der Oberfläche, desto höher ist die Temperatur, bei der das Stoffsystem den größten Beladungszuwachs erfährt.

Eine Absenkung der Temperatur verändert die Form der Durchbruchskurven nur leicht hin zu flacheren Profilen. Die Verlangsamung der Kinetik wird weitestgehend durch eine Erhöhung der Triebkraft der Adsorption kompensiert. Der Einfluss der Konzentration wird durch die Erhöhung der Triebkraft bestimmt, was sich in steileren Durchbruchskurven bei höheren Konzentrationen zeigt. Man findet höhere Oberflächendiffusionskoeffizienten bei Molekülen mit geringerer Adsorptionsenthalpie. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion lässt sich mit einem Arrheniusansatz gut beschreiben. Bei kleiner Adsorptionsenthalpie führt eine

Temperaturerhöhung zu einem starken Anstieg des Oberflächendiffusionskoeffizienten. Die Konzentrationsabhängigkeit ist stärker ausgeprägt, je energetisch heterogener die Oberfläche für das jeweilige Adsorptiv ist.

Insgesamt steigt die Beladung für alle Stoffsysteme in stärkerem Maße an als die Kinetik durch eine Temperaturabsenkung verlangsamt wird. Es wird eine bis zu fünffache Erhöhung des Bettausnutzungsgrades bei Temperaturabsenkung von 20 °C auf -80 °C festgestellt. Eine Temperaturabsenkung stellt somit grundsätzlich eine Verbesserung für eine gleichgewichtsbasierte Prozessführung dar. Die Bettausnutzungsgrade steigen für schwach adsorbierende Moleküle stärker an als für stark adsorbierende, wobei sich der Temperaturbereich des steilen Anstiegs mit Abnahme der Adsorptionsenthalpie zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Bei der binären Adsorption von Ethan und Ethen an Zeolithen adsorbiert Ethen bei allen Temperaturen ab geringen Anteilen im Gemisch stärker als Ethan. Bei geringen Beladungen und großer Verfügbarkeit von Adsorptionsplätzen (bei 20 °C bis -40 °C) findet keine Verdrängung statt. Bei hohen Beladungen (-80 °C) verdrängt das stärker adsorbierende Molekül Ethen selbst bei Vorliegen geringer Konzentrationen deutliche Mengen Ethan. Die Vorhersagegenauigkeit der IAST korreliert nicht mit der Prozesstemperatur. Sie ist für 20 °C und -80 °C besser als für -20 °C und -40 °C. Die Vorhersagegüte scheint mehr von den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Adsorptive als vom Bedeckungsgrad, der Idealität der Stoffe und der Heterogenität der Oberfläche abzuhängen.

6.2 Kritische Diskussion

Bei der Untersuchung der Koadsorption wurden Isothermen aus Helium und aus Stickstoff miteinander verglichen. Helium wird als inert und die Isothermen aus diesem Trägergas als Reinstoffisothermen angesehen. Diese Annahme ist nicht per se gültig, da auch Helium adsorbieren kann (z.B. $2{,}38 \cdot 10^{-3}$ mol kg^{-1} an Aktivkohle, $1{,}31 \cdot 10^{-3}$ mol kg^{-1} an Zeolith 13X, 25 °C [32], und $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol kg^{-1} bei -76 °C an Kieselgel [29], Umgebungsdruck). Eine Alternative zur Messung der Adsorption im Festbett wäre das volumetrische Messen, bei dem Adsorptivmoleküle in ein Vakuum dosiert werden, sodass auf Trägergas verzichtet werden kann. Allerdings erlauben diese Anlagen nicht, dynamische Durchbruchskurven aufzunehmen.

Bei der Diskussion der energetischen Wertigkeit der Adsorptionsplätze und ihrer Verteilung auf der Oberfläche wird die isostere Adsorptionsenthalpie herangezogen. In dieser Arbeit wurden mindestens drei Isothermen zur Konstruktion einer Isostere verwendet. Allerdings steigt

die Güte der Enthalpieberechnung mit der Anzahl an zugrunde gelegten Isothermen. Es wäre empfehlenswert, noch mehr Isothermen zur Berechnung der Isosteren zu verwenden. Alternativ könnte die Enthalpie kalorimetrisch in einem separaten Aufbau gemessen werden.

Ein direkter Vergleich zwischen Zeolith 5A und Zeolith 13X war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Der ursprüngliche Ansatz, einen Vergleich von Zeolith 13X und 4A (gleiche Kationen, unterschiedliche Struktur) und folgend ein Vergleich von Zeolith 4A und 5A (andere Kationen, gleiche Struktur) durchzuführen, konnte aufgrund sehr geringer Beladungen an der Messgrenze und sterischer Diffusionshinderung für die C2-Kohlenwasserstoffe an Zeolith 4A nicht realisiert werden. Hier wäre es interessant, ein anderes Adsorptiv auszuwählen, das nicht sterisch limitiert ist und stärker adsorbiert, um einen Vergleich der Adsorbentien zu ermöglichen.

Zur Nachbildung der Durchbruchskurven mit dem heterogenen Diffusionsmodell wurden einige vereinfachende Annahmen getroffen. Insbesondere die Beschreibung der Adsorbenspartikel als äquivalente Kugeln sowie die Vernachlässigung radialer Konzentrations- und Beladungsgradienten können Auswirkungen auf den Diffusionskoeffizienten haben. Allerdings zeigt sich in den Ergebnissen, dass sich das dynamische Adsorptionsverhalten durch das Diffusionsmodell gut nachbilden lässt.

Die Ergebnisse zur Mehrkomponentenadsorption sind lediglich ein erster Ansatz zur Aufklärung von Verdrängungseffekten und Mechanismen der Mehrkomponentenadsorption bei tiefen Temperaturen. Um allgemeingültige Aussagen treffen zu können, sollten umfassende experimentelle und theoretische Arbeiten zum Thema erfolgen.

6.3 Ausblick

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich Fragestellungen, die in weiteren Forschungsarbeiten zur Temperaturabhängigkeit der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bearbeitet werden sollten.

In der Arbeit wurde ersichtlich, dass sich Erkenntnisse zu Mechanismen bei der Adsorption innerhalb enger Grenzen auf ähnliche Stoffsysteme übertragen lassen. Bei chemisch und strukturell sehr unterschiedlichen Adsorbentien scheitert dies bislang jedoch. Eine systematische Erweiterung der Stoffdatenbasis mit gezielt ausgewählten Adsorbentien wird dazu beitragen, das

mechanistische Verständnis der einzelnen Wechselwirkungen und ihrer jeweiligen Temperaturabhängigkeiten weiter zu vertiefen. Ein Beispiel hierzu wäre, die Untersuchungen zur Adsorption an Zeolith 13X um Messungen an faujasitischen Zeolithen mit schrittweise ausgetauschten Kationen (z.B. Calcium/Natrium-Austausch) zu erweitern.

