

Auswahl, Arten der  
Anwendung

# Zeolithe in der Abluftreinigung

## Verwendung von Adsorbentien



### Einweg

- Verwendung, dann Entsorgung
- Aktivkohle
- Chemisorptionsmittel



### Externe Regeneration

- Aktivkohle
- Entnahme und Regeneration beim Hersteller



### In-situ-Regeneration

- Zeolith, Alox und andere hochpreisige Adsorbentien
- Silicagel
- Desorption durch eingebaute Peripherie
- Behandlung des Desorbates

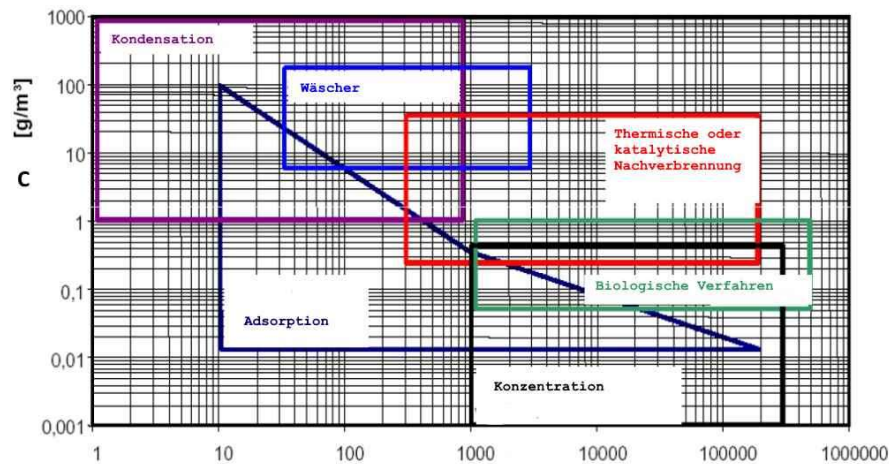
Zeolithe werden wegen ihres hohen Preises und ihrer Stabilität nur in in-situ-Regenerationsanlagen verwendet.

Der Unterschied im CAPEX zwischen Anlagen mit und ohne Regenerationsperipherie ist Faktor 10 oder mehr.

# Wann ist Adsorption mit Zeolithen einsetzbar?

Physikalische Randbedingungen und chemische Eigenschaften

## Anwendungsbereich



- Rentabilitätscharts dieser Art gibt es in vielen Varianten.
- Dieses stammt von der Fa. Desotech, es hat einen besonders großen Bereich für die Adsorption.
- Tatsächlich muss immer der Einzelfall betrachtet werden, da weitere Einflüsse außer Volumenstrom und Konzentration eine Rolle spielen.
- Das Adsorbens, das Verfahren – regenerativ oder nicht – die erreichbare Beladung, die für die Desorption nötige Energie, die ggf. nötige Vorkonditionierung des Gasstromes spielen eine große Rolle für den finalen Preis in  $\text{€}/\text{m}^3$  Abluft.

## Einflussfaktoren

---

- Physikalische Eigenschaften: Volumenstrom, Temperatur, Rohgaskonzentration, Feuchte
- Adsorptionskinetik
- Desorptionsverhalten, Siedepunkt und  $A_T$ -Wert
- Reaktivität: Tendenz zu Zersetzung und Autooxidation
- Stabilität des Adsorbens

Dies sind die wichtigsten Einflussfaktoren, die entscheiden, ob eine Adsorption/Konzentration mit Zeolithen durchführbar sein wird. Im folgenden werden wir sie einzeln durchgehen.

## Volumenstrom bestimmt Anströmfläche

- **10.000 m<sup>3</sup>/h**
- 55 m<sup>2</sup> - 3,1 m<sup>2</sup>
  
- **500 m<sup>3</sup>/h**
- A = 0,15 m<sup>2</sup> - 2,8 m<sup>2</sup>
  
- Abb: 2.000 m<sup>3</sup>/h, ausgelegt mit ca. 0,2 m/s, A  $\cong$  2,8 m<sup>2</sup>



- Gerechnet wurden beide Fälle mit den Extremwerten für die Leerrohrgeschwindigkeit 0,05 – 0,9 m/s
- Leerrohrgeschwindigkeit beeinflusst wiederum Kinetik, Druckverlust, Adsorbenszerstörung.
- Zu langsame Strömung: Massenübergang geht stark zurück, sobald alle Turbulenzen aus der Strömung verschwunden sind.
- Zu schnelle Strömung: Fluidisierung des Bettes, Kornzerstörung durch Abrieb und gelegentliches Überschreiten der Schallgeschwindigkeit in besonders verengten Stellen.
- Der Adsorber im Bild trägt eine dicke Isolierung und sieht daher größer aus, als er ist.

## Einfluss der Temperatur

- Xylol: Erhöhung der Temperatur um 35 K erniedrigt die Adsorptionskapazität um 25%.

