

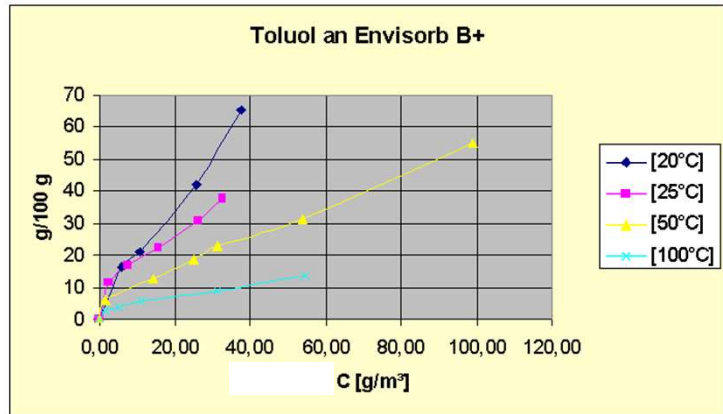
Adsorption

Gleichgewicht, Isothermen, Physi- und Chemisorption

Ich möchte, soweit das in der Restzeit zu machen ist, die Grundlagen der Adsorption für Praktiker vermitteln. Wie liest man Isothermen und Isosteren, was bestimmt das Durchbruchverhalten und was ist zu erwarten, wenn man – wie meistens der Fall – mehr als ein Adsorptiv in der Abluft hat?

Adsorptionsisotherme

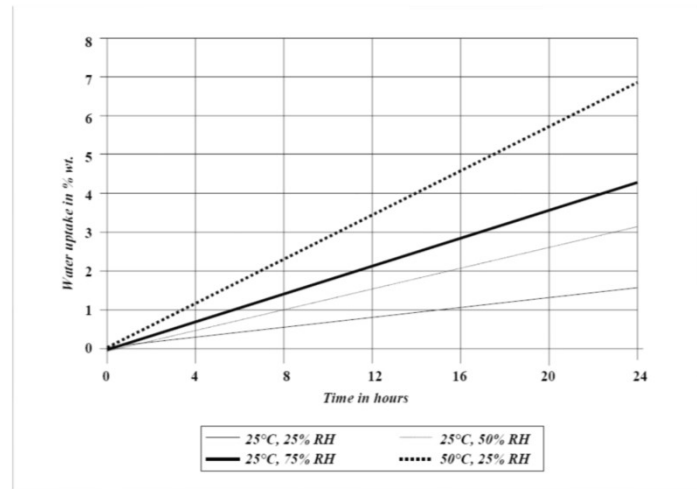
- Isotherme: Auftragung der Beladung *im Gleichgewichtszustand* bei konstanter Temperatur
- Reversible Physisorption: Adsorption und Desorption finden gleichzeitig statt, bis sich ein stabiler Zustand einstellt.



- Isothermen findet man in der Literatur, bekommt sie vom Hersteller oder lässt sie in einem Labor messen.
- Wichtig: Isothermen beschreiben *per definitionem* immer Gleichgewichtszustand, egal wie lange die Gleichgewichtseinstellung dauert.
- Abbildung: Vier Isothermen von Toluol an einem kohleähnlichen Adsorbens.
- Abszisse: Gasphasenkonzentration im Gleichgewicht, Ordinate: Beladung des Adsorbens im Gleichgewicht.
- Adsorptionsisothermen werden nur für Physisorptionsprozesse aufgestellt, also wieder umkehrbare Adsorptionen, bei denen ein Molekül nur „haftet“, nicht aber umgesetzt wird.

Zeitabhängigkeit

- „Hängetest“ an Zeolith 3A für Isolierglas
- Nach 24 h noch keine Gleichgewichtseinstellung
- Zeitdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung hängt ab von C , T , ε , τ , s , λ , der momentanen Gleichgewichtslage u. a. m.

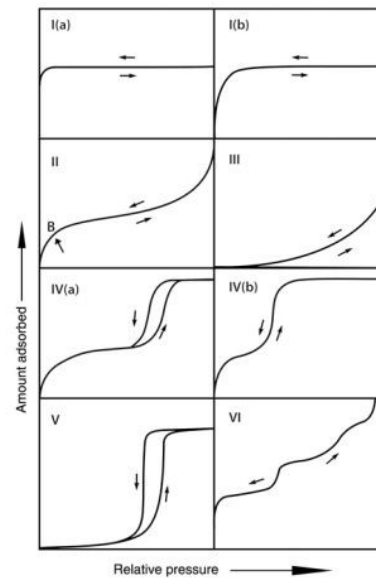


Thamm, H.: "How Long Can Spacer Bars – Filled with Desiccant – Be Exposed to Ambient Air?" in *Glass Proceeding Days* (2003).