In dieser Arbeit wurde mit ersten Untersuchungen zur Mehrkomponentenadsorption und deren Temperaturabhängigkeit begonnen. Ein bei der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* beantragtes Projekt zu dem Thema wurde bereits bewilligt und die Arbeiten werden in den nächsten Jahren am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik fortgeführt. Ziel des Projekts ist es, die Temperaturabhängigkeit der Gemischadsorption chemisch ähnlicher C2- bis C5-Kohlenwasserstoffe über einen breiten Temperaturbereich zwischen -80°C und +80°C experimentell zu untersuchen und thermodynamisch zu modellieren. Dies sollte sowohl etablierte Methoden wie die IAST, als auch, falls diese für andere Stoffsysteme keine ausreichende Genauigkeit zeigen, komplexere Modelle wie die Real Adsorbed Solution Theory (RAST) mit entsprechenden Aktivitätskoeffizientenmodellen beinhalten. Diese Modelle dienen außerdem dazu, ein tieferes wissenschaftliches Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Mehrkomponentenadsorption zu erlangen, um diese vorhersagen und Erkenntnisse auf andere Systeme übertragen zu können.

VI Literaturverzeichnis

[1] S. Kumar, H.-T. Kwon, K.-H. Choi, J. Hyun Cho, W. Lim, I. Moon, Current status and future projections of LNG demand and supplies: A global prospective, *Energy Policy* **2011**, *39 (7)*, 4097 – 4104. DOI: 10.1016/j.enpol.2011.03.067.

[2] Y. Li, H. Luo, Integration of light hydrocarbons cryogenic separation process in refinery based on LNG cold energy utilization, *Chem Eng Res Des* **2015**, *93*, 632 – 639. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.04.009.

[3] R. B. Eldridge, Olefin/paraffin separation technology: a review, *Ind Eng Chem Res* **1993** *(32)*, 2208 – 2212.

[4] S. Mokhatab, J. Y. Mak, J. V. Valappil, D. A. Wood, *Handbook of liquefied natural gas*, Gulf Professional Publishing GPP Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg **2014**.

[5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, *Entwurf zur Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz: TA Luft*, https://www.bmu.de/gesetz/entwurf-zur-neufassung-der-ersten-allgemeinen-verwaltungsvorschrift-zum-bundes-immissionsschutzgeset/ (21.12.2020).

[6] International Energy Agency (IEA), *Gas 2020*, Paris, https://www.iea.org/reports/gas-2020/2021-2025-rebound-and-beyond#abstract (21.12.2020) **2020**.

[7] V. K. Gupta, N. Verma, Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, *Chem Eng Sci* **2002**, *57 (14)*, 2679 – 2696. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00158-6.

[8] P. Dwivedi, V. Gaur, A. Sharma, N. Verma, Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber, *Sep Purific Technol* **2004**, *39 (1-2)*, 23 – 37. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.12.016.

[9] D. Bathen, F. Birkmann, C. Pasel, G. Schraven, *Patent DE 102015012423 A1*.

[10] E. A. Roszak, M. Chorowski, Exergy analysis of combined simultaneous Liquid Natural Gas vaporization and Adsorbed Natural Gas cooling, *Fuel* **2013**, *111*, 755 – 762. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.03.074.

[11] T. Gao, W. Lin, A. Gu, Improved processes of light hydrocarbon separation from LNG with its cryogenic energy utilized, *Energy Convers Manag* **2011**, *52 (6)*, 2401 – 2404. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.12.040.

[12] M. A. Moreira, A. M. Ribeiro, A. F.P. Ferreira, A. E. Rodrigues, Cryogenic pressure temperature swing adsorption process for natural gas upgrade, *Sep Purif Technol* **2017**, *173*, 339 – 356. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.09.044.

[13] J. C. Joseph, A. L. Myers, T. C. Golden, S. Sircar, Adsorption of Trace Gases (Propane, Butane and Freon-12) from Carrier Gases (Helium, Nitrogen and Carbon Dioxide) on Activated Carbon, *J Chem Soc Faraday Trans* **1993**, *89 (18)*, 3491 – 3497.

[14] F. Berg, K. Gohlke, C. Pasel, M. Luckas, T. Eckardt, D. Bathen, Single and Binary Mixture Adsorption Behaviors of C 6 –C 8 Hydrocarbons on Silica–Alumina Gel, *Ind Eng Chem Res* **2018**, *57 (48)*, 16451 – 16463. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04498.

[15] S. Ray, G. Das, *Process equipment and plant design: Principles and practices*, Elsevier **2020**.

[16] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH, Weinheim **1988**.

[17] P. Kumar, B. Anand, Y. F. Tsang, K.-H. Kim, S. Khullar, B. Wang, Regeneration, degradation, and toxicity effect of MOFs: Opportunities and challenges, *Environ Res* **2019**, *176*, 108488. DOI: 10.1016/j.envres.2019.05.019.

[18] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, F. A. Almeida Paz, Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications, *Chem Soc Rev* **2015**, *44 (19)*, 6774 – 6803. DOI: 10.1039/c5cs00307e.

[19] T. C. Golden, S. Sircar, Equilibrium and kinetics of adsorption of Freon-12 at infinite dilution, *AIChE J* **1994**, *40 (6)*, 935 – 943. DOI: 10.1002/aic.690400604.
[20] A. A. Korolev, V. E. Shiryaeva, T. P. Popova, A. A. Kurganov, Enthalpy-entropy compensation effect on adsorption of light hydrocarbons on monolithic stationary phases, *J Sep Sci* **2011**, *34 (16-17)*, 2362 – 2369. DOI: 10.1002/jssc.201100162.
[21] A. V. Kozin, A. A. Korolev, V. E. Shiryaeva, T. P. Popova, and A. A. Kurganov, The Influence of the Natures of the Carrier Gas and the Stationary Phase on the Separating Properties of Monolithic Capillary Columns in Gas Adsorption Chromatography, *Russ J Phys Chem A* **2008** *(82)*, 276 – 281.
[22] M. Hiroshi, N. Toshiyuki, H. Makoto, S. Kazuo, M. Tsuneo, An Inspection of the Purity of Helium used as the Carrier Gas in Pulse-adsorption Experiments, *Bull Chem Soc Jpn* **1985** *(58)*, 1043 – 1044.
[23] T. E. Rufford, G. C. Y. Watson, T. L. Saleman, P. S. Hofman, N. K. Jensen, E. F. May, Adsorption Equilibria and Kinetics of Methane + Nitrogen Mixtures on the Activated Carbon Norit RB3, *Ind Eng Chem Res* **2013**, *52 (39)*, 14270 – 14281. DOI: 10.1021/ie401831u.
[24] Y.-J. Wu, Y. Yang, X.-M. Kong, P. Li, J.-G. Yu, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, Adsorption of Pure and Binary CO2 CH4 and N2 Gas Components on Activated Carbon Beads, *J Chem Eng Data* **2015**, *60 (9)*, 2684 – 2693. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00321.
[25] V. P. Mulgundmath, F. H. Tezel, F. Hou, T. C. Golden, Binary adsorption behaviour of methane and nitrogen gases, *J Porous Mater* **2012**, *19 (4)*, 455 – 464. DOI: 10.1007/s10934-011-9494-5.
[26] G. Xiao, Z. Li, T. L. Saleman, E. F. May, Adsorption equilibria and kinetics of CH4 and N2 on commercial zeolites and carbons, *Adsorption* **2017**, *23 (1)*, 131 – 147. DOI: 10.1007/s10450-016-9840-7.
[27] S. U. Rege, R. T. Yang, M. A. Buzanowski, Sorbents for air prepurification in air separation, *Chem Eng Sci* **2000**, *55 (21)*, 4827 – 4838. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00122-6.
[28] J. A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O2, N2, Ar, CO2, CH4, C2H6, and SF6 on Silicalite, *Langmuir* **1996** *(12)*, 5888 – 5895.
[29] O. T. S. Gumma, Gibbs Dividing Surface and Helium Adsorption, *Adsorption* **2003** *(9)*, 17 – 28.
[30] S. Sircar, Measurement of gibbsian surface excess, *AIChE J.* **2001**, *47 (5)*, 1169 – 1176. DOI: 10.1002/aic.690470522.
[31] I. Suzuki, K. Kakimoto, S. Oki, Volumetric determination of adsorption of helium over some zeolites with a temperature-compensated, differential tensimeter having symmetrical design, *Rev Sci Instrum* **1987**, *58 (7)*, 1226 – 1230. DOI: 10.1063/1.1139659.
[32] P. Malbrunot, D. Vidal, J. Vermesse, R. Chahine, T. K. Bose, Adsorbent Helium Density Measurement and Its Effect on Adsorption Isotherms at High Pressure, *Langmuir* **1997**, *13 (3)*, 539 – 544. DOI: 10.1021/la950969e.
[33] F. A. P. Maggs, P. H. Schwabe, J. H. Williams, Adsorption of Helium on Carbons: Influence on Measurements of Density, *Nature* **1960** *(186)*, 956 – 958.
[34] J. U. Keller, M. U. Göbel, Oscillometric—Volumetric Measurements of Pure Gas Adsorption Equilibria Devoid of the Non-Adsorption of Helium Hypothesis, *Adsorp Sci Technol* **2015**, *33 (9)*, 793 – 818. DOI: 10.1260/0263-6174.33.9.793.
[35] J. A. Delgado, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, B. Ruíz, Fixed-bed adsorption of carbon dioxide–helium, nitrogen–helium and carbon dioxide–nitrogen mixtures onto silicalite pellets, *Sep Purific Technol* **2006**, *49 (1)*, 91 – 100. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.08.011.

