

Die Adsorption argonhaltiger Gasgemische

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Ing. Sven Scheuch

geboren am 24. Juni 1970 in Erfurt

2002

Whatever you think matters, doesn't.
Roger Rosenblatt

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Dieter Mewes
2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac
Vorsitz der Prüfungskommission:
Prof. Dr.-Ing. Friedrich-Wilhelm Bach
Tag der Promotion: 21. Juni 2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der Universität Hannover.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr.-Ing. Dieter Mewes, für das Ermöglichen dieser Arbeit und ihre großzügige Förderung. Er brachte mir während meiner Zeit am Institut viel Vertrauen entgegen und schuf so einen Freiraum, in dem diese Arbeit gelingen konnte.

Ich danke Herrn Professor Dr.-Ing. Stephan Kabelac für die Übernahme des Korreferats und das freundliche Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte. Herrn Professor Dr.-Ing. Friedrich-Wilhelm Bach danke ich herzlich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und das Interesse an meiner Arbeit.

Meinen Kolleginnen und Kollegen danke ich für ihre persönliche Unterstützung. Viele offene und kontroverse Diskussionen haben die Arbeit am Institut belebt und die vorliegende Arbeit vorangebracht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Marburg, im August 2002

Sven Scheuch

Kurzfassung

Scheuch, Sven:

Die Adsorption argonhaltiger Gasgemische

Beim Schweißen und Schneiden metallischer Werkstoffe werden die Edelgase Argon und Helium als Schutz- und Prozessgase eingesetzt. Nach der Nutzung sind die Gase nur gering verunreinigt. Eine Wiederverwertung kann die zur Herstellung eingesetzte Energie und dadurch Kosten einsparen.

In dieser Arbeit wird ein Adsorptionstrennprozess für Argonschutzgase vorgeschlagen. Die Ergebnisse können auf Gemische aus Argon und Helium übertragen werden, da Helium nur vernachlässigbar adsorbiert. Adsorptionsgleichgewichte wurden mit der dynamischen Methode gemessen. Nach der Sättigung des Adsorbens mit einem Gemisch bekannter Zusammensetzung wurde die Probe vollständig desorbiert. Gleichgewichte von Reingasen sowie binären und quaternären Gemischen wurden gemessen mit den Komponenten Argon, Methan, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

Die Selektivität der Komponenten gegenüber Argon steigt in der Reihenfolge Kohlenmonoxid, Methan und Kohlendioxid. Die Selektivität ist stärker abhängig von der Temperatur als vom Druck, die Reihenfolge bleibt jedoch für die untersuchten Drücke und Temperaturen erhalten. Die mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösungen nach Myers und Prausnitz berechneten Exzessstoffmengen der binären Gemische weichen von den gemessenen für Argon und Kohlendioxid mit einem mittleren relativen Fehler von 5%, für Methan 8% und für Kohlenmonoxid 23% ab.

Für die Reinigung und Wiederverwertung gebrauchter Schutzgase wird eine Adsorptionseinheit mit den Schichten Aktivkohle und Molekularsieb 5A vorgesehen. Es werden Berechnungen der Konzentrationsprofile durchgeführt. Dazu werden die Mengen- und Impulsbilanzen für den instationären Transport eines kompressiblen Fluids gelöst. Die gewählten Adsorbentien sind geeignet, das Schutzgas Argon in der erforderlichen Reinheit zu produzieren.

Schlagworte: Argon, Adsorptionsgleichgewicht, dynamische Methode, Konzentrationsprofile

Abstract

Scheuch, Sven:

Adsorption of gas mixtures with argon

In welding and cutting of metals the inert gas argon and helium are used as shielding and process gases. After usage these gases are little contaminated with other gas components. A recycle of the inert gases could save the considerable amount of energy needed for production and hence costs.

In this work, an adsorption separation process for inert shielding gases with argon is proposed. Results can be adapted to mixtures of helium and argon since helium adsorption is negligible. Adsorption equilibria have been measured using a dynamic method. After equilibrating a sample of adsorbent with a mixture of known composition, total desorption into an evacuated volume was applied. Single component, binary and quaternary adsorption equilibria have been measured with argon as the main component in mixtures. Carbon dioxide, methane and carbon monoxide were components in mixtures.

Selectivity to main component argon in the order carbon monoxide, methane and carbon dioxide. Selectivity changes more with temperature than with pressure. order of selectivity does not change for the temperatures and pressures measured. The mean error in Gibbs excess amount adsorbed of binary mixtures calculated with the Ideal Adsorbed Solution Theory is 5 per cent for mixture of argon and carbon dioxide, 8 per cent for methane and 23 per cent for carbon monoxide.

For the separation and recycle of used shielding gases a fixed-bed adsorption unit with layers of activated carbon and zeolith 5A is proposed. Concentration profiles for adsorption were calculated. Mass and momentum balances for the instationary transport of a compressible fluid were solved. The chosen adsorbents are suitable for the production of commercial grade argon shielding gas.

Keywords: argon mixtures, adsorption equilibrium, total desorption method, concentration profiles

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Einsatzgebiete der Adsorption	2
1.2	Häufig eingesetzte Adsorptionsmittel	3
1.3	Herausforderungen für die Zukunft	5
1.4	Gasförmige Emissionen von Trenn- und Fügeverfahren	5
2	Ziele der Arbeit.....	7
3	Stand der Forschung	9
3.1	Physikalische Interpretation der Adsorption.....	9
3.2	Gleichungen zum Berechnen von Gleichgewichten der Adsorption	11
3.3	Abgrenzen der messbaren Größen der Adsorption	19
3.4	Bekannte Methoden zum Messen von Adsorptionsgleichgewichten	21
3.5	Bekannte experimentelle Ergebnisse der Adsorption von Argon.....	28
3.6	Adsorptionsgleichgewichte für Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan.....	33
3.7	Bekannte Methoden zum Berechnen von Anlagen der Druckwechseladsorption.....	36
3.8	Bekannte experimentelle Ergebnisse der Druckwechseladsorption	38
4	Ergebnisse für das Gleichgewicht der Adsorption.....	41
4.1	Versuchsdurchführung	42
4.2	Ergebnisse der Einkomponenten- Messungen	50
4.3	Ergebnisse der Mehrkomponenten-Messungen	53
5	Ergebnisse für den Stofftransport während der Adsorption	65
5.1	Numerische Lösung der Bilanzgleichungen	67
5.2	Ergebnisse für die Druckaufbauphase.....	72
5.3	Vergleich gemessener und berechneter Durchbruchkurven	74
6	Anwendung der Adsorption für die Reinigung von Schutzgasen	78
6.1	Erfassen der Schweißgase.....	78
6.2	Kriterien für die Verfahrenswahl	79
6.3	Ergebnisse für die katalytische Oxidation von Wasserstoff.....	80
6.4	Gasreinigung für Schutzgase mittels Adsorption	81
7	Zusammenfassung.....	85
8	Literatur.....	87

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	m^2/kg	spezifische Oberfläche
B	Pa^{-1}	Konstante der Langmuirgl. (3.2)
c	mol/m^3	Konzentration
d	m	Durchmesser
f	MPa	Fugazität
G	kJ	freie Energie
k	-	Konstante
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
n	kmol/kg	Exzessstoffmenge, Stoffmenge
\dot{n}	kmol/s	Stoffstrom
p	MPa	Druck
q	kW/m^2	Wärmestromdichte
R	m	Radius
S	kJ/K	Entropie
T	K	Temperatur
U	kJ	Innere Energie
v	m^3/kg	spezifisches Volumen
x	-	Molanteil im Adsorbat
y	-	Molanteil im Gasgemisch
Z	-	Realgasfaktor

Griechische Zeichen

Φ	kJ/kmol	Potential
ε	kJ,-	Potential nach Gl. (3.20), Lückengrad
μ	kJ/kmol	chemisches Potential
θ	–	Anteil der Oberflächenbedeckung
ρ	kg/m ³	Dichte
ξ_c	-	Massenanteil

Indices

a	adsorbiert
A	Adsorption, Adsorbat
d	desorbiert
D	Desorption, Dispersion
F	Permanentdipol
FQ	Feldquadrupol
P	Potenzial
a	Adsorbat
m	mittel, Monoschicht
i	Komponente des Gasgemisches
S	Sättigung
c	kritischer Punkt
0	Lückenvolumen
P	Partikel
He	mit Helium gemessen
R	Referenz

1 Einleitung

Gase werden in technischen Prozessen als Edukte für chemische Reaktionen und als Reaktionsmedien eingesetzt. Als Medien können Gase die Aufgabe haben, Reaktionen zu verhindern. Solche Gase werden als Inertgase bezeichnet. Häufig werden Edelgase aufgrund ihrer Reaktionsträgheit als Inertgase eingesetzt. Nach dem Gebrauch sind die Edelgase verunreinigt. Eine Reinigung erfolgt meist nur soweit, wie nach den Vorschriften der Luftreinhaltung erforderlich ist. Die Gase werden dann in die Umgebung abgegeben.

Dadurch geht auch die für die Herstellung der Edelgase aufgewendete Energie verloren. Ein großer Teil der technisch eingesetzten Gase wird aus der Luft gewonnen. Die Luft wird in Destillationskolonnen getrennt. Dazu ist es notwendig, die Luft in den flüssigen Aggregatzustand abzukühlen. Das Kühlen ist ein energieintensiver Prozess. Eine Möglichkeit, die eingesetzte Energie teilweise wiederzugewinnen, ist eine Kreislaufführung der Edelgase. Das Abgasvolumen wird dadurch verringert. Eine solche Kreislaufführung ist besonders dann lohnenswert, wenn die Inertgase einen erheblichen Teil der Betriebskosten verursachen. Dies ist der Fall für das Schneiden und Schweißen mit den Edelgasen Helium und Argon als Hauptbestandteilen der Prozess- und Schutzgase.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die Möglichkeit der Kreislaufführung zu zeigen. Für die erneute Verwendung der Gase ist es notwendig, diese vor dem Gebrauch zu reinigen. Als Trennverfahren für die Verunreinigungen wird die Adsorption aus der Gasphase eingesetzt. Die Adsorption gehört neben der Destillation und den Membranprozessen zu den häufig eingesetzten Trennverfahren für Gasgemische.

Für den Einsatz der Adsorption sind Kenntnisse der Gleichgewichtszustände und der Transportprozesse erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit werden Messungen des Gleichgewichts und der Transportkoeffizienten für argonhaltige Gasgemische vorgestellt. Die Ergebnisse können auf Gemische mit Helium übertragen werden, weil die Selektivität der bekannten Adsorbentien für Helium größer ist als für Argon.

1.1 Einsatzgebiete der Adsorption

Die Adsorption wird technisch genutzt als Trennverfahren für fluide Gemische und zum Charakterisieren poröser Feststoffe. Die Trennverfahren nutzen die unterschiedliche Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens oder die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit im Porensystem für die Komponenten des Gemisches.

Adsorptionstrennverfahren für Gasgemische werden eingesetzt für die Gastrennung (engl. bulk separations) und das Abscheiden von Verunreinigungen (engl. trace removal). Zur ersten Gruppe gehören die Luftzerlegung und die Reindarstellung von Wasserstoff. Bekannte Prozesse der Spurengasreinigung sind das Abscheiden flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus der Abluft sowie das verwandte Rückgewinnen von Lösemitteln aus Abgasen.

Daneben gibt es Bestrebungen, chemische Reaktionen mit der adsorptiven Trennung der Produkte zu koppeln. Ähnlich wie für die Reaktivdestillation besteht für gleichgewichtslimitierte Reaktionen die Möglichkeit, durch selektiven Entzug eines Produktes das Gleichgewicht zu verschieben. Diese Verfahren befinden sich noch im Versuchsstadium.

Die Gleichgewichtsadsorption kondensierbarer Dämpfe, z.B. Stickstoff für eine Temperatur von 77K, wird zum Messen der spezifischen Oberfläche von Adsorbentien und zur Messung der Porengrößenverteilung eingesetzt. Sie ist nicht Gegenstand der vorgestellten Untersuchungen.

1.1.1 Bedeutende Gastrennungen

Der Trend zu wasserstoffgesättigten, aromatenfreien Brennstoffen hat den Wert von hochreinem Wasserstoff stark angehoben. Raffinerien geben Gasströme mit hohem Wasserstoffmolanteil, aber geringem Wasserstoffmassenanteil ab. Diese werden derzeit als Brennstoffe eingesetzt. Der Rückgewinnung des Wasserstoffanteils wird große wirtschaftliche Bedeutung beigemessen, wenn die Trennung zu einem konkurrenzfähigem Preis möglich ist [1], [2].

Eine wichtige Quelle für Wasserstoff sind Abgase der Wassergas-Shiftreaktion. In Anlagen mit mehreren verschalteten Adsorberbetten wird Wasserstoff mit einer Reinheit von 99,999% und einer Ausbeute bis zu 85% erhalten. Dieses Verfahren ist inzwischen der Stand der Technik für die

Aufbereitung von Wasserstoff und gilt als am besten entwickelter Prozess der Druckwechseladsorption [3].

Die Trennung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff ist ein Beispiel für die Entwicklung der Adsorptionstechnik. Erste Anlagen mit zeolithischen Adsorbentien wurden zu Beginn der 1970er Jahre zur Produktion sauerstoffangereicherter Luft gebaut [1]. Mit der Entwicklung von Kohlenstoffmolekularsieben durch die Bergbau-Forschung GmbH, Essen, konnte Stickstoff mit einer Reinheit bis zu 99% produziert werden [4]. Der 1982 eingeführte Vakuum-Druckwechselzyklus ist mit dem 1988 entwickelten Zeolith Li-X derzeit bis zu einer Produktrate von 100t/d konkurrenzfähig gegenüber der Tieftemperaturzerlegung [1].

1.1.2 Spurengasreinigung

Um die Luftverschmutzung durch flüchtige Kohlenwasserstoffe zu reduzieren, werden Spurenkonzentrationen aus der Abluft entfernt. Häufig wird als Adsorbens Aktivkohle mit einem Temperaturwechselzyklus eingesetzt [3]. Ein verwandtes Verfahren in der Luftreinigung ist die Lösungsmittelrückgewinnung durch Adsorption der Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle und Regenerieren mit einem Temperaturzyklus im Festbett.

Die Produktionsunternehmen der Mikroelektronik stellen neuartige Anforderungen an die Reinheit der Betriebsmittel. Es werden Trennverfahren für fluide Phasen benötigt, die Spurenkonzentrationen auf Molanteile kleiner 10^{-9} reduzieren können. Weitere Anwendungen für Ultrareinigungsverfahren stehen im Zusammenhang mit der Produktion und Handhabung stark toxischer Gase, wie sie im militärischen Bereich und in einigen chemischen Produktionsanlagen vorkommen.

1.2 Häufig eingesetzte Adsorptionsmittel

Aktivkohlen gehören zu den am längsten eingesetzten Adsorptionsmitteln. Als Aktivkohlen werden Feststoffe mit hohem Kohlenstoffanteil ($\xi_c > 0,85$) bezeichnet. Sie haben ein spezifisches Porenvolumen $v_p > 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ und eine spezifische Oberfläche $a > 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$ [5]. Sie werden durch pyrolytisches Abspalten flüchtiger Bestandteile und anschließender Gasaktivierung mit Wasserdampf oder Kohlendioxid erzeugt. Ausgangsstoffe sind Stein- oder Braunkohlen, Holz oder

Kokosnussschalen. Ihre Oberfläche ist unpolar, kann aber eine heterogene Verteilung der örtlichen Adsorptionsenergie aufweisen [6].

Als Zeolithe werden Aluminiumsilicate bezeichnet, deren primäre AlO_4^- und SiO_4^- -Tetraeder räumlich so angeordnet sind, dass sich eine definierte Porenstruktur ergibt. Nach der Art des Kristallgitteraufbaus werden die Typen A, X und Y unterschieden. Zusätzlich werden Metallionen in das Gitter eingebunden. Danach werden Natrium-, Kalium- und Kalzium-Zeolithe unterschieden. Die Ionen haben starke elektrostatische Adsorptionskräfte zur Folge. Durch die verschiedenen Kristallgitter und Kationen können gezielt die Porendurchmesser und -volumina verändert werden. Zeolithe werden in einem Sol-Gel-Prozess aus Wasserglas und Aluminatlösung durch Kristallisation hergestellt. Der mittlere Kristalldurchmesser beträgt ca. $1\mu m$. Die Kristalle werden durch porösen Lehm binder zu Formteilen von $1,5mm - 5mm$ zusammengefügt. In einem Aktivierungsprozess wird den Kristallen Wasser entzogen. Dadurch werden Adsorptionsplätze freigegeben.

Zeolithe haben definierte Porendurchmesser im Bereich $0,3nm < d < 1nm$, ein spezifisches Porenvolumen $v_p > 0,25 \cdot 10^{-3} m^3/kg$ und eine spezifische Oberfläche $a > 5 \cdot 10^5 m^2/kg$ [5]. Eine Besonderheit stellen hydrophobe Zeolithe dar, die für die Lösemittelrückgewinnung und das Abscheiden flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus feuchten Gasströmen eingesetzt werden können. Diese speziellen Zeolithe werden durch Austausch der Aluminiumionen gegen Siliziumionen in einem Dealuminierungsprozess hergestellt. Otten und Mitarbeiter [7] zeigen an einem dealuminierten Natrium-Y-Zeolithen, dass die Gleichgewichtsbeladung für unpolare Adsorptive ein Vielfaches der Wasserbeladung beträgt.

Silicagel ist der Handelsname für Kieselgel. Es besteht aus festen Polykieselsäuren mit einer Blattstruktur. Hauptbestandteil ist Siliziumdioxid mit einem Massenanteil von 99%. Silicagel wird durch Fällen von Wasserglas mit Mineralsäuren hergestellt. Es hat ein spezifisches Volumen der Mikroporen $v_p > 0,3 \cdot 10^{-3} m^3/kg$ und eine spezifische Oberfläche $a > 250 \cdot 10^3 m^2/kg$ [5].

Aktiviertes Aluminiumoxid hat ähnliche Adsorptionseigenschaften wie Silicagel. Es hat ein spezifisches Porenvolumen $v_p > 0,4 \cdot 10^{-3} m^3/kg$ und eine spezifische Oberfläche $a > 100 \cdot 10^3 m^2/kg$.

1.3 Herausforderungen für die Zukunft

Für das Auslegen von Anlagen zum Trennen von Gasgemischen ist die Vorhersage von Gemischgleichgewichten eine wesentliche Voraussetzung. Sircar [8] und Baron [9] nennen die Vorhersage von Gemischgleichgewichten aus einer begrenzten Datenbasis eine der Herausforderungen für die umfassendere Nutzbarmachung der Adsorption. Die Aufgaben für die Zukunft werden dabei weniger auf Seiten der Theorie gesehen. Vielmehr werden verlässliche Gleichgewichtsdaten für Reinstoff- und Mehrstoffadsorption verlangt, damit Modelle untersucht werden können. Von Gmehling und Mitarbeitern [10] wird eine Adsorptionsdatenbank angeboten, die Datensätze von Einkomponenten- und Mehrkomponentengleichgewichten enthält. Daneben gibt es internationale Bestrebungen zum Aufbau weiterer Datenbanken. Ziel ist die Auslegung von Adsorptionsanlagen mit geringen Unsicherheiten, wie sie für die Destillation bereits möglich ist.

Weitere Aufgaben liegen auf dem Gebiet des Stofftransports in Adsorberpartikeln und Festbetten. Dazu gehört das Charakterisieren der Adsorbentien, das außer der üblichen Porendurchmesser-Verteilung auch Informationen über die Form der Poren, ihre räumliche Verteilung und ihre Verbindungen untereinander enthält [2].

1.4 Gasförmige Emissionen von Trenn- und Fügeverfahren

Für die Metallbearbeitung mit Trenn- und Fügeverfahren werden Edelgase als Schutz- und Prozessgase eingesetzt. Das Plasmaschmelzschnitten verwendet ein Argon/Stickstoff-Gemisch zum Erzeugen eines Lichtbogens. Die Bearbeitung wird auch unter Wasser durchgeführt, um die Belastungen der Umgebung durch Partikeln, Lärm und ultraviolettes Licht zu minimieren. Das Schweißen hochwertiger Werkstoffe wird unter Schutzgasen durchgeführt. Für Aluminium werden zunehmend Helium/Argon-Gemische statt reinem Argon wegen des besseren Wärmeübergangs eingesetzt. Hochlegierte Stähle werden in einer reinen Argonatmosphäre geschweisst, während für einfachere Werkstoffe geringe Beimengungen von Kohlendioxid verwendet werden. Das Schweißen unter Wasser wird eingesetzt für Offshore-Anlagen und in Kernkraftwerken. Hier werden besondere Anforderungen an die Zuverlässigkeit der hergestellten Verbindung und die Sicherheit des Betriebs

gestellt. Der Einfluss der auftretenden Emissionen muss hinsichtlich dieser Anforderungen berücksichtigt werden.

Die gasförmigen Emissionen des Schweißens mit handelsüblichen Stabelektroden unter atmosphärischen Bedingungen wird von Tigges und Mewes [11] untersucht. Als zusätzlich emittierte Gase werden Kohlenoxide, Stickoxide, Methan und Wasserstoff erhalten. In Tabelle 1.1 sind die gemessenen Volumenströme der Emissionen dargestellt. Das Plasmaschmelzschnitten hat ähnliche Emissionen zur Folge. Für Wasserstoff werden Volumenströme zwischen $0,2 - 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ berichtet [12]. Geringere Mengen von Stickoxiden werden ebenfalls mitgeteilt [13].

Das verunreinigte Schutz- oder Prozessgas kann mit einer Vakuumpumpe vom Bearbeitungsort in einen Vorratsbehälter gefördert werden. Danach steht es für die Aufbereitung und Wiederverwendung zur Verfügung. Ein Verfahren für die Kreislaufführung von Argonschutzgas ist in Abschnitt 6 beschrieben.

Tabelle 1.1: Gasförmige Emissionen des Schweißens mit handelsüblichen Stabelektroden unter atmosphärischen Bedingungen [11]

	Normvolumenstrom $\cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
Kohlendioxid	10,3 – 45,1
Kohlenmonoxid	0,35 – 1,40
Stickoxide	0,15 – 1,68
Methan	0,18 – 0,95
Wasserstoff	0,15 – 0,43

2 Ziele der Arbeit

Aufgabe der Forschung ist es, die experimentellen und theoretischen Grundlagen für das Dimensionieren von Adsorptionsanlagen zu schaffen. Als Vorbild dient die Destillation, für die heute Prozessgrößen mit geringen Fehlern aus wenigen Daten berechnet werden können.

Für das Dimensionieren von Adsorptionsanlagen sind die Massen-, Impuls- und Energiebilanzen zu lösen. Für Betriebsweisen mit langen stationären Strömungszuständen ist die Impulsbilanz aus Untersuchungen der Durchströmung von Festbetten bekannt. In der Spurengasreinigung werden nur geringe Gasmengen adsorbiert. Die freigesetzte Adsorptionenthalpie beeinflusst die Temperatur des Bettes nur wenig. Die Energiebilanz wird daher oft vernachlässigt. Der Mengenbilanz kommt in der Auslegung von Adsorptionsanlagen die entscheidende Bedeutung zu. Dafür muss die Abhängigkeit des Gleichgewichts und des Stofftransports vom Partialdruck der Gemischkomponenten mit ausreichender Genauigkeit bekannt sein. Nach Untersuchungen von Hartzog und Sircar [14] ist für gleichgewichtsbestimmte Trennungen die Modellierung des Stofftransportwiderstandes gering sensitiv für Fehler. Nur für Trennungen mit nicht vernachlässigbarem Wärmeübergang sind Fehlergrenzen kleiner zehn Prozent anzustreben. Für andere Trennverfahren sind einfache kinetische Modelle mit einem konstanten Transportparameter ausreichend und mit Erfolg eingesetzt worden [15], [16].

Für das Berechnen von Gleichgewichten der Mehrkomponenten-Adsorption sind mehrere Theorien bekannt. Forschungsbedarf besteht nach Ansicht von Talu [17] und Sircar [14] darin, verlässliche experimentelle Gleichgewichtsdaten für Gasgemische bereitzustellen, an denen die verschiedenen Theorien verifiziert werden können. Diese liegen bisher für binäre Gemische nicht ausreichend vor [17].

Diese Arbeit möchte einen Beitrag leisten zur Forschung des Gleichgewichts und Stofftransports der Adsorption. Am Beispiel der Aufbereitung von Argongemischen wird die Adsorption binärer und quaternärer Gemische untersucht. Diese Gemische fallen beim Schweißen und Schneiden

2. Ziele der Arbeit

metallischer Werkstoffe als gebrauchte Schutz- und Prozessgase an. Es soll ein Verfahren entwickelt werden, welches die Wiederverwendung der Schutz- und Prozessgase ermöglicht.

3 Stand der Forschung

3.1 Physikalische Interpretation der Adsorption

3.1.1 Begriffsklärung

Adsorption bezeichnet die Bindung von Molekülen einer fluiden Phase an eine feste Phasengrenze. Der umgekehrte Vorgang wird als Desorption bezeichnet [18]. Die feste Phase wird als Adsorbens und das gebundene Fluid als Adsorbat bezeichnet. Das sich mit der Adsorbatphase im Gleichgewicht befindende Fluid wird als Adsorptiv bezeichnet, in der älteren Literatur als Adsorpt. Nach Art der Bindung der Moleküle an die feste Phasengrenze wird zwischen chemischer und physikalischer Sorption unterschieden. Die chemische Sorption ist eine Bindung, die nur mit großem Energieaufwand gelöst werden kann. Technische Trennungen werden mit zyklischer Regeneration der Sorbentien durchgeführt. Die chemische Sorption ist in diesem Zusammenhang irreversibel und daher für zyklische Prozesse nicht geeignet. Physikalische Sorption ist aufgrund der schwächeren Wechselwirkung reversibel und daher für zyklische Prozesse einsetzbar.

Die dem Projekt zugrunde liegende Anwendung ist das Trennen argonhaltiger Gasgemische. Dargestellt wird der Stand der Forschung für die Adsorption aus der Gasphase.

3.1.2 Struktur des Adsorbens und Bindungsmechanismen des Adsorbats

In technischen Anlagen werden poröse Feststoffe mit großen spezifischen Oberflächen als Adsorbentien eingesetzt. Die Struktur des Adsorbens wird nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) durch Einteilung der Poren in drei Größenklassen charakterisiert [19]:

1. Makroporen mit Durchmessern $d > 50\text{nm}$
2. Mesoporen mit $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$
3. Mikroporen mit $d < 2\text{nm}$

Diese Einteilung wird von der IUPAC als unvollständig gesehen. Eine bessere Charakterisierung durch Einbeziehen der Form der Poren und dem Grad ihrer Vernetzung ist mit der derzeitigen Messtechnik nicht möglich [20]. Insbesondere die Abgrenzung der Mikroporen sollte nach Ansicht

der IUPAC [19] nur in Zusammenhang mit der Größe, der Molekularstruktur und der Polarität des Adsorbats vorgenommen werden.

Kommt das Adsorptiv in Kontakt mit der Feststoffoberfläche, führen drei Mechanismen zur Adsorption. In den Makro- und Mesoporen wird die Oberfläche mit einer ein- oder mehrlagigen Adsorbatschicht bedeckt. Die Gasmoleküle treten in Wechselwirkung mit der Oberfläche und werden gebunden. Ist die Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkung groß im Vergleich zur Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, kann eine einlagige Bedeckung ausgebildet werden. Dieser Mechanismus wird für das Messen der spezifischen Oberfläche gering poröser Feststoffe mit Stickstoff als Adsorptiv für die Temperatur 77K genutzt. Ist die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung nicht vernachlässigbar, kommt es an bevorzugten Adsorptionsplätzen zur Ausbildung mehrschichtiger Adsorbatcluster, ohne dass zuvor eine Monoschicht ausgebildet wird [21].

Für Adsorbatdrücke in der Größenordnung des Sättigungsdruckes tritt in Mesoporen Kapillarkondensation auf. Die Pore wird als vollständig gefüllt angenommen. Am offenen Ende bildet sich ein Meniskus aus. Die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche hat eine Erniedrigung des Dampfdruckes im Gleichgewicht zur Folge, wie sie durch die Kelvin-Gleichung beschrieben wird. Dies führt zur Kondensation des gasförmigen Adsorptivs in Mesoporen. Dieser Mechanismus wird für das Messen der Porengrößenverteilung eingesetzt [19], [22].