- Isothermen sind Gleichgewichtszustände. Das Gleichgewicht wird nicht augenblicklich erreicht.
- Die folgenden Variablen bestimmen die Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichtes: Konzentration des Adsorptivs, Temperatur, Leervolumen der Schüttung, Tortuosität (ein Maß für die Krümmung) des Porensystems, Geschwindigkeit der Bulkströmung, mittlere freie Weglänge der Adsorptivmoleküle.
- Für dieses Extrembeispiel wurde das gleiche Adsorbens mit dem gleichen Adsorptiv (Wasser) untersucht, nur die Temperatur und Konzentration wurden variiert.
- Nach 24 Stunden ist das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Man beachte, dass das System mit der niedrigeren Gleichgewichtsbeladung (50 °C) anfangs schneller belädt!
- Echte Gleichgewichtseinstellung dauert bei der Adsorption von VOC an hydrophobe Zeolithe mindestens einige Minuten, eher einige Stunden. Der größte Teil der Adsorption findet aber anfangs statt.

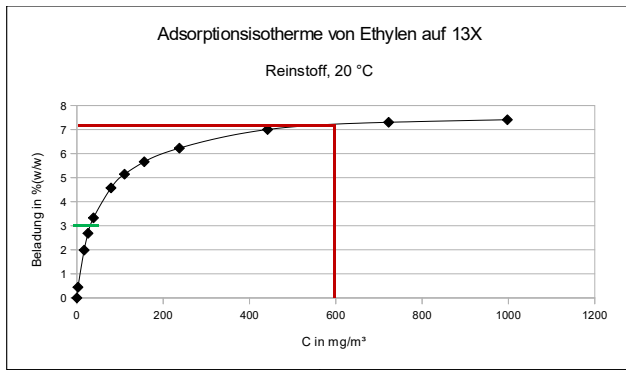
Adsorptionstypen

- Isothermenverlauf spiegelt den Adsorptionsmechanismus
- Isothermenfunktionen wollen physikalische Gegebenheiten abbilden
- Typisch für Zeolithe: Typ I
- Wasser auf hydrophoben Zeolithen: Typ III oder V



- Für die Praxis ist es nicht nötig, eine wissenschaftlich etablierte Isothermengleichung bestmöglich anzupassen, es kann – da der Geltungsbereich der Isotherme ohnehin begrenzt ist – mit einem beliebigen Fit gearbeitet werden.

Wie liest man Isothermen?

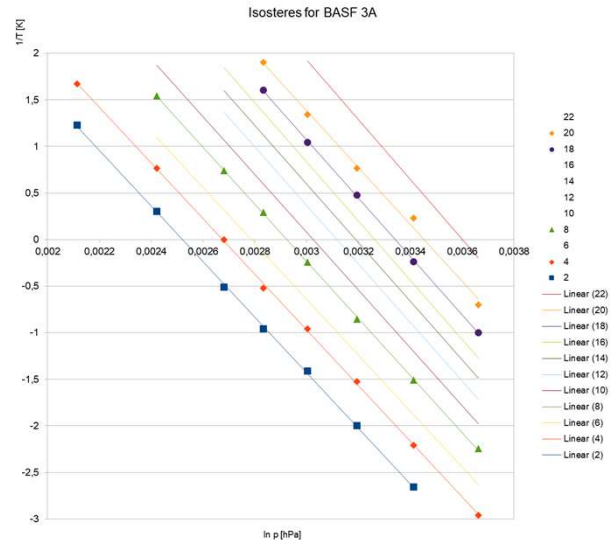
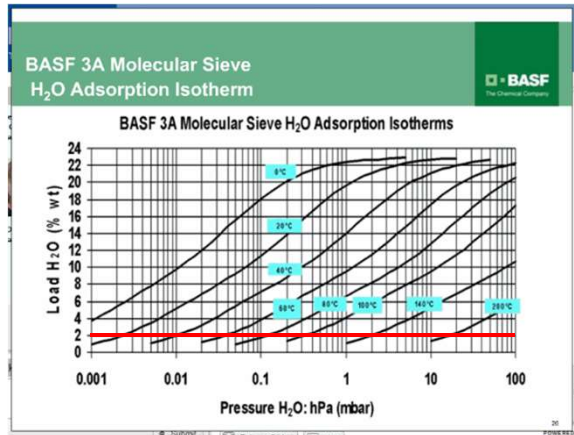


Calleja, G., Jimenez, A., Pau, J., Dominguez, L. & Perez, P. Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO₂ on 13X zeolite. *Gas Sep. Purif.* **8**, 247–256 (1994).