[36] P. S. Hofman, T. E. Rufford, K. I. Chan, E. F. May, A dynamic column breakthrough apparatus for adsorption capacity measurements with quantitative uncertainties, *Adsorption* **2012**, *18 (3-4)*, 251 – 263. DOI: 10.1007/s10450-012-9398-y.

[37] T. L. H. Saleman, G. C. Y. Watson, T. E. Rufford, P. S. Hofman, K. I. Chan, E. F. May, Capacity and kinetic measurements of methane and nitrogen adsorption on H+-mordenite at 243–303 K and pressures to 900 kPa using a dynamic column breakthrough apparatus, *Adsorption* **2013**, *19 (6)*, 1165 – 1180. DOI: 10.1007/s10450-013-9546-z.

[38] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2003**.

[39] W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan, Pure Gas Isotherms, *Ind Eng Chem* **1950**, *42 (7)*, 1326 – 1332. DOI: 10.1021/ie50487a023.

[40] W. Zhu, F. Kapteijn, J. C. Groen, M. J. G. Linders, J. A. Moulijn, Adsorption of Butane Isomers and SF 6 on Kureha Activated Carbon: 2. Kinetics, *Langmuir* **2004**, *20 (5)*, 1704 – 1710. DOI: 10.1021/la030258d.

[41] F. Birkmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Light Hydrocarbons on Microporous Activated Carbon at Low Temperatures, *Ind Eng Chem Res* **2018**, *57 (23)*, 8023 – 8035. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00678.

[42] P. L. J. Mayfield, D. D. Do, Measurement of the single-component adsorption kinetics of ethane, butane and pentane onto activated carbon using a differential adsorption bed, *Ind Eng Chem Res* **1991**, *30 (6)*, 1262 – 1270. DOI: 10.1021/ie00054a029.

[43] G. S. Cheripally, A. Mannava, G. Kumar, R. Gupta, P. Saha, B. Mandal, R. Uppaluri, S. Gumma, A. K. Ghoshal, Measurement and Modeling of Adsorption of Lower Hydrocarbons on Activated Carbon, *J Chem Eng Data* **2013**, *58 (6)*, 1606 – 1612. DOI: 10.1021/je3013217.

[44] A. A. García Blanco, A. F. Vallone, S. A. Korili, A. Gil, K. Sapag, A comparative study of several microporous materials to store methane by adsorption, *Microporous and Mesoporous Mat* **2016**, *224*, 323 – 331. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.01.002.

[45] Y. Yang, N. Burke, S. Ali, S. Huang, S. Lim, Y. Zhu, Experimental studies of hydrocarbon separation on zeolites, activated carbons and MOFs for applications in natural gas processing, *RSC Adv.* **2017**, *7 (21)*, 12629 – 12638. DOI: 10.1039/C6RA25509D.

[46] H. Jarvelin, J. R. Fair, Adsorptive separation of propylene-propane mixtures, *Ind Eng Chem Res* **1993**, *32 (10)*, 2201 – 2207. DOI: 10.1021/ie00022a001.

[47] F. Birkmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, Trace Adsorption of Ethane, Propane, and n -Butane on Microporous Activated Carbon and Zeolite 13X at Low Temperatures, *J Chem Eng Data* **2017**, *62 (7)*, 1973 – 1982. DOI: 10.1021/acs.jced.6b01068.

[48] C. A. Grande, R. Blom, Cryogenic Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Zeolites 4A and 13X, *Energy Fuels* **2014**, *28 (10)*, 6688 – 6693. DOI: 10.1021/ef501814x.

[49] S. Hosseinpour, S. Fatemi, Y. Mortazavi, M. Gholamhoseini, M. T. Ravanchi, Performance of CaX Zeolite for Separation of C 2 H 6 C 2 H 4 and CH 4 by Adsorption Process; Capacity, Selectivity, and Dynamic Adsorption Measurements, *Sep Sci Technol* **2010**, *46 (2)*, 349 – 355. DOI: 10.1080/01496395.2010.508478.

[50] S. U. Rege, J. Padin, R. T. Yang, Olefin/paraffin separations by adsorption: pi-complexation vs. kinetic separation, *Separations* **1998** *(44)*, 799 – 809.

[51] R. J. Harper, G. R. Stifel, R. B. Anderson, Adsorption of gases on 4A synthetic zeolite, *Can J Chem* **1969**, *47 (24)*, 4661 – 4670. DOI: 10.1139/v69-770.

[52] F. A. D. Silva, A. E. Rodrigues, Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite, *AlChe J* **2001**, *47 (2)*, 341 – 357. DOI: 10.1002/aic.690470212.

[53] F. A. Da Silva, A. E. Rodrigues, Adsorption Equilibria and Kinetics for Propylene and Propane over 13X and 4A Zeolite Pellets, *Ind Eng Chem Res* **1999**, *38 (5)*, 2051 – 2057. DOI: 10.1021/ie980640z.

[54] 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, *Ind Eng Chem Res* **1990** *(29)*, 1535 – 1546. DOI: 10.1021/ie00103a064.

[55] W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan, Adsorption Equilibria Hydrocarbon Gas Mixtures, *Ind Eng Chem* **1950**, *42 (7)*, 1319 – 1326. DOI: 10.1021/ie50487a022.