Mikroporen haben Durchmesser, die in der Größenordnung der Moleküle des Adsorptivs liegen. Ein Gasmolekül in einer Mikropore bewegt sich im gesamten Porenvolumen im Kräftefeld der Festkörperoberfläche. Die Wechselwirkungen mit dem Gas sind im Mittel größer als in den Meso- und Makroporen. Anders als in diesen Porenklassen ist in den Mikroporen nicht die Anlagerung an die Wand der vorherrschende Mechanismus für geringe Adsorptivdrücke. Durch die starken Wechselwirkungen werden die Moleküle im gesamten Volumen der Mikroporen gebunden. Dieser Mechanismus wird als Mikroporenfüllung (engl. micropore filling) bezeichnet. Für Isothermen des Typs I mit steilem Anstieg der Isotherme für geringe Adsorptivdrücke wird dieser Mechanismus als vorherrschend betrachtet [19]. Versuche, aus gemessenen Isothermen die Porengrößenverteilung für

mikroporöse Materialien zu berechnen, führen je nach verwendetem Modell zu unterschiedlichen Ergebnissen. Lediglich der Median der Porengrößenverteilung ist ein vergleichbar großer Wert für die etablierten Modelle [22].

Die für die Adsorption verantwortlichen Kräfte sind bekannt [23]. Das Potenzial $\Phi(z)$ zwischen der Feststoffoberfläche und einem Adsorbatmolekül im Abstand z setzt sich aus den Teilpotenzialen

$$\Phi(z) = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_F + \Phi_{FQ} \quad (3.1)$$

zusammen, wobei Φ_D das Dispersions- und Φ_R das Abstoßpotenzial bezeichnen. Φ_P ist das Potenzial eines im Adsorbatmolekül induzierten Dipols, das durch eine polare Festkörperoberfläche hervorgerufen wird. Φ_F bezeichnet das Potenzial infolge eines permanenten Dipols des Adsorbats und Φ_{FQ} das Potenzial, das durch ein Quadrupolmoment des Adsorbats hervorgerufen wird. Das Berechnen von Adsorptionsgleichgewichten auf der Basis der in Gl. (3.1) dargestellten Potenziale ist noch nicht gelungen. Als ersten Erfolg berichten Maurer und Mersmann [24] die Vorhersage von Henry-Koeffizienten auf der Basis der dreidimensionalen van-der-Waals-Gleichung für Gase und der Hamaker-Konstante des Adsorbens.

3.2 Gleichungen zum Berechnen von Gleichgewichten der Adsorption

Im folgenden werden vier grundlegende Modelle der Adsorption beschrieben. Die überwiegende Zahl der experimentellen und theoretischen Arbeiten wird in Zusammenhang mit einer dieser Theorien durchgeführt. Selten werden Versuche unternommen, Theorien zu vereinheitlichen [25], [26] oder Isothermen abschnittsweise aus verschiedenen Gleichungen zusammensetzen [27]. Vielmehr werden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um die Eignung der Theorien insbesondere für die Gemischadsorption einschätzen zu können [17], [28]. Für alle Gleichungen werden Messwerte von Adsorptionsgleichgewichten benötigt. Eine Ausnahme ist die bereits erwähnte Arbeit von Maurer und Mersmann [24], die Gleichgewichte durch die jeweils unabhängigen Daten des Gases und des Feststoffes beschreibt.

In den folgenden Abschnitten werden extensive Zustandsgrößen mit Großbuchstaben und intensive Zustandsgrößen mit kleinen Buchstaben bezeichnet. Abweichend von der thermodynamischen Notation werden in der Adsorptionsliteratur intensive Zustandsgrößen des Adsorbats nicht auf die Masse der Adsorbatphase sondern auf die Masse des Feststoffes bezogen. Diese Darstellung wird hier beibehalten. Für die Gasphase gilt die übliche thermodynamische Definition intensiver Zustandsgrößen.

3.2.1 Gleichung von Langmuir

Langmuir veröffentlichte sechs Isothermengleichungen [29] für verschiedene Bedingungen der Adsorption auf ebenen Oberflächen. Von diesen Gleichungen wird nur noch diejenige für die Adsorption von Monoschichten auf energetisch homogenen Oberflächen verwendet. Die Gleichung wird abgeleitet aus der kinetischen Gastheorie. Das Gleichgewicht der Adsorption wird angenommen, wenn die Adsorptionsrate gleich der Desorptionsrate ist. Unter diesen Voraussetzungen gilt die Gleichung

$$\theta = \frac{B(T) p}{1 + B(T) p}, \quad (3.2)$$

wobei θ den Anteil der Oberflächenbedeckung der Monoschicht und B eine temperaturabhängige Konstante bezeichnen. Der Anteil der Oberflächenbedeckung wird durch die Gleichung

$$\theta = \frac{v^a}{v_m^a} \quad (3.3)$$

definiert, wobei v^a das adsorbierte Volumen und v_m^a das adsorbierte Volumen der Monoschicht bezeichnen. Obwohl Langmuir den Parameter B auf fundamentale Größen der kinetischen Gastheorie zurückführte, wird die Gleichung zur Anpassung an experimentelle Ergebnisse genutzt. Die Gleichung gibt den Verlauf der Isothermen des Typs I und des Anfangsbereiches des Typs II der Brunauer-Klassifikation wieder. Für niedrige Drücke geht Gl. (3.2) in die Henry-Isotherme

$$\theta = B(T) p \quad (3.4)$$

über. Für hohe Drücke strebt der Bedeckungsanteil dem Wert 1 zu.

Die Langmuirgleichung wurde von verschiedenen Autoren erweitert. In Verbindung mit der empirischen Freundlich-Isotherme

$$v^a = k p^{1/n} \quad (3.5)$$

wird die Langmuir-Freundlich-Gleichung

$$\theta = \frac{B_{LF}(T) p^{1/n}}{1 + B_{LF}(T) p^{1/n}} \quad (3.6)$$

erhalten, wobei B_{LF} und n temperaturabhängige Parameter bezeichnen. Der zusätzliche Parameter n führt zu besseren Anpassungen an experimentelle Ergebnisse für große Druck- und Temperaturbereiche. Diese Gleichung wird in der Literatur auch als Langmuir-Sips-Gleichung bezeichnet.

Die Toth-Gleichung ist [30] ebenfalls eine dreiparametrische Gleichung mit einem der Langmuir-Gleichung verwandten Aufbau. Die dimensionslose Bedeckung wird erhalten mit der Gleichung

$$\theta = \frac{p}{(B + p^m)^{1/m}} \quad (3.7)$$

wobei B und m die weiteren Anpassungsparameter bezeichnen.

Die bekannte Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller für mehrschichtige Adsorption [31] wird wie die Langmuirgleichung aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet. Die Gleichung wird angewandt, um die Oberfläche von Feststoffen zu messen. Als Gleichung für die Darstellung gemessener Isothermen wird sie selten eingesetzt. Insbesondere für überkritische Gase ist sie nicht geeignet. Deshalb wird auf sie nicht weiter eingegangen.

Mit den gleichen Annahmen wie für die Gleichung für Reinstoffe wird die erweiterte Langmuirgleichung für Gasgemische

$$\frac{v_i^a}{v_{mi}^a} = \frac{B_i(T) p_i}{1 + \sum_j B_j(T) p_j} \quad (3.8)$$

erhalten, wobei v_{mi}^a das Normvolumen der adsorbierten Monoschicht der Komponente i bezeichnet und der Index j alle im Gasgemisch vorhandenen Komponenten. Die Langmuir-Freundlich-Gleichung kann ebenfalls für Gemische erweitert werden. Es wird die Gleichung [32]

$$\frac{v_i^a}{v_{mi}^a} = \frac{B_i(T) p_i^{1/n_i}}{1 + \sum_j B_j(T) p_j^{1/n_j}} \quad (3.9)$$

erhalten. Die Parameter der Gl. (3.8) und Gl. (3.9) können als Funktion der Temperatur

$$v_{mi}^a = k_{i1} / T^{k_{i2}} \quad (3.10)$$

$$B_i = k_{i3} \exp(k_{i4}/T)$$

$$1/n_i = k_{i5} + k_{i6}/T$$

dargestellt werden, wodurch der temperaturunabhängige Parametersatz k_{i1} bis k_{i6} erhalten wird. Die Gl. (3.8) und Gl. (3.9) sind thermodynamisch nur dann konsistent, wenn das Volumen der Monoschichten gleich ist für alle Komponenten des Gemisches [33]. Das trifft selten zu. Dennoch werden gute Korrelationen erreicht für gemittelte Volumina der Monoschichten [23].

Die Gleichungen vom Langmuirtyp sind in der Literatur beliebt für die Berechnung der Adsorberdynamik [23]. Mit einer einzigen, an die experimentellen Ergebnisse angepassten expliziten Gleichung ist es möglich, das Gleichgewicht im gesamten Druck- und Temperaturbereich zu erfassen. Neuere Publikationen zeigen, dass Gleichungen dieses Typs für die Darstellung von Messergebnissen angewandt werden [34], [35], [27].

Die Anwendbarkeit der Freundlich-Gleichungen (3.6) und (3.9) im Bereich geringer Drücke wird mitunter bestritten, weil die Gleichungen keinen linearen Henry-Bereich haben [18],[35]. Von Gemmingen [36] zeigt, dass experimentelle Befunde nicht für das Vorhandensein eines solchen linearen Bereiches sprechen. Seltene Ausnahmen sind unpolare Adsorptive auf homogenen Oberflächen.

3.2.2 Gibbs-Isothermen

Myers und Prausnitz [37] schlagen in ihrer Theorie der adsorbierten Lösungen (engl. Adsorbed Solution Theory) für die adsorbierte Phase die Fundamentalgleichungen

$$dU = TdS - \pi dA + \sum \mu_i^a dn_i^a \quad (3.11)$$

$$dG = -SdT + Ad\pi + \sum \mu_i^a dn_i^a \quad (3.12)$$

vor, wobei U die innere Energie, G die freie Energie, T die Temperatur und S die Entropie des Adsorbats, μ_i^a das chemische Potenzial und n_i^a die adsorbierte Stoffmenge der Komponente i bezeichnen. Die Gl. (3.11) und Gl. (3.12) werden in Analogie zur thermodynamischen Beschreibung der Gasphase erhalten. Die neue Zustandsvariable der Adsorbatphase, der Spreizungsdruck π , ist definiert als

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, n_i^a}, \quad (3.13)$$

wobei A die durch die Adsorbatphase bedeckte Oberfläche bezeichnet. Aus der Gleichung von Gibbs-Duhem für die Sorbatphase

$$SdT - Ad\pi + \sum n_i^a d\mu_i^a = 0 \quad (3.14)$$

wird die Isothermengleichung

$$Ad\pi = \sum n_i^a d\mu_i^a \quad (3.15)$$

erhalten. Das chemische Potenzial des Adsorbats ist nach Myers und Prausnitz [37] durch die Gleichung

$$\mu_i^a(T, \pi, x) = \mu_i^0(p^+, T) + RT \ln(f_i^0(\pi)/p^+) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (3.16)$$

gegeben. In Gl. (3.16) bezeichnet μ_i^0 das chemische Potenzial der Komponente i im idealen Gaszustand für die Temperatur T und den Referenzdruck p^+ . f_i^0 bezeichnet die Fugazität der Komponente i als Reinstoff, welche den gleichen Spreizungsdruck π wie im Gemisch hat. γ_i bezeichnet den Aktivitätskoeffizienten der Adsorbatphase und x_i den Molanteil der Komponente i im Adsorbat. Durch Gleichsetzen der chemischen Potentiale der Adsorbatphase und der Gasphase für den gleichen Referenzzustand μ_i^0 wird in Analogie zum Raoultischen Gesetz die Gleichgewichtsbeziehung

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^0(\pi) \quad (3.17)$$

erhalten, wobei ϕ_i den Fugazitätskoeffizienten der Gasphase, y_i den Molanteil der Komponente i im Gas und p den Druck bezeichnen. Die adsorbierte Stoffmenge n^a wird durch die Gleichung

$$\frac{1}{n^a} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0(f_i^0)} \quad (3.18)$$

erhalten, wobei n_i^0 die adsorbierte Stoffmenge der Komponente i als Reinstoff bezeichnet. Die adsorbierte Stoffmenge der Komponente i wird durch die Gleichung

$$n_i^a = n^a x_i \quad (3.19)$$

erhalten.

Ein Vorteil der Theorie der adsorbierten Lösungen ist, dass beliebige geeignete Gleichungen für die Beschreibung der Reinstoffe $n_i^0(f_i^0)$ und $f_i^0(\pi)$ in den Gln. (3.17) und (3.18) gewählt werden können. Die Theorie von Myers und Prausnitz stellt dann die Beziehung zu den Zustandsgleichungen des Gemisches her. Die „Adsorbed Solution Theory“ hat sich als fruchtbarste Theorie der Adsorption für Gasgemische erwiesen. Sie wurde vielfach weiterentwickelt. Neben der verbreiteten „Ideal Adsorbed Solution Theory“ für Adsorbentien mit homogenen Oberflächen gilt die „Heterogeneous Ideal Adsorbed Solution Theory“ auch für heterogene Oberflächen. Nicht-ideales Verhalten der Adsorbatphase wird durch die „Real Adsorbed Solution Theory“, das „Spreading Pressure Dependent Model“ und die „Vacancy Solution Theory“ beschrieben. Die Theorien werden in einem Buch von Yang [23] und einem Überblicksartikel von Scholl und Mersmann [38] dargestellt und verglichen. Die in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnisse beziehen sich vielfach auf eine der Varianten der Theorie der adsorbierten Lösungen, wie in den Kapiteln 3.5 und 3.6 dargestellt ist.

3.2.3 Potenzialtheorie nach Polanyi und Dubinin

Temperaturunabhängige Dispersionskräfte bestimmen die Adsorption unpolarer Adsorptive auf unpolaren Oberflächen. Nach dem Modell von Polanyi können die von der Oberfläche ausgeübten Dispersionskräfte als Potenzial dargestellt werden. Für mikroporöse Aktivkohlen werden gute Ergebnisse erzielt [23].

Das Potenzial variiert mit dem Abstand von der Oberfläche. Die Größe des Potenzials entspricht dem Vermögen, eine bestimmte Menge Adsorptiv zu binden. Zwischen zwei Equipotenziallinien

befindet sich immer die gleiche Menge Gas. Das Potenzial wird dargestellt als charakteristische Kurve

$$v^a = f(\varepsilon), \quad (3.20)$$

wobei v^a das Adsorbatvolumen bezeichnet. Das Potenzial ε ist gleich der Arbeit, die für die Desorption des Adsorbats erforderlich ist. Sie kann als isotherme Verdichtungsarbeit des Gases

$$\varepsilon = -RT \ln \left(\frac{f_s}{f} \right) \quad (3.21)$$

berechnet werden, wobei f und f_s die Fugazitäten des Gases unter Versuchsbedingungen und im Sättigungszustand bezeichnen. Die adsorbierte Stoffmenge n^a wird mit der Gleichung

$$v^a = n^a V_m^a \quad (3.22)$$

erhalten, worin V_m^a das molare Volumen des Adsorbats bezeichnet. Die von Polanyi zunächst noch nicht spezifizierte charakteristische Kurve (3.20) wird für mikroporöse Adsorbentien häufig in der von Dubinin und Raduschkewitsch [39] angegebenen Form

$$v^a = v_0^a \exp \left(-k \frac{\varepsilon^2}{\beta^2} \right) \quad (3.23)$$

angewandt, die in die Gleichung

$$\ln \frac{v^a}{v_0^a} = -\frac{K(RT)^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{f_s}{f} \right)^2 \quad (3.24)$$

überführt werden kann. In Gl. (3.24) bezeichnen v_0^a das limitierende Mikroporenvolumen, K und β sind an Messwerte anzupassende Parameter. Für überkritische Gase ist der Sättigungszustand f_s nicht definiert. Von Dubinin wird für das Potenzial die Gleichung

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{T^2}{T_c^2} \cdot \frac{p_c}{p} \right) \quad (3.25)$$

als Extrapolation der Gl. (3.21) vorgeschlagen, wobei der Index c die Werte am kritischen Punkt bezeichnet.

Die Potenzialtheorie wurde von Doong und Yang [40] sowie Eiden und Schlünder [41] für Mehrkomponentengemische erweitert. Es wird das Adsorptionspotenzial der Komponenten ε_i

$$\varepsilon_i = -RT \ln \left(\frac{f_{Si}}{f_i} \right) \quad (3.26)$$

eingeführt mit den Fugazitäten f_i und f_{Si} der Komponenten. Das Adsorbatvolumen

$$v_i^a = n_i^a V_{mi}^a \quad (3.27)$$

wird berechnet mit der adsorbierten Stoffmenge n_i^a und dem molaren Volumen des Adsorbats V_{mi}^a der Komponenten. Ein Vorteil der Potenzialtheorie ist die Unabhängigkeit der charakteristischen Kurve (3.20) von der Temperatur für unpolare Adsorbens-Adsorbat-Systeme. Ist die Adsorbatphase ideal, kann die Gemischadsorption für alle Temperaturen mit jeweils einer Isothermengleichung der Komponenten berechnet werden. Für Zeolithe kann die unterschiedliche Zugänglichkeit der Poren für die Komponenten durch verschieden große Porenvolumina berücksichtigt werden.

3.2.4 Statistische Thermodynamik nach Ruthven

Von Ruthven wurde eine Gleichung für das Adsorptionsgleichgewicht reiner Stoffe basierend auf der statistischen Thermodynamik vorgeschlagen [42]. Diese wurde später von ihm und seinen Mitarbeitern für die Adsorption binärer Gasgemische erweitert [43]. Nach den Vorstellungen von Ruthven werden Moleküle in definierten Zellen gebunden. Die adsorbierten Moleküle können sich innerhalb der Zellen frei bewegen. Es findet jedoch kein Austausch mit benachbarten Zellen statt. Für die Berechnung werden die Henry-Koeffizienten der reinen Gase und das zugängliche Volumen der Mikroporen benötigt. Die Theorie ist geeignet zum Beschreiben der Adsorption in Materialien mit definierter Zellstruktur, also in Zeolithen. Der Einfluss polarer Kräfte auf die Adsorption wird nicht genügend berücksichtigt, so dass nur die Bindung unpolarer Adsorptive wiedergegeben werden kann [38].

3.3 Abgrenzen der messbaren Größen der Adsorption

Die vorgestellte Beschreibung der Adsorption ist orientiert an den Theorien für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte. Für diese Gleichgewichte sind die Zustandsgrößen beider Phasen unabhängig voneinander messbar. Im Unterschied dazu kann für die Adsorption der Zustand der Adsorbatphase nur indirekt gemessen werden. Einige Zustandsgrößen der Adsorbatphase, wie z.B. das Volumen des Adsorbats v^a oder seine Konzentration c^a , sind mit den vorhandenen Methoden nicht messbar [44]. Sircar hat in einer Reihe von Arbeiten [44], [45], [46] auf die Bedeutung dieses Mangels für das Messen und Berechnen von Adsorptionsprozessen hingewiesen. In der neueren Literatur wird sein Einwand zunehmend berücksichtigt [17],[47],[48],[49]. Sircar zeigt, dass mit den vorhandenen Meßmethoden die adsorbierte Stoffmenge nicht gemessen werden kann. Messbar ist lediglich eine Exzessgröße.

Betrachtet wird ein geschlossenes System mit dem Volumen

$$V^S = V^P + V^0, \quad (3.28)$$

bestehend aus den Teilvolumina V^P des Adsorptionsmittels und V^0 des Lückenvolumens. Das Adsorbens sei chemisch inert und nicht flüchtig. Unter diesen Voraussetzungen bleiben die Volumina V^P und V^0 während des Adsorptionsvorganges erhalten. Weiter wird die Adsorption des Gases in den Feststoff ausgeschlossen. Die Massenbilanz kann deshalb auf das Lückenvolumen beschränkt werden. Das Lückenvolumen

$$V^0 = V + V^A \quad (3.29)$$

enthält das Volumen der Gasphase V und der Adsorbatphase V^A . Für die weiteren Berechnungen werden die extensiven Zustandsgrößen auf die Masse des Adsorbens m_s bezogen, so dass für Gl. (3.29)

$$v^0 = v + v^a \quad (3.30)$$

erhalten wird. Der Zustand der Gasphase wird durch die intensiven Zustandsgrößen Druck p , Temperatur T , Konzentration c und die Zusammensetzung y_i beschrieben. In dem geschlossenen System gilt die Stoffmengenbilanz

$$n_i^0 = n_i + v^0 c y_i \quad (3.31)$$

für die Komponente i , wobei n_i^0 die gesamte im System vorhandene Stoffmenge der Komponente i bezeichnet. Die Größe n_i wird als Gibbs'sche Exzessstoffmenge (engl. Gibbs Surface Excess) bezeichnet [44] und ist mit der adsorbierten Stoffmenge n_i^a durch die Gleichungen

$$n_i = n_i^a - v^a c y_i \quad (3.32)$$

und

$$n_i = v^a (c^a x_i^a - c y_i) \quad (3.33)$$

verbunden. In Gl. (3.32) und Gl. (3.33) bezeichnen y_i und x_i^a die Molanteile der Komponente i in der Gas- und Sorbatphase und c und c^a deren Konzentrationen. In den Gleichungen sind die Definitionsgleichungen für die adsorbierte Stoffmenge der Komponente i

$$n_i^a = v^a c^a x_i^a, \quad (3.34)$$

den adsorbierten Molanteil

$$x_i^a = n_i^a / n^a \quad (3.35)$$

und die adsorbierte Konzentration

$$n^a = v^a c^a \quad (3.36)$$

enthalten. Die Gibbs'sche Exzessstoffmenge n_i nach Gl. (3.32) ist die Differenz der Adsorbatmenge zu der Gasmenge, die ohne wirkende Adsorptionskräfte im Adsorbatvolumen vorhanden wäre.

Die adsorbierten Stoffmengen n^a und n_i^a können nur bei Kenntnis der Lage der Phasengrenze und des Adsorbatvolumens physikalisch sinnvoll berechnet werden. Derzeit ist jedoch kein Verfahren bekannt, mit dem das Adsorbatvolumen messbar ist [44]. Die mit heutigen Experimenten messbaren Größen sind in Gl. (3.31) zusammengefasst. In dieser Arbeit wird deshalb die Gibbs'sche Exzessstoffmenge n_i statt der adsorbierten Stoffmenge n_i^a als charakteristische experimentelle Größe der Adsorbatphase aufgefasst. Versuche von Keller und Mitarbeitern [50], das Adsorbatvolumen v^a für überkritische Gase zu schätzen, führen zu nicht eindeutigen Ergebnissen. Mit unterschiedlich angenommenen Adsorbatvolumina werden verschiedene Verläufe der adsorbierten Stoffmenge

erhalten. Humayun und Tomasko [47] zeigen, dass die häufig gewählte Annahme der Flüssigkeitsdichte als Adsorbatdichte falsch ist. In ihren Untersuchungen stellen sie fest, dass auch für flüssiges Kohlendioxid am Sättigungspunkt eine Exzessstoffmenge messbar ist. Wären die Dichten des Sorbats und des Fluids gleich, müsste die Exzessgröße verschwinden. Die Ergebnisse von Humayun und Tomasko sind physikalisch plausibel. Die Dichte der Adsorbatphase ergibt sich aus den Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle untereinander und mit der Feststoffoberfläche. Die zusätzliche Energie der Oberfläche kann zu einer höheren Dichte der Phase führen im Vergleich zur Flüssigkeit, in der nur die Wechselwirkung der Moleküle vorliegt. Die vollständige thermodynamische Beschreibung der Adsorbatphase ist für die Auslegung technischer Adsorptionsanlagen nicht notwendig. Sircar konnte zeigen, dass die wesentlichen Größen von Adsorptionsprozessen mit Exzessgrößen darstellbar sind [45],[44].

3.4 Bekannte Methoden zum Messen von Adsorptionsgleichgewichten

Adsorptionsuntersuchungen werden mit zwei Zielstellungen durchgeführt. Poröse Feststoffe werden durch ihre spezifische Oberfläche und ihre Porengrößenverteilung charakterisiert. Die Messverfahren sind für mesoporöse Stoffe bereits international standardisiert [51]. Für die Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption wird vom Deutschen Institut für Normung e.V. (DIN) ein Entwurf erarbeitet [52].

Das zweite Ziel von Untersuchungen zur Adsorption sind Informationen über die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Feststoffen und adsorbierbaren Gasen. Standardisierte Messverfahren gibt es für diese Untersuchungen nicht [51]. Von der IUPAC wurden jedoch Empfehlungen für die Durchführung der Versuche und die Darstellung der Ergebnisse herausgegeben [19].

Talu [17] unterscheidet Verfahren, die das Adsorptionsgleichgewicht vollständig messen und Verfahren, die eine differentielle Messung durchführen. Letztere nutzen thermodynamische Beziehungen, z.B. die Gibbs-Duhem-Gleichung, um nicht bzw. nur schwer messbare Größen zu berechnen. Die Nachteile der teilweisen Messung sind, dass die eingesetzten thermodynamischen

Beziehungen nicht mehr für Konsistenzprüfungen zur Verfügung stehen. Außerdem sind große Datenmengen notwendig, um die Integralgleichungen zu lösen.

Während der Adsorption findet ein Stofftransport aus der Gasphase an die Wand des Adsorbens statt. Messbar ist einerseits die Gewichtszunahme des Feststoffes infolge der Anlagerung der Moleküle. Der zweite messbare Effekt ist die Abnahme der Stoffmenge in der Umgebung des Adsorbens.

Sircar [45] unterscheidet acht Verfahren zum Messen des Adsorptionsgleichgewichts und der -kinetik. Davon sind vier Verfahren in der Literatur häufig vertreten, die sich hinsichtlich ihrer Messgrößen unterscheiden. Mit der gravimetrischen Meßmethode wird die Gewichtszunahme der Probe während der Adsorption gemessen. Mit dem volumetrischen Verfahren wird die Menge und Zusammensetzung des Adsorbats aus der Differenz der Partialdrücke der Komponenten vor und nach der Adsorption in einem geschlossenen System berechnet. Mit dem Verfahren der vollständigen Desorption wird in einem ersten Schritt das Adsorptionsgleichgewicht hergestellt. Anschließend wird die Menge und Zusammensetzung der adsorbierten Phase durch volumetrisches Messen des Desorbats erhalten. Die chromatografische Methode misst das Volumen des Adsorbats mittels der Reaktionszeit des Adsorbens auf eine aufgegebene Störung. In den folgenden Abschnitten wird ein kurzer Überblick über diese Verfahren gegeben.

3.4.1 Volumetrisches Verfahren

Das Messen des Adsorptionsgleichgewichts mit dem volumetrischen Verfahren wird in einem geschlossenen System durchgeführt. Die entgaste Probe befindet sich in einem evakuierten Behälter. In einem weiteren Behälter wird ein Gasgemisch bekannter Zusammensetzung vorgelegt. Die vorgelegte Stoffmenge n_i^0 wird mit einer geeigneten thermischen Zustandsgleichung

$$n_i^0 = f(p_i, T, V^0) \quad (3.37)$$

berechnet, wobei p_i den Partialdruck der Komponente i , T die Temperatur und V^0 das freie Gasvolumen bezeichnen. Für den Versuch wird die Verbindung der Behälter geöffnet. Es findet ein Druckausgleich statt. Anschließend werden die Komponenten des Gasgemisches selektiv adsorbiert.

Dadurch ändert sich die Zusammensetzung des Gasgemisches im geschlossenen System. Da sich die Zusammensetzung zunächst nur in der Umgebung der Probe ändert, finden Transportprozesse in der Gasphase statt. In Apparaten ohne erzwungene Konvektion kann die Einstellung des Gleichgewichts mehrere Tage dauern [19]. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Zusammensetzung des Gasgemisches im Gleichgewicht zu Versuchsbeginn unbekannt ist. Sie wird während der Adsorption gemessen. Durch die Entnahme von Gasproben kann das Gleichgewicht gestört werden. Die nach Abschluss der Adsorption gasförmig vorliegende Stoffmenge wird mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung (3.37) berechnet. Die Menge und Zusammensetzung der adsorbierten Phase wird aus der Mengengleichung des geschlossenen Systems berechnet. Die dafür notwendige Kenntnis des freien Gasvolumens wird üblicherweise durch Heliumexpansion erhalten [44]. Dieses Verfahren und seine Einschränkungen werden im Kapitel 3.4.5 beschrieben. Die Kontrolle des Gleichgewichts ist nicht direkt durchführbar. Werden über eine längere Zeit keine Änderungen der Messgrößen festgestellt, wird das Gleichgewicht angenommen.

3.4.2 Dynamisches Verfahren und vollständige Desorption

Das Messen des Adsorptionsgleichgewichts mit dem dynamischen Verfahren wird in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird die Probe in einem abschließbaren Behälter ins Gleichgewicht gebracht. Dazu wird der Behälter von einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung durchströmt. Durch selektive Adsorption der Komponenten ändert sich die Zusammensetzung des Gemisches stromab vom Probebehälter. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Zusammensetzung des abströmenden Gemisches gleich der des zuströmenden Gemisches ist. Die Messung der adsorbierten Exzessstoffmenge und ihre Zusammensetzung erfolgt im zweiten Schritt in einem geschlossenen System wie im Kapitel des volumetrischen Verfahrens beschrieben. Ein Vorteil des dynamischen Verfahrens gegenüber dem volumetrischen Verfahren ist, dass die Zusammensetzung des Gasgemisches im Gleichgewicht vorgegeben werden kann. Außerdem wird das Gleichgewicht mit dem dynamischen Verfahren schneller erreicht, weil in der Gasphase keine Ausgleichprozesse stattfinden müssen.