- Einheiten umrechnen!
- Randbedingungen des Prozesses eintragen:
 - Adsorptionsbedingungen
 - Regenerationsergebnis
 - Arbeitshub

- Manchmal müssen die Einheiten umgerechnet werden, etwa von Partialdruck in Gasphasenkonzentration und von mol/kg in Gewichtsprozent.
- Unbekannt bleibt die Geschwindigkeit des Prozesses
- Die Regeneration wird in der Praxis nicht vollständig ablaufen. Die Differenz zwischen der im Prozess erzielbaren Beladung und Desorption ist der Arbeitshub des Adsorbers.

Nützlicher: Isosterenfeld



- Ein Isosterenfeld erhält man durch das Auslesen mehrerer Isothermen bei verschiedenen Temperaturen.
- Hier sind Daten aus eine Projekt im Isolierglasbereich, Zeolith 3A und Wasser.
- Die Wertepaare für Partialdruck des Wassers und die dazugehörigen Temperaturen werden für alle Punkte, die 2% Beladung haben, ausgelesen (rote Linie in der Isothermenschar).
- Auftragung von $1/T$ gegen $\ln(p)$ gibt Linien, zumindest solange, wie nur reine Physisorption stattfindet. (Hier ist die Ordinate unerklärlicherweise nicht richtig beschriftet, es gibt natürlich keine negativen Kehrwerte von Temperaturen in Kelvin.)
- Die Isosteren sind nicht parallel und liegen auch nicht im gleichen Abstand. Man kann, wenn die Daten dicht genug sind, trotzdem auf dazwischenliegende Temperaturen interpolieren. Ich habe in diesem Fall aus der Steigung und dem Abschnitt der Geraden als Funktion der Temperatur selbst eine einigermaßen passende Funktion gebaut und nach dieser neue Isosteren gezeichnet. Das ist möglich, wenn das System gut bekannt ist, aber jede Diskontinuität (Phasenübergänge, eintretende Desorption) würde eine solche Interpolation natürlich falsch machen. Extrapolation auf Temperaturen oder Beladungen, welche nicht gemessen wurden, ist nicht möglich.

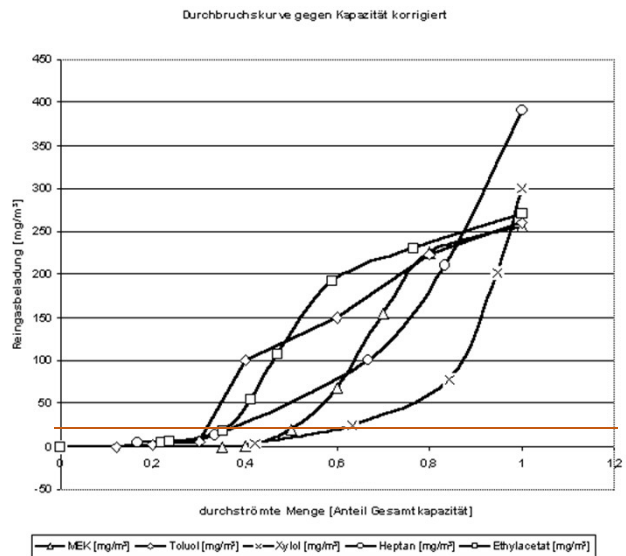
Durchbruch

Was beeinflusst die Durchbruchkurve?

Durchbruchkurven sind für die Anwendung der Zeolithe in der Abluftreinigung der interessanteste Aspekt, weil sie, mehr als die Kapazität, die Zykluszeit bestimmen.