[56] R. Reich, W. T. Ziegler, 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, *Ind Eng Chem Proc Des Dev* **1980**, *19 (3)*, 336 – 344. DOI: 10.1021/i260075a002.

[57] R. P. Danner, E. C. F. Choi, Mixture Adsorption Equilibria of Ethane and Ethylene on 13X Molecular Sieves, *Ind Eng Chem Fund* **1978**, *17 (4)*, 248 – 253. DOI: 10.1021/i160068a003.

[58] W. Zhu, J. C. Groen, A. van Miltenburg, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Comparison of adsorption behaviour of light alkanes and alkenes on Kureha activated carbon, *Carbon* **2005**, *43 (7)*, 1416 – 1423. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.01.010.

[59] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2001**.

[60] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, A Wiley-Interscience publication, Wiley, New York **1984**.

[61] P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, *Physikalische Chemie*, 5th ed., Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1, Wiley-VCH Verl., Weinheim **2013**.

[62] C. R. Martinez, B. L. Iverson, Rethinking the term “pi-stacking”, *Chem Sci* **2012**, *3 (7)*, 2191. DOI: 10.1039/c2sc20045g.

[63] J. C. Ma, D. A. Dougherty, The Cation-pi Interaction, *Chem Rev* **1997**, *97 (5)*, 1303 – 1324. DOI: 10.1021/cr9603744.

[64] S. Weiß, *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, 2nd ed., VCH-Verl.-Ges, Weinheim **1996**.

[65] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, England **1998**.

[66] S. Schmittmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, Adsorption of Light Alkanes and Alkenes on Activated Carbon and Zeolite 13X at Low Temperatures, *J Chem Eng Data* **2020**, *65 (2)*, 706 – 716. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00948.

[67] S. Schmittmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, Trace Adsorption of Light Hydrocarbons at Low Temperatures: Influence of Carrier Gas Coadsorption, *Ind Eng Chem Res* **2019**, *58 (24)*, 10540 – 10549. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01572.

[68] K. S. Walton, D. S. Sholl, Predicting multicomponent adsorption: 50 years of the ideal adsorbed solution theory, *AIChE J* **2015**, *61 (9)*, 2757 – 2762. DOI: 10.1002/aic.14878.

[69] F. Berg, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Aufreinigung von Erdgasen, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen **2019**.

[70] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J* **1965**, *11 (1)*, 121 – 127. DOI: 10.1002/aic.690110125.

[71] J. B. Butt, *Reaction Kinetics and Reactor Design, Second Edition*, 2nd ed., Chemical Industries Ser, Chapman and Hall/CRC, Boca Raton **2000**.

[72] J. Kärger, D. M. Ruthven, D. N. Theodorou, *Diffusion in nanoporous materials*, John Wiley & Sons, Hoboken **2012**.

[73] K. A. Akanni, J. W. Evans, I. S. Abramson, Effective transport coefficients in heterogeneous media, *Chem Eng Sci* **1987**, *42 (8)*, 1945 – 1954. DOI: 10.1016/0009-2509(87)80141-0.

[74] F. Birkmann, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen **2018**.
[75] S. Sridhar, A Commentary on "Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems," L.S. Darken, *Metall and Mat Trans A* **2010**, *41 (3)*, 543 – 562. DOI: 10.1007/s11661-010-0177-7.
[76] I. Medveď, R. Černý, Surface diffusion in porous media: A critical review, *Microporous Mesoporous Mat* **2011**, *142 (2-3)*, 405 – 422. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.01.015.
[77] Y. D. Chen, R. T. Yang, Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion, *AIChE J* **1991**, *37 (10)*, 1579 – 1582. DOI: 10.1002/aic.690371015.
[78] R. T. Yang, J. B. Fenn, G. L. Haller, Modification to the Higashi model for surface diffusion, *AIChE J* **1973**, *19 (5)*, 1052 – 1053. DOI: 10.1002/aic.690190529.
[79] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J **2003**.
[80] E. Costa, G. Calleja, F. Domingo, Adsorption of gaseous hydrocarbons on activated carbon: Characteristic kinetic curve, *AIChE J* **1985**, *31 (6)*, 982 – 991. DOI: 10.1002/aic.690310615.
[81] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*, 2nd ed., Chemische Technik Verfahrenstechnik, Springer, Berlin **2005**.
[82] E. Glueckauf, Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Trans Faraday Soc* **1955**, *51 (0)*, 1540 – 1551. DOI: 10.1039/TF9555101540.
[83] S. Sridhar, A Commentary on "Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems," L.S. Darken: Trans. AIME, 1948, vol. 175, p. 184ff, *Metall and Mat Trans A* **2010**, *41 (3)*, 543 – 562. DOI: 10.1007/s11661-010-0177-7.
[84] D. D. Do, H. D. Do, Surface Diffusion of Hydrocarbons in Activated Carbon: Comparison Between Constant Molar Flow, Differential Permeation and Differential Adsorption Bed Methods, *Adsorption* **2001**, *7 (3)*, 189 – 209. DOI: 10.1023/A:1012780700536.
[85] *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
[86] N. Wakao, J. M. Smith, Diffusion in catalyst pellets, *Chem Eng Sci* **1962**, *17 (11)*, 825 – 834. DOI: 10.1016/0009-2509(62)87015-8.
[87] N. Wakao, S. Kaguei, *Heat and mass transfer in packed beds*, Taylor & Francis **1982**.
[88] S. Kulprathipanja, *Zeolites in industrial separation and catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim **2010**.
[89] C. Baerlocher, D. Olson, L. B. McCusker, W. M. Meier, *Atlas of zeolite framework types*, 6th ed., Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, Amsterdam, Boston **2007**.
[90] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Wiley, New York, NY **2003**.
[91] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 94th ed., CRC Press, Boca Raton, London, New York **2013**.
[92] F. Y. Hansen, G. P. Alldredge, L. W. Bruch, H. Taub, On the representation of the electric charge distribution in ethane for calculations of the molecular quadrupole moment and intermolecular electrostatic energy, *J Chem Phys* **1985**, *83 (1)*, 348 – 352. DOI: 10.1063/1.449776.
[93] A. D. Buckingham, C. Graham, J. H. Williams, Electric field-gradient-induced birefringence in N 2 C 2 H 6 C 3 H 6 Cl 2 N 2 O and CH 3 F, *Mol Phys* **1983**, *49 (3)*, 703 – 710. DOI: 10.1080/00268978300101481.