Die Methode wurde zuerst angewandt von Reich und Mitarbeitern [53] für Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxid als Adsorptive. Für flüchtige Kohlenwasserstoffe ist die Methode verbreitet [54], [55], weil die Konzentration der Adsorptive leicht mittels Waschflaschen im offenen Durchfluss eingestellt werden kann. Für nicht kondensierbare Gase wird die Methode ebenfalls eingesetzt. Talu und Zwiebel [56] untersuchen die Adsorption von Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Propan auf einem Zeolith. Chen, Ritter und Yang [57] untersuchen die Adsorption von Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan auf Molekularsieb 5A.

Eine interessante Variante des Verfahrens wird von Do und Mitarbeitern [58] dargestellt. Sie verwenden den gleichen Versuchsaufbau wie oben beschrieben. Das Gleichgewicht der Adsorption wird jedoch nicht abgewartet. Der Durchfluss wird zu einem festgelegten Zeitpunkt unterbrochen und die Desorption durchgeführt. Auf diese Weise werden Informationen über die zeitliche Änderung der adsorbierten Exzessesstoffmenge erhalten. Für lange Expositionszeiten des Adsorbens wird die Gleichgewichtsbeladung erhalten.

3.4.3 Gravimetrisches Verfahren

Mit dem gravimetrischen Verfahren wird die Gewichtsänderung einer Probe gemessen, wenn diese mit einem Fluid in Kontakt gebracht wird. Vorteilhaft ist, dass die adsorbierte Exzessesstoffmenge direkt gemessen werden kann und nicht als Differenz der Gasmengen vor und nach der Messung berechnet werden muss. Das gravimetrische Messverfahren wird häufig zum Messen von Einstoffgleichgewichten eingesetzt. Es sind kommerzielle Apparate erhältlich, mit denen Adsorptionsgleichgewichte für große Druck- und Temperaturbereiche gemessen werden können. Betrachtet wird ein Kontrollvolumen V^C , welches den Probebehälter samt Probe und die umgebende Gasphase einschließt. In diesem Volumen gilt die Massenbilanz

$$m(t) = V^P \rho^P + V^S \rho^S + V^a(t) \rho^a(t) + V(t) \rho - V^C \rho, \quad (3.38)$$

wobei ρ^P , ρ^S , ρ^a und ρ jeweils die Dichten des Probebehälters, des Adsorbens, des Adsorbats und des Fluids bezeichnen. Das Kontrollvolumen V^C setzt sich aus den Volumina

$$V^C = V^P + V^S + V^a(t) + V(t) \quad (3.39)$$

zusammen, wobei V^P , V^S , V^a und V jeweils das Volumen des Probebehälters, des Adsorbens, des Adsorbats und des Fluids bezeichnen. Die vorstehenden Gleichungen können kombiniert werden zu

$$m(t) = m^P + m^S + m^S m(t) - (V^P + V^S) \rho, \quad (3.40)$$

wobei m^P die Masse des Probebehälters mit den Halterungen und m^S die Masse des Adsorbens im Vakuum bezeichnen. Der letzte Term auf der rechten Seite ist die Auftriebskorrektur. Da die adsorbierten Exzessmassen gering sind im Vergleich zur Masse im Vakuum, ist diese Korrektur erforderlich. Die Volumina V^P und V^S können für geringe Adsorptionsdrücke mit Heliumexpansion gemessen werden. Dieses Verfahren ist im Kapitel 3.4.5 beschrieben. Der zeitlich veränderliche Term in Gl. (3.40) ist die auf die Masse des Adsorbens bezogene Exzess-Masse

$$m(t) = V^a(t) [\rho^a(t) - \rho] / m^S, \quad (3.41)$$

die nach Sircar [45] die eigentliche Messgröße der experimentellen Untersuchungen ist. Die Kontrolle des Gleichgewichts ist wie für das volumetrische Verfahren nur indirekt möglich durch zeitlich unveränderliche Messgrößen.

Werden Adsorptionsgleichgewichte von Gemischen untersucht, reicht die Messung der Gewichtsänderung nicht aus, um die Zusammensetzung der Gibbs'schen Exzessstoffmenge zu erhalten. Zusätzliche Informationen werden aus der Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase erhalten. Dazu wird das gravimetrische mit dem volumetrischen Verfahren kombiniert. Keller und Mitarbeiter [49] schätzen den relativen Fehler der gemessenen Exzessstoffmengen für reine Gase auf weniger als 0,3% und für binäre Gemische auf weniger als 0,6%.

3.4.4 Chromatografische Verfahren

Frontal- und Elutionschromatografie werden für das Messen von Adsorptionsgleichgewichten für reine Gase und Gasgemische eingesetzt [23]. Gemessen wird die Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit für eine sprunghafte Änderung der Konzentration des zuströmenden Gemisches.

Es werden Henry-Koeffizienten [59], [60] und vollständige Isothermen [61], [62] erhalten. Für die Berechnung der adsorbierten Stoffmengen aus den Chromatogrammen sind weitgehende Vereinfachungen zu treffen [23], darunter sind u.a. vernachlässigbare Transportwiderstände für Wärme- und Stoffaustausch, Vernachlässigung der radialen Dispersion und des Druckverlustes sowie ein isothermer Prozess. Die Genauigkeit der Messungen ist deshalb begrenzt.

Eine gebräuchliche Variante der chromatografischen Methode ist die Analyse von Durchbruchkurven [63],[64]. Die aufgegebene Störung ist die Umschaltung von einem inerten Gasstrom zum eigentlichen Feedstrom. Wie für die chromatografischen Analysen werden weitgehende vereinfachte Annahmen für die Auswertung der Experimente getroffen [63],[23]. Messungen werden durchgeführt für reine Stoffe [63] und für Gasgemische [64].

Als Alternative sind pulschromatografische Verfahren (engl. Perturbation Chromatography) eingeführt worden [65], [66]. Diese messen die Verteilung eines kleinen Konzentrationspulses auf die Gas- und Sorbatphase. Die Konzentrationsänderung der Gasphase infolge des Pulses wird am Ausgang der Säule mit einem geeigneten Detektor gemessen. Vor der Aufgabe des Pulses wird die Säule mit dem Trägergas ins Gleichgewicht gebracht für die gewünschten Versuchsbedingungen Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Gases. Durch Aufgabe des Pulses wird die Änderung der adsorbierten Stoffmenge als Funktion der Änderung des Partialdrucks einer Komponente gemessen. Die Pulschromatografie ist somit ein differentielles Messverfahren für das Adsorptionsgleichgewicht. Messgröße ist die Konzentration der Komponenten der Gasphase als Funktion der Zeit. Daraus wird die Retentionszeit der Komponenten berechnet. Als Retentionszeit wird die Zeit bezeichnet, nach der die Hälfte der zugegebenen Menge die Säule passiert hat. Das adsorbierte Volumen wird als Retentionsvolumen bezeichnet und kann mit Kenntnis des Lückengrades und der Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden [65]. Voraussetzung für die Berechnung ist die Annahme eines isothermen Prozesses und des lokalen Gleichgewichts während des Transports der Konzentrationsänderung. Letzteres wird durch langsame Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases

angenähert. Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit durch die Pulsaufgabe und durch den Druckverlust der Strömung werden nicht berücksichtigt.

Die Tracer-Pulsmethode [66] stellt eine weitere Verbesserung dar. Statt eines Konzentrationspulses wird ein radioaktives Isotop der im Gemisch vorhandenen Komponenten zugegeben. Die Retentionszeit der radioaktiven Komponente kann ohne Störung des Gleichgewichts und der Strömungsgeschwindigkeit gemessen werden. Kritisch anzumerken ist, dass auch für das verbesserte Verfahren das Problem der Fehlerfortpflanzung für differentielle Messverfahren besteht. Die Isothermen werden aus gemessenen Steigungen für einige Drücke zusammengesetzt. Die Messfehler der niedrigeren Drücke setzen sich fort. Vorteilhaft ist, dass zusätzlich zu den Gleichgewichtsinformationen auch Daten zur Adsorptionskinetik erhalten werden. Diese können aus den zeitlichen Verläufen der abströmenden Konzentration berechnet werden [67].

3.4.5 Messen des Lückenvolumens mittels Heliumexpansion

Für die Berechnung der Mengenbilanz ist die Kenntnis des dem Gas zugänglichen Volumens notwendig. Im Fall des porösen Adsorbens kann das Volumen nicht direkt gemessen werden. Üblich ist es, aus einem kalibrierten Volumen Helium für geringe Drücke und Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur in den evakuierten Probebehälter zu expandieren [19], [46]. Unter der Annahme, dass Helium in diesem Zustand nur in vernachlässigbaren Mengen adsorbiert wird, kann das dem Gas zugängliche Volumen berechnet werden.

Die Adsorption von Helium ist gering, aber vorhanden. Deshalb empfiehlt Sircar [44], [45] eine höhere Temperatur als die Raumtemperatur für die Helium-Expansion. Für die Vorlage des Heliums im Volumen V^R kann die Bilanzgleichung

$$V^0 = V^R [\rho_{He}^R - \rho_{He}] / \rho_{He} - w^S \bar{K}_{He}(T_R) \quad (3.42)$$

für das gesuchte Lückenvolumen V^0 aufgestellt werden, wobei ρ_{He}^R und ρ_{He} die Dichten des Heliums im Vorlagebehälter und nach der Expansion, w^S die Masse des Adsorbens und \bar{K}_{He} die Steigung der Helium-Isotherme für die Referenztemperatur T_R bezeichnen. Für eine genügend hohe

Referenztemperatur ($T_R > 500\text{K}$) ist die Helium-Isotherme linear für die benötigten geringen Drücke [44]. In Gl. (3.42) wird der erste Term auf der rechten Seite häufig als Helium-Volumen des Adsorbens bezeichnet. Der zweite Term wird vernachlässigt. Sein Einfluss wird deutlich, wenn das Lückenvolumen in die Gleichung für die Gibbs'sche Exzessesstoffmenge für ein Experiment nach der volumetrischen Methode

$$n_i = \left[V^R (\rho^R y_i^R - \rho y_i) \right] / w^S - v_{\text{He}}^0 \rho y_i + \bar{K}_{\text{He}}(T_R) \rho y_i \quad (3.43)$$

eingesetzt wird. In Gl. (3.43) bezeichnen ρ^R und ρ die Dichten des Adsorptivs im Vorlagebehälter und im Gleichgewicht, y_i und y_i^R die jeweiligen Molanteile der Komponente i , v_{He}^0 das auf die Masse des Adsorbens bezogene Lückenvolumen nach Gl. (3.42) und K_{He} den Henry-Koeffizienten für Helium bei der Referenztemperatur T_R . Für hohe Adsorptivdrücke ist die Exzessesstoffmenge n_i klein und die Dichte des Adsorptivs ρ groß. Der letzte, meist vernachlässigte Term in Gl. (3.43) kann dann einen signifikanten Beitrag leisten [44]. Für geringe Drücke $p < 1\text{MPa}$ werden jedoch auch ohne Berücksichtigung der Heliumadsorption ausreichend genaue Ergebnisse erhalten [68].

Keller und Mitarbeiter [68] berichten von reproduzierbaren Abweichungen in der Volumenmessung mittels Helium-Expansion. Im Druckbereich $10\text{kPa} < p < 120\text{kPa}$ stellen sie relative Abweichungen von 2% vom Mittelwert des Lückenvolumens fest. In Langzeitexperimenten über mehrere Wochen wird festgestellt, dass Helium mit einer konstanten Rate im Feststoff aufgenommen wird. Für Aktivkohle ist dieser Prozess besonders deutlich.

3.5 Bekannte experimentelle Ergebnisse der Adsorption von Argon

Die Adsorption von Argon wird im Zusammenhang mit der Luftzerlegung und der Aufbereitung von Ammoniak-Synthesegas und Metallurgiegasen untersucht. Es werden die bekannten experimentellen Ergebnisse für das Adsorptionsgleichgewicht, die isostere Adsorptionsenthalpie und den axialen Dispersionskoeffizienten von Argon für technisch wichtige Adsorbentien dargestellt. Experimentelle Ergebnisse liegen vor für die Adsorption von Argon für unpolare kohlenstoffhaltige Adsorbentien und kommerzielle polare Zeolithen vom Typ A und X. Dazu werden einige nicht-

kommerzielle Zeolithen untersucht. Es werden Drücke vom Henry-Bereich bis zu 20MPa untersucht. Die gewählten Temperaturen liegen im Intervall zwischen 77K und 373K. Die technisch bedeutsamen Bereiche für Druck und Temperatur werden damit abgedeckt. Als Messmethoden werden gravimetrische [48], volumetrische [69], [70],[71],[72],[73] und chromatografische Verfahren [61],[62],[74],[75] eingesetzt.

Daneben dient Argon für das Charakterisieren von Adsorbentien, weil es sich durch seine Edelgaskonfiguration als unpolares Adsorptiv auszeichnet. Es gibt eine große Zahl von Veröffentlichungen über die Adsorption von Argon für die Temperatur 90K. Das Ziel dieser Arbeiten ist häufig die Aufklärung der Porenstruktur mikroporöser Adsorbentien. Diese Untersuchungen werden hier nicht berücksichtigt.

3.5.1 Ergebnisse für das Adsorptionsgleichgewicht

Im folgenden werden die bekannten Ergebnisse der Adsorption von Argon für die Bereiche kleiner, mittlerer und hoher Drücke für die untersuchten Adsorbentien dargestellt.

Die Adsorption von Argon im Bereich geringer Drücke wird meist mit der chromatografischen Methode untersucht. Von den Autoren werden die linearen Henry-Isothermen angegeben [61],[62],[75]. Barrer und Sutherland [76] untersuchen die Adsorption von Argon auf Molekularsieb 13X volumetrisch für Drücke bis 80kPa. Die Autoren erhalten gleiche adsorbierte Exzessstoffmengen für Argon und Sauerstoff für die Temperatur 273K und eine um ca. 20% erhöhte Adsorption von Sauerstoff für 194K. Ruthven und Kumar [61] untersuchen die Adsorption von Argon für die Zeolithen 4A und 5A im Temperaturbereich 306K bis 363K. Die berechneten Selektivitäten von Argon zu Sauerstoff auf Basis der Henry-Koeffizienten liegen zwischen 0,82 und 1,16. Die Henry-Koeffizienten für Molekularsieb 5A sind größer als für 4A. Van de Voorde und Mitarbeiter [75] erhalten Henry-Koeffizienten in der Reihenfolge der Molekularsiebe 5A, 13X und 4A. Die stärkere Adsorption im Henry-Bereich für Molekularsieb 13X gegenüber 4A wird von Boniface und Ruthven [62] bestätigt.

Ruthven und Kumar [61] untersuchen binäre Gleichgewichte von Argon mit Stickstoff und Methan mit der chromatografischen Methode. Für das Gemisch Argon/Stickstoff auf Molekularsieb 5A wird für die Temperatur 304K eine geringe Verminderung der Argonadsorption festgestellt. Grund ist die Koadsorption von Stickstoff im Partialdruckbereich 30kPa bis 80kPa für Argon. Nichtideales Verhalten für geringe Argonpartialdrücke wird von den Autoren nicht festgestellt. Eine geringe Verminderung der Stickstoffadsorption infolge der Koadsorption von Argon wird erhalten. Für das Gemisch Argon/Methan wird eine deutlich größere Verminderung der Adsorption von Argon durch die Koadsorption von Methan erhalten. Ein umgekehrter Einfluss von Argon auf die Methanadsorption ist nicht festzustellen. Dieses Ergebnis kann durch die etwa vierfache adsorbierte Exzessstoffmenge für Methan im Vergleich zu Argon für den Druck 100kPa und die Adsorptionstemperatur 306K erklärt werden.

Der Bereich mittlerer Drücke bis 700kPa wird in Zusammenhang mit der Luftzerlegung untersucht. Verelst und Baron [72] erhalten temperaturunabhängige Parameter der Langmuirgleichung durch Anpassen gemessene Isothermen für Zeolith 5A. Miller und Mitarbeiter geben für die Zeolithe 5A [69] und 13X [70] temperaturabhängige Parameter für die Langmuir- und die Langmuir-Freundlich-Gleichung an. Ähnlich wie für den Bereich geringer Drücke berichten Miller und Mitarbeiter von Differenzen der adsorbierten Exzessstoffmenge kleiner 10% für Sauerstoff gegenüber Argon für die Zeolithen 5A und 13X. Die Unterschiede nehmen zu für Temperaturen kleiner 273K.

Miller und Mitarbeiter untersuchen die Adsorption ternärer Gemische von Argon, Stickstoff und Sauerstoff für Molekularsieb 5A [69] und 13X [70]. Die Molanteile für Argon liegen im Bereich $0,011 \leq y_{Ar} \leq 0,031$. Die adsorbierte Exzessstoffmenge von Argon für die Adsorption im Gemisch ist größer für Molekularsieb 5A im Vergleich zu Molekularsieb 13X. Dieser Unterschied nimmt zu für sinkende Temperatur. Dieses Ergebnis ist auf die stärkere Wechselwirkung von Argon mit der Oberfläche des Zeoliths 5A zurückzuführen. Dieses wird durch die höhere isostere Adsorptionenthalpie von Molekularsieb 5A sichtbar.

Der Bereich hoher Drücke wird von Salem und Mitarbeitern [48] und von Wakasugi und Mitarbeitern [71] untersucht. Salem untersucht die Adsorption von Argon auf Aktivkohle und Molekularsieb 13X gravimetrisch für Drücke bis 20MPa und Temperaturen im Bereich 258K bis 318K. Für Drücke größer 5MPa wird ein Maximum der adsorbierten Exzessesstoffmenge erreicht. Dieses Maximum ist für niedrige Temperaturen stärker ausgeprägt. Für höhere Drücke fällt die adsorbierte Exzessesstoffmenge schwach ab. Wakasugi und Mitarbeiter [71] untersuchen die Adsorption von Argon für die Molekularsiebe 5A und 13X für Drücke bis 9MPa und Temperaturen zwischen 298K und 348K. Es wird kein ausgeprägtes Maximum festgestellt. Für Drücke größer 7MPa bleibt die adsorbierte Exzessesstoffmenge annähernd konstant. Von Wakasugi [71] wird eine charakteristische Kurve nach Dubinin mit Affinitätskoeffizienten für die verschiedenen Gase für die Darstellung der adsorbierten Exzessesstoffmenge angegeben. Salem und Mitarbeiter [48] verwenden zwei selbst entwickelte Exponentialreihen, deren Koeffizienten sie an die gemessenen Ergebnisse anpassen.

Im Vergleich der Adsorbentien erhält Salem [48] für Aktivkohle eine größere adsorbierte Exzessesstoffmenge als für Molekularsieb 13X für die untersuchten Temperaturen und Drücke. Für Drücke bis 3MPa ist die adsorbierte Exzessesstoffmenge etwa doppelt so groß. Wakasugi [71] erhält für Temperaturen zwischen 298K und 348K und Drücke kleiner 6MPa eine etwa 10% größere adsorbierte Exzessesstoffmenge für Molekularsieb 5A im Vergleich zu 13X. Für höhere Drücke sind die adsorbierten Exzessesstoffmengen gleich groß. Für die Temperatur 273K und Drücke kleiner 0,1MPa ist die adsorbierte Exzessesstoffmenge für Molekularsieb 5A im Mittel um 25% größer im Vergleich zu 13X.

3.5.2 Ergebnisse für die isostere Adsorptionseenthalpie

Die isostere Adsorptionseenthalpie

$$q = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n \quad (3.44)$$

kennzeichnet die Wechselwirkung von Adsorbat und Adsorbens. Eine höhere Adsorptionseenthalpie ist mit einer größeren adsorbierten Exzessstoffmenge verbunden. In Gleichung (3.44) bezeichnet n die konstante Beladung des Adsorbens für die Veränderlichen Druck p und Temperatur T .

Die angegebenen Messwerte für die isostere Adsorptionseenthalpie unterscheiden sich in den einzelnen Publikationen für die gleichen Adsorbentien. Für den Henry-Bereich des Druckes werden beispielsweise von Salem und Mitarbeitern [48] für Molekularsieb 13X 10,94 kJ/mol im Vergleich zu 14 kJ/mol von Van de Voorde und Mitarbeitern [75] angegeben. Für Molekularsieb 5A erhält Van de Voorde 14,7 kJ/mol, während Sheikh und Hamad [77] 11,45 kJ/mol berichten. Gründe für die Unterschiede sind zum einen die unterschiedlichen Messverfahren für die Isothermen, aus denen die Adsorptionseenthalpien berechnet werden. Zum anderen variieren die Eigenschaften der verwendeten Adsorbentien mit den Herstellern und Produktionsbedingungen. Erhalten bleibt die Reihenfolge der Adsorbentien, so dass für die Zeolithen zusammenfassend festgestellt werden kann, dass die isostere Adsorptionseenthalpie fällt in der Reihe Molekularsieb 5A, 13X und 4A. Damit entspricht die Reihenfolge derjenigen der Henry-Koeffizienten für Argon.

Miller und Mitarbeiter [69],[70] berichten für den mittleren Druckbereich, dass die isostere Adsorptionseenthalpie von Argon für Molekularsieb 5A und 13X nahezu unabhängig vom Bedeckungsgrad sind. Dieses Ergebnis deutet auf eine nahezu homogene Oberfläche hin. Die isostere Adsorptionseenthalpie für Molekularsieb 5A ist um etwa 20% größer als für 13X. Die isostere Adsorptionseenthalpie für Sauerstoff und Argon sind nahezu gleich groß ist. Sauerstoff hat für beide Adsorbentien eine geringfügig höhere Adsorptionseenthalpie. Die Differenz steigt mit der Bedeckung. Die Differenz ist mit 10% stärker ausgeprägt für Molekularsieb 13X.

Salem und Mitarbeiter [48] berichten für Drücke bis 20MPa, dass die negative Gibbs-Energie mit dem Druck wächst für Aktivkohle und Molekularsieb 13X. Die Gibbs-Energie für die Adsorption von Argon auf Aktivkohle ist etwa doppelt so groß wie für Molekularsieb 13X. Für Drücke größer 10MPa vergrößert sich dieses Verhältnis.

3.6 Adsorptionsgleichgewichte für Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan

Die Gase Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan werden in Zusammenhang mit der Gewinnung von Wasserstoff aus Reformier-, Raffinerie und Koksofengasen untersucht [78],[79],[80]. Daneben werden Kohlendioxid und Methan zum Charakterisieren von Adsorbentien ohne direkten Bezug zu technischen Prozessen genutzt [81],[82]. Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe werden für die Abluftreinigung untersucht [83],[84]. Für die Reinigung gebrauchter Schutzgase werden Informationen über Adsorptionsgleichgewichte für geringe Partialdrücke der Komponenten und Temperaturen im Bereich der Umgebungstemperatur benötigt.

Die Adsorption von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan auf Aktivkohle wird vorwiegend im Zusammenhang mit der Wasserstoffgewinnung untersucht [79],[80],[85], [86]. Die jeweiligen adsorbierten Exzessstoffmengen variieren mit den Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen. Gleichbleibend ist die Reihenfolge der adsorbierten Stoffmengen für gleiche Drücke in der absteigenden Folge Kohlendioxid, Methan und Kohlenmonoxid. Sievers [79] berichtet Steigungen der Isothermen für Drücke kleiner 100Pa. Danach adsorbiert Aktivkohle etwa die fünffache Menge Kohlendioxid verglichen mit Methan und etwa zehnmal soviel wie Kohlenmonoxid für die Temperatur 303K. Ähnliche Relationen sind den Isothermen anderer Autoren zu entnehmen [80],[85].

Binäre Gleichgewichte der Gase für Aktivkohle berichten Wilson und Danner [85] und Schöllner und Mitarbeiter [86] für Gesamtdrücke von 345kPa bzw. 490kPa und Temperaturen von 298K bzw. 293K. Beide Forschergruppen erhalten übereinstimmend Selektivitäten für Kohlendioxid zu Methan zwischen 3,1 und 5,6 sowie für Methan zu Kohlenmonoxid zwischen 2,1 und 3 in Abhängigkeit der Molanteile. Wilson und Danner berichten eine starke Abhängigkeit der Selektivität von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid für Molanteile des Kohlendioxids kleiner 0,2. Die Selektivität fällt exponentiell von Werten über 40 auf 12 für $y_{\text{CO}_2} < 0,2$. Für höhere Molanteile bis $y_{\text{CO}_2} = 0,8$ fällt die Selektivität nahezu linear auf 6.

Aktivkohle ist ein unpolares Adsorbens, so dass die Unterschiede des Dipol- und Quadrupol

moments der Gase Kohlenmonoxid, Stickstoff und Argon eine untergeordnete Rolle für die Adsorption spielen. Sievers [79] und Brüggendick [80] messen Isothermen für Stickstoff, die geringfügig unter denen von Kohlenmonoxid liegen. Es kann also erwartet werden, dass die Selektivitäten für Kohlenmonoxid auch für Argon erhalten werden.

Eine Anzahl von Veröffentlichungen berichtet Adsorptionsgleichgewichte für Zeolithe. Sievers [79] berichtet adsorbierte Exzessstoffmengen für Molekularsieb 5A für Partialdrücke kleiner 1kPa und die Temperatur $T=303\text{K}$. Kohlendioxid adsorbiert um mehr als eine Größenordnung stärker als die Adsorptive Kohlenmonoxid, Methan und Stickstoff. Die gleiche Reihenfolge stellt Brüggendick [80] für Partialdrücke kleiner 10kPa fest, wobei Kohlendioxid nicht untersucht wurde. Ruthven [87], Martens und Mitarbeiter [74] und Van de Voorde und Mitarbeiter [75] berichten Henry-Koeffizienten für verschiedene Zeolithe. Ruthven berichtet Henry-Koeffizienten für Molekularsieb 5A für Kohlenmonoxid, Methan und Sauerstoff. Da Sauerstoff und Argon für die untersuchte Temperatur $T=298\text{K}$ nahezu gleiche Isothermen haben, können ebenfalls Abschätzungen vorgenommen werden. Als Verhältnis der Henry-Koeffizienten erhält Ruthven für Kohlenmonoxid und Sauerstoff 26,8 und für Methan und Sauerstoff 4,1. Die Größenordnung wird von Nolan und Danner [88] bestätigt, die binäre Gleichgewichte von Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Stickstoff für Molekularsieb 10X untersuchen. Die Autoren erhalten Separationsfaktoren größer 30 für Kohlenmonoxid/Sauerstoff-Gemische mit einem Molanteil des Kohlenmonoxids von ein Prozent in der Gasphase für die Temperatur 273K. Van de Voorde [75] erhält als Verhältnis der Henry-Koeffizienten von Methan und Argon die Werte 4,0 für MS4A, 5,3 für MS5A und 6,4 für 13X. Vergleichbare Werte für die Selektivität und die Henry-Koeffizienten werden von Martens [74] erhalten.

Kohlendioxid adsorbiert auch für geringe Partialdrücke stark auf Molekularsieben wegen seiner guten Polarisierbarkeit und seines Quadrupolmoments. Bernache-Assollant [82] findet Steigungen der Adsorptionsisothermen für Drücke kleiner 1kPa für Molekularsieve 4A und 5A, die um mehr als zwei Größenordnungen über denen von Methan liegen. Im Vergleich zu Kohlenmonoxid ist die

Steigung etwa 50 mal so groß für die Temperatur 330K. Molekularsieb 4A hat eine besonders starke Anfangssteigung. Schon für Partialdrücke des Kohlendioxids von 200Pa wird für die adsorbierte Exzess-Stoffmenge die Größenordnung der Sättigungskonzentration erreicht. Dieses Ergebnis deutet auf eine ausgeprägt heterogene Adsorption hin. Für Druckwechseladsorption können solche Isothermen zu irreversiblen Restbeladungen führen. Rege und Yang [83] schlagen daher Zeolithen für Temperaturwechselzyklen vor. Andererseits findet Bernache-Assollant für Molekularsieb 5A eine erheblich geringere Krümmung der Isothermen im Vergleich zu 4A.

Rege und Yang [83] vergleichen Kohlendioxid und Methan für verschiedene Molekularsiebe sowie aktiviertes Aluminiumoxid. Für Adsorptivdrücke kleiner 10kPa ist die Beladung für Kohlendioxid ca. das Hundertfache der Methanbeladung für Molekularsieb 13X für die untersuchten Temperaturen 295K und 343K. Für aktiviertes Aluminiumoxid beträgt das Verhältnis ca. 20. Die Isothermen beider Gase verlaufen parallel mit Ausnahme der Drücke kleiner 10Pa. Hier verläuft die Isotherme von Kohlendioxid steiler. Kohlendioxid hat für kein untersuchtes Molekularsieb einen linearen Henry-Bereich. Dies schließt die kommerziellen Zeolithen des Typs A [82],[79] und des Typs X [89],[83],[81] sowie Mordenit [56] und die natürlichen Clinoptilolithe [83] ein. Das Vorhandensein einer linearen Anfangssteigung der Adsorptionsisotherme wird auch von v. Gemmingen [36] in Frage gestellt. Konstante isostere Adsorptionenthalpie wird nur für Beladungen im Bereich der Sättigungskapazität der Molekularsiebe erhalten [81],[89]. Für niedrige Beladungen deuten die Ergebnisse auf inhomogene Adsorption. Auch für aktiviertes Aluminiumoxid stellen Rege und Yang inhomogene Adsorption fest [83]. Die Messungen der adsorbierten Exzessstoffmenge für Kohlendioxid auf Zeolith 13X wird von Siperstein und Myers [81] sowie Ustinov und Klyuev [89] bestätigt.