Benmaamar, Z. & Bengueddach, A. Correlation with different models for adsorption isotherms of m-xylene and toluene on zeolites. *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.* 2, 43–56 (2007).

- Bei schlechterer Adsorption ist der Effekt eher ausgeprägter: Bei R134a bedeutet eine Temperaturerhöhung um 25 K eine Halbierung der Adsorptionskapazität.
- Konditionierung ist energieaufwändig.

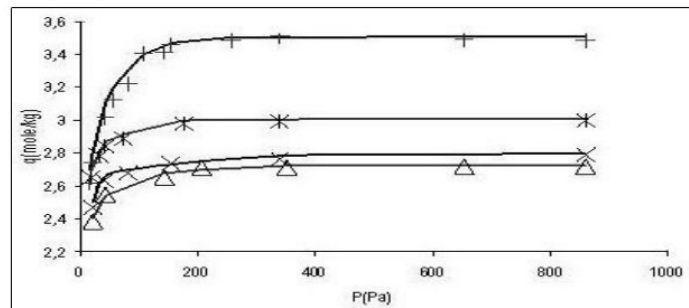
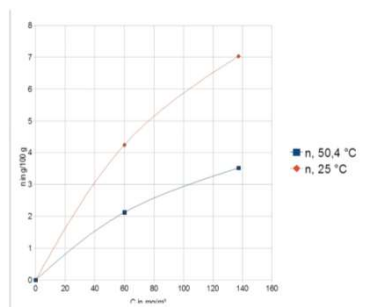


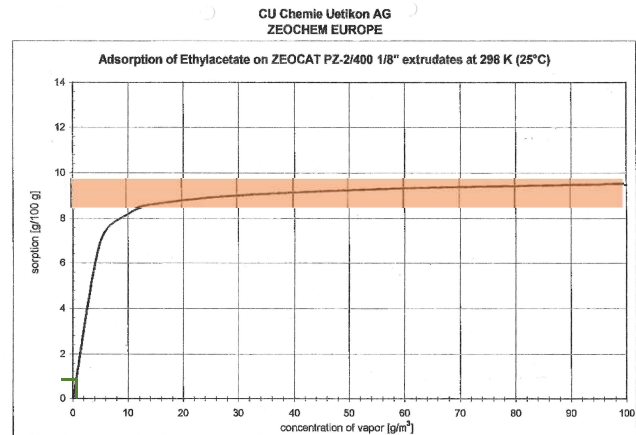
Fig. 1: m-Xylene adsorption isotherms according to Langmuir model (solid lines) and experimental data for NaY with: '+' T=298K, '\*' 308K, 'x' 318K, and 'Δ' 333K



- Temperatur beeinflusst v. a. die Adsorptionskapazität
- Xylol:  $M_w = 106 \text{ g/mol}$ , 3 mol/kg entsprechen 31,8 Gew%.
- Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Adsorption auf die Temperatur bedeutet auch, dass sich Gemische bei unterschiedlichen Temperaturen auch unterschiedlich verhalten können, etwa plötzlich auftretende Roll-Up-Phänomene bei Temperaturerhöhung.

## Einfluss der Rohgaskonzentration

- Erreichbare Beladung/funktionelle Kapazität der Anlage
- Notwendige Adsorbensmenge → Schichtdicke → Druckverlust
- Thermische Effekte bei der Adsorption

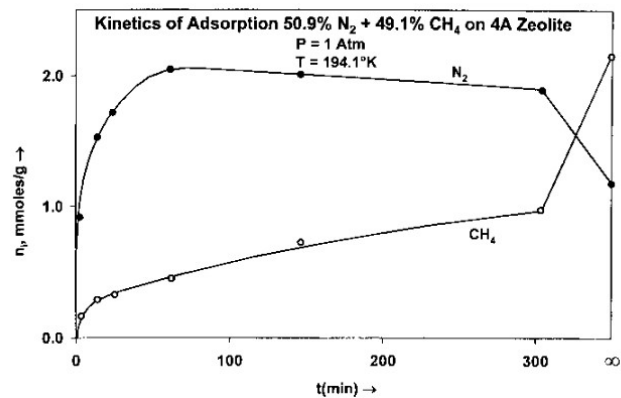


- Die Kapazität des Adsorbens für Ethylacetat wurde vom Hersteller mit 9% angegeben. Das ist jedoch eine Maximalkapazität bei hohen Konzentrationen.
- Der „Knick“ der Kurve, bei welchem das Sättigungsplateau beginnt, liegt bei ca. 8 g/m<sup>3</sup>. So hohe Rohgaskonzentrationen wird man selten mit einer Adsorptionsanlage behandeln. Man wird also immer unterhalb der angegebenen Adsorptionskapazität liegen.
- Bei 1.000 mg/m<sup>3</sup> hätte man eine Adsorptionskapazität von 1%.