Durchbruchkurven auf Zeolith Y

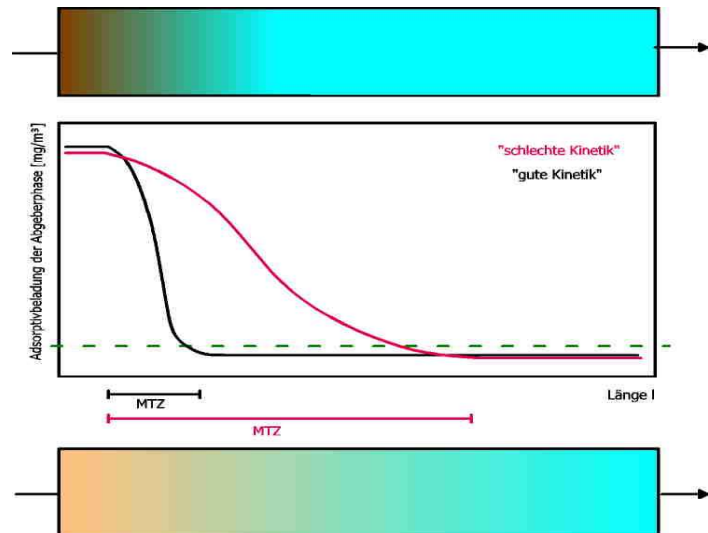
- Testanlage, 100 mm Schütthöhe
- $S = 0,2 \text{ m/s}$
- $T = 25 \text{ °C}$
- $C = 250 - 400 \text{ mg/m}^3$



- Durchbruchkurven spiegeln die unterschiedliche Kapazität des Adsorbens für das jeweilige VOC in der gegebenen Anlagensituation wieder.
- Fläche über der Kurve ist ein Maß für die Adsorptionskapazität der Anlage. Die Fläche reicht oben bis an das Ende der Durchbruchkurve, die erreicht ist, wenn die Eingangskonzentration gleich der Ausgangskonzentration ist.
- Die abgebildeten vereinheitlichten Durchbruchkurven wurden gestreckt, bis die Endpunkte der Kurven übereinander liegen. Dies zeigt, dass je nach Kurvenverlauf der Durchbruchpunkt, an welchem man umschalten muss, unterschiedlich kommt. Umgeschaltet wird nicht beim totalen Durchbruch ($c = c^0$), sondern beim Erreichen des Emissionsgrenzwertes. 20 mg/m^3 sind eingetragen.

Was bestimmt die Form der Durchbruchkurve?

- Adsorptionsisotherme – ist ein Spiegel der Durchbruchkurve
- Kinetik der Adsorption – langsame Kinetik verlängert die Massentransferzone
- Schwankende Eingangskonzentrationen führen zu Desorption und Readsorption stromabwärts.



Isotherme: Steile Isothermen führen zu steilen Durchbruchkurven, flache Isothermen zu flachen (ungünstigen) Durchbruchkurven.

Kinetik – folgende Einflüsse verlängern die MTZ:

- Langsamer Massenübergang durch verschiedene Einflüsse
- Axiale Dispersion

Bei flacher Isotherme (niedermolekulare Alkohole, flüchtige (Halogen)kohlenwasserstoffe) führen Konzentrationsschwankungen zu einem Neuverteilen des Adsorbates stromabwärts.

Je flacher die Durchbruchkurve, desto größer ist der ungenutzte Anteil an Adsorbens und desto kürzer die Adsorptionsphase der Anlage. Die Desorptionsphase verkürzt sich durch eine geringere Beladung übrigens nicht, da sie durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Zeolithen bestimmt wird.

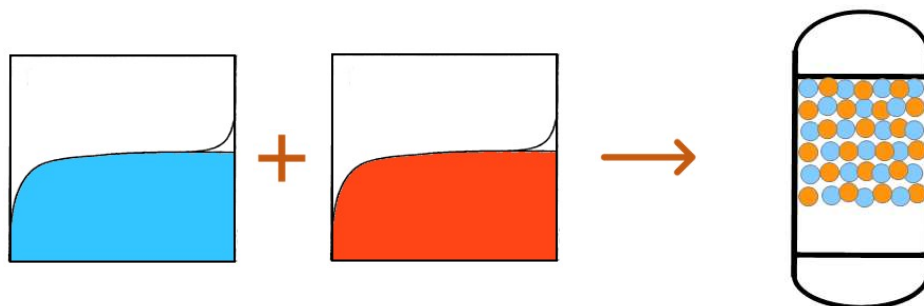
Coadsorptionsverhalten

Gegenseitige Beeinflussung mehrerer Adsorptive

In der Praxis hat man nie nur ein Adsorptiv. Wasser und die übrigen Bestandteile der Luft sind eigentlich auch Coadsorptive, können aber bei den meistens in der Umwelttechnik verwendeten Zeolithen vernachlässigt werden. Was passiert, wenn zwei oder mehr unterschiedliche VOCs im Rohgas auftreten?