Nichtlineare Adsorptionsisothermen werden auch für Kohlenmonoxid auf Zeolithen erhalten. Nolan und Danner [88] finden inhomogene Adsorption für Drücke kleiner 5kPa für Molekularsieb 10X. Sievers [79] erhält nichtlineare Isothermen für Drücke ab 1kPa auf Molekularsieb 5A. Barrer und Sutherland messen dagegen lineare Isothermen für Methan auf Molekularsieb 13X für die

Temperaturen 273K und 298K für Drücke bis 100kPa. Für Methan auf Kieselgel wird ebenfalls homogene Adsorption mit linearer Isotherme für kleine Drücke erhalten [81]. Siperstein und Myers messen keine Änderung der isosteren Adsorptionenthalpie mit der Beladung.

3.7 Bekannte Methoden zum Berechnen von Anlagen der Druckwechseladsorption

Die zeitlich veränderliche Konzentration der Gaskomponenten am Austritt des Adsorbers wird aus der Stoffmengenbilanz der Gasphase

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial(uc_i)}{\partial z} + \dot{\Gamma}_i = 0 \quad (3.45)$$

erhalten. Darin bezeichnen c_i die Konzentration der Komponente i in der Gasphase, u die mittlere Geschwindigkeit des Gases, ε den Lückengrad der Schüttung, $\dot{\Gamma}_i$ die Konzentrationsänderung der Komponente i infolge Stoffübergangs in das Adsorbens, t die Zeit und z die Ortskoordinate in Strömungsrichtung des Gases.

In den Partikeln kann die Stoffmengenbilanz nach dem Fickschen Gesetz durch die Gleichung

$$D_e \left(\frac{\partial^2 c_i^P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i^P}{\partial r} \right) = \frac{\partial \bar{c}_i^a}{\partial t} \quad (3.46)$$

beschrieben werden. Darin bezeichnen c_i^P die Konzentration der Komponente i im Porenvolumen der Partikel, \bar{c}_i^a die mittlere adsorbierte Konzentration der Komponente i , D_e den effektiven Diffusionskoeffizienten, r die radiale Koordinate und t die Zeit. Der effektive Diffusionskoeffizient fasst die Anteile der verschiedenen Diffusionsmechanismen in den Poren der Partikel zusammen.

In Abhängigkeit vom Porendurchmesser werden freie Gasdiffusion, Knudsendiffusion und Oberflächendiffusion unterschieden. Mit abnehmendem Porendurchmesser wird der Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und den Porenwänden größer. Die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Diffusionsmechanismen können nach bekannten Gleichungen berechnet werden [23], [90], [91].

Zur Beschreibung der Diffusion in Mehrkomponentengemischen ist die Maxwell-Stephan-Theorie [92] prinzipiell besser geeignet als die der Fickschen Diffusion. Hartzog und Sircar [14] stellen in einer Sensitivitätsanalyse fest, dass die Wahl des Diffusionsparameters nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Berechnung hat im Vergleich zum Einfluss der Gleichgewichtsparameter. Dieses Ergebnis gilt für die Mehrzahl der Trennverfahren, die gleichgewichtslimitiert sind. Die höhere mathematische Komplexität wird hier nicht gerechtfertigt. Für kinetisch selektive Trennungen und Druckwechseladsorption mit kurzen Zykluszeiten [93] kann die Anwendung der Maxwell-Stephan-Theorie erforderlich sein.

Die Gleichungen (3.45) und (3.46) sind durch die Konzentration an der Phasengrenze gekoppelt. Sie bilden ein System, das simultan zu lösen ist. Der Rechenaufwand wird vermindert, wenn die Adsorptionsrate dc_i^a/dt ohne Bezug auf die Konzentration an der Phasengrenze berechnet werden kann. Glueckauf [94] erhält für dimensionslose Zeiten

$$\frac{D_e \cdot t}{R_p^2} > 0,1 \quad (3.47)$$

aus einer Reihenentwicklung unter Vernachlässigung höherer Ableitungen als Lösung der Gleichung (3.46)

$$\frac{\partial \bar{c}_i^a}{\partial t} = \frac{15 \cdot D_e}{R_p^2} (c_i^{a*} - \bar{c}_i^a) \quad (3.48)$$

wobei c_i^{a*} die Gleichgewichtskonzentration der adsorbierten Phase bezeichnet, \bar{c}_i^a die mittlere adsorbierte Konzentration zur Zeit t und R_p den Radius der Partikel. Die Gleichgewichtskonzentration c_i^{a*} wird aus einer Adsorptionsisotherme als Funktion der Konzentration der Gasphase erhalten. Der Faktor vor der Konzentrationsdifferenz wird als "Linear Driving Force"-Parameter

$$k_i = \frac{15 \cdot D_e}{R_p^2} \quad (3.49)$$

bezeichnet. Diese linearisierte Näherungsgleichung wird wegen ihrer Einfachheit in der Mehrzahl der Berechnungen der Druckwechseladsorption angewendet [14]. Sircar und Hufton [95] zeigen für

sphärische Partikeln, dass mit dem LDF-Modell nach Gl. (3.48) die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie mit Diffusionsberechnungen unter der Annahme beliebiger, örtlich radialsymmetrischer Konzentrationsprofile.

Der konvektive Stofftransport in der Gasphase zwischen den Partikeln verläuft für die in der Druckwechseladsorption üblichen Leerrohrgeschwindigkeiten wesentlich schneller als der diffusive Stofftransport in der Partikel. Der gasseitige Stoffübergangswiderstand wird deshalb oft gegenüber dem diffusiven Widerstand in der Partikel vernachlässigt [23]. Die Konzentrationsänderung der Gasphase ist entsprechend Gl. (3.45) direkt proportional zur Änderung der mittleren Konzentration in der Partikel

$$\dot{\Gamma}_i = (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{c}_i^a}{\partial t} \quad (3.50)$$

wobei die unterschiedlichen Volumina der Phasen durch den Lückengrad ε berücksichtigt werden.

Die Gln. (3.45) und (3.48) bilden ein System, dessen Lösung der zeitliche und örtliche Verlauf der Konzentration im Adsorber ist. Die Konzentrationen der Gaskomponenten am Austritt des Adsorbers wird damit erhalten. Der zeitliche Verlauf wird als Durchbruchskurve bezeichnet.

Andere Teilzyklen der Druckwechseladsorption wie der Druckaufbau, die Druckentlastung und die Desorption können mit ähnlichen Gleichungen berechnet werden. Die häufig gemachten Vereinfachungen sowie Anfangs- und Randbedingungen werden in Fachbüchern beschrieben [91].

3.8 Bekannte experimentelle Ergebnisse der Druckwechseladsorption

Das Trennen von Gasgemischen mit Druckwechseladsorption ist ein industriell genutztes Verfahren, welches unter anderem zur Gastrocknung, Luftzerlegung, Wasserstoffreinigung und Rückgewinnung von Lösungsmitteln eingesetzt wird [8]. Die für die Reinigung von Schutzgasen relevanten Gase werden im Zusammenhang mit der Luftzerlegung und der Reinigung von Wasserstoff untersucht.

Yang und Lee [96], [97] untersuchen die Trennung des Wasserstoffs von Koksofengas. Das Gemisch enthält als Verunreinigungen Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickstoff. Park und

Mitarbeiter [98] untersuchen die Wasserstofftrennung von Spaltgas, welches die gleichen Gase enthält. Beide Gruppen verwenden als Adsorber Aktivkohle und Zeolith 5A. Die Aktivkohleschicht adsorbiert selektiv Kohlendioxid, während das Zeolith die anderen Komponenten adsorbiert. Auf Grund der großen Differenzen der Adsorptionskapazität im Vergleich zu den Verunreinigungen ist die Produktion von Wasserstoff mit Molanteilen der Verunreinigungen von weniger als 10ppm möglich [99].

Für die Reinigung von Luft vor der Zufuhr zu Anlagen der kryogenen Luftzerlegung werden Wasserdampf, Kohlendioxid und Methan sowie weitere Kohlenwasserstoffe entfernt. Rege und Mitarbeiter [100] untersuchen die Eignung verschiedener natürlicher und kommerzieller Zeolithen sowie aktiviertes Aluminiumoxid für die Abreicherung bis auf Molanteile unter 1ppm. Mittels Berechnungen werden für einen Druckwechselzyklus die erforderlichen Reinheiten erhalten.

Zur Produktion von angereichertem Sauerstoff aus Luft werden verschiedene zeolithische Adsorber eingesetzt. Diese adsorbieren bevorzugt Stickstoff gegenüber Sauerstoff und Argon. Sircar [99] berichtet von einem industriellen Verfahren zur Produktion von zu 90% angereichertem Sauerstoff mit dem Zeolith 5A. Hutson, Rege und Yang [101],[73] berichten über die Synthese eines neuen Lithium-Zeolithen mit verbesserter Adsorptionskapazität für Stickstoff. Die Autoren berechnen eine gesteigerte Produktivität gegenüber konventionellen Zeolithen bei gleicher Reinheit des Sauerstoffproduktes. Modifizierte Aktivkohle mit enger Verteilung der Porendurchmesser (Kohlenstoff-Molekularsiebe) zeigen erhöhte Diffusionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff gegenüber Stickstoff und Argon [102]. Sundaram und Yang [103] berechnen für dieses Adsorbens einen erreichbaren Stickstoffmolanteil von 99,8%. Farooq und Ruthven [104] untersuchen die Trennung von Luft mit Zeolith 4A. Die Trennung wird durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff erreicht. Es werden Molanteile des Stickstoffs von bis zu 99,8% mitgeteilt.

Flüchtige Kohlenwasserstoffe werden üblicherweise in Temperaturwechselzyklen aus der Abluft entfernt [23]. Liu, Ritter und Kaul [105] berichten bessere Leistungen mit einem Druckwechselzyklus

im Vergleich zum konventionellen Prozess. Bart und Germerdonk [106] berichten über die Adsorption von Toluol auf Aktivkohle in einem Technikumsadsorber. Der Stofftransport wird mit Nichtgleichgewichtsmodellen beschrieben. Die gemessenen Ungleichverteilungen der Konzentration der Gasphase und der adsorbierten Stoffmenge werden durch die Berechnungen wiedergegeben. Es wird ein früherer Durchbruch des Toluols in Wandnähe erhalten.

4 Ergebnisse für das Gleichgewicht der Adsorption

Ziel der experimentellen und theoretischen Untersuchungen ist es, die erforderliche Datenbasis für das Dimensionieren einer Adsorptionsanlage zum Reinigen von Schutz- und Prozessgasen zu schaffen. Die Untersuchungen beziehen sich auf Schutzgase auf Basis von Argon. Die erhaltenen Ergebnisse können auf Schutzgase bestehend aus Helium und Mischungen aus Helium und Argon übertragen werden, weil beide Gase nur schwach adsorbieren im Vergleich zu den Verunreinigungen. Für die Auslegung einer Anlage ist die Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichts für den Adsorptions- und den Desorptionsschritt notwendig sowie die Kenntnis des Stofftransports. Sircar [14] findet in einer Sensitivitätsanalyse, dass das Adsorptionsgleichgewicht einen größeren Einfluss auf die Leistung der Anlage hat als Stofftransportparameter wie z.B. die axiale Dispersion. Die Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichts ist deshalb der Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit.

Gleichgewicht und Dynamik der Adsorption werden durch Druck und Temperatur sowie durch die Zusammensetzung des Gasgemisches beeinflusst. Gebrauchte Schutzgase enthalten mehrere Komponenten als Verunreinigungen. Eine Variation der Mengenanteile aller Komponenten des Gemisches hat einen großen experimentellen Aufwand zur Folge. Wegen des geringen Anteils der Verunreinigungen im Gemisch wird zunächst unterstellt, dass es keine Wechselwirkungen dieser Komponenten untereinander gibt. Der Einfluss der Zusammensetzung bzw. des Mengenanteils der Verunreinigungen wird deshalb in binären Gemischen mit Argon untersucht.

Der Einfluß von Druck und Temperatur auf Gleichgewicht und Kinetik der Adsorption wird für ein Gemisch untersucht, das einer möglichen Zusammensetzung eines gebrauchten Schutzgases entspricht. Dazu wird untersucht, ob das Gleichgewicht der Adsorption aus den Gleichgewichten der reinen Gase prädiktiv berechnet werden kann. Es wird die Adsorption des Gemisches mit der Theorie der adsorbierten Lösungen berechnet.

4.1 Versuchsdurchführung

Ziel der experimentellen Untersuchungen ist es, das thermodynamische Gleichgewicht von Gasgemischen und Adsorbentien zu messen. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wird das Verfahren der vollständigen Desorption gewählt. Die Grundlagen der Messverfahren sind im Abschnitt 3.4 beschrieben.

Ein Vorteil des gewählten Verfahrens gegenüber dem genaueren gravimetrischen Verfahren ist der einfachere Versuchsaufbau für Gasgemische. Außerdem können größere Probenmengen eingesetzt werden. Dadurch werden die Gleichgewichtsmessungen weniger anfällig gegenüber Inhomogenitäten der verwendeten Proben. Im Gegensatz zum volumetrischen Verfahren ist die Kontrolle des erreichten Gleichgewichts möglich. Außerdem können die Durchbruchkurven des ersten Versuchsschrittes für die Untersuchung des Stofftransports verwendet werden. Der für die Messungen gewählte Druck- und Temperaturbereich ist den Bedingungen des Schweißens und Schneidens angepasst.

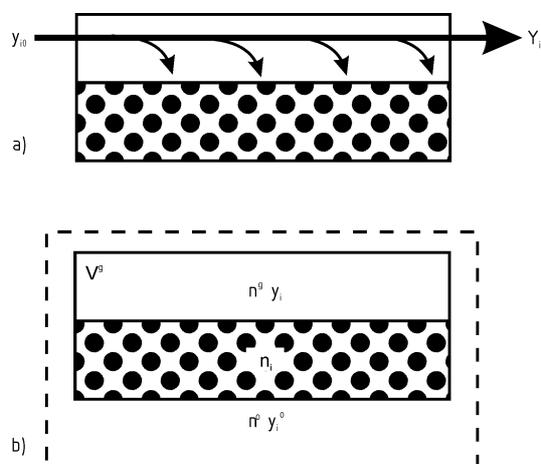


Bild 4.1: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs zum Messen des Adsorptionsgleichgewichts für das Verfahren der vollständigen Desorption : a) Herstellen des Adsorptionsgleichgewichts, b) Vollständige Desorption und volumetrisches Messen der Stoffmengen

Die mit der dynamischen Methode zu messenden Größen für das Adsorptionsgleichgewicht sind im **Bild 4.1** dargestellt. Im ersten Schritt wird für konstanten Adsorptionsdruck und –temperatur das thermodynamische Gleichgewicht hergestellt. Kriterium für das Erreichen des Gleichgewichts ist die Gleichheit der Gaszusammensetzung stromauf und stromab vom Probenbehälter. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wird der Probenbehälter geschlossen. Anschließend wird das

eingeschlossene Gas in einen evakuierten Behälter transportiert. Die adsorbierte Phase wird durch Erhöhen der Temperatur und Evakuieren desorbiert. Abschließend werden die Komponenten des desorbierten Gemisches analysiert.

4.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Zum Herstellen gleicher Versuchsbedingungen wird die Probe für mindestens zwölf Stunden mit einer Temperatur von 523K evakuiert. Dadurch wird sichergestellt, dass die Probe frei von reversibel adsorbierenden Stoffen ist.

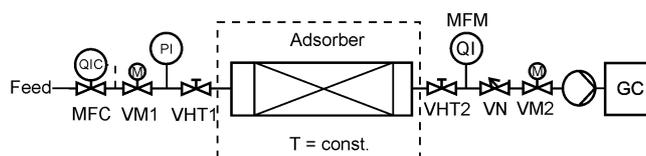
Die Versuchsanlage zum Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes ist im Bild 4.2 dargestellt. Der Probebehälter ist als spiralförmiges Rohr mit einem Innendurchmesser von 0,01m und einer Länge von 1,0m ausgeführt. Das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ermöglicht eine gute Wärmeübertragung. Der Probebehälter wird in einem temperaturgeregelten Wasserbad der Firma Julabo temperiert. Das Regelungsintervall für konstante Temperatur des Wasserbades beträgt 0,01K. An den Rohrenden des Probebehälters ist je ein Faltenbalg-Ventil SS-6BG der Firma Swagelok montiert. Die Ventile werden im Bild 4.2 mit VHT1 und VHT2 bezeichnet. Dieser Ventiltyp ist für Temperaturen bis 588K einsetzbar. Sie dienen dem Abschluss des Probebehälters nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes.

Der Durchfluss wird mit einem Massendurchflussregler HI-TEC F-201C der Firma Bronkhorst geregelt. Regelgröße ist der Druck im Probevolumen. Es wird eine Zweipunktregelung eingesetzt. Der Druck wird mit einem Druckaufnehmer Cerabar T PMC 131 der Firma Endress + Hauser gemessen. Es wird eine Genauigkeit von 0,5% des Messbereichs von 0,6MPa erreicht. Der abströmende Massenstrom wird mit einem Massendurchflussmesser HI-TEC F-111C der Firma Bronkhorst gemessen. Als Strömungswiderstand wird ein Nadelventil der Firma Nupro eingesetzt. Die abströmende Zusammensetzung des Gasgemisches wird mit einem Gaschromatografen (GC) HP 6890 der Firma Agilent analysiert.

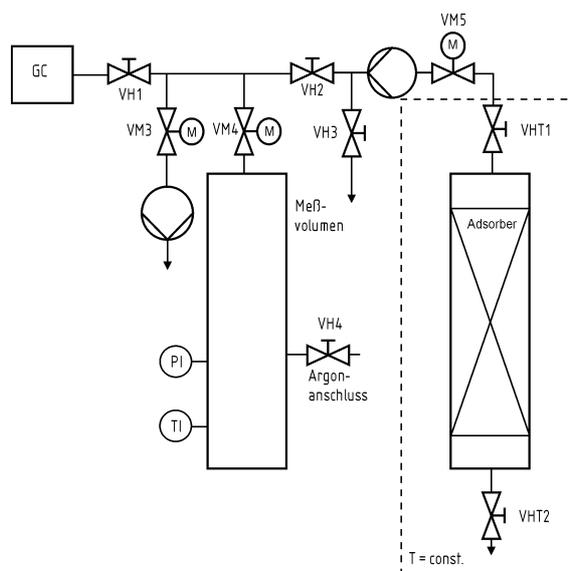
Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes wird das Probevolumen durch gleichzeitiges Schließen der Magnetventile VM1 und VM2 der Firma Bürkert abgeschlossen. Anschließend werden

die Handventile VHT1 und VHT2 geschlossen. Das abgeschlossene Probevolumen wird an den Desorptionsapparat angeschlossen.

Die Versuchsanlage für das Messen der im Gleichgewicht adsorbierten Stoffmenge ist im [Bild 4.3](#) dargestellt. Der Probebehälter befindet sich in einem Trockenschrank EED 53 der Firma Binder. Die höchste erreichbare Temperatur des Ofens beträgt 573K. Das Desorbat wird mit einer Membranvakuumpumpe N 813.5 ANE der Firma KNF Neuberger in den evakuierten Messbehälter gefördert. Die Vakuumpumpe kann einen Absolutdruck von weniger als 0,1kPa erzeugen. Der Druck im Messbehälter wird mit einem Druckaufnehmer Baratron 750B der Firma MKS Instruments gemessen. Es wird eine Genauigkeit von besser als 1% des Messwertes angegeben. Die Temperatur wird mit PT100-Widerstandsthermometern der Firma WIKA gemessen. Der Messbehälter wird mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe der Firma Leybold evakuiert. Es werden Magnetventile der Firma Bürkert und Handventile der Firma Serto Jakobs eingesetzt.



[Bild 4.2](#): Schematische Darstellung der Versuchsanlage für das Messen des Adsorptionsgleichgewichtes, Teil 1: Einstellen des Gleichgewichts



[Bild 4.3](#): Schematische Darstellung der Versuchsanlage für das Messen des Adsorptionsgleichgewichtes, Teil 2: Vollständige Desorption und volumetrisches Messen der Stoffmengen

4.1.2 Messen der Lückenvolumens mittels Helium-Expansion

Das Messen des Lückenvolumens mittels Helium-Expansion wird in einer gegenüber der in Bild 4.3 dargestellten Versuchsanlage geringfügig modifizierten Anlage durchgeführt. Die Vakuumpumpe PV2 wird herausgenommen, da sie für die Messungen nicht benötigt wird. Die Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt für Gleichgewichtsdrücke zwischen 0,127MPa und 0,194MPa. Die Behälter und Rohrleitungen werden vor Versuchsbeginn evakuiert. Anschließend wird Helium im kalibrierten Messvolumen vorgelegt. Das Helium wird zunächst in die evakuierten Rohrleitungen expandiert. Der Adsorber bleibt zunächst geschlossen. Nach Erreichen des Gleichgewichts wird Helium durch das Ventil VHT1 in das Lückenvolumen des Adsorbers expandiert. Die gemessenen Volumina sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Messergebnisse für das Lückenvolumen des Adsorbers AK D 47/3

Druck MPa	Lückenvolumina	
	Rohre 10^{-6} m^3	Adsorber 10^{-6} m^3
0,1273	27,5	118,3
0,1561	28,4	117,1
0,1941	26,4	118,3
Mittel	27,4	117,9

4.1.3 Berechnen der Stoffmengen der Komponenten

Die Methode der vollständigen Desorption misst die in einem Kontrollvolumen vorhandene Stoffmenge n_i^0 der desorbierbaren Komponente i . Durch Subtraktion der im Gasraum vorhandenen Stoffmenge wird die Exzessstoffmenge n_i nach der im Abschnitt 3.3 angeführten Gleichung

$$n_i = n_i^0 - v^0 c y_i \quad (3.31)$$

erhalten. Das Lückenvolumen v^0 wird durch Helium-Expansion gemessen. Die Molanteile der Gasphase y_i werden in separaten Kalibriermessungen bestimmt. Die Konzentration der Gasphase c wird aus der thermischen Zustandsgleichung

$$c = \frac{p}{ZR_m T} \quad (4.1)$$

erhalten, wobei Z den Realgasfaktor bezeichnet. Der Realgasfaktor wird durch die Virialgleichung

$$Z = 1 + B(T) p \quad (4.2)$$

berechnet, wobei B einen temperaturabhängigen Faktor bezeichnet.

Die Exzessstoffmenge kann auch aus der Stoffmengenbilanz des ersten Versuchsabschnittes zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts

$$n_i = \int_0^t (\dot{n}_{i0}^g - \dot{n}_{i1}^g) d\tau - v^0 c y_i \quad (4.3)$$

berechnet werden, wobei \dot{n}_{i0}^g und \dot{n}_{i1}^g die dem Probebehälter gasförmig zugeführten und abgeführten Stoffströme der Komponente i bezeichnen. Die Stoffströme der Komponenten werden aus den gemessenen Volumenströmen im Normzustand und den Molanteilen der Komponente i

$$\dot{n}_{i0}^g(t) = y_{i0} \dot{n}_0^g(t) \quad (4.4)$$

$$\dot{n}_{i1}^g(t) = y_{i1}(t) \dot{n}_1^g(t)$$

erhalten, wobei \dot{n}_{i0}^g und \dot{n}_{i1}^g die zugeführten und abgeführten Stoffströme bezeichnen und y_{i0} und y_{i1} die zugehörigen Molanteile der Komponente i . Der zuströmende Molanteil ist für die gewählte Messmethode konstant. Der abströmende Molanteil wird mit einem Gaschromatografen gemessen. Die Messmethode wird im folgenden Abschnitt erläutert.

Die Stoffströme werden aus den Signalen der thermischen Massendurchflussmesser berechnet. Die verwendeten Durchflussmesser sind für Stickstoff kalibriert. Für andere Gasgemische wird eine Korrektur des Signalwertes vorgenommen. Der Durchflussmesser misst die Temperaturänderung des Fluids für einen konstanten übertragenen Wärmestrom \dot{q}

$$\dot{q} = \dot{m} c_p \Delta T \quad (4.5)$$

$$\dot{q} = \rho \dot{V} c_p \Delta T$$

wobei \dot{m} den Massenstrom des Gases, c_p und ρ die Wärmekapazität und Dichte des Gases und ΔT die gemessene Temperaturdifferenz bezeichnen. Das übertragene Signal ist dem Volumenstrom von Stickstoff im Normzustand proportional. Für die gemessene Temperaturdifferenz gilt die Gleichung

$$\dot{q} = (\rho c_p)_{N_2} \dot{V}_{N_2} \Delta T = (\rho c_p)_i \dot{V}_i \Delta T \quad (4.6)$$

für die Umrechnung der erhaltenen Signale. Der Index N_2 bezeichnet die Signale und Stoffwerte für Stickstoff, der Index i bezeichnet das gemessene Gasgemisch. Aus Gl. (4.6) wird für einen Satz Messwerte bestehend aus der übertragenen Wärmemenge q und der gemessenen Temperaturdifferenz ΔT die Gleichung

$$\dot{V}_i = \frac{(\rho c_p)_{N_2}}{(\rho c_p)_i} \dot{V}_{N_2} \quad (4.7)$$

erhalten. Der Korrekturfaktor für die gemessenen Signale wird mit den Stoffwerten der Komponenten im Normzustand berechnet.

4.1.4 Messen der Zusammensetzung des Gasgemisches

Es werden Gleichgewichtsmessungen mit den Komponenten Argon, Methan, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid durchgeführt. Die zu messenden Molanteile der Gaskomponenten variieren zwischen 10^{-6} und 1. Als Messverfahren für die Zusammensetzung des Gases wird ein Gaschromatograf der Firma Agilent mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Es werden gepackte chromatografische Säulen zum Trennen der Gemische eingesetzt. Die Säulen haben eine Länge von 3m, einen Innendurchmesser von 2mm und eine Partikelgröße zwischen 80 μ m und 100 μ m. Verwendet wurden die Typen Porapak Q und Molekularsieb 5A der Fa. WGA, Moers.

Das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors wird mit Gemischen bekannter Zusammensetzung kalibriert. Die Gasgemische werden von der Fa. Air Products GmbH, Hattingen, bezogen. Das Gemisch wird im Messbehälter der Versuchsanlage für die Desorption vorgelegt, die im [Bild 4.3](#) dargestellt ist.

Eine typische Zusammensetzung eines Gasgemisches enthält als Hauptkomponente Argon und eine oder mehrere weitere Komponenten. Die Konzentration der von Argon verschiedenen Komponenten ist mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die der Hauptkomponente. Wird der GC mit Helium als Trägergas betrieben, wird ein starkes Signal der Hauptkomponente erhalten. Das Signal der Nebenkomponten wird dadurch überlagert. Die Konzentrationen der Nebenkomponten können deshalb nicht mit der notwendigen Genauigkeit gemessen werden. Als Trägergas für den GC und den WLD wird deshalb die Hauptkomponente Argon eingesetzt. Für den Argonanteil im Gasgemisch wird dadurch kein Signal erhalten. Der Anteil von Argon wird aus der Mengbilanz berechnet.

Das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors wird mit bekannten Partialdrücken der Gaskomponenten kalibriert. Dazu wird die vorhandene Ventilschaltung des GC umgebaut. Das Ventil 1 dient zur Aufgabe eines festgelegten Gasvolumens auf die Trennsäule. Das zu analysierende Gasgemisch strömt durch die Probenahmeschleife in die Umgebung. Das Ventil 2 wird so beschaltet, dass der Durchfluss der Probenahmeschleife unterbrochen werden kann. Das Fließbild für das Messen der Gaszusammensetzung ist im [Bild 4.4](#) dargestellt. Durch Schließen des Ventils 2 wird ein geschlossenes System erhalten. Das Druckgleichgewicht ist hergestellt. Der Druck in der Probenahmeschleife kann mit dem Druckaufnehmer am kalibrierten Messvolumen gemessen werden.

Die Ventile des Gaschromatografen sind in einer beheizten Kammer untergebracht. Diese Kammer wird auf eine Temperatur größer 373K geheizt, damit kein Wasserdampf in der Probenahmeschleife kondensieren kann. Es wird eine Temperatur der Ventilkammer von 423K für alle Messungen gewählt. Nach dem Schließen des Ventils 2 erwärmt sich das Gasgemisch in der Probenahmeschleife. Um vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wird ein Temperatenausgleich des Gasgemisches mit der Ventilkammer für 180s durchgeführt.