## Einfluss der Adsorptionskinetik

- Zeolith 4A
- $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 194,1 \text{ K}$

Scott Auerbach, *Handbook Of Zeolite Science And Technology*. 1, (Marcel Dekker, Inc., 2003), Kap. 21

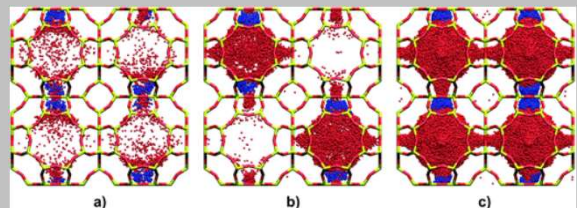
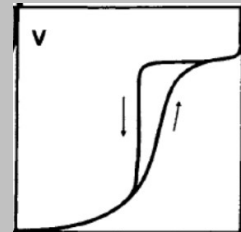


- Beispiel: Stickstoff und Methan an Zeolith 4A
- Im Gleichgewicht adsorbiert Methan deutlich stärker (beachte: Abszisse ist unterbrochen).
- In der Praxis wird man keinen Prozess mit mehreren 1000 min Kontaktzeit auslegen!
- Bei kurzer Kontaktzeit wird wesentlich mehr Stickstoff als Methan adsorbiert, weil Stickstoff schneller diffundiert.
- In diesem Beispiel hätte man intuitiv vermutlich nicht an einen solchen Effekt gedacht.
- Sehr langsame Diffusion kann immer angenommen werden, wenn
  - ein Molekül nahe am Größenausschluss liegt (das ist hier für Methan der Fall)
  - der kinetische Durchmesser deutlich kleiner ist als andere Durchmesser
  - kettenförmige Moleküle (Alkane) adsorbiert werden sollen, die in einer geknäuelten Konformation vorliegen können

## Einfluss der Luftfeuchte

- Luftfeuchte ist ein Coadsorbent
- Bei hochwertigen hydrophoben Zeolithen spielt normale Luftfeuchte nur eine geringe Rolle
- Sehr hohe Feuchten (> 90%): Porenkondensation und Blockade
- Aktivkohle: Porenkondensation ab ca. 60% r. F.
- Hystereseverhalten

Coudert, F.-X., Cailliez, F., Vuilleumier, R., Fuchs, A. H. & Boutin, A. Water nanodroplets confined in zeolite pores. *Faraday Discuss.* 141, 377–398 (2009).



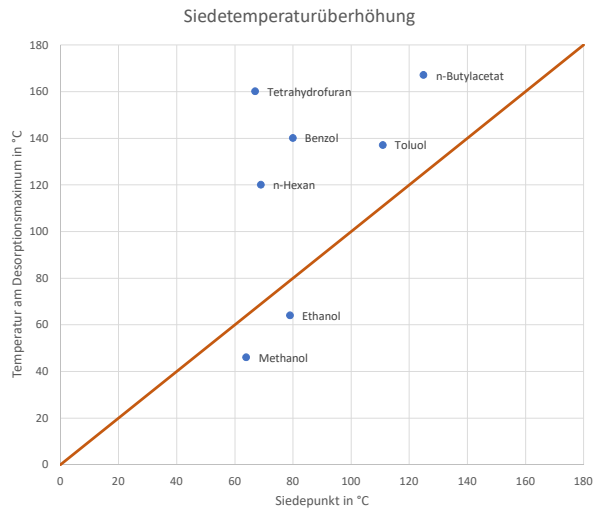
Oberes Diagramm: Typisches Verhalten von Aktivkohle mit Luftfeuchte. Abszisse: Relative Feuchte von 0 – 100%, oder aber  $p$  von 0 bis  $p(\max)$ . Ordinate: Wasserbeladung der Aktivkohle. Hier kommt es zur Hysterese, d. h. das Wasser desorbiert nicht bei den partialdrücken, bei welchen es adsorbiert ist, sondern erst bei tieferen Partialdrücken. Ähnlich verhält sich auch hydrophober Zeolith mit Wasserdampf, allerdings tritt die Porenkondensation nicht bereits bei 60% relativer Feuchte ein, sondern bei über 90%. Grund dafür ist, dass Wasser an Wasser viel stärker bindet als Wasser an Aktivkohle oder an hydrophoben Zeolithen. So kommt es nach anfangs zögerlicher Adsorption zu schlagartig einsetzender Porenkondensation, es bilden sich in den Zeolithporen (zumindest der Simulation aus der zitierten Quelle zufolge) Nanotröpfchen in den Zeolithporen aus. (Die roten Kügelchen stellen Wasser dar, gezeigt ist, wie sich einzelne Poren zuerst füllen, nämlich diejenigen, die bereits einen höheren Wasserinhalt haben.)