[94] A. D. Buckingham, R. L. Disch, D. A. Dunmur, Quadrupole moments of some simple molecules, *J Am Chem Soc* **1968**, *90 (12)*, 3104 – 3107. DOI: 10.1021/ja01014a023.
[95] P. Linstrom, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, National Institute of Standards and Technology **1997**.
[96] O. Bey, G. Eigenberger, Fluid flow through catalyst filled tubes, *Chem Eng Sci* **1997** *(52)*, 1365 – 1376.
[97] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **2011**.
[98] J. Muthmann, C. Bläker, C. Pasel, M. Luckas, C. Schledorn, D. Bathen, Characterization of structural and chemical modifications during the steam activation of activated carbons, *Microporous Mesoporous Mat* **2020**, *309*, 110549. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110549.
[99] C. Bläker, C. Pasel, M. Luckas, F. Dreisbach, D. Bathen, Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon, *Microporous Mesoporous Mat* **2017**, *241*, 1 – 10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.12.037.
[100] V. Mauer, C. Bläker, C. Pasel, D. Bathen, Energetic Characterization of Faujasite Zeolites Using a Sensor Gas Calorimeter, *Catalysts* **2021**, *11 (1)*, 98. DOI: 10.3390/catal11010098.
[101] K. S. Walton, C. L. Cavalcante, M. D. Levan, Adsorption Equilibrium of Alkanes on a High Surface Area Activated Carbon Prepared from Brazilian Coconut Shells, *Adsorption* **2005**, *11 (2)*, 107 – 111. DOI: 10.1007/s10450-005-4901-3.
[102] S. Ross, J. P. Olivier, On Physical Adsorption XII: The Adsorption Isotherm and the Adsorptive Energy Distribution of Solids 1, *J Phys Chem* **1961** *(65)*, 608 – 615.
[103] J. A. Ritter, A. Kapoor, R. T. Yang, Localized adsorption with lateral interaction on random and patchwise heterogeneous surfaces, *J Phys Chem* **1990** *(94)*, 6785 – 6791.
[104] T. J. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, Molecular recognition in aqueous media: donor-acceptor and ion-dipole interactions produce tight binding for highly soluble guests, *J Am Chem Soc* **1988**, *110 (6)*, 1983 – 1985. DOI: 10.1021/ja00214a063.
[105] F. Berg, C. Bläker, C. Pasel, M. Luckas, T. Eckardt, D. Bathen, Load-dependent heat of adsorption of C 6 hydrocarbons on silica alumina gel, *Microporous Mesoporous Mat* **2018**, *264*, 208 – 217. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.01.021.
[106] F. A. Da Silva, A. E. Rodrigues, Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite, *Separations* **2001** *(47)*, 341 – 357. DOI: 10.1002/aic.690470212.
[107] M. A. Granato, T. J. H. Vlugt, A. E. Rodrigues, Molecular Simulation of Propane−Propylene Binary Adsorption Equilibrium in Zeolite 13X, *Ind Eng Chem Res* **2007**, *46 (22)*, 7239 – 7245. DOI: 10.1021/ie0705655.
[108] G. Narin, V. F.D. Martins, M. Campo, A. M. Ribeiro, A. Ferreira, J. C. Santos, K. Schumann, A. E. Rodrigues, Light olefins/paraffins separation with 13X zeolite binderless beads, *Sep Purific Technol* **2014**, *133*, 452 – 475. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.06.060.
[109] R. W. Triebe, F. H. Tezel, K. C. Khulbe, Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites, *Gas Sep Purif* **1996** *(10)*, 81 – 84.
[110] A. van Miltenburg, J. Gascon, W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Propylene/propane mixture adsorption on faujasite sorbents, *Adsorption* **2008**, *14 (2-3)*, 309 – 321. DOI: 10.1007/s10450-007-9101-x.
[111] D. M. Ruthven, S. C. Reyes, Adsorptive separation of light olefins from paraffins, *Microporous Mesoporous Mat* **2007**, *104 (1-3)*, 59 – 66. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.01.005.
[112] J. L. Carter, D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi, J. J. Elliott, V. Kevorkian, The Adsorption of Ethylene on a Series of Near-Faujasite Zeolites Studied by Infrared Spectroscopy and Calorimetry, *J Phys Chem* **1966**, *70 (4)*, 1126 – 1136. DOI: 10.1021/j100876a026.

[113] H. W. Habgood, Adsorptive and gas chromatographic properties of various cationic forms of zeolite X, *Can J Chem* **1964**, *42 (10)*, 2340 – 2350. DOI: 10.1139/v64-342.
[114] D. D. Do, A model for surface diffusion of ethane and propane in activated carbon, *Chem Eng Sci* **1996**, *51 (17)*, 4145 – 4158. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00251-5.
[115] K. Wang, Sorption Equilibria and Kinetics of Hydrocarbons onto Activated Carbon Samples Having Different Micropore Size Distributions, *Adsorption* **1999**, *5 (1)*, 25 – 37. DOI: 10.1023/A:1026481704926.
[116] K. Wang, S. Qiao, X. Hu, Study of isosteric heat of adsorption and activation energy for surface diffusion of gases on activated carbon using equilibrium and kinetics information, *Sep Purific Technol* **2004**, *34 (1-3)*, 165 – 176. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00190-4.
[117] X. Hu, D. D. Do, Multicomponent adsorption kinetics of hydrocarbons onto activated carbon: effect of adsorption equilibrium equations, *Chem Eng Sci* **1992**, *47 (7)*, 1715 – 1725. DOI: 10.1016/0009-2509(92)85019-8.
[118] M. Dvoyashkin, A. Khokhlov, S. Naumov, R. Valiullin, Pulsed field gradient NMR study of surface diffusion in mesoporous adsorbents, *Microporous Mesoporous Mat* **2009**, *125 (1-2)*, 58 – 62. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.12.005.
[119] O. Talu, I. Zwiebel, Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures, *AIChE J* **1986**, *32 (8)*, 1263 – 1276. DOI: 10.1002/aic.690320805.
[120] H. Chen, D. S. Sholl, Examining the accuracy of ideal adsorbed solution theory without curve-fitting using transition matrix Monte Carlo simulations, *Langmuir* **2007**, *23 (11)*, 6431 – 6437. DOI: 10.1021/la700351c.

VII Anhang

A1: Herleitung der Massenbilanz der Mehrkomponentenadsorption eines binären Gemischs

Gesamtbilanz um den Adsorber für zwei adsorbierende Komponenten:

$$0 = \dot{n}_{1in} + \dot{n}_{2in} - \dot{n}_{1out} - \dot{n}_{2out} - \dot{n}_{1ads} - \dot{n}_{2ads} \qquad \text{A-1}$$

Stoffmengenanteile der Komponenten:

$$y_{1in} = \frac{\dot{n}_{1in}}{\dot{n}_{tot,in}}; \quad y_{2in} = \frac{\dot{n}_{2in}}{\dot{n}_{tot,in}}; \quad y_{1out} = \frac{\dot{n}_{1out}}{\dot{n}_{tot,out}}; \quad y_{2out} = \frac{\dot{n}_{2out}}{\dot{n}_{tot,out}} \qquad \text{A-2}$$

Gesamtstoffmengenströme am Ein- und Ausgang des Adsorbers:

$$\dot{n}_{tot,in} = \dot{n}_{1in} + \dot{n}_{2in} \qquad \text{A-3}$$

$$\dot{n}_{tot,out} = \dot{n}_{1out} + \dot{n}_{2out} \qquad \text{A-4}$$

Bilanzen der einzelnen Komponenten und Gesamtbilanz:

$$\dot{n}_{1ads} = \dot{n}_{1in} - \dot{n}_{1out} = \dot{n}_{tot,in} \cdot y_{1in} - \dot{n}_{tot,out} \cdot y_{1out} \qquad \text{A-5}$$

$$\dot{n}_{2ads} = \dot{n}_{2in} - \dot{n}_{2out} = \dot{n}_{tot,in} \cdot y_{2in} - \dot{n}_{tot,out} \cdot y_{2out} \qquad \text{A-6}$$

$$\dot{n}_{tot,out} = \dot{n}_{tot,in} - \dot{n}_{2ads} - \dot{n}_{1ads} \qquad \text{A-7}$$