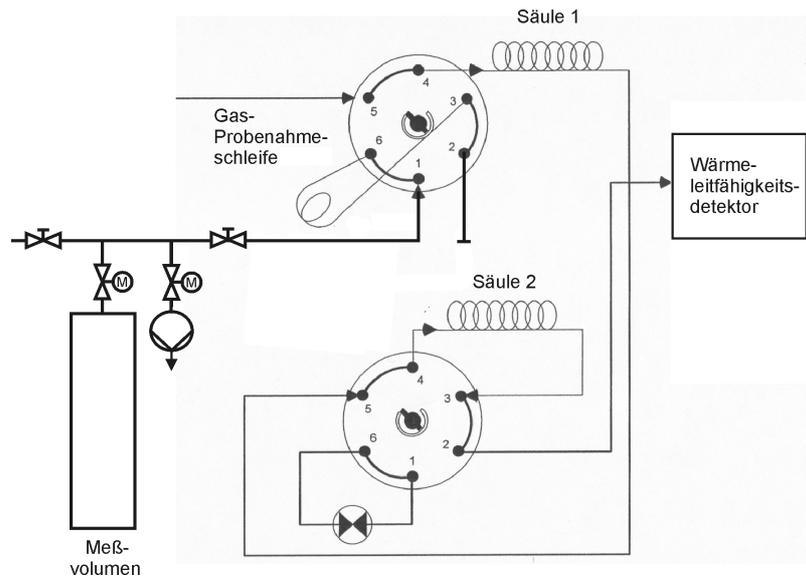


Bild 4.4: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zum chromatografischen Messen der Zusammensetzung der Gasgemische

4.1.5 Herstellen der Gasgemische

Die Gasgemische für das Messen der Adsorptionsgleichgewichte werden von der Firma Air Products GmbH, Hattingen, bezogen oder selbst hergestellt. Die eigene Herstellung erfolgte durch Mischen eines von Air Products bezogenen Gases bekannter Zusammensetzung mit Argon der Reinheit 99,999%. Das Mischen wird in einem evakuierten Stahlzylinder mit dem Volumen $50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ durchgeführt. Das Messen der erhaltenen Zusammensetzung erfolgt chromatografisch. Das Gas wird mindestens drei Tage vor der ersten Verwendung hergestellt, damit eine vollständige Mischung des Gases zu erwarten ist. Die Zusammensetzung der verwendeten Gasgemische ist in [Tabelle 4.2](#) dargestellt.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der binären Gasgemische für das Messen des Adsorptionsgleichgewichts

	Molanteil	Fehler	Nachweismethode
Kohlenmonoxid	0,01	$201 \cdot 10^{-6}$	gravimetrisch
	$745 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	chromatografisch
Kohlendioxid	0,1		chromatografisch
	0,01		chromatografisch
	$900 \cdot 10^{-6}$		chromatografisch
Methan	0,05		gravimetrisch
	$5540 \cdot 10^{-6}$		chromatografisch
	$500 \cdot 10^{-6}$		chromatografisch

4.2 Ergebnisse der Einkomponenten- Messungen

Die Gleichgewichte der reinen Gase sind die Grenzen der Mehrkomponenten-Gleichgewichte, deren Untersuchung Ziel dieser Arbeit ist. Dazu werden die Gleichgewichte der reinen Gase als Berechnungsgrundlage für die Theorie der adsorbierten Lösungen benötigt. Die Messungen werden mit der im Bild 4.3 dargestellten Versuchsanlage durchgeführt. Das Adsorbens wird aktiviert durch Evakuieren bei einer Temperatur von 523K für mindestens zwölf Stunden. Anschließend wird der Probebehälter für eine Stunde im Wasserbad temperiert.

Die gemessenen Isothermen für die reinen Gase sind in Bild 4.5 und Bild 4.6 dargestellt. Die Verläufe der Isothermen sind charakteristisch für mikroporöse Adsorbentien mit schwachen Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle untereinander im Vergleich zur Wechselwirkung mit dem Feststoff. Die Isothermen haben im untersuchten Druckbereich keinen Wendepunkt und einen steileren Anstieg der adsorbierten Exzessesstoffmenge für geringe Drücke. Die gemessenen Isothermen schneiden sich nicht im untersuchten Druckbereich. Die adsorbierte Exzessesstoffmenge steigt in der Reihenfolge Argon, Kohlenmonoxid, Methan und Kohlendioxid. Die Reihenfolge ändert sich nicht für die untersuchten Temperaturen.

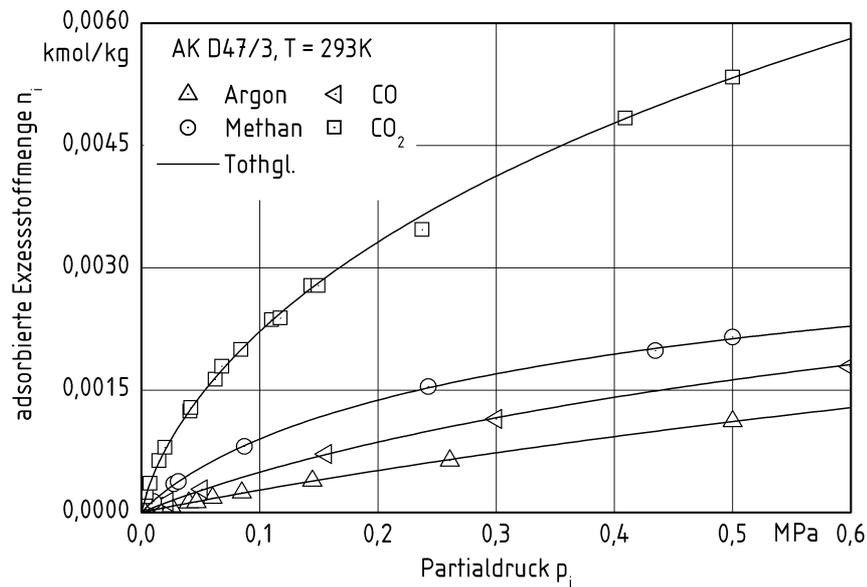


Bild 4.5: Gemessene Gleichgewichte der reinen Gase für Aktivkohle D 47/3 und die Temperatur $T = 293\text{K}$, Daten für CO von Sievers [79], berechnet mit der Tothgleichung (3.7)

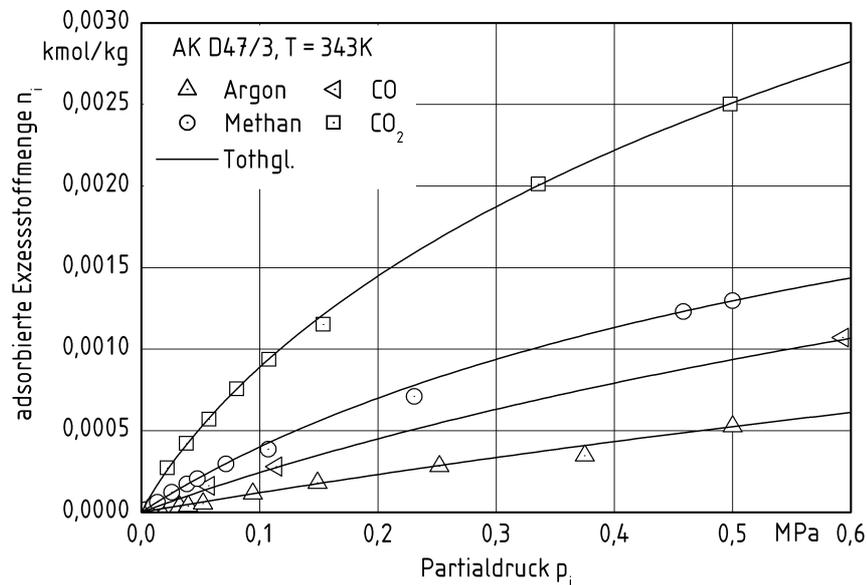


Bild 4.6: Gemessene Gleichgewichte der reinen Gase für Aktivkohle D47/3 und die Temperatur $T = 343\text{K}$, Daten für CO von Sievers [79], berechnet mit der Tothgleichung (3.7)

4.2.1 Langmuir- und Tothgleichung

Die gemessenen Exzesstoffmengen können durch die Isothermengleichungen von Langmuir, Gl. (3.2), Langmuir-Freundlich, Gl. (3.6) und Toth, Gl. (3.7), beschrieben werden. Wie im Kapitel

3.2.1 erläutert, werden diese Gleichungen zur Anpassung an die Messwerte genutzt. Außerdem wird eine Berechnung nach der Potentialtheorie von Dubinin, Gl. (3.22), durchgeführt. Die Gleichung von Toth führt zur besten Anpassung der gemessenen Gleichgewichte. Sie hat für alle Adsorptive die kleinsten Standardabweichungen der Regression und die größten Regressionskoeffizienten. Die Tothgleichung wird deshalb für die weiteren Berechnungen der thermodynamischen Potentiale der Adsorption verwendet.

4.2.2 Potentialtheorie

Ein Vorteil der Gleichungen basierend auf der Potentialtheorie gegenüber den Gleichungen von Langmuir und Toth ist die Temperaturunabhängigkeit. Die Potentialtheorie von Dubinin ist im Kapitel 3.2.3 beschrieben. Ziel ist es, mit einer einzigen Gleichung die adsorbierten Exzessstoffmengen für ein Adsorbens darzustellen. Im Bild 4.7 sind die gemessenen und berechneten Ergebnisse dargestellt. Zunächst wird eine Streuung der Messwerte um die angepasste Kurve im Bereich geringeren Potentials festgestellt. In der einfachlogarithmischen Darstellung im Bild 4.8 ist dargestellt, dass die Kurve für Potentiale kleiner 10 kJ/mol zunehmend abweicht von den gemessenen Werten.

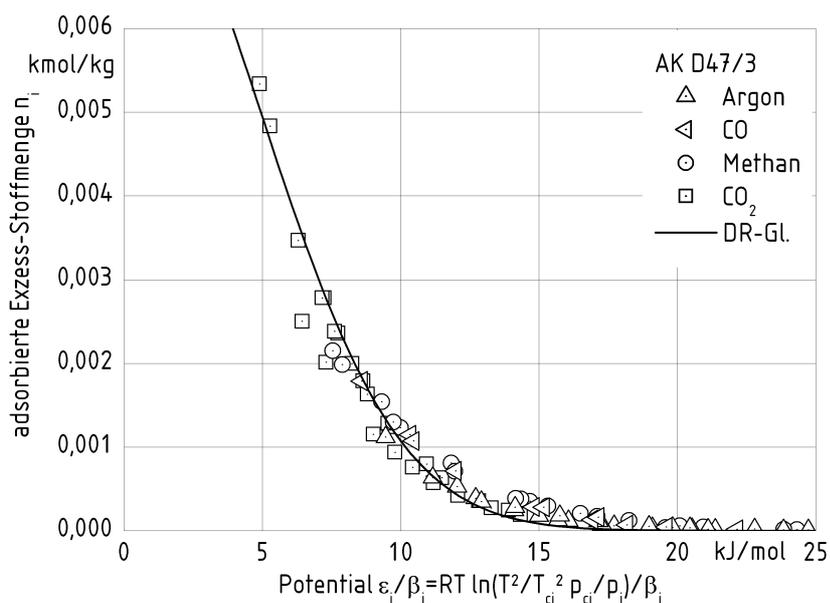


Bild 4.7: Gemessene Gleichgewichte der reinen Gase als Funktion des Potentials nach Dubinin und berechnete Gleichung (3.23) nach Dubinin und Radushkewitsch (DR)

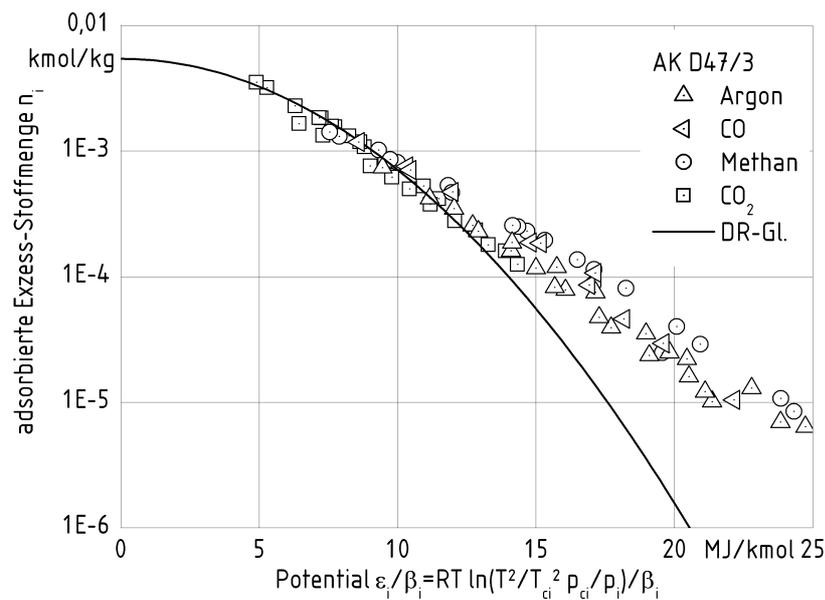


Bild 4.8: Gemessene Gleichgewichte der reinen Gase als Funktion des Potentials nach Dubinin und berechnete Gleichung (3.23) nach Dubinin und Radushkewitsch (DR)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Potentialtheorie von Dubinin nicht geeignet ist für die Wiedergabe der vorgestellten Ergebnisse. Im Bereich geringer Drücke werden größere Exzessstoffmengen gemessen, was auf eine bevorzugte, heterogene Adsorption schließen lässt.

4.3 Ergebnisse der Mehrkomponenten-Messungen

4.3.1 Berechnen der binären Gleichgewichte mit der Theorie der adsorbierten Lösungen

Die Grundlagen der Theorie der adsorbierten Lösungen (Adsorbed Solution Theory) von Myers und Prausnitz sind im Kapitel 3.2.2 beschrieben. Für die Anwendung der Theorie ist die Kenntnis des thermodynamischen Potentials der Reinstoffe notwendig. Für das Gleichgewicht wird angenommen, dass das thermodynamische Potential aller adsorbierten Komponenten gleich groß ist.

Für die Berechnung des reduzierten Potentials

$$\Psi_i = \frac{\pi A}{RT} = \int_{p_i=0}^{p_i} \frac{n_i}{p_i} dp \quad (4.8)$$

wird eine Isothermengleichung zur Lösung des Integrals benötigt. In Gl. (4.8) bezeichnen π den Spreizungsdruck der Adsorbatphase und A die durch das Adsorbat bedeckte Oberfläche, R die

4. Ergebnisse für das Gleichgewicht

allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, p_i den Partialdruck der Komponente i in der Gasphase und n_i die adsorbierte Exzessstoffmenge. Da die Integration im Vakuum beginnt, ist die Kenntnis der Isotherme im Bereich geringer Drücke notwendig. In dieser Arbeit wird die Tothgleichung für das Anpassen der Messwerte verwendet. Wie im Bild 4.9 dargestellt ist, gibt die Tothgleichung auch den Bereich geringer Drücke gut wieder. Für die Tothgleichung gibt es keine Stammfunktion im Integral des Potentials. Das Integral kann jedoch numerisch berechnet werden.

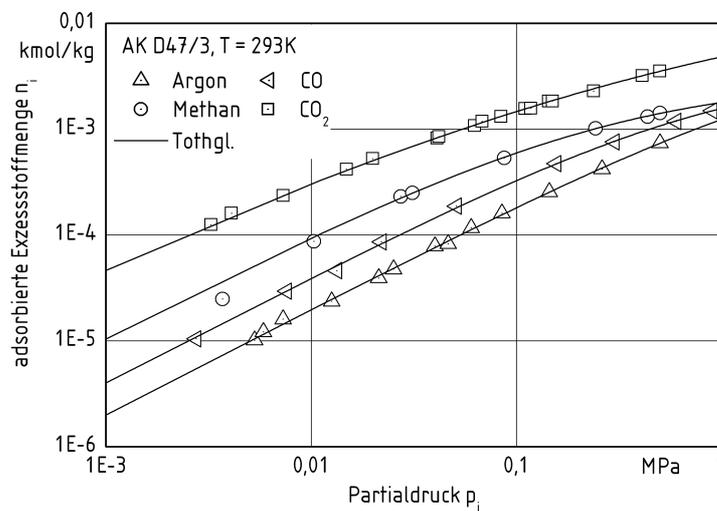


Bild 4.9: Gemessene Gleichgewichte der reinen Gase für Aktivkohle Aktivkohle D 47/3 und die Temperatur $T=293\text{K}$, Daten für CO von Sievers [79], berechnet mit der Tothgleichung (3.7)

Die Berechnung des thermodynamischen Potentials ist sensitiv für Fehler des gemessenen Henry-Koeffizienten, der für geringe Drücke dem Integranden in Gl. (4.8) entspricht. Fehler in diesem Druckbereich pflanzen sich durch die Integration für alle Drücke fort. Die Anpassung der Isothermengleichungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gewichtet größere Drücke und Stoffmengen höher als den Bereich niedriger Drücke. Die Anpassung der Gleichungen ist in diesem Bereich deshalb weniger genau. Um die Genauigkeit der Integration weiter zu erhöhen, schlägt Myers [107] einen Wechsel der Integrationsvariablen in Gl. (4.8) vor:

$$\psi_i = \int \frac{n_i}{p_i} dp = n_i + \int n_i d \ln \left(\frac{p_i}{n_i} \right) \quad (4.9)$$

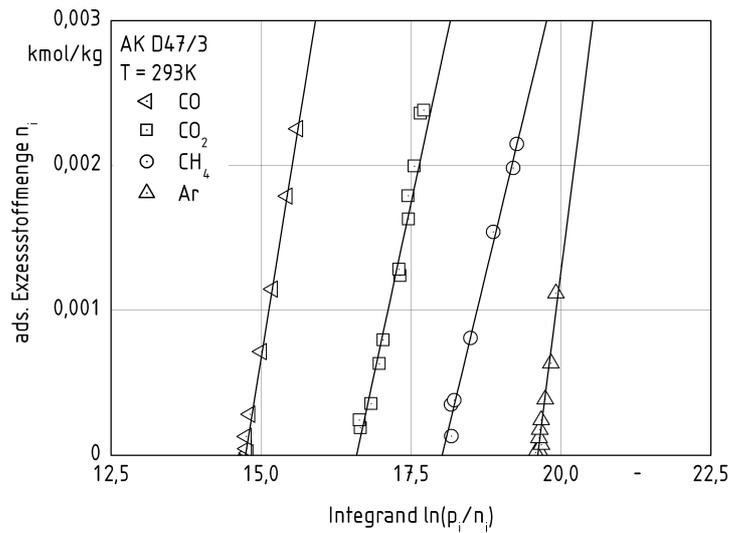


Bild 4.10: Adsorbierte Exzessstoffmenge der reinen Gase für Aktivkohle D47/3 als Funktion der Integrationsvariablen in Gl. (4.9)

Im **Bild 4.10** ist die adsorbierte Exzessstoffmenge als Funktion der neuen Integrationsvariablen dargestellt. Die Messwerte der Stoffmengen werden zur Abszisse extrapoliert. Der Schnittpunkt mit der Achse entspricht dem Logarithmus des Henry-Koeffizienten. Im **Bild 4.11** sind die berechneten Potentiale dargestellt. Das gleiche Adsorptionspotential wird mit verschiedenen großen Partialdrücken der Gase erreicht. Eine Trennwirkung der Gasgemische durch die Adsorption ist also zu erwarten.

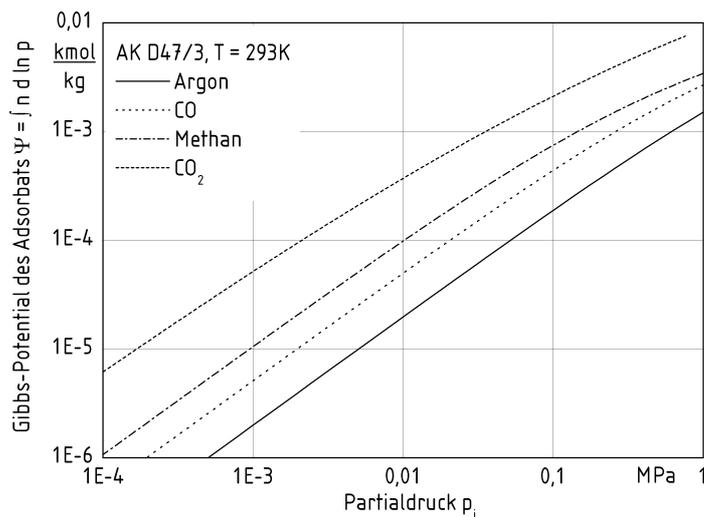


Bild 4.11: Berechnetes Gibbs-Potential der reinen Gase für Aktivkohle D 47/3 und die Temperatur T = 293K

4.3.2 Vergleich gemessener und berechneter binärer Gleichgewichte

Es werden die Gleichgewichte für Gasgemische bestehend aus Argon und je einer der Komponenten Methan, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gemessen. Es werden der Druck und die Temperatur der Adsorption und die Zusammensetzung des Gasgemisches variiert. Die gemessenen Gleichgewichte sind in Bild 4.12 dargestellt. Für jedes binäre Gasgemisch werden die adsorbierte Exzessesstoffmenge des Gemisches und der von Argon verschiedenen Komponente in Abhängigkeit des Molanteils der Komponente angegeben. Der Druck und die Temperatur der Adsorption sind die Parameter. Die übliche Darstellungsweise im McCabe-Thiele-Diagramm wird nicht gewählt, weil der Molanteil der adsorbierten Komponente unbestimmt ist. Die Gründe sind im Kapitel 3.3 dargelegt. Weiter sind in den Bildern die mit der Theorie der idealen adsorbierten Lösungen berechneten Exzessesstoffmengen dargestellt. In den Bildern wurde eine logarithmische Skalierung für den Molanteil der von Argon verschiedenen Komponente gewählt. Ziel der Untersuchungen ist es, Gleichgewichte für geringe Molanteile zu beschreiben. Mit der gewählten Skalierung kann dieser Bereich deutlicher dargestellt werden. Für die Skalierung der adsorbierten Exzessesstoffmenge der von Argon verschiedenen Komponente wird aus den gleichen Gründen ebenfalls die logarithmische Teilung gewählt.

Für alle drei untersuchten binären Gleichgewichte steigt die adsorbierte Exzessesstoffmenge mit dem Molanteil der von Argon verschiedenen Komponente. Der Anstieg ist für Molanteile kleiner 0,01 näherungsweise linear. Dieser Molanteil entspricht Partialdrücken kleiner 50kPa. Für größere Molanteile bzw. Partialdrücke wächst die Exzessesstoffmenge schwächer. Für gleiche Temperatur wächst die Exzessesstoffmenge mit dem Druck und für gleichen Druck fällt sie mit der Temperatur. Für die Komponenten Methan und Kohlenmonoxid sind die gemessenen Exzessesstoffmengen für die Temperatur 293K mit dem Druck 0,15MPa sowie die Temperatur 343K mit dem Druck 0,5MPa fast gleich groß für alle Molanteile. Die Exzessesstoffmengen des Gemisches unterscheiden sich durch die Koadsorption des Argons. Die adsorbierte Exzessesstoffmenge des Gemisches nähert sich für kleiner werdenden Molanteil y_i dem Wert für reines Argon.

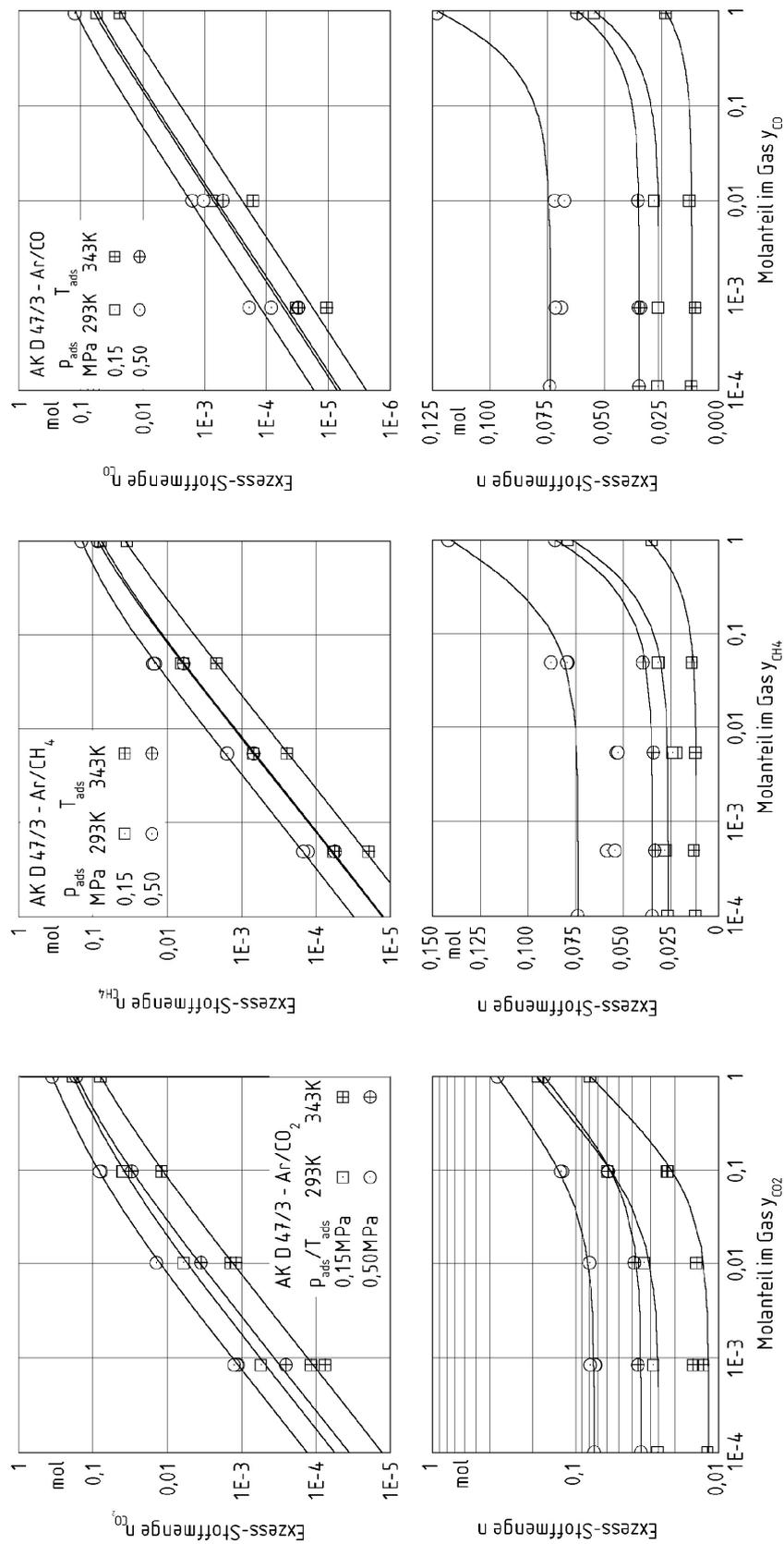


Bild 4.12: Gemessene und berechnete adsorbierte Exzessstoffmengen für binäre Gemische von Argon mit Kohlendioxid, Methan, Kohlenmonoxid für Aktivkohle D 47/3 (CarboTech, Essen)

4. Ergebnisse für das Gleichgewicht

Wie im vorangehenden Kapitel dargestellt, ist Argon die am schwächsten adsorbierende Komponente. Für steigende Molanteile wächst deshalb die adsorbierte Exzessesstoffmenge.

Für das binäre Gemisch Argon/Kohlendioxid schneiden sich die Exzessesstoffmengen für 0,15MPa/293K und 0,5MPa/343K für den Molanteil 0,1 des Kohlendioxids. Dieser Schnittpunkt wird durch die berechneten Kurven wiedergegeben.

Für die Adsorption von Gemischen aus Methan und Argon mit dem Druck 0,5MPa und der Temperatur 293K fällt die adsorbierte Exzessesstoffmenge zunächst für steigende Molanteile des Methans und nimmt für Molanteile größer 0,01 wieder zu. Dieser Verlauf wurde durch mehrfaches Messen verifiziert. Es wird nichtideale Adsorption für das Gemisch erhalten. Für die stärker adsorbierende Komponente Methan wird die gleiche adsorbierte Exzessesstoffmenge erhalten, die für ideale Gemischadsorption berechnet wird.

Für das Gemisch Argon/Kohlenmonoxid wird schwach nichtideale Adsorption für den Druck 0,5MPa und die Temperatur 293K festgestellt. Die adsorbierte Exzessesstoffmenge des Gemisches fällt mit steigendem Molanteil der von Argon verschiedenen Komponente. Der Anstieg für Molanteile größer 0,01 wurde nicht gemessen.