## Desorptions- temperatur, $A_T$ -Wert

$$T_D - T_S = A_T$$

Desorptionstemperatur – Siedetemperatur =  
 $A_T$

Yang, H., Ping, Z., Niu, G., Jiang, H. & Long, Y.  
TG/DTG/DTA Study on Interaction between  
the Framework of High Silica Hydrophobic  
FAU Zeolite and Adsorbed Organics.  
*Langmuir* **15**, 5382–5388 (1999).

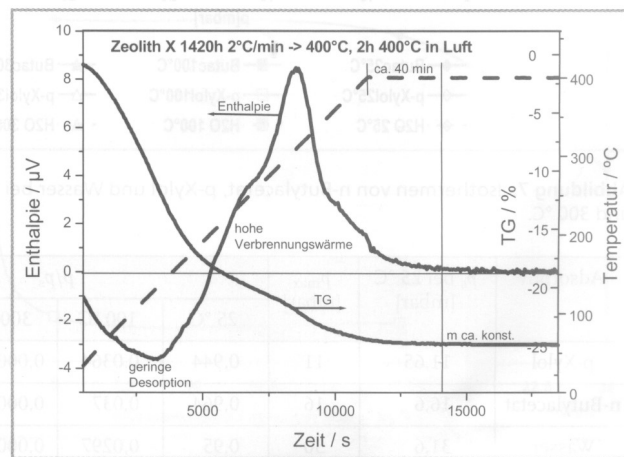


Überschlägig rechnet man oft, dass die Desorptionstemperatur ungefähr beim Siedepunkt des Adsorptivs liegt, was aber nur sehr ungefähr stimmt. Im Zeolithen befindet sich keine kondensierte flüssig Phase, zumindest unter den Bedingungen der Abluftreinigung nicht. Die Kräfte, die wirken, sind die zwischen Zeolith und Molekül und nicht die intermolekularen Wechselwirkungen, die man in der flüssigen Phase hat. Als Folge dieser stärkeren Adsorptionskräfte kommt das Maximum der Desorption bei Temperaturen, die meistens über dem Siedepunkt liegen. Selten gibt es Fälle, wo die Desorptionstemperatur unterhalb des Siedepunktes liegt, weil die Adsorptionskräfte sehr schwach (und die Isotherme entsprechend ungünstig) sind. Desorptionsverhalten lässt sich am einfachsten in einer TPD messen.

## Stabilität des Adsorbates

- Neigung zu Zersetzung und Autooxidation
- Kann z. B. Säuren oder nicht flüchtige Kohlenstoffe erzeugen („Fouling“)
- Temperatur-, zeit- und stoffabhängig
- Schwache Datenlage, viel Anekdotisches
- Kann gemessen werden

Noack, M., & Schwake, M. (2007). Thermische Regenerierung von Zeolithpulver Typ X aus der VOC-Luftreinigung. Chemie Ingenieur Technik, 79(6), 883–889.



- Bei der TPD wird man ggf. auch auf andere thermische Effekte aufmerksam, die in der Praxis stören könnten.
- Hier wurde Xylol von Zeolith X aus einer Lackierabluft desorbiert. Zeolith X in der Abluftreinigung kann man nur einsetzen, wenn Luftfeuchte streng ausgeschlossen ist.
- Enthalpie = 0 bedeutet: Kein Wärmeverbrauch, keine Wärmeproduktion durch die Probe, unbeladenes Adsorbens.
- Negative Enthalpie, d. h. Messgerät muss elektrische Energie zuschießen: Endothermer Prozess, Desorption
- Positive Enthalpie: Probe heizt selbst, meist ein Oxidationsprozess. Hier gibt es eine Wärmetönung und unbekannte, vielleicht nicht weiter desorbierbare Reaktionsprodukte.
- Hierher gehören jene legendären Paarungen, wie Aceton auf Aktivkohle oder schwefelorganische Verbindungen auf Zeolith, die stark zur Selbstentzündung neigen sollen. Tatsächlich ist die Datenlage recht spärlich. Man sollte selbst messen lassen. Ist es v. a. ein reproduzierbarer Effekt?



## Stabilität des Adsorbens

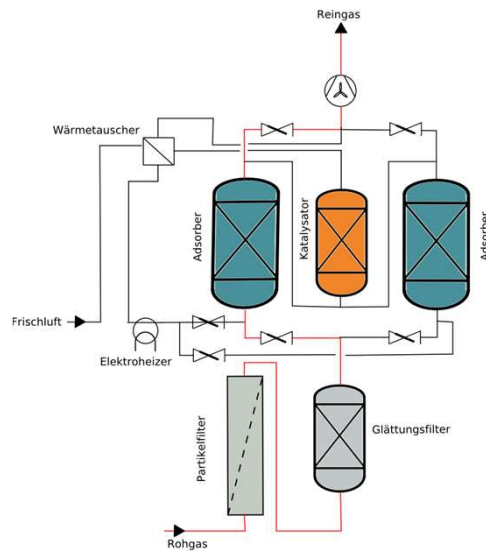
- Kein flüssiges Wasser (*cave* Condensation)
- Keine extremen pH-Werte
- Keine Aerosole
- Kein Staub
- Zerstörung meistens durch Oxidationseffekte

Oberes Bild: In zehn Jahren gleichmäßig mit Foulingprodukten (Koks) durchzogener Zeolith.