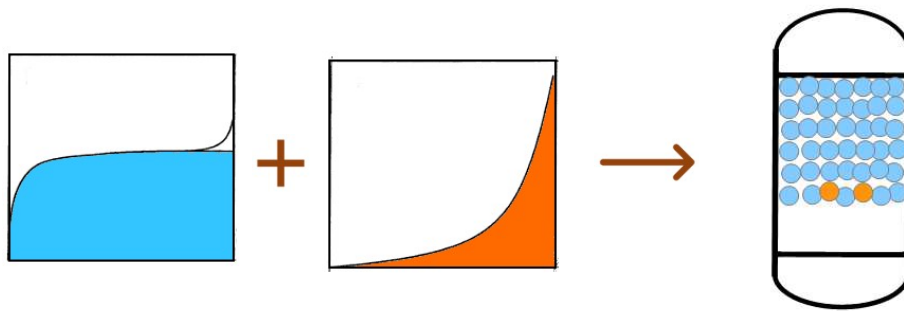
Grenzfälle des Coadsorptionsverhaltens

Identische Adsorptionsisothermen – Adsorptionskapazität wird anteilig verbraucht



Grenzfall 1: Identische Adsorptionsisothermen UND identische Kinetik – Mischung verhält sich wie ein Stoff.

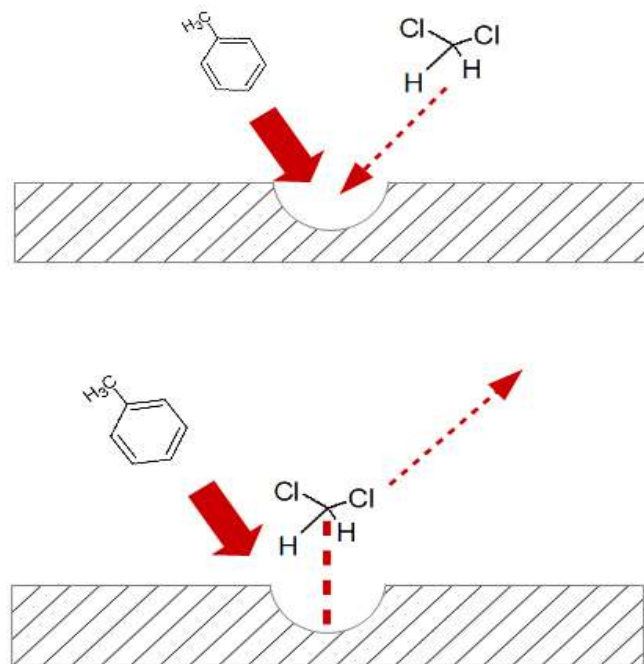
Sehr unterschiedliche Adsorptionsisothermen – ein Stoff wird adsorbiert, der andere kaum



Grenzfall 2: Stark unterschiedliche Adsorptionsisothermen. Auch dort, wo der „orange“ Stoff adsorbiert, wird er bei allen außer den höchsten Gasphasenkonzentrationen vom „blauen“ Stoff verdrängt.
Als Folge wird der schwächer adsorbierte Stoff an der Adsorptionsfront angereichert und bricht sehr schnell durch.

Dazwischenliegende Fälle

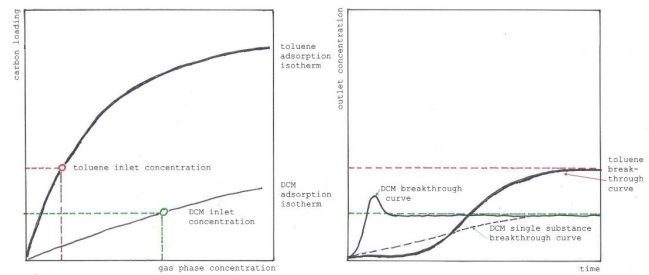
- Stark bindendes Adsorptiv verdrängt bereits adsorbiertes schwaches Adsorpt
- Durch die lang ansteigende Isothermenform wird schwach bindendes Adsorptiv aufkonzentriert.
- Ggf. "Roll-up"-Phänomen
- Durchbruch lange vor errechneter Standzeit



Klassisches Beispiel: Toluol und Dichlormethan.

Roll-Up-Phänomen

- Toluol verhält sich fast wie bei der Einstoff-Adsorption
- Dichlormethan wird durch wiederholte Adsorptions- und Verdrängungsprozesse angereichert und tritt mit einer Konzentration über der Eintrittskonzentration aus.
- Der Durchbruch erfolgt früher als berechnet.





Vielen Dank für
Ihre
Aufmerksamkeit!