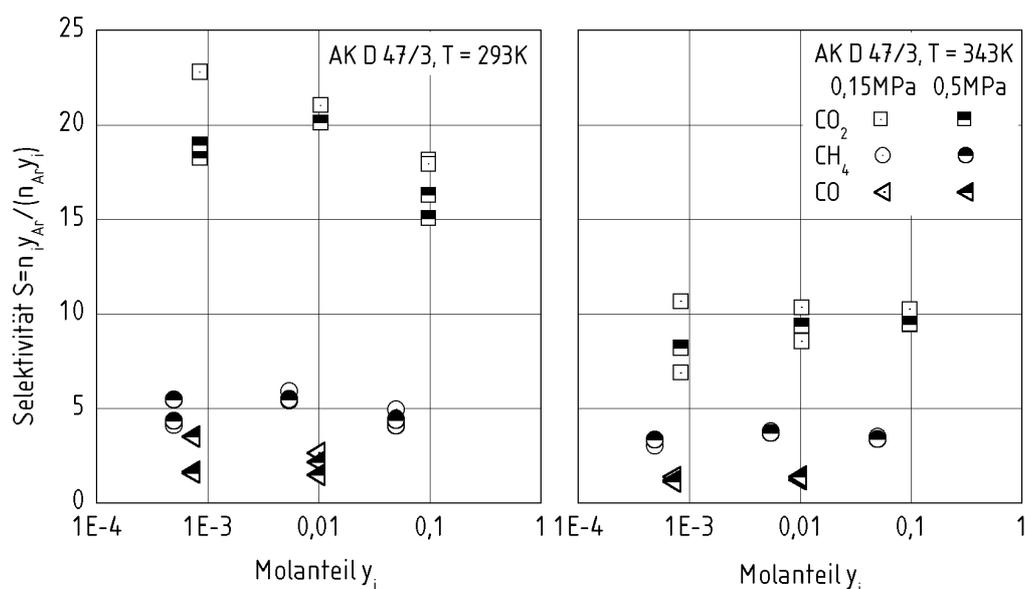


Bild 4.13: Selektivität des Adsorptionsgleichgewichts für Aktivkohle D 47/3 und die binären Gemische von Argon mit den Komponenten Kohlendioxid, Methan und Kohlenmonoxid

Im Bild 4.13 ist die Selektivität des binären Gemisches für die von Argon verschiedenen Komponenten in Abhängigkeit ihres Molanteils dargestellt. Die Selektivität der Komponenten gegenüber Argon wächst in der Reihenfolge Kohlenmonoxid, Methan, Kohlendioxid. Diese Reihenfolge bleibt erhalten für die gemessenen Temperaturen und Drücke. Es wird eine stärkere Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur als vom Druck erhalten. Die Abhängigkeit ist besonders ausgeprägt für die am stärksten adsorbierende Komponente Kohlendioxid.

Die gemessenen Selektivitäten streuen stärker als die adsorbierten Exzessesstoffmengen. Ein Grund dafür ist, dass die in der Selektivität enthaltenen Messgrößen durch Messungenauigkeiten unabhängig voneinander schwanken können. Weichen die Messwerte in entgegengesetzte Richtung vom wahren Wert ab, wird die Abweichung der Selektivität verstärkt.

Für die Reinigung von Schutzgasen ist die Selektivität der Komponenten ein Mass für die Eignung des Adsorbens für die Trennaufgabe. Die Koadsorption von Argon stellt einen potentiellen Verlust dar und ist aus wirtschaftlichen Gründen von Interesse.

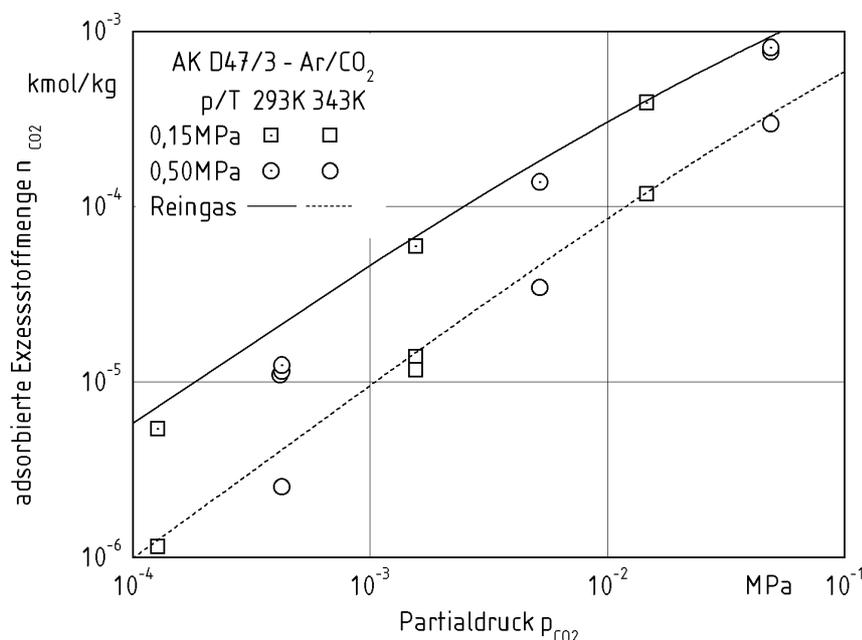


Bild 4.14: Adsorbierte Exzessesstoffmenge der Komponente Kohlendioxid für das Gemisch Argon/Kohlendioxid und für das reine Gas als Funktion des Partialdruckes

In Bild 4.14 ist die adsorbierte Exzessesstoffmenge der Komponente Kohlendioxid als Funktion des Partialdruckes dargestellt für die Adsorption im Gemisch mit Argon und als reines Gas. Infolge der

Koadsorption von Argon werden für das Gemisch negative Abweichungen der adsorbierten Exzessesstoffmenge im Vergleich zur Adsorption des reinen Kohlendioxids erhalten. Die Abweichung nimmt zu mit dem Gesamtdruck der Adsorption und sinkendem Partialdruck des Kohlendioxids. Die Messungen der adsorbierten Exzessesstoffmenge wurden für gleiche Gesamtdrucke durchgeführt. Ein geringerer Partialdruck des Kohlendioxids hat einen höheren Partialdruck des Argons zur Folge. Die erhöhten Abweichungen mit sinkendem Partialdrucks des Kohlendioxids sind also auf den höheren Argon-Partialdruck zurückzuführen. Das gleiche gilt für die höheren Abweichung für größeren Gesamtdruck. Auch hier steigt der Argon-Partialdruck.

4.3.3 Anpassen der binären Gleichgewichte an die erweiterte Langmuir-Gleichung

Die Theorie der adsorbierten Lösungen von Myers und Prausnitz erfordert das Lösen eines Gleichungssystems für die Berechnung des Gleichgewichts. Das Dimensionieren von Anlagen der Druckwechseladsorption erfordert die Berechnung des Adsorptionsgleichgewichts für jeden Orts- und Zeitschritt. Als Alternative für die Gleichgewichtsberechnung wird häufig die erweiterte Langmuir- bzw. Langmuir-Freundlich-Gleichung

$$\frac{n_i}{n_{i0}} = \frac{B_i(T) p_i^{m_i}}{1 + \sum_j B_j(T) p_j^{m_j}} \quad (3.9)$$

angewandt, wobei n_i die adsorbierte Exzessesstoffmenge der Komponente i , p_i ihren Partialdruck und T die Temperatur bezeichnen. Die Parameter n_{i0} , B_i und m_i werden an die gemessenen Exzessesstoffmengen angepasst.

Vorteilhaft ist, dass das Gleichgewicht einer Komponente nur durch eine Gleichung beschrieben wird. In numerischen Berechnungen kann so die Rechenzeit verkürzt werden. Als Nachteil ist die Beschränkung der Gleichgewichtsdarstellung auf den gemessenen Bereich anzusehen. Extrapolationen sind in der Regel nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich. Außerdem werden mit der Anpassungsmethode der kleinsten Fehlerquadrate kleine Exzessesstoffmengen geringer gewichtet als große Werte. Für kleine Molanteile wird in binären Gemischen deshalb eine geringere

Genauigkeit der Anpassung erhalten. Dies führt zu einer großen Abweichung der berechneten Selektivität für kleine Molanteile.

4.3.4 Vergleich gemessener und berechneter Gleichgewichte für ein Gemisch aus vier Komponenten

Ein Ziel der Untersuchungen ist das Dimensionieren einer Anlage zum Reinigen von Schutzgasen mittels Druckwechseladsorption. In diesem Abschnitt wird der Einfluß von Druck und Temperatur auf Gleichgewicht und Kinetik der Adsorption wird für ein Gemisch untersucht, das einer möglichen Zusammensetzung eines gebrauchten Schutzgases entspricht. Dazu wird untersucht, ob das Gleichgewicht der Adsorption aus den Gleichgewichten der reinen Gase prädiktiv berechnet werden kann. Untersucht wird die Adsorption eines Gasgemisches mit den Komponenten Argon, Kohlendioxid, Methan und Kohlenmonoxid für Drücke zwischen 0,1MPa und 0,5MPa und Temperaturen zwischen 293K und 343K.

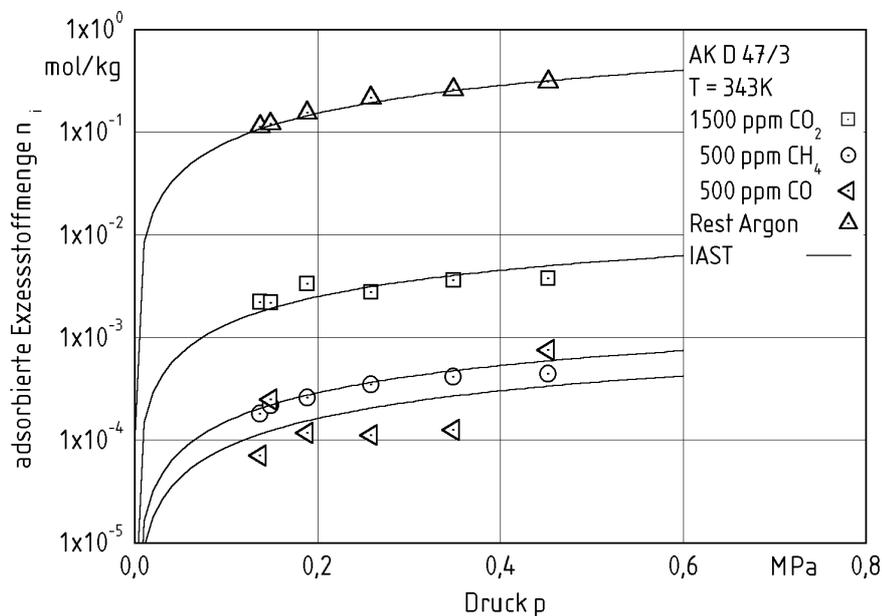


Bild 4.15: Gemessene und berechnete adsorbierte Exzessesstoffmengen der Komponenten eines Gasgemisches bestehend aus 1500ppm Kohlendioxid, 500ppm Methan, 500ppm Kohlenmonoxid und Argon für die Temperatur 343K und berechnet mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösungen (IAST)

In **Bild 4.15** ist die Adsorption aller Komponenten des Gemisches für die Temperatur 343K als Funktion des Druckes dargestellt. Für die adsorbierte Exzessesstoffmenge wurde die logarithmische

4. Ergebnisse für das Gleichgewicht

Teilung gewählt, weil sich die adsorbierten Mengen aufgrund der unterschiedlichen Anteile im Gasgemisch und der unterschiedlichen Selektivität um mehr als drei Größenordnungen unterscheiden. Obwohl Argon die unter gleichen Bedingungen am schwächsten adsorbierende Komponente ist, sind die adsorbierten Exzessesstoffmengen im Gemisch am größten, weil Argon den Hauptanteil des Gemisches stellt. Die übrigen Komponenten adsorbieren in der Reihenfolge Kohlendioxid, Methan und Kohlenmonoxid. Kohlenmonoxid adsorbiert vergleichbar wie Argon und Luft. Für die Analyse des Gasgemisches konnte diese Komponente nicht vollständig von der Leckluft des Desorbats getrennt werden. Dadurch entstehen die größeren Schwankungen der adsorbierten Exzessesstoffmenge im [Bild 4.15](#).

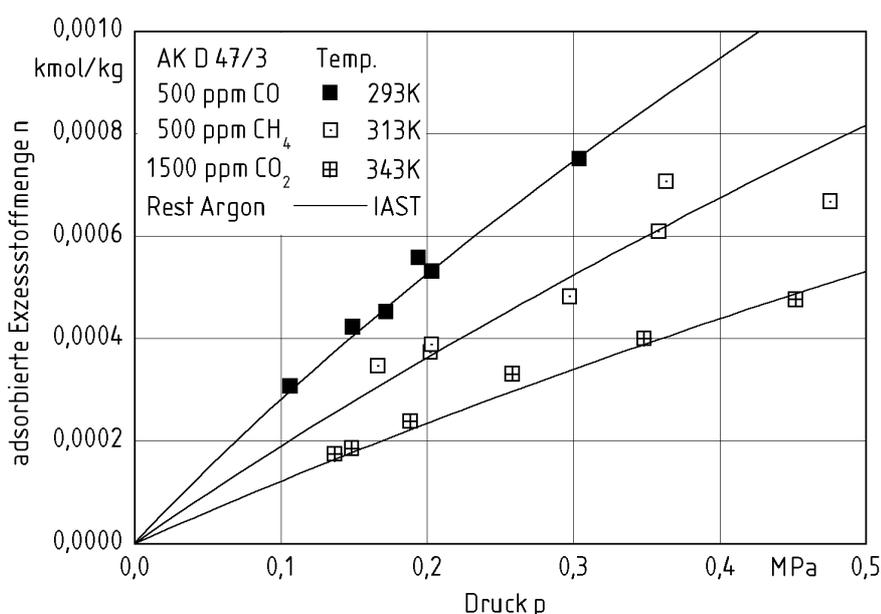
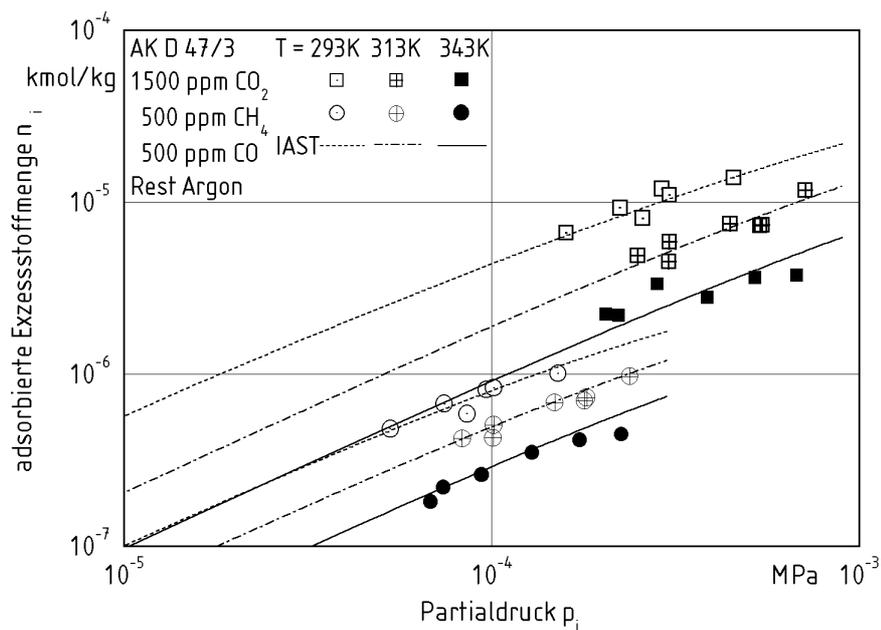


Bild 4.16: Gemessene und berechnete adsorbierte Exzessesstoffmengen eines Gasgemisches bestehend aus 1500ppm Kohlendioxid, 500ppm Methan, 500ppm Kohlenmonoxid und Argon und berechnet mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösungen (IAST)

In [Bild 4.16](#) ist die adsorbierte Exzessesstoffmenge des Gemisches als Funktion des Druckes mit der Temperatur als Parameter dargestellt. Die Einflüsse von Druck und Temperatur auf die Adsorption sind vergleichbar der der reinen Gase. Die adsorbierte Exzessesstoffmenge steigt mit dem Druck und sinkt mit steigender Temperatur. In [Bild 4.17](#) sind die gemessenen und berechneten adsorbierten Exzessesstoffmengen der Komponenten Kohlendioxid und Methan als Funktion ihrer Partialdrücke

dargestellt. Für Kohlendioxid wird eine stärkere Adsorption gemessen, die anhand der größeren Steigung der Isothermen sichtbar ist.

Die für die Trennung der Komponenten erforderliche stärkere Anreicherung der Verunreinigungen in der Adsorbatphase kann durch die Selektivität der Komponenten gegenüber Argon beschrieben werden. In [Bild 4.18](#) ist die Selektivität der Komponenten Kohlendioxid und Methan als Funktion des Druckes und der Temperatur dargestellt. Die Selektivität von Kohlendioxid gegenüber Argon ist für die untersuchten Drücke und Temperaturen größer im Vergleich zu Methan. Für Kohlendioxid werden Selektivitäten bis zu 23 gemessen im Vergleich zu 5 für Methan. Die Selektivität sinkt für steigende Drücke und Temperaturen. Die Selektivität ändert sich dabei stärker mit der Temperatur als mit dem Druck für die untersuchten Intervalle.



[Bild 4.17](#): Gemessene und berechnete adsorbierte Exzesstoffmengen der Komponenten Kohlendioxid und Methan eines Gasgemisches bestehend aus 1500ppm Kohlendioxid, 500ppm Methan, 500ppm Kohlenmonoxid und Argon und berechnet mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösungen (IAST)

Die Schwankungen der Messwerte im [Bild 4.18](#) sind verstärkt, weil in der Berechnung der Selektivität zwei voneinander abhängige Größen in Beziehung gesetzt werden. Wird der Molanteil der Verunreinigung zu groß gemessen, ist der mit der Schließbedingung berechnete Molanteil des Argons entsprechend kleiner.

4. Ergebnisse für das Gleichgewicht

Eine möglichst vollständige Trennung der Verunreinigungen vom Schutzgas wird durch eine hohe Selektivität der Komponenten begünstigt. Für die Reinigung gebrauchter Schutzgase ist deshalb eine Trennung des Gasgemisches für Adsorptionsdrücke kleiner 0,2MPa und Temperaturen im Bereich der Umgebungstemperatur anzustreben. Der apparative Aufwand wird dadurch vermindert. Es werden keine Kompressoren für den Druckaufbau des Adsorptionsschrittes benötigt. Die Adsorptionseinheit kann an die für die Absaugung des Schutzgases erforderlich Vakuumpumpe angeschlossen werden.

Die mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösungen (IAST) berechneten Exzessstoffmengen geben die gemessenen Abhängigkeiten von Druck und Temperatur wieder. Die berechneten Werte liegen im Bereich der Streuung der gemessenen Werte.

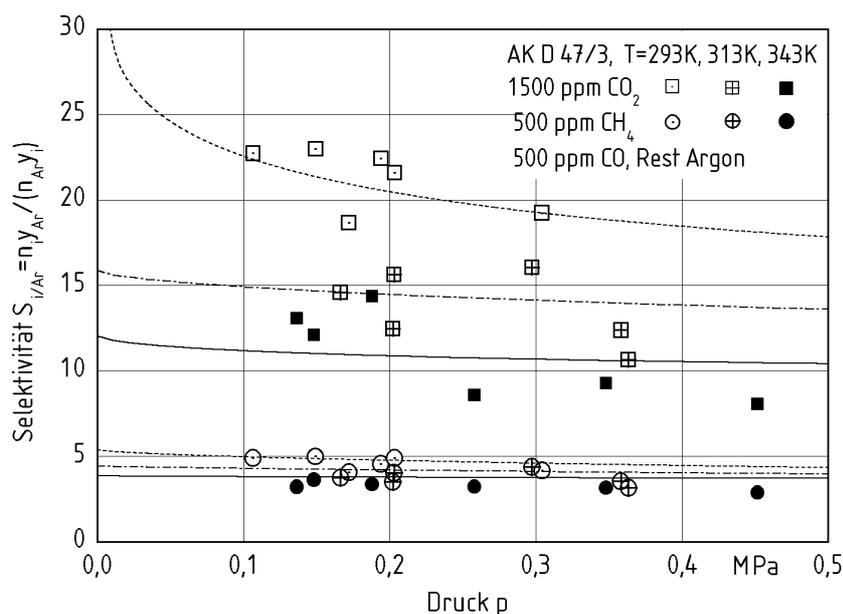


Bild 4.18: Gemessene und berechnete Selektivitäten der Komponenten Kohlendioxid und Methan eines Gasgemisches bestehend aus 1500ppm Kohlendioxid, 500ppm Methan, 500ppm Kohlenmonoxid und Argon und berechnet mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösungen (IAST)

5 Ergebnisse für den Stofftransport während der Adsorption

Der zeitliche Verlauf der ein- und ausfließenden Stoffströme in den Messungen zum Adsorptionsgleichgewicht enthält Informationen zur Adsorptionskinetik. Die Versuchsdurchführung für das Messen des Adsorptionsgleichgewichts besteht aus zwei Teilen. Im ersten Teil eines Versuches wird das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt. Dazu wird der evakuierte Adsorber zunächst mit dem Messgas befüllt und anschliessend bei konstantem Druck durchströmt. Ist das Gleichgewicht erreicht, wird das adsorbierte Gas im zweiten Teil vollständig desorbiert. Die Berechnung der adsorbierten Exzessstoffmenge und die Ergebnisse für das Adsorptionsgleichgewicht sind im vorangehenden Kapitel dargestellt.

Aus dem ersten Teil des Versuches können ebenfalls Daten für das Adsorptionsgleichgewicht erhalten werden. Mit dem zeitlichen Integral der Differenz der ein- und ausgehenden Stoffströme

$$\int_{t_0}^{t_1} (\dot{N}_{zu} - \dot{N}_{ab}) dt = N_{Gas} + N_{Ads} \quad (5.1)$$

werden ebenfalls die in der Desorption gemessenen Größen erhalten, wobei N_{zu} und N_{ab} die ein- und ausgehenden Stoffströme, N_{Gas} die im Lückenvolumen des Adsorbers vorhandene Stoffmenge, N_{Ads} die adsorbierte Stoffmenge sowie t_0 und t_1 die Zeit zu Beginn und Ende des Adsorptionsversuchs bezeichnen. Dieses Verfahren wird auch als dynamische Methode bezeichnet und wird ausführlicher in Kapitel 3.4.2 dargestellt. Die Genauigkeit der Messung ist jedoch geringer als für das Verfahren der vollständigen Desorption, weil die Differenz der Stoffströme über eine Zeit von mehreren Stunden integriert wird. Messfehler der Stoffströme gehen als Fehler erster Ordnung in die Berechnung ein. Für die Messung des Adsorptionsgleichgewichts wird deshalb das Verfahren der vollständigen Desorption gewählt.

Der zeitliche Verlauf des abströmenden Stoffstroms, die sogenannte Durchbruchkurve, gibt zusätzlich Aufschluss über die Adsorptionskinetik. Dies wird deutlich, wenn die Mengenbilanz der Adsorption betrachtet wird. Die Mengenbilanz in Strömungsrichtung einer adsorbierbaren

Komponente i ist für ein Element des Lückenvolumens im Adsorber

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(c_i u)}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \dot{r}_{Ai} \quad (5.2)$$

wobei c_i die Konzentration der Komponente i im Lückenvolumen des Adsorbers, u die Strömungsgeschwindigkeit, D_x den axialen Dispersionskoeffizienten, t die Zeit und x die Längenkoordinate in Strömungsrichtung bezeichnen. Die in Gl. (5.2) enthaltene Stoffstromsenke \dot{r}_{Ai} enthält die Adsorptionskinetik. Anhand der obigen Gleichung wird deutlich, dass die Adsorptionskinetik nur in Zusammenhang mit dem konvektiven Transport der Komponenten untersucht werden kann.

Die Adsorption führt zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten der selektiv adsorbierbaren Komponente. Dieser ist größer als der überlagerte Gradient der Gesamtkonzentration, der durch den strömungsbedingten Druckverlust und die Kompressibilität des Gases bewirkt wird. Die selektive Adsorption einer Komponente findet in einer begrenzten Zone statt, die als Stofftransportzone bezeichnet wird. Durch die örtliche Sättigung des Adsorbers und die dadurch bewirkte Verminderung des Adsorptionstoffstroms wandert die Stofftransportzone in Strömungsrichtung.

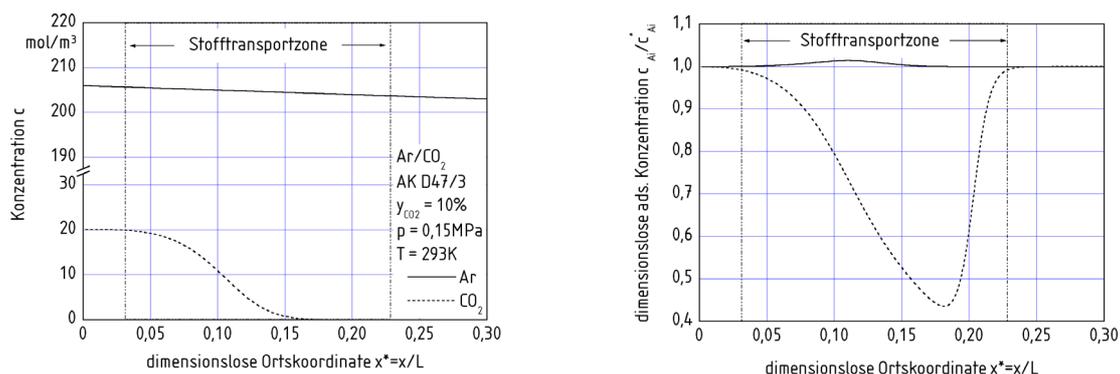


Bild 5.1: Berechnete Profile im Adsorber für die Konzentration der Gasphase und der adsorbierten Konzentration bezogen auf die Gleichgewichtskonzentration für die Adsorption von 9,78% Kohlendioxid und Argon auf Aktivkohle AK D47/3 für den Druck $p = 0,15\text{MPa}$ und die Temperatur $T = 293\text{K}$

In **Bild 5.1** sind berechnete Profile für die Konzentration der Gasphase und der adsorbierten Konzentration für den Ausschnitt des Adsorbers dargestellt, in dem sich die Stofftransportzone befindet. Der Bereich der Stofftransportzone ist anhand der Konzentration der Gasphase für kleine

Konzentrationen der selektiv adsorbierbaren Komponente nicht vollständig zu erkennen. Wie im rechten Teil von Bild 5.1 deutlich wird, findet bis zur dimensionslosen Ortskoordinate $x^* > 0,2$ ein Stofftransport statt, obwohl die Konzentration in der Gasphase gering ist.

Der Konzentrationsgradient der selektiv adsorbierten Komponente kann mit Fortschreiten der Konzentrationsfront zunehmen, wenn der Anstieg der Adsorptionsisotherme mit steigendem Druck geringer wird. Dies entspricht dem Verlauf des Typs I der Brunauer-Klassifikation, den die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gase aufweisen. Für diesen Fall bewirkt eine Konzentrationsänderung für niedrige Partialdrücke eine stärkere Zunahme der Adsorptionsgeschwindigkeit als für hohe Partialdrücke. Im rechten Teil von Bild 5.1 ist dies am steileren Verlauf der rechten Flanke erkennbar, für die der Partialdruck des Kohlendioxids klein ist. Der Gradient der Konzentrationsfront wird nur durch den Dispersionsterm der Kontinuitätsgleichung (5.2) begrenzt.