Unteres Bild: Bei Selbstentzündung innerlich komplett verkohlter Zeolith, die Plattenform entsteht dadurch, dass ein Metallgitter mit verzundert ist und der Zeolith jetzt daran haftet.

## Aufbau einer 2- Behälter- Festbetтанlage

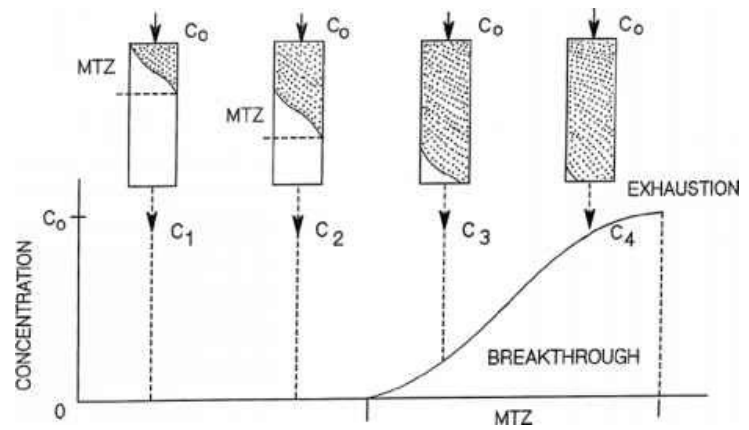
- Vorfilter und Glättungsfilter nach Bedarf
- Rot: Adsorptionsbetrieb



- Typischer Aufbau einer 2-Bett-Anlage mit nachfolgender KNV (wie immer fehlen ein paar Ventile...)
- Der Adsorptionsstrang ist rot gezeichnet.
- Was spielt sich im Behälter ab?

## Adsorptionsfront

<https://www.notorecycling.us/removal/adsorption-capacity.html>

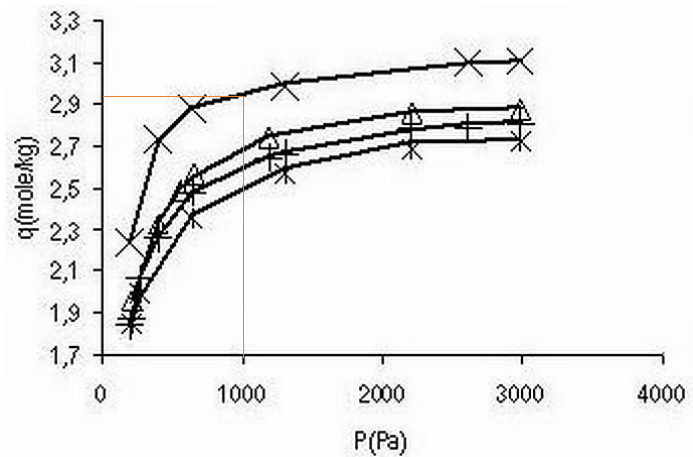


Es wandert eine mehr oder weniger diffuse Adsorptionsfront durch den Adsorber. Meist muss schon umgeschaltet werden, wenn die Spitze der Adsorptionsfront den Austritt erreicht, weil dann schon einige  $\text{mg}/\text{m}^3$  Adsorptiv mitkommen. Ein gewisser Teil des Adsorbens kann also nicht benutzt werden, muss aber vorhanden sein.

## Toluol auf Na-Y

- X: 298 K;  $\Delta$ : 308 K; +: 318 K;  
\*: 333 K
- 1 mol/kg = 9,2 g/100g
- 1 kPa @ 298 K = 3,89 g/m<sup>3</sup>
- 1 kPa @ 333 K = 3,36 g/m<sup>3</sup>

Benmaamar, Z. & Bengueddach, A.  
Correlation with different models for  
adsorption isotherms of m-xylene and  
toluene on zeolites. *J. Appl. Sci. Environ.  
Sanit.* 2, 43–56 (2007).



- Wie groß muss der einzelne Adsorber sein? Abschätzung der Adsorptionskapazität.
- Kurven reichen von 15 – 60 °C
- Bei einer Rohgaskonzentration von ca. 3,9 g/m<sup>3</sup> wird eine Beladung von fast 28% (w/w) erreicht.
- Theoretisch wird bei Desorption mit Reingas eine Beladung von 0% erreicht, auch ohne Temperaturerhöhung (ist außerhalb des Diagramms), aber tatsächlich findet das nicht so statt.