Gleichungen A-5 und A-6 in A-7 einsetzen:

$$\dot{n}_{tot,out} = \dot{n}_{tot,in} \frac{1 - y_{1in} - y_{2in}}{1 - y_{1out} - y_{2out}} \qquad \text{A-8}$$

Einsetzen von Gleichung A-8 in A-5 und A-6 ergibt die gesuchten Gleichungen für den adsorbierten Stoffmengenstrom der Komponenten 1 und 2.

$$\dot{n}_{1ads} = \dot{n}_{tot,in} \left(y_{1in} - y_{1out} \frac{1 - y_{1in} - y_{2in}}{1 - y_{1out} - y_{2out}} \right) \qquad \text{A-9}$$

$$\dot{n}_{2ads} = \dot{n}_{totin} \left(y_{2in} - y_{2out} \frac{1 - y_{1in} - y_{2in}}{1 - y_{1out} - y_{2out}} \right) \qquad \text{A-10}$$

Mittels Integration über die Zeit kann die Stoffmenge des Adsorptivs ermittelt werden:

$$n_{1ads} = \int \dot{n}_{1ads}\, dt = \dot{n}_{tot,in} \int \left(y_{1in} - y_{1out} \frac{1 - y_{1in} - y_{2in}}{1 - y_{1out} - y_{2out}} \right) dt \qquad \text{A-11}$$

$$n_{1ads} \approx \dot{n}_{tot,in} \cdot \sum \left(y_{1in} - y_{1out} \frac{1 - y_{1in} - y_{2in}}{1 - y_{1out} - y_{2out}} \right) \Delta t \qquad \text{A-12}$$

A2 Isothermenparameter der Stoffsysteme Methan und Ethan aus den Trägergasen Stickstoff und Helium an Aktivkohle und Zeolith 13X:

Tabelle 9: Temperaturabhängige Toth-Parameter für nichtlineare Isothermen

System	$X_{mon,0}$ [mol·kg^{-1}]	γ [-]	$b_0(T_{Ref})$ [Pa^{-1}]	Q [kJ·mol^{-1}]	$n_0(T_{Ref})$ [-]	α [-]	R^2 [-]
AC / CH_4 / He	3,94	0	0,009	25,32	0,435	0,28	0,999
AC / C_2H_6 / N_2	19,29	0,56	0,012	24,19	0,328	0,07	0,999
AC / C_2H_6 / He	18,17	1,03	0,043	27,5	0,28	0,16	0,998
13X / C_2H_6 / N_2	1,95	2,74	0,003	15,14	1,530	23,73	0,990
13X / C_2H_6 / He	1,90	1,33	0,008	27,07	1,88	0	0,994

Tabelle 10: Henry-Parameter für lineare Isothermen

System	T [K]	k_H [Pa^{-1}]	R^2 [-]
AC / CH_4 / N_2	193,15	3,24E-4	0,999
	213,15	1,62E-4	0,999
	233,15	8,80E-5	0,999
	253,15	4,99E-5	0,999
	273,15	2,93E-5	0,999
13X / CH_4 / N_2	193,15	5,43E-5	0,999
	213,15	3,21E-5	0,999
	233,15	1,55E-5	0,997
	253,15	7,07E-6	0,998
	273,15	4,49E-6	0,991
13X / CH_4 / He	193,15	1,03E-4	0,999
	213,15	4,19E-5	0,999
	233,15	1,67E-5	0,999
	253,15	8,88E-6	0,999
	273,15	5,35E-6	0,999

A3 Isothermenparameter der Stoffsysteme Ethan, Ethen, Propan und Propen aus Stickstoff an Aktivkohle, Zeolith 13X und Zeolith 5A:

Tabelle 11: Temperaturabhängige Toth-Parameter der Reinstoffisothermen

System	$X_{mon,0}$	γ	$b_0(T_{Ref})$	Q	$n_0(T_{Ref})$	α	R^2
	[mol·kg^{-1}]	[-]	[Pa^{-1}]	[kJ·mol^{-1}]	[-]	[-]	[-]
AC / C_2H_6	19,285	0,564	0,012	24,187	0,328	0,071	0,999
AC / C_2H_4	24,465	3,412	0,005	17,036	0,282	0,397	0,999
AC / C_3H_8	13,145	0	9,096	40,326	0,246	0,187	0,999
AC / C_3H_6	17,519	0	23,441	43,759	0,193	0,162	0,999
13X / C_2H_6	1,945	2,741	0,003	15,144	1,530	23,725	0,996
13X / C_2H_4	2,775	0,706	0,530	35,276	0,487	0,960	0,997
13X / C_3H_8	1,890	0,487	1,234	36,578	0,624	3,182	0,991
13X / C_3H_6	2,156	0,822	189,487	45,621	0,386	1,512	0,994
5A / C_2H_6	2,56	2,81	0,0023	11,27	0,83	7,30	0,999
5A / C_2H_4	3,27	0,76	62,53	36,69	0,27	0,43	0,998

A4 Angepasste Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten

Tabelle 12: Angepasste Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Alkanen und Alkenen an Aktivkohle

Versuchsbedingungen		**Ethan [74]**		**Ethen**		**Propan [74]**		**Propen**		**n-Butan [74]**	
T	$p_{A,Gl}$	$D_s^*(T)$	R^2	$D_s^*(T)$	R^2	$D_s^*(T)$	R^2	$D_s^*(T)$	R^2	$D_s^*(T)$	R^2
[°C]	[Pa]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]
-80	500	2,30E-10	0,9660	9,00E-10	0,9939	2,70E-11	0,9988	6,90E-11	0,9838	6,05E-12	0,9868
-60	500	7,65E-10	0,9985	1,15E-09	0,9917	6,90E-11	0,9974	1,00E-10	0,9825	1,00E-11	0,9743
-40	500	2,20E-09	0,9988	3,30E-09	0,9981	3,80E-10	0,9929	1,60E-10	0,9782	5,05E-11	0,9931
-20	50	2,90E-09	0,9998	7,00E-09	0,9996	4,05E-10	0,9942	2,40E-10	0,9842	7,45E-11	0,9926
-20	250	4,05E-09	0,9984	5,00E-09	0,9999	5,00E-10	0,9981	3,80E-10	0,9861	1,35E-10	0,9936
-20	500	4,45E-09	0,9999	4,90E-09	0,9984	5,40E-10	0,9997	2,90E-10	0,9907	9,00E-11	0,9951
-20	750	4,50E-09	0,9998	4,95E-09	0,9994	5,95E-10	0,9988	5,15E-10	0,9919	2,00E-10	0,9989
-20	1000	4,40E-09	0,9984	5,00E-09	0,9999	5,70E-10	0,9992	4,65E-10	0,9917	2,20E-10	0,9957
0	500	7,25E-09	1,0000	7,30E-09	0,9999	1,25E-09	0,9984	5,45E-10	0,9915	2,15E-10	0,9912
20	500	9,35E-09	0,9992	1,10E-08	0,9979	2,35E-09	0,9997	1,35E-09	0,9940	3,25E-10	0,9927

Tabelle 13: Angepasste Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Alkanen und Alkenen an Zeolith 13X