5.1 Numerische Lösung der Bilanzgleichungen

Die für die Adsorption massgebliche Mengenbilanz einer adsorbierbaren Komponente ist in Gl. (5.2) für die Strömung in Richtung der Koordinate x dargestellt. Zum Berechnen der Adsorptionskinetik wird das "Linear Driving Force"-Modell verwendet. In diesem Modell werden alle Stofftransportprozesse im Adsorbens durch einen einzigen Parameter erfasst, der als effektive Diffusionskonstante D_e bezeichnet wird. Die Änderung der adsorbierten Konzentration wird durch die Gleichung

$$\frac{\partial c_{Ai}}{\partial t} = \frac{15 D_e}{R_p} (c_{Ai}^* - c_{Ai}) \quad (5.3)$$

mit der Konzentration der Gasphase in Zusammenhang gebracht. In Gl. (5.3) bezeichnen c_{Ai} die adsorbierte Konzentration der Komponente i zur Zeit t , c_{Ai}^* die im Gleichgewicht mit der Gaskonzentration adsorbierte Konzentration, D_e die effektive Diffusionskonstante und R_p den Partikelradius. Das Modell wird in Kapitel 3.7 diskutiert. Die Impulsbilanz in Strömungsrichtung ist in kartesischen Koordinaten

$$c \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \left(\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \frac{4}{3} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right), \quad (5.4)$$

wobei c die Konzentration der Gasphase, u die Strömungsgeschwindigkeit, p den Druck, η die dynamische Viskosität, t die Zeit sowie y und z die Koordinaten normal zur Strömungsrichtung bezeichnen. Der Reibungsterm berücksichtigt die Scherspannungen infolge eines Geschwindigkeitsprofils normal zur Strömungsrichtung sowie Scherspannungen durch die Beschleunigung des Gases in Strömungsrichtung, ausgelöst durch den Druckgradienten und die Kompressibilität des Gases. Druck und Stoffmengenichte c des Gases sind durch die thermische Zustandsgleichung

$$p = Z c R_m T \quad (5.5)$$

gekoppelt, wobei Z den Realgasfaktor für den Druck p und die Temperatur T bezeichnet. Die Impulsbilanz (5.4) kann daher auch in Konzentrationsschreibweise

$$c \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = - Z R_m T \frac{\partial c}{\partial x} + \eta \left(\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \frac{4}{3} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \quad (5.6)$$

angegeben werden. Die in den vorgestellten Untersuchungen eingesetzten Stoffströme sind gering mit Reynoldszahlen kleiner Eins. Es können deshalb Vereinfachungen der Bilanzen vorgenommen werden, die für schleichende Strömung üblich sind. Die Trägheitsterme der Impulsbilanz werden vernachlässigt. Weiter ist im Reibungsterm der Anteil der Beschleunigung in Strömungsrichtung gering und wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Impulsbilanz wird dadurch auf die Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (5.7)$$

reduziert. Dafür kann die Impulsbilanz für durchströmte Schichtungen [411]

$$\Delta p = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \Psi \rho \bar{w}^2 \frac{H}{d_p} \quad (5.8)$$

mit dem Widerstandsgesetz für Granulatschichten nach Ergun

$$\Psi = \frac{150}{\text{Re}} + 1,75 \quad (5.9)$$

und der durch die Gleichung

$$\text{Re} = \frac{1}{1-\varepsilon} \frac{\bar{w} d_p \rho}{\eta} \quad (5.10)$$

definierten Reynoldszahl eingesetzt werden. In den Gl. (5.8) bis (5.10) bezeichnen ε den Lückengrad, Ψ die Widerstandszahl, ρ und η Dichte und Viskosität des Fluids, w die mittlere Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids, H die Höhe der Schichtung und d_p den Partikeldurchmesser. Für schleichende Strömung mit Reynoldszahlen $\text{Re}_p < 1$ ist der erste Term in Gl. (5.9) dominierend. Druck- und Konzentrationsgradient sind somit proportional zur Strömungsgeschwindigkeit. Die Strömungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Ortskoordinate, kann sich aber zeitlich ändern. Die Mengenbilanz kann deshalb ebenfalls vereinfacht werden, wodurch die Gleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \dot{r}_{Ai} \quad (5.11)$$

erhalten wird.

Die zu lösende Mengenbilanz in der vereinfachten Form von Gl. (5.11) ist vom parabolischen Typ. Der parabolische Dispersionsterm ist jedoch nur in der Stofftransportzone von Null verschieden. Für geringe Molanteile der selektiv adsorbierbaren Komponente und schwache Konzentrationsgradienten ist sein Beitrag vernachlässigbar. Unter diesen Voraussetzungen ist die Mengenbilanz

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(c_i u)}{\partial x} = \dot{r}_{Ai} \quad (5.12)$$

von hyperbolischer Form. Für die numerische Lösung wird das Programm "Conservation Law Package" von LeVeque [108] eingesetzt. Es wurde zur Lösung von Systemen homogener partieller Differentialgleichungen vom Typ

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial f(q)}{\partial x} = 0 \quad (5.13)$$

entwickelt. Der in der Mengenbilanz enthaltene Quellterm kann mit einem standardmäßigen Strangsplitting-Verfahren in die Lösung eingeführt werden. Die Gl. (5.12) wird deshalb in die Teilprobleme Gl. (5.13) und die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \dot{r}_{Ai} \quad (5.14)$$

überführt. Mit dem Strangsplitting wird zunächst Gl. (5.14) über einen halben Zeitschritt gelöst. Anschließend wird die homogene Gleichung (5.13) mit den aktualisierten Werten für q gelöst. Abschließend wird die Gleichung des Quellterms noch einmal für den verbliebenen halben Zeitschritt angewandt [109]. Die Methode erzielt stabile Ergebnisse, wenn die Bedingung

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} \max(u) \leq 1 \quad (5.15)$$

erfüllt ist. Das Programmpaket kontrolliert die Einhaltung des Stabilitätskriteriums (5.15) und definiert erforderlichenfalls die Zeitschrittweite neu.

Durch den Einsatz des Strangsplittings kann die homogene Gl. (5.13) mit der Methode von Godunow gelöst werden, die eine bessere Genauigkeit erzielt als mit der Einführung des Quellterms in die Lösung des Riemannproblems möglich wäre [109]. Für eine detaillierte Beschreibung der Methode wird auf die zitierte Literatur verwiesen. Da es sich nicht um eine Standardmethode handelt, wird im folgenden ein kurzer Überblick gegeben.

Die Methode von Godunov basiert in Zusammenhang mit der Gleichung für die Wellenfortpflanzung darauf, dass in jeder Zelle des finiten Volumens dV der Mittelwert der skalaren Größe q in Gl. (5.13) eine stückweise konstante Funktion q^* definiert. An den Zellgrenzen weist die so konstruierte Funktion q^* dann einen Sprung auf. In Zusammenhang mit Gl. (5.13) stellt dies ein Riemannproblem dar, dessen Lösung in einer Welle mit der Geschwindigkeit u ausgehend von den Zellgrenzen resultiert. Die Welle transportiert die stückweise konstante Funktion q^* und verändert die angrenzenden Zellmittelwerte. Hat die Funktion q steile Gradienten, kann die Verwendung stückweise konstanter Funktionen zu Ungenauigkeiten führen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die zweite Ableitung von q nicht verschwindet. Durch die Konstruktion von q^* aus stückweise linearen Funktionen wird die Genauigkeit für glatte Funktionen q um eine Ordnung verbessert. Die Definition des Riemannproblems bleibt dabei erhalten [109]. Im Programm von LeVeque sind die Methode von Godunov und die Korrekturfunktionen bereits implementiert. Für diese Arbeit wurden

die Gleichung des Quellterms (5.14) sowie die Anfangs- und Randbedingungen angepasst. Die Anfangsbedingung ist der evakuierte Adsorber mit

$$\begin{aligned} t = 0 \quad c_i(x) &= c_{0i} \\ c_{Ai}(x) &= c_{Ai}^*(c_{0i}(x)) \\ u(x) &= 0 \end{aligned} \quad (5.16)$$

wobei c_{0i} die Konzentration der Gasphase zu Beginn der Adsorption und c_{Ai}^* die zugehörige Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats bezeichnen. Als Randbedingung für die Einströmseite des Adsorbers wird eine konstante Stoffstromdichte

$$x = 0 \quad \dot{n}_1 = c_1 u_1 = \text{const.} \quad (5.17)$$

gewählt, wie sie in den Messungen verwendet wurde. Der Index 1 bezeichnet dabei die Größen an der Zuströmseite. Während des Druckaufbaus im einseitig geschlossenen Adsorber steigt die Konzentration c_1 an. Für die Stoffstrom-Randbedingung wird die Gleichung

$$[\dot{n}_1 - \dot{n}(x=0)] dA = \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{x=0} dV \quad (5.18)$$

für den Bilanzraum stromauf vom Adsorber gelöst. In Gl. (5.18) bezeichnen \dot{n}_1 die als Randbedingung durch die Fläche dA einfließende Stoffstromdichte, $\dot{n}(x=0)$ die in den Adsorber hineinfließende Stoffstromdichte, c die Konzentration im Bilanzvolumen dV und t die Zeit.

Für die Einstellung des Gleichgewicht im beidseitig offenen Adsorber wird konstante Strömungsgeschwindigkeit angenommen. Dadurch ist auch die Konzentration am Eintritt c_1 konstant.

Der Druckaufbau wird für den abströmseitig geschlossenen Adsorber durchgeführt, für den als Randbedingung

$$\begin{aligned} x = L \quad \dot{n}_2 &= 0, \\ \frac{\partial c_2}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \quad (5.19)$$

gilt. Während der Adsorption ist der Adsorber für den Durchfluss geöffnet. Auf der Abströmseite fließt das Gas durch ein nahezu geschlossenes Nadelventil. Dadurch entsteht die Druckdifferenz p_2 -

p_u zur Umgebung. Der Druck im Adsorber wird mit einer Zweipunktregelung in einem Intervall kleiner 0,3% des Adsorptionsdruckes gehalten. Die örtliche Konzentration im Adsorber kann daher als stationär angesehen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit am Austritt ist deshalb auch zeitlich nicht veränderlich. Weitere Randbedingungen für die Abströmseite müssen deshalb nicht vorgegeben werden.

5.2 Ergebnisse für die Druckaufbauphase

Ausgangspunkt der Messungen ist der evakuierte Adsorber. In der Phase des Druckaufbaus wird das Messgas mit konstantem Stoffmengenstrom in den Adsorber geleitet. In der Folge steigt der Druck im Adsorber kontinuierlich an. Im Bild 5.2 sind der gemessene und berechnete zeitliche Verlauf des Druckes vor dem Adsorber während einer Messung dargestellt.

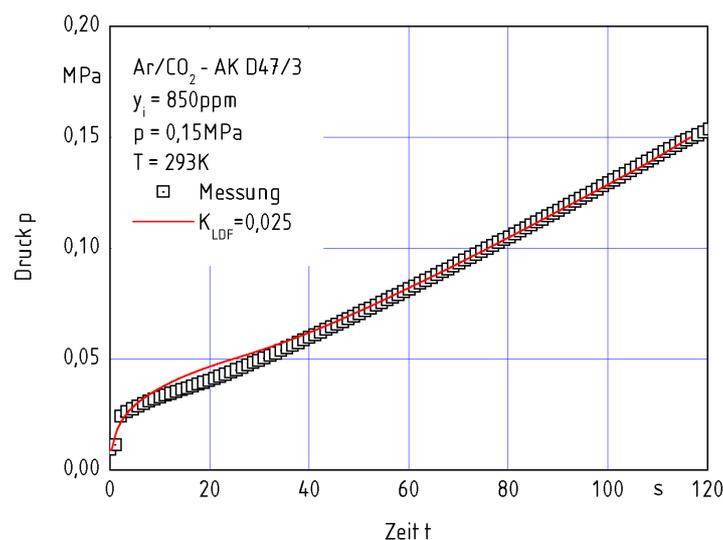


Bild 5.2: Vergleich des gemessenen und berechneten Drucks als Funktion der Zeit für die Adsorption von 850 ppm Kohlendioxid und Argon auf Aktivkohle AK D47/3

Der Sprung der Druckmesswerte ist auf das Überschwingverhalten des Massendurchflussreglers zurückzuführen. Ausserdem ist die Strömungsgeschwindigkeit für die Expansion des Gases in den evakuierten Behälter am Beginn der Messung hoch. Der Druckverlust für die Strömung ist daher auch hoch, weshalb die Steigung des Druckverlaufes zunächst abnimmt.

Die berechnete Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der Ortskoordinate und der Zeit ist in Bild 5.3 dargestellt. Im linken Teil des Bildes ist der Beginn der Messung dargestellt, bis die Front das

Ende des Adsorbers erreicht. Im rechten Teil des Bildes ist die Strömungsgeschwindigkeit für die Zeit bis zum Erreichen des Adsorptionsdruckes dargestellt.

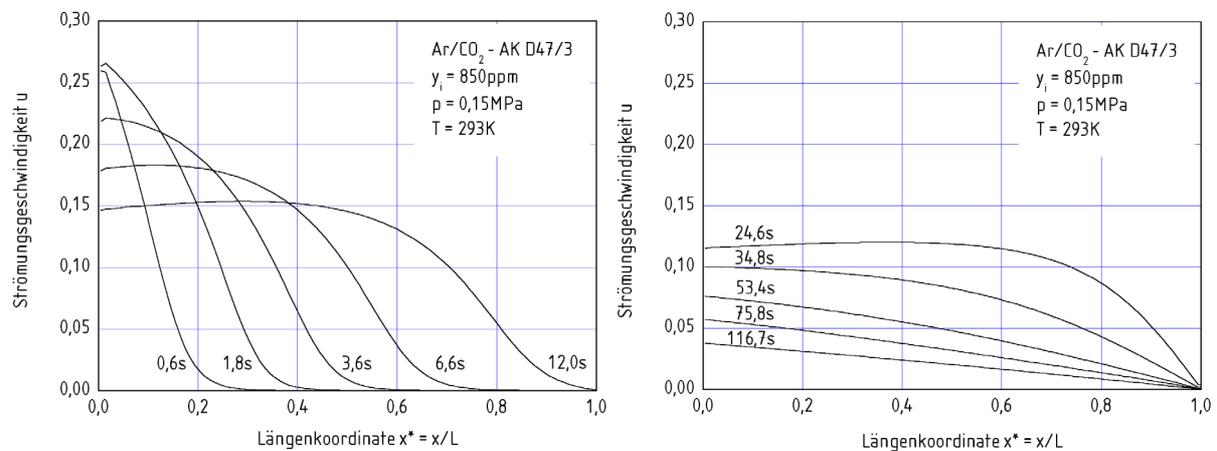


Bild 5.3: Berechnete Strömungsgeschwindigkeiten im Adsorber für die Adsorption von 850ppm Kohlendioxid und Argon auf Aktivkohle AK D47/3

Die Strömungsgeschwindigkeit am Eintritt sinkt mit zunehmender Konzentration der Gasphase. Dies wird durch die Vorgabe einer konstanten Stoffstromdichte am Eintritt erreicht. Die schnelle Fortbewegung der Wellenfront führt zu einem schnellen Konzentrationsausgleich im Adsorber. Es bildet sich ein stabiles Konzentrationsprofil aus, dessen Steigung mit zunehmendem Druck langsam abnimmt.

In [Bild 5.4](#) sind die berechneten Konzentrationsprofile für die Gesamtkonzentration und die Konzentration der selektiv adsorbierbaren Komponente dargestellt. Die Krümmung des Konzentrationsprofils des Kohlendioxid nimmt mit der Zeit zu. Dies kann mit der Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid begründet werden. Die Steigung der Isotherme nimmt mit steigendem Partialdruck des Kohlendioxids ab. Für niedrige Partialdrücke ist deshalb die Änderung der Adsorptionsgeschwindigkeit nach dem LDF-Modell größer als für hohe Partialdrücke.

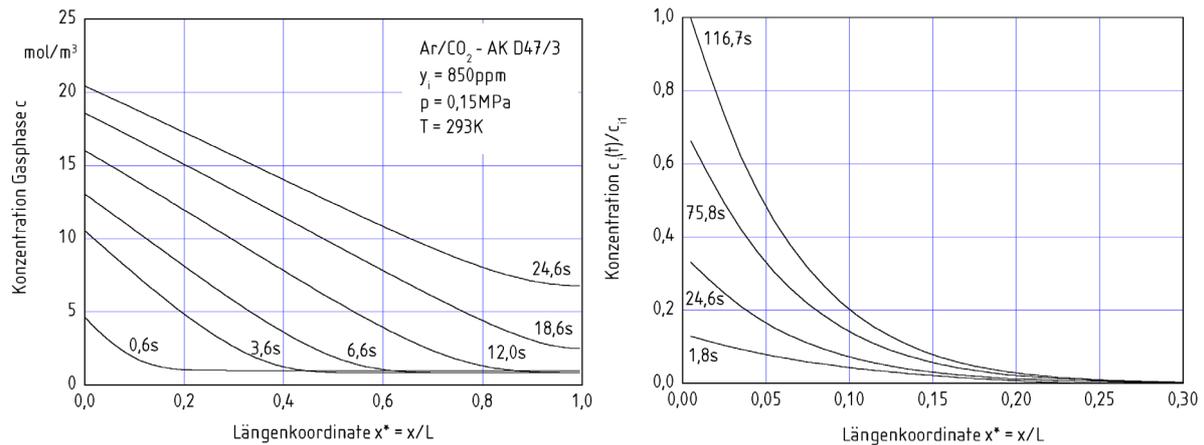


Bild 5.4: Berechnete Konzentrationsprofile im Adsorber als Funktion der Zeit für die Adsorption von 850ppm Kohlendioxid und Argon auf Aktivkohle AK D47/3, linkes Bild: Konzentration der Gasphase, rechtes Bild: Konzentration des Kohlendioxids

5.3 Vergleich gemessener und berechneter Durchbruchkurven

In Bild 5.5 sind gemessene und berechnete Durchbruchkurven für das binäre Gemisch Argon/Kohlendioxid dargestellt. Für die Zeitachse wird die dimensionslose Adsorptionszeit

$$t^* = \frac{u t}{L} \quad (5.20)$$

gewählt, wobei u die Strömungsgeschwindigkeit des Gases, L die Länge der Adsorptionsschicht und t die Zeit bezeichnen. Die dimensionslose Adsorptionszeit gibt an, um welchen Faktor sich der Durchbruch einer selektiv adsorbierenden Komponente verzögert im Vergleich zu einer inerten Komponente. Die Durchbruchzeit dieser inerten Komponente wird als stöchiometrische Durchbruchzeit

$$t_s = \frac{L}{u} \quad (5.21)$$

bezeichnet. Die dimensionslose Adsorptionszeit kann daher auch als

$$t^* = t / t_s \quad (5.22)$$

angegeben werden.

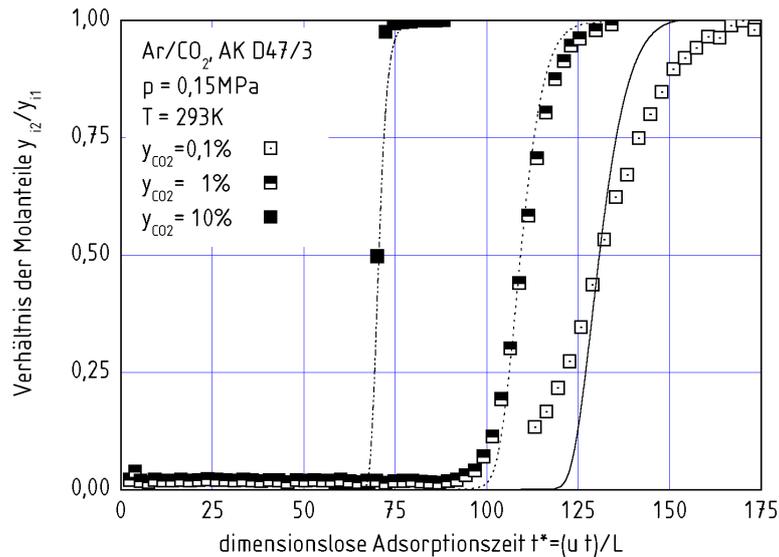


Bild 5.5: Gemessene Durchbruchkurven für das Gemisch Argon/Kohlendioxid und Aktivkohle AK 47/3 für den Druck $p = 0,15\text{MPa}$ und die Temperatur $T = 293\text{K}$ mit dem Molanteil als Parameter

Die dimensionslose Durchbruchzeit nimmt ab mit zunehmendem Molanteil der selektiv adsorbierbaren Komponente. Dies ist auf die begrenzte Kapazität des Adsorbers zurückzuführen. Ist das Adsorptionsgleichgewicht an einer Stelle des Adsorbers erreicht, verschiebt sich die Stofftransportzone in Strömungsrichtung.

Die Steigung der Durchbruchkurve ändert sich ebenfalls mit dem Molanteil. In Bild 5.6 sind gemessene und berechnete Durchbruchkurven für das binäre Gemisch Argon/Kohlendioxid dargestellt. Variiert werden der Druck und die Temperatur des Gasmisches und der Molanteil des Kohlendioxids. Um die Kurven für die verschiedenen Bedingungen besser vergleichen zu können, werden die Molanteile des abströmenden Gases auf die Molanteile des zuströmenden Gases bezogen. Die Zeit wird als Differenz zur Durchbruchzeit der halben Eingangskonzentration t_{50} angegeben.

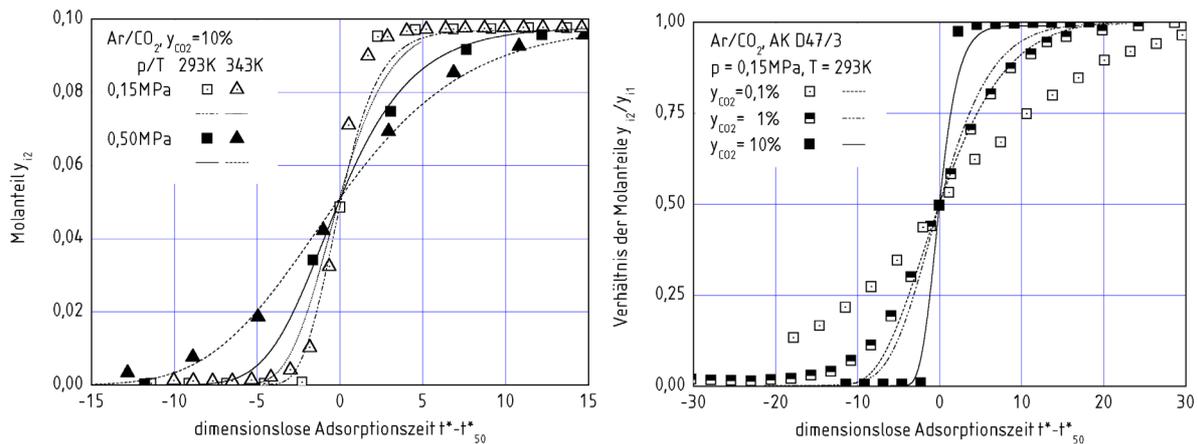


Bild 5.6: Zeitlich verschobene gemessene und berechnete Durchbruchkurven für das Gasgemisch Argon/Kohlendioxid. Linkes Bild mit $y_{CO_2} = 0,0978$ und den Parametern Druck und Temperatur, rechtes Bild für den Druck $p = 0,15\text{MPa}$ und die Temperatur $T = 293\text{K}$ mit dem Molanteil als Parameter

Der Einfluss des Molanteils der selektiv adsorbierbaren Komponente auf den Anstieg der Durchbruchskurve im rechten Teil von **Bild 5.6** ist deutlich größer als der Einfluss von Druck und Temperatur im linken Bild. Die Abhängigkeit der Steigungen von Druck und Temperatur für konstanten Molanteil wird für den Beginn des Durchbruchs durch die Berechnungen gut wiedergegeben. Die gemessenen Verläufe im rechten Teil von **Bild 5.6** weichen jedoch von den berechneten ab. Für die Erklärung dieses Ergebnisses muss der Einfluß des konvektiven Transports während des Druckaufbaus berücksichtigt werden. Während der Expansion des Gases in den evakuierten Adsorber erreicht das Gas Strömungsgeschwindigkeiten, die wesentlich über der Geschwindigkeit der Adsorption liegen. Das nahezu unveränderte Messgas wird also zunächst konvektiv durch den gesamten Adsorber transportiert. Dieser Zusammenhang kann mit der LDF-Gleichung, Gl. (5.3), erläutert werden. Danach ist die Geschwindigkeit der Adsorption abhängig von der Differenz zwischen der im Gleichgewicht adsorbierten Exzessesstoffmenge und der aktuell vorhandenen Exzessesstoffmenge. Im evakuierten Adsorber ist die Exzessesstoffmenge nahezu Null. Die Geschwindigkeit der Adsorption ist demnach proportional der Exzessesstoffmenge im Gleichgewicht für den aktuellen Partialdruck. Zu Beginn des Druckaufbaus im Vakuum ist also die Geschwindigkeit der Adsorption sehr klein während die Strömungsgeschwindigkeit gross ist. Ein ausgeprägtes Konzentrationsprofil mit lokal begrenzter Stofftransportzone, wie es im **Bild 5.1** dargestellt ist, kann

zunächst nicht erhalten werden. Für große Molanteile des Messgases steigt die Adsorptionsgeschwindigkeit während des Druckaufbaus an. Die anfangs breite Verteilung der Gaskonzentration wird durch selektive Adsorption abgebaut. Eine begrenzte Stofftransportzone kann sich ausbilden. Für kleine Molanteile ist der Abbau der Anfangsverteilung langsamer. Die Stofftransportzone ist entsprechend breiter.

6 Anwendung der Adsorption für die Reinigung von Schutzgasen

Aufgabe des vorgestellten Verfahrens ist es, gebrauchte argonhaltige Schutzgase des Schweißens unter Wasser so aufzuarbeiten, dass eine erneute Verwendung möglich ist. Die Anforderungen an Schutzgase werden durch Normen und Richtlinien festgelegt [110]. Danach dürfen Schutzgase ohne Zusatzkomponenten nicht mehr als 40ppmv Fremdanteile enthalten.

6.1 Erfassen der Schweißgase

Zunächst sind die Gase für die Reinigung bereitzustellen. Dazu werden in einem Schneidbecken Untersuchungen durchgeführt. In Bild 6.1 ist die Versuchsanlage schematisch und als Fotografie dargestellt. Das Schutzgas wird von einem Schirm aufgefangen und mit einer Vakuumpumpe in den Vorratsbehälter gefördert. Der Wirkungsgrad des Absaugens ist abhängig vom Volumenstrom des Schutzgases und von der Druckdifferenz zwischen Schirm und Vorratsbehälter. In Bild 6.1 sind Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt.

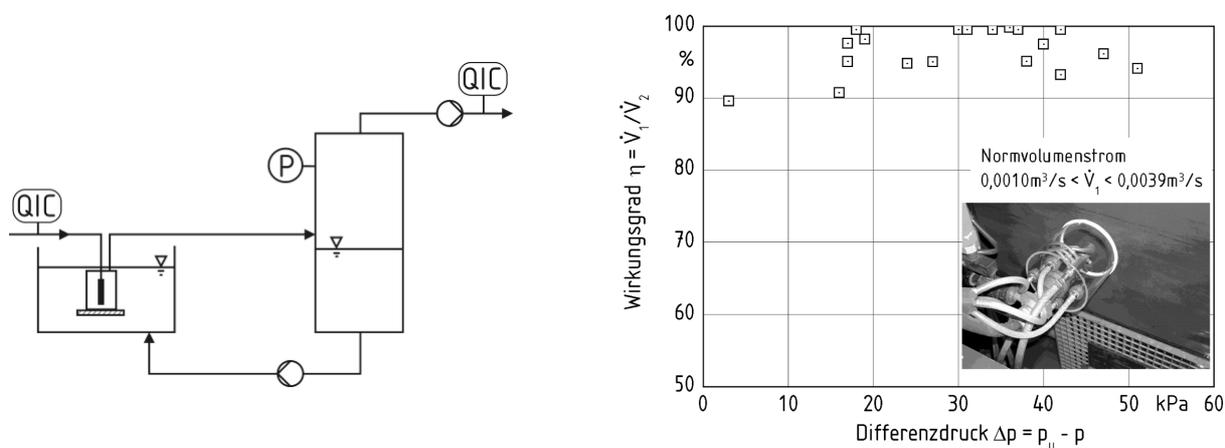


Bild 6.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus und Ergebnisse für den Wirkungsgrad des Absaugens für das Schweißen unter Wasser

Das eingesetzte Schutzgas kann zu mehr als 90% erfasst werden. Die Schwankung der Ergebnisse ist ein Resultat der instationären Mehrphasenströmung in der Leitung zum Behälter. Durch die erzeugte Druckdifferenz zur Umgebung zur Förderung des Gases wird auch das umgebende Wasser angesaugt. Dadurch wird eine pulsierende Kolbenströmung mit zeitlich stark veränderlichem Druckverlust erhalten. Der Druck im Absaugschirm ist deshalb auch veränderlich, was zu einer nicht konstanten Absaugung führt.

6.2 Kriterien für die Verfahrenswahl

Das abgesaugte Schutzgas ist entsprechend den Normen und Richtlinien [110] zu reinigen. Weitere Kriterien für die Wahl des Verfahrens sind die geringe Konzentration der Verunreinigungen, deren Zusammensetzung sich auch zeitlich verändern kann. Für den Betrieb der vorgeschlagenen Anlage ist zu beachten, dass kein verfahrenstechnisch geschultes Personal am Ort ist. Dazu herrscht ein geringes Problembewusstsein für die Notwendigkeit der Kreislaufführung des Schutzgases.

Daraus werden die Anforderungen abgeleitet, dass ein automatisierter Betrieb der Anlage möglich sein muss. Die Wartungsintervalle sollten möglichst lang sein. Betriebsmittel und Hilfsstoffe sollten nicht eingesetzt werden, um Bedienfehler zu vermeiden. Die Bedienung soll einfach sein. Die Anlage soll wenig Platz beanspruchen. Die Investitionskosten müssen niedrig sein.