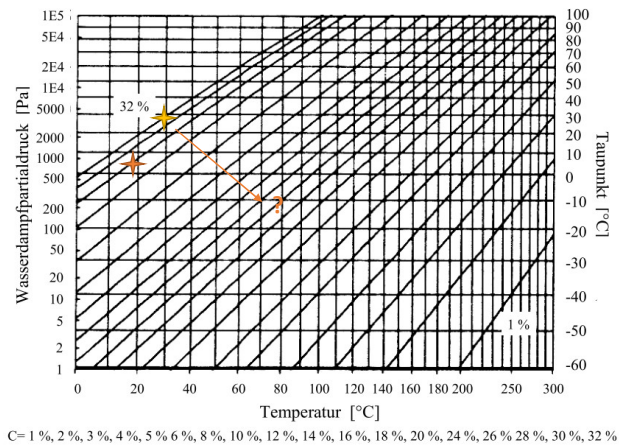
Adsorption im  
Festbett -  
Betriebszyklus

Isosterenfeld für Wasser an  
Zeolith 13X

Außenluft: 29 °C, 90% r. F.

Innenluft: 22 °C, 60% r. F.

Hauer, A. Beurteilung fester Adsorbentien in  
offenen Sorptionssystemen für energetische  
Anwendungen. (Berlin, 2002).

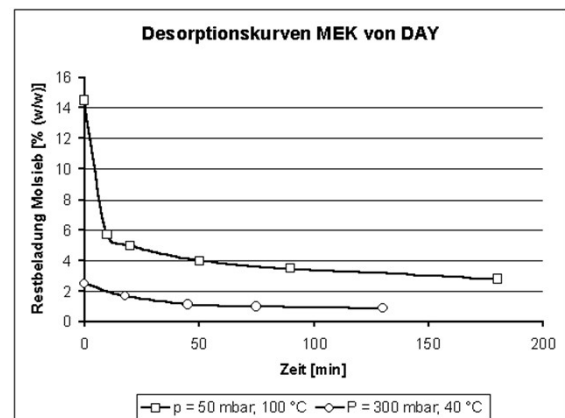
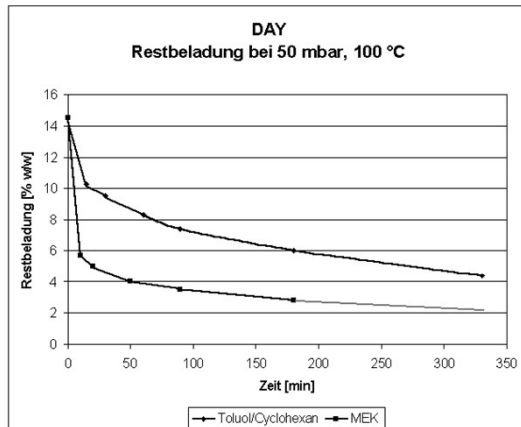


Außenluft: T(außen) 29 °C, Rel. Feuchte 90,00%, Taupunkt 27,2 °C

Innenluft: T(innen) 17 °C, Rel. Feuchte 45%, Taupunkt 5 °C

Das vorherige Beispiel hat den Temperatureffekt bei der Adsorption ignoriert. Das geht näherungsweise, wenn es sich dabei nur um wenige Grad handelt.