Versuchsbedingungen		**Ethan [74]**		**Ethen**		**Propan [74]**		**Propen**		**n-Butan [74]**	
T	$p_{A,Gl}$	$D_S^*(T)$	R^2	$D_S^*(T)$	R^2	$D_S^*(T)$	R^2	$D_S^*(T)$	R^2	$D_S^*(T)$	R^2
[°C]	[Pa]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]	[$m^2 \cdot s^{-1}$]	[-]
-80	500	2,05E-10	0,9999	6,70E-11	0,9993	4,30E-12	0,9933	8,85E-12	0,9900	6,85E-12	0,9891
-60	500	5,30E-10	0,9997	1,05E-10	0,9988	5,90E-12	0,9992	1,40E-11	0,9915	8,75E-12	0,9878
-40	500	1,30E-09	0,9962	2,00E-10	0,9989	2,55E-11	0,9989	4,10E-11	0,9967	1,75E-11	0,9997
-20	50	4,45E-09	0,9987	4,30E-10	0,9999	1,45E-10	0,9984	2,15E-11	0,9975	4,75E-11	0,9990
-20	250	5,10E-09	0,9966	4,25E-10	0,9999	2,45E-10	0,9893	4,70E-11	0,9993	1,10E-10	0,9996
-20	500	4,40E-09	0,9903	4,00E-10	0,9999	2,85E-10	0,9989	7,40E-11	0,9990	1,55E-10	0,9996
-20	750	4,10E-09	0,9913	3,90E-10	0,9998	3,80E-10	0,9976	9,40E-11	0,9982	1,70E-10	0,9994
-20	1000	3,95E-09	0,9881	3,90E-10	0,9998	2,55E-10	0,9972	7,90E-11	0,9987	1,80E-10	0,9993
0	500	4,00E-08	0,9924	1,05E-09	0,9994	2,60E-10	0,9977	1,15E-10	0,9994	6,45E-11	0,9998
20	500	1,50E-07	0,9940	2,10E-09	0,9977	7,25E-10	0,9893	1,70E-10	0,9997	3,20E-10	0,9991

Tabelle 14: Angepasste Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten für die Adsorption von Alkanen und Alkenen an Zeolith 5A

Versuchsbedingungen		**Ethan**		**Ethen**	
T [°C]	$p_{A,Gl}$ [Pa]	$D_s^*(T)$ [m²·s⁻¹]	R^2 [-]	$D_s^*(T)$ [m²·s⁻¹]	R^2 [-]
-80	500	5,56E-10	1	5,56E-10	0,9999
-60	500	9,16E-10	0,9999	9,16E-10	0,9999
-40	500	1,51E-09	0,9995	1,51E-09	0,9994
-20	500	2,98E-09	0,9988	2,98E-09	0,9993
0	500	7,18E-09	0,9984	7,18E-09	0,9983
20	500	1,00E-08	0,9940	1,00E-08	0,9947

A5: Einfluss der experimentellen Unsicherheiten auf die Simulation

Tabelle 15: Experimentelle Reproduzierbarkeit von Gleichgewichtsbeladungen und deren Einfluss auf die simulierte Beladung von Ethen-Durchbruchskurven an Aktivkohle und Propen-Durchbruchskurven am Zeolith 13X

Versuchsbedingungen		**Ethen an AK**		**Propen an 13X**	
-20 °C und 500 Pa		DBK 1	DBK 2	DBK 1	DBK 2
Beladung [mol kg⁻¹]	Experimentell	0,533	0,534	1,580	1,570
	Simuliert	0,530	0,532	1,579	1,569
	Abweichung [%]	0,56	0,37	0,06	0,06

Tabelle 16: Einfluss der experimentellen Reproduzierbarkeit auf die Grenzoberflächendiffusionskoeffizienten aus Simulationen von Ethen-Durchbruchskurven und Propen-Durchbruchskurven an Aktivkohle und Zeolith 13X

Versuchsbedingungen	**AK**		**13X**	
-20 °C und 500 Pa	Ethen	Propen	Ethen	Propen
$D_S^*(T)$, $m^2 \cdot s^{-1}$, DBK 1	4,75E-09	3,70E-10	3,70E-10	7,40E-11
$D_S^*(T)$, $m^2 \cdot s^{-1}$, DBK 2	4,90E-09	3,90E-10	4,00E-10	7,40E-11
Abweichung [%]	3,06	5,13	7,50	0

A6: Durchbruchskurven von Methan an Aktivkohle

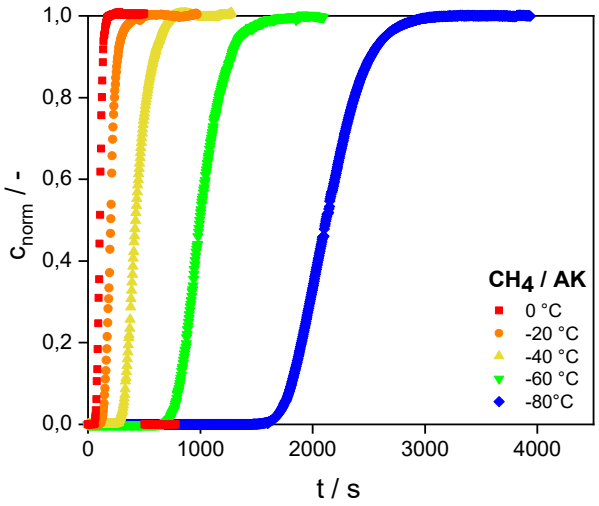

Abbildung 59: Durchbruchskurven von Methan an Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen.