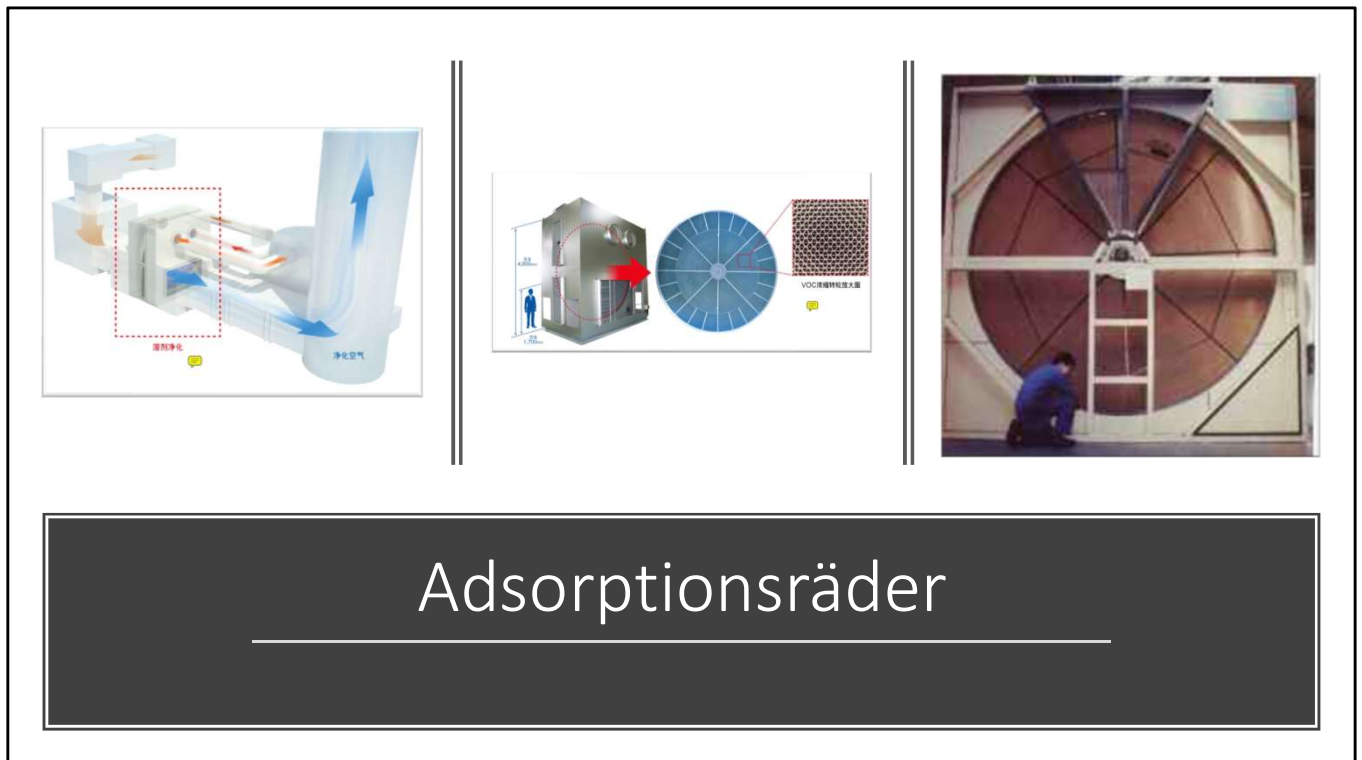
Bei diesem Paar – 13X und Wasser – ist der Temperatureffekt sehr ausgeprägt. Es kommt jetzt auch darauf an, wie schnell das Adsorbat herangeschafft wird, wie sich daraufhin die entstehende Wärme verteilt etc. Dies ist nicht mehr abzuschätzen, es müssen die Massen- und Temperaturbilanzgleichungen gelöst werden.



## Desorptionskurven – Toluol u. a. auf Na-Y

Desorption ist immer viel langsamer als Adsorption, weil die Diffusivität mit fallender Konzentration fällt.

Der tatsächliche Arbeitshub ist immer kleiner als die erreichbare Adsorptionskapazität, weil der Desorptionsprozess irgendwann abgebrochen werden muss.

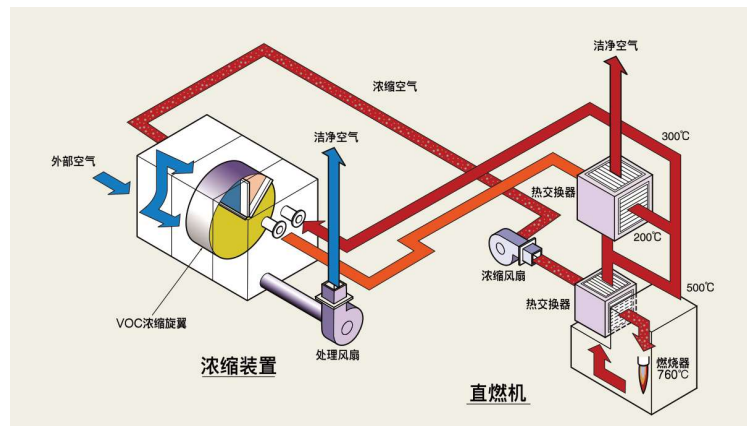


## Adsorptionsräder

Dargestellte Dimension ist für 2.300 m<sup>3</sup>/h

## Aufbau

Abb. aus Prospekt "Nichias Solvent Clean", über <http://www.nichias.co.jp/>



### Mögliche Probleme mit Adsorbensrädern:

- Die geringe Adsorbensmasse
- Der Massenübergang ist etwas geringer als in einer Schüttung der gleichen Masse.
- Peaks brechen durch, Hersteller fordert schnell einen Glättungsfilter
- Schlupf durch die Sektorenabdeckungen kann bei niedrigen Emissionsgrenzwerten (Benzol, Butadien, etc.) schon zu viel sein.
- Aus der Erfahrung: Die relative Empfindlichkeit und (für Zeolith Na-Y) relativ hohe katalytische Aktivität der Wabe

### Die Vorteile der Räder:

- Geringeres Gewicht
- Geringerer Druckverlust
- Schnellere, energieeffizientere Regeneration.

## Betrieb eines Adsorbers als Glättungsfilter

- Gute Adsorption = schlechte Glättung
- Funktioniert in Einzelfällen
- Alle Zwischenzustände zwischen Adsorber und Glätter sind denkbar!
- Funktion hängt ab von
  - Konzentrationsverlauf
  - Adsorbens-Adsorptiv-Paar
  - Einflüssen auf die Kinetik

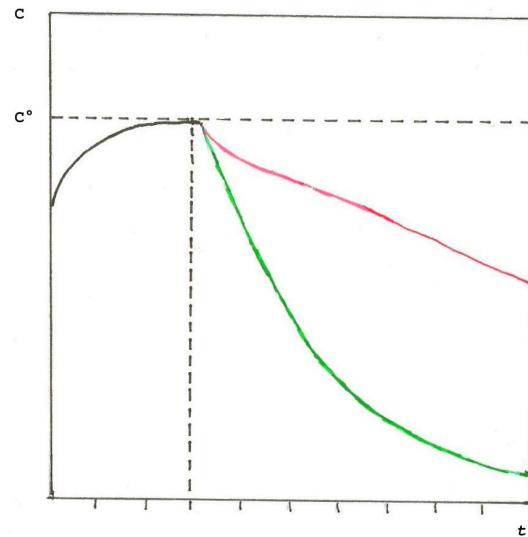


Bild: Erweiterte Durchbruchmessung, bei welcher nach totalem Durchbruch mit Reingas weitergefahren wurde, um festzustellen, wie schnell ein Stoff wieder desorbiert.

## Was kann Software?

1

- Berechnung der Adsorptionskonstanten aus molekularen Eigenschaften
- Freie Energie, Diffusivität etc.

2

- Berechnung des Adsorptionsverhaltens im Einzelkorn
- Berechnung der Mikrokinetik

3

- Berechnung des Verhaltens des Adsorbens
- Berechnung der Makrokinetik und -thermodynamik

Gewöhnliche Software für die Auslegung chemischer Anlagen ist auf Steady-State-Prozesse konzipiert.

Die Natur der Adsorption – dass sich Vorgänge auf allen Größenebenen gleichzeitig abspielen und gegenseitig beeinflussen – macht eine Modellierung schwierig. Es handelt sich nicht um kontinuierliche Phasen wie eine Flüssigkeit oder auch nur um Zwei-Phasen-Systeme wie einen Wäscher.

Die molekularen Prozesse werden etwa mit GCMC (Grand Canonical Monte Carlo-Simulation) erfasst. Z. B. mit RASPA, siehe etwa

<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08927022.2015.1010082>,

Softwareseite: <https://pypi.org/project/RASPA2/>

Man muss ungeheuer viel eingeben – etwa ein Forcefield-file für den Zeolithen generieren – oder man benutzt vorgegebene Einstellungen, die nicht wirklich zutreffen.

Alternative: Messungen an konkreten Adsorbens-Adsorptionspaaren lassen die Verwendung von Software wie ProsimDAC – welche Adsorbenskolonnen modelliert – zu. Damit kann der Betrieb unter anderen Bedingungen dann modelliert werden.

## Benötigte Größen

- Passende Isotherme mit Koeffizienten (Langmuir, Toth, Dubinin-Radushkevich, Langmuir extended, Sips...)
- Ein Adsorbens-“File“ (kann nicht selbst erstellt werden), Angaben zum Korn
- Stoffdaten des VOC, Adsorptionenthalpie
- Eine passende Gasgleichung
- Angaben zur Säule
- ...

Adsorption column (\$ADS01)

Name: Adsorption column  
Desc:

Identification Parameters Scripts Report Streams Profiles Notes Advanced parameters

Feeds Characteristics Compounds Transfer Others Adsorption / Regeneration Financial results Prints Parameters

**Column**

Column type: Lengthwise flow column [Edit...]

Heat transfer: Given heat duty and wall transfer

Wall temperature: 22 °C

**Adsorbent** [Load...]

Bed vacuum ratio: 0.3556 m³/m³

Particles diameter: 4 mm

Particles density: 550 kg/m³

Specific heat of the solid: 1050 J/kgK

Particle surface/volume ratio: 1500 m²/m³

**Measures\_conditions (T,P)**

Conditions: User

Temperature: 295 K

Pressure: 1 atm

**Initialization**

Initialization type: Supplied by user

Initial pressure: 1 atm

Initial temperature: 15 °C

Initial molar fractions

1	DICHLOROMETHANE	0
2	NITROGEN	1

Summation: 1.0000

OK Cancel

Man kann Durchbruchkurven, Temperaturprofile etc. errechnen lassen. Insgesamt muss man so viele Modellkomponenten ohne eine Grundlage auswählen, dass man schon etliche Messungen bei verschiedenen Bedingungen vorliegen haben muss, um zu sehen, ob man den richtigen Parametersatz gewählt hat.

Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit!

---