A7: Gemischisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X

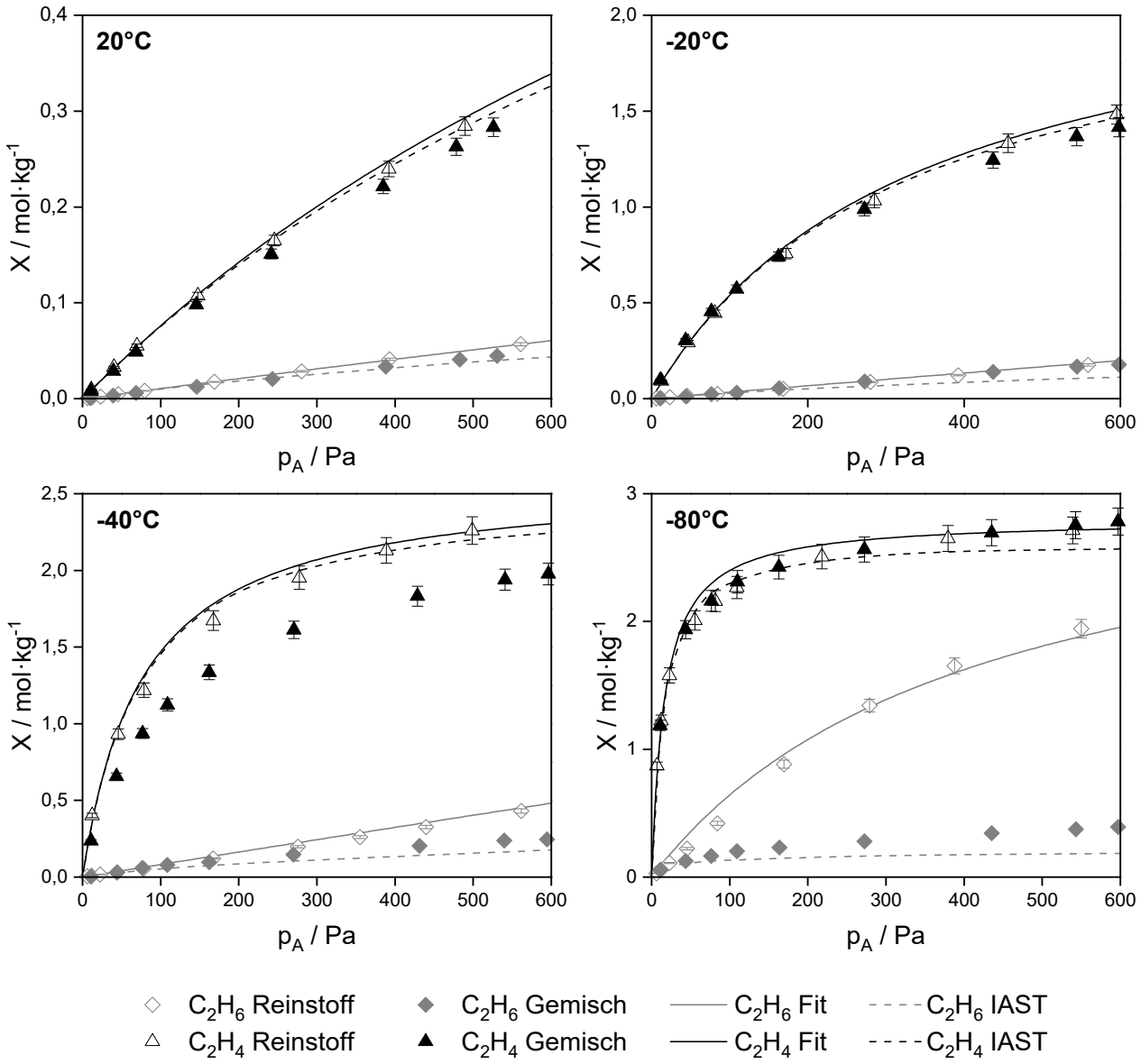

Abbildung 60: Reinstoff- und Gemischadsorptionsisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C bis -80 °C und festem Stoffmengenanteil von 0,5. Durchgezogene Linie: Langmuir-Fit der Reinstoffisothermen. Gestrichelte Linie: IAST-Berechnung.

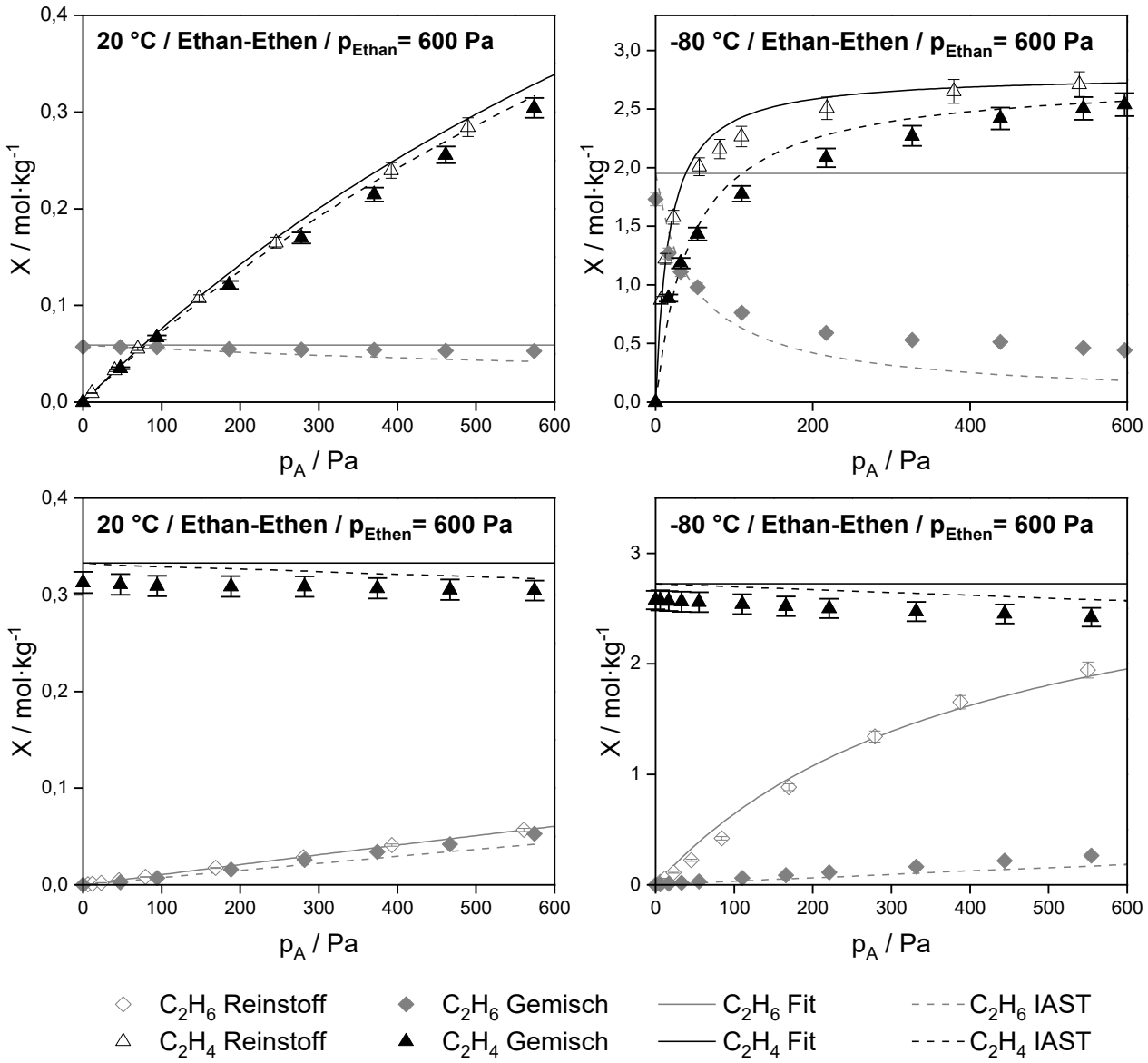

Abbildung 61: Reinstoff- und Gemischisothermen von Ethan und Ethen an Zeolith 13X bei 20 °C und -80 °C und einer Hintergrundkonzentration von 600 Pa

Tabelle 17: Angepasste Langmuir-Parameter von Ethan und Ethen am Zeolith 13X

	Ethan			**Ethen**		
Tempera-tur	X_{mon} [mol kg^{-1}]	b [Pa^{-1}]	R^2 [-]	X_{mon} [mol kg^{-1}]	b [Pa^{-1}]	R^2 [-]
20 °C	1,2	8,85E-05	0,999	1,1	7,42E-04	0,999
-20 °C	10	3,38E-05	0,997	2,35	0,00298	0,998
-40 °C	20	4,12E-05	0,996	2,6	0,01301	0,992
-80 °C	3,3	0,00242	0,994	2,8	0,0598	0,990

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub universitäts bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/74378
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20210511-080826-4

Alle Rechte vorbehalten.