Von den bewährten Trennverfahren für Gasmische scheidet Verfahren mit einer nassen Wäsche aus. Es wird Platz für eine Regenerationsanlage der Waschflüssigkeit benötigt. Die Waschflüssigkeit muss zudem regelmäßig geprüft und erneuert werden. Membranverfahren sind für geringe Schadstoffkonzentrationen nicht geeignet. Der Stofftransport durch die porenfreien Gasmembranen erfordert einen grossen Gradienten des Partialdrucks, um die erforderlichen Stoffströme zu erreichen. Dadurch werden die Investitionskosten für die Anschaffung eines Kompressors erhöht, der zusätzlich gewartet werden muss. Alternativ kann die Membranfläche vergrößert werden, wodurch die Investitionskosten steigen.

Adsorptionsverfahren werden dagegen häufig für das Abtrennen von Spurenkonzentrationen eingesetzt. Der Stofftransport durch das poröse Adsorbens ist schneller als durch eine porenfreie Membran. Können handelsübliche Adsorbentien eingesetzt werden, sind die Investitionskosten geringer als für Membranen. Es werden keine Betriebs- und Hilfsstoffe benötigt. Wird ein Vakuumdruckwechselzyklus eingesetzt, kann die Investition in einen Kompressor entfallen. Eine Vakuumpumpe kann für die Regeneration eingesetzt werden.

Die zu reinigenden Gase Helium und Argon sind schwache Adsorptive. Dies gilt auch für den während des Schweißens und Schneidens in geringen Mengen entstehenden Wasserstoff. Dieser

kann nicht in einem Schritt mit den übrigen Verunreinigungen entfernt werden. Als Massnahme wird die katalytische Oxidation vorgesehen. Das Verfahren für die Reinigung des Gasgemisches ist in Bild 6.2 dargestellt.

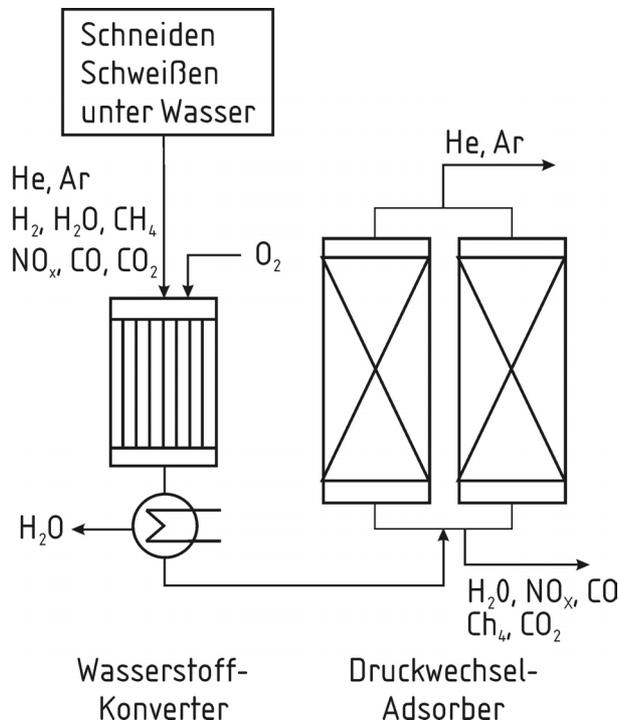


Bild 6.2: Verfahren für das Reinigen gebrauchter Schutz- und Prozessgase für das Schweißen und Schneiden unter Wasser

6.3 Ergebnisse für die katalytische Oxidation von Wasserstoff

Ziel der katalytischen Oxidation ist es, den Anteil des Wasserstoffs im Gasgemisch soweit zu reduzieren, dass die Normen für Schutzgase [110] bezüglich der Fremdanteile erfüllt werden. Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Nickel sind im Temperaturbereich von 300 bis 600 K aktive Katalysatoren [111].

Für die katalytische Umsetzung wird ein Palladium-Katalysator verwendet. Der Katalysator hat eine Monolithstruktur für geringe Druckverluste bei der Durchströmung. Die Strömungskanäle haben einen quadratischen Querschnitt von 10^{-6} m^2 und einer Länge von 0,085 m. Der Durchmesser des Monolithen beträgt 0,104 m. Für die chemische Umsetzung wird nur ein Teil der Querschnittsfläche verwendet. Durch die übrigen Kanäle wird der Katalysator gekühlt. Die beiden Bereiche werden durch temperaturbeständige Graphitdichtungen voneinander getrennt. Die Temperatur auf den

Katalysatoroberflächen wird mit Widerstandsthermometern vom Typ PT100 gemessen. Die Versuchsanlage ist schematisch in Bild 6.3 dargestellt.

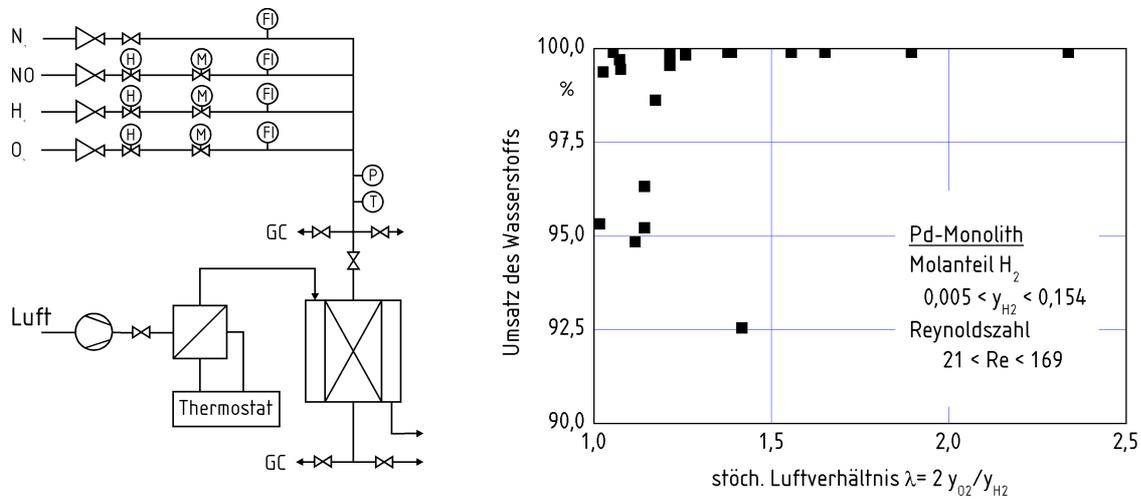


Bild 6.3: Experimentelle Ergebnisse für die katalytische Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff für einen Palladium-Monolithkatalysator und schematische Darstellung der Versuchsanlage

In Bild 6.3 ist der Umsatz des Wasserstoffs als Funktion des stöchiometrischen Luftverhältnisses λ dargestellt. Das stöchiometrische Luftverhältnis wird gemäß der Brutto-Reaktionsgleichung



durch die Gleichung

$$\lambda \equiv 2 \cdot \frac{y_{O_2}}{y_{H_2}} \quad (6.2)$$

definiert, wobei y_{O_2} und y_{H_2} den molaren Sauerstoff- und Wasserstoffmolanteil bezeichnen. Für stöchiometrische Luftverhältnisse größer 1,2 wird ein vollständiger Umsatz des Wasserstoffs erreicht. Die Nachweisgrenze für Wasserstoff ist 150ppm mit dem eingesetzten Wärmeleitfähigkeitsdetektor des Gaschromatografen HP6890 der Firma Agilent.

6.4 Gasreinigung für Schutzgase mittels Adsorption

Die vorgereinigten Gase werden der Adsorptionseinheit zugeführt. Die Gleichgewichte und der Stofftransport für Aktivkohle sind in den vorangehenden Kapiteln beschrieben. Die Komponenten Methan und Kohlendioxid können mit Selektivitäten von fünf und 20 für die Temperatur 293K und

den Druck 0,15MPa in einem Schritt von Argon getrennt werden. Für Kohlenmonoxid mit einer Selektivität von zwei wird eine zweite Adsorptionsschicht vorgesehen. Für die polare Komponente sind Zeolithe geeignet. Ihre weite Verbreitung sichert gute Verfügbarkeit und geringe Investitionskosten. Nachteilig ist, dass Kohlendioxid sehr stark auf Zeolithen wie Molekularsieb 5A adsorbiert. Mit einem Druckwechselzyklus kann das Adsorbens nicht vollständig regeneriert werden. Zusätzlich zu den im Kapitel 1.4 angeführten Komponenten enthalten Gasgemische aus Anwendungen unter Wasser Wasserdampf. Diese Komponente adsorbiert ebenfalls irreversibel in einem Druckwechselzyklus. Deshalb wird eine Silicagelschicht der Aktivkohle vorgeschaltet. Ihre Aufgabe ist es, den Wasserdampf zu binden und einen Durchbruch zur Zeolithschicht zu verhindern. Zusätzlich adsorbiert Kohlendioxid in geringeren Mengen, während die übrigen Komponenten, insbesondere Argon, vernachlässigbare Exzessstoffmengen für Silicagel haben. Für Kohlendioxid ist durch die geeignete Wahl der Adsorptionszeit oder durch Überwachen des von der Aktivkohle abströmenden Molanteils die irreversible Adsorption auf dem Zeolith zu verhindern.

Für Silicagel und Molekularsieb 5A liegen keine eigenen Ergebnisse für das Gleichgewicht und den Stofftransport vor. Die Daten werden der Literatur entnommen [79].

In Bild 6.4 sind für die drei Schichten des Adsorbers die berechneten Molanteile der Komponenten des Schutzgases als Funktion der dimensionslosen Adsorptionszeit dargestellt. Vorteil der dimensionslosen Darstellung ist, dass die Ergebnisse für den Bereich der Strömungsgeschwindigkeit gelten, in dem diese von gleicher Größenordnung wie die Geschwindigkeit der Adsorption ist. In diesem Fall ist der Stofftransport der Adsorption bestimmend für die Konzentrationsprofile der selektiv adsorbierbaren Komponenten. Ist andererseits der konvektive Transport durch den Adsorber dominierend, nimmt die Steigung Konzentrationsprofile ab und die Komponenten treten zu einem früheren Zeitpunkt aus dem Adsorber aus. Dieses Ergebnis ist unerwünscht. Adsorptionsbetten werden in der Praxis mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten betrieben. Die Annahme ähnlicher Konzentrationsprofile ist gerechtfertigt.

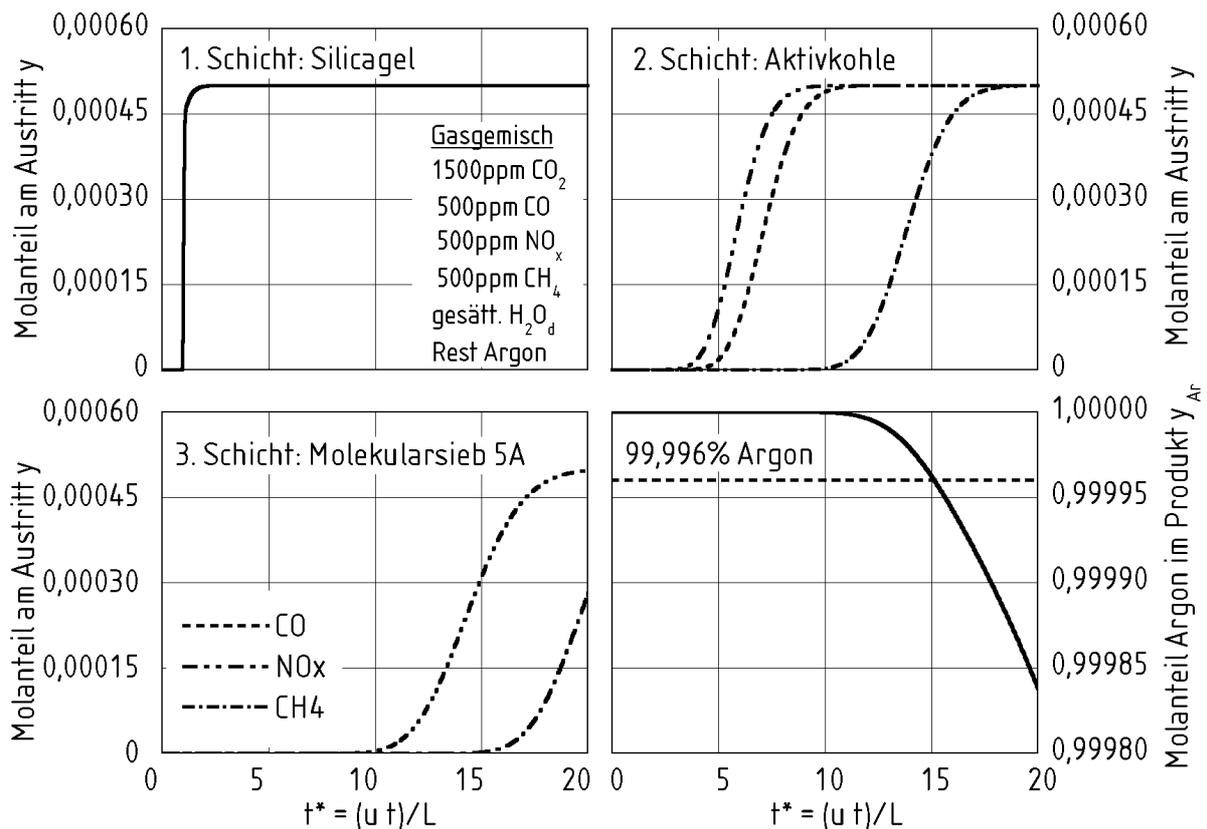


Bild 6.4: Berechnete Molanteile der Gaskomponenten eines Argon-Schutzgasgemisches am Austritt der Adsorberschichten Silicagel, Aktivkohle und Molekularsieb 5A und der Molanteil des Argons im Produkt als Funktion der dimensionslosen Adsorptionszeit

Der Wasserdampf wird von der Silicagelschicht vollständig adsorbiert für den betrachteten Zeitraum.

Die übrigen Komponenten verlassen nach der stöchiometrischen Durchbruchzeit diese Schicht und beaufschlagen die Aktivkohleschicht. Wie im Kapitel zum Adsorptionsgleichgewicht dargestellt, werden die Komponenten Kohlendioxid und Methan selektiv adsorbiert. Die Adsorption von Kohlenmonoxid und Stickoxid ist geringer. Diese Komponenten gelangen zuerst zur letzten Schicht Molekularsieb 5A. Diese adsorbiert bevorzugt Kohlenmonoxid gegenüber Stickoxid und Methan. Dadurch verlässt Stickoxid als erste Verunreinigung den Adsorber, gefolgt von Methan.

Im rechten unteren Teil von **Bild 6.4** ist der Molanteil von Argon im Produkt dargestellt. Es wird unterstellt, dass der vom Adsorber abströmende Stoffstrom in einen Vorlagebehälter fließt, aus dem zunächst nichts entnommen wird. Für vollständige Mischung im Vorlagebehälter wird der Molanteil des Argons

$$y_{Ar}^P = \frac{1}{N_P} \int_{t=0}^t y_{Ar} \dot{N}_2 dt \quad (6.3)$$

als integraler zeitlicher Mittelwert erhalten, wobei N_p die Stoffmenge im Vorlagebehälter, \dot{N}_2 den abströmenden Stoffstrom, y_{Ar} seinen Argonmolanteil und t die Zeit bezeichnen. Die übliche Gasqualität für Schutzgase mit 99,996% Argon ist mit den vorgeschlagenen Adsorbenschichten erreichbar.

7 Zusammenfassung

Adsorptionsverfahren werden zum Trennen von Gasgemischen und zum Reinigen von Gasströmen eingesetzt. Für das Dimensionieren der Adsorptionsanlagen werden Gleichgewicht und Stofftransport der adsorbierbaren Komponenten des Gemisches berechnet. Dafür sind mehrere Theorien bekannt, deren Auswahl und Verbesserung durch die mangelnde Datenbasis behindert wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Gleichgewicht und Stofftransport der Adsorption von Gemischen aus Argon, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan für Aktivkohle experimentell und theoretisch zu untersuchen. Die erhaltenen Ergebnisse können für die Reinigung und Wiederverwertung gebrauchter Schutz- und Prozessgase aus Argon beim Schweißen und Schneiden metallischer Werkstoffe eingesetzt werden. Diese enthalten nach dem Gebrauch die untersuchten Komponenten mit Molanteilen kleiner 0,005.

Der Einfluss des Molanteils der selektiv adsorbierbaren Komponenten wird mit binären Gemischen aus Argon und je einer der Komponenten Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan untersucht. Für ein quarternäres Gemisch, das die angegebenen Komponenten in einer für gebrauchte Schutzgase des Schweißens typischen Zusammensetzung enthält, wird der Einfluss von Druck und Temperatur untersucht. Als Messmethode wird das Verfahren der vollständigen Desorption eingesetzt.

Die gemessenen Exzessesstoffmengen steigen mit dem Molanteil der selektiv adsorbierbaren Komponente und dem Druck. Für gleichen Druck und Molanteil sind sie geringer für höhere Temperaturen. Für Methan als selektiver Komponente mit einem Molanteil von 0,01 wird ein ausgeprägtes Minimum der Exzessesstoffmenge des Gemisches gemessen. Die Selektivität der Komponenten gegenüber Argon steigt in der Reihenfolge Kohlenmonoxid, Methan und Kohlendioxid. Die Selektivität ist stärker abhängig von der Temperatur als vom Druck, die Reihenfolge bleibt jedoch für die untersuchten Drücke und Temperaturen erhalten. Für die Reinigung

gebrauchter Schutzgase sind geringe Drücke und Temperaturen günstig, weil eine hohe Selektivität der abzuscheidenden Komponenten und geringe Koadsorption von Argon erhalten wird.

Dazu wird untersucht, ob die gemessenen Ergebnisse für das Gleichgewicht der Adsorption mit den Gleichgewichten der reinen Gase prädiktiv berechnet werden können. Es wird die Theorie der ideal adsorbierten Lösungen nach Myers und Prausnitz eingesetzt. Die Gleichgewichte der reinen Gase werden mit der Gleichung von Toth beschrieben. Die berechneten Exzessstoffmengen weichen von den gemessenen für Kohlendioxid mit einem mittleren relativen Fehler von 5%, für Methan 8% und für Kohlenmonoxid 23% ab.

Die gewählte Messmethode für das Gleichgewicht stellt auch Informationen zum Stofftransport zur Verfügung. Dazu werden die Mengen- und Impulsbilanzen für den instationären Transport eines kompressiblen Fluids gelöst. Es wird ein Algorithmus eingesetzt, der für die Lösung der hyperbolischen Differentialgleichung der Wellenausbreitung entwickelt wurde. Das Adsorptionsgleichgewicht wird mit der erweiterten Langmuir-Freundlich-Gleichung berechnet. Für den Stofftransport wird die Gleichung von Glueckauf eingesetzt. Die Steigung der gemessenen Durchbruchkurven wird geringer mit dem Molanteil der selektiv adsorbierbaren Komponente. Mit der gewählten Berechnungsmethode wird der Zusammenhang ebenfalls erhalten, die Größenordnung der Änderung wird nicht wiedergegeben.

Für die Reinigung und Wiederverwertung gebrauchter Schutzgase wird eine Anlage mit einer Adsorptionseinheit konzipiert. Als Adsorptionsschichten werden Aktivkohle und Molekularsieb 5A vorgesehen. Es werden Berechnungen der Konzentrationsverläufe durchgeführt. Die gewählten Adsorbentien sind geeignet, das Schutzgas Argon in der erforderlichen Reinheit zu produzieren.

8 Literatur

- [1] D. M. Ruthven: Report of PSA Discussion; Proc. 4th Int. Conf. Fundamentals of Adsorption, 17.-22.5.1992, Kyoto, Japan. 787/793
- [2] M. D. LeVan: Adsorption processes and modeling: present and future; Proc. 6th Int. Conf. Fundamentals of Adsorption, 24.-28.5.1998, Giens, Frankreich, 19/28
- [3] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao: Activated carbon for gas separation and storage; Carbon 34 (1996) 1, 1/12
- [4] K. Knoblauch, J. Reichenberger, H. Jüntgen: Sauerstoff und Stickstoff; Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 28 (1975) 9
- [5] Alfons Mersmann, Goetz-Gerald Boerger, Stephan Scholl: Separation and recovery of gaseous substances by adsorption; Chem Ing Tech 63 (1991) 9, 892/903
- [6] A. Schröder, M. Klüppel, R.H. Schuster, J. Heidberg: Energetic Surface Heterogeneity of Carbon Black; KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 54 (2001) 5, 260/266
- [7] W. Otten, W. Gail, Th. Frey: Einsatzmöglichkeiten hydrophober Zeolithe in der Adsorptionstechnik; Chemie Ingenieur Technik 64 (1992) 10, 915/925
- [8] S. Sircar: Recent trends in pressure swing adsorption: Production of multiple products from a multicomponent feed gas; Gas Sep. Purif. 7 2, 69/73
- [9] G. V. Baron: Industrial gas separation using PSA; Separation technology : proceedings of the third International Symposium on Separation Technology, 201/220
- [10] Michael Sakuth, Arnold Schweer, Stefan Sander, Jens Meyer, Juergen Gmehling: Databank and software package for adsorption equilibria of gases and vapors; Chem. Eng. Technol. 21 (1998) 11, 866/869
- [11] Tigges, K.-D. , Mewes, D., Mayinger, F.: Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Reinigung von Schweißgasen und Schweißrauch, Abschlußbericht MTK O193 B, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Institut für Verfahrenstechnik der Universität Hannover, 1984
- [12] Priesmeyer, U.: Thermische Schneidverfahren und Werkstoffreaktionen im Hinblick auf die Entstehung von Staub und Aerosolen, Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [13] Waldie, B., Harris, W.K.: Dross and ultrafine particulate formation in underwater plasma-arc cutting; final report, Commission of the European Communities: Report EUR vol. 13798, Luxembourg, 1991
- [14] D.G. Hartzog, S. Sircar: Sensitivity of PSA Process Performance to Input Variables; Adsorption 1 (1992) 2, 133/151
- [16] A. Malek, S. Farooq: Study of a six-bed pressure swing adsorption process; AIChE Journal 43 (1997) 10, 2509/2523
- [17] O. Talu: Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments; Adv. Colloid Interface Sci. 76-77 (1998), 227/269
- [18] W. Kast: Adsorption aus der Gasphase: ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren; Weinheim: VCH, 1988

- [19] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special References to the Determination of Surface Area and Porosity; *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 4, 603/619
- [20] K.S.W. Sing: Physisorption of gases by microporous solids; In: *Adsorption by porous solids*, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3 Nr. 555, 1/7
- [21] O. Talu, F. Meunier: Adsorption of Associating Molecules in Micropores and Application to Water on Carbon; *AIChE Journal* 42 (1996) 3, 809/819
- [22] S. Blacher, B. Sahouli, B. Heinrichs, J.-P. Pirard: Micropore size distribution of Activated Carbons; *Langmuir* 16 (2000), 6754/6756
- [23] R. T. Yang: *Gas separation by adsorption processes*; London: Imperial College Press 1997
- [24] S. Maurer, A. Mersmann und W. Peukert: Henry coefficient of adsorption predicted from solid Hamaker constants; *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001), 3443/3453
- [25] G.M. Martinez, D. Basmadjian: Towards a General Gas Adsorption Isotherm; *Chem. Eng. Sci.* 51 7, 1043/1054
- [26] U. von Gemmingen: New approach to adsorption isotherms; *Gas Separation & Purification* 7 (1993) 3, 175/181
- [27] Richard T. Maurer: Multimodel Approach to Mixed-Gas Adsorption Equilibria Prediction; *AIChE Journal* 43 (1997) 2, 388/397
- [28] Werner Sievers, Alfons Mersmann: Single and multicomponent adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification processes; *Chem. Eng. Technol.* 17 (1994) 5, 325/337
- [29] I. Langmuir: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum; *J. Amer. Chem. Soc.* 40 (1918), 1361/1403
- [30] Toth, J.: Gas-Dampf-Adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, I. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* 30 (1962), 415
- [31] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers; *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938), 309/319
- [32] C.M. Yon, P.H. Turnock; *AIChE Symp. Ser.* 67 (1971) 117, 3
- [33] C. Kemball, E.K. Rideal, E.A. Guggenheim: Thermodynamics of Monolayers; *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948), 948/954
- [34] A. Kapoor, J.A. Ritter und R.T. Yang: An extended Langmuir model for adsorption of gas mixtures on heterogeneous surfaces; *Langmuir* 6 (1990), 660/664
- [35] R. Staudt, F. Dreisbach, J.U. Keller: *Generalized Isotherms for Mono- and Multicomponent Adsorption*; *Fundamentals of Adsorption*, Boston, Massachusetts, 1996, 865-872
- [36] U. von Gemmingen: Adsorptive Gasphasengleichgewichte bei kleinem Bedeckungsgrad; *Chem.-Ing.-Technik* 73 (2001) 4, 352/357
- [37] A.L. Myers, J.M. Prausnitz: Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption; *AIChE Journal* 11 (1965) 121/127

- [38] S. Scholl, M. Schachtl, W. Sievers, P. Schweighart und A. Mersmann: Calculation methods for multicomponent adsorption equilibria; *Chem. Eng. Technol.* 14 (1991), 311/324
- [39] M.M. Dubinin: The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces; *Chemical Review* 60 (1960), 235/241
- [40] S.J., Yang, R.T. Doong: A simple potential-theory model for predicting mixed-gas adsorption; *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988), 630-635
- [41] U., Schlünder, E.U. Eiden: Adsorption equilibria of pure vapours and their binary mixtures on activated carbon, Part I: single-component equilibria; *Chem. Eng. Proc.* 28 (1990), 1-11
- [42] D.M. Ruthven: Simple Theoretical Adsorption Isotherm for Zeolites; *Nature, Phys. Sci.* 232 (1971), 70/71
- [43] D.M. Ruthven, F. Wong: Generalized Statistical Model for the Prediction of Binary Adsorption Equilibria in Zeolites; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 24 (1985), 27/32
- [44] S. Sircar: Measurement of Gibbsian Surface Excess; *AIChE Journal* 47 (2001) 5, 1169/1176
- [45] S. Sircar: Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption – Revisited; *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), 3670/3682
- [46] S. Sircar: Excess properties and thermodynamics of multicomponent gas adsorption; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 81 (1985), 1527/1540
- [47] R. Humayun, D. L. Tomasko: High-Resolution Adsorption Isotherms of Supercritical Carbon Dioxide on Activated Carbon; *AIChE Journal* 46 (2000) 10, 2065-2075
- [48] M.M.K. Salem, P. Braeuer, M. v. Szombathely, M. Heuchel, P. Harting, K. Quitzsch: Thermodynamics of High-Pressure Adsorption of Argon, Nitrogen, and Methane on Microporus Adsorbents; *Langmuir* 14 (1998), 3376/3389
- [49] F. Dreisbach, R. Staudt, J.U. Keller: High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and ternary Mixtures on Activated Carbon; *Adsorption* 5 (1999), 215/227
- [50] R. Staudt, G. Saller, M. Tomalla, J.U. Keller: A Note on Gravimetric Measurements of Gas-Adsorption Equilibria; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993) 1, 98-105
- [51] M., Lorenz, P. Meyer: Adsorptionsdaten an porösen Systemen und ihre Standardisierung; *Fortschritt-Berichte VDI : Reihe 3, Verfahrenstechnik* Nr. 555, S. 33-52
- [52] Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN): Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption (Entwurf); *DIN 66 135 – 1/4*
- [53] R. Reich, W.T. Ziegler und K.A. Rogers: Adsorption of methane, ethane and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon dioxide on activated carbon at 201-301K and pressures to 35 atmospheres; *Ind. Engng. Process Des. Dev* 19 (1980), 336/344
- [54] M. Sakuth, J. Meyer, J. Gmehling: Einfluß der Hydrophobizität von Y-Zeolithen auf das binäre Adsorptionsgleichgewicht Dampf/Feststoff; *Chem.-Ing.-Technik* 65 (1993) 5, 582-584
- [55] D.A. Steffan und A. Akgerman: Thermodynamic Modeling of Binary and ternary Adsorption on Silica Gel; *AIChE Journal* 47 (2001) 5, 1234/1246

- [56] O. Talu, I. Zwiebel: Multicomponent Adsorption Equilibria of Nonideal Mixtures; *AIChE Journal* 32 (1986) 8, 1263-1276
- [57] Y.D. Chen, J.A. Ritter, R.T. Yang: Nonideal Adsorption from multicomponent gas mixtures at elevated pressures on a 5A molecular sieve; *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 9, 2877/2894
- [58] D.D., Hu, X., Mayfield, P.L.J. Do: Multicomponent adsorption of ethane, n-butane and n-pentane in activated carbon; *Gas Sep. Purif.* 5 (1991) 3, 35 - 48
- [59] D.B. Shah, D.M. Ruthven: Measurement of zeolitic diffusivities and equilibrium isotherms by chromatography; *AIChE Journal* 23 (1977), 804 / 809
- [60] N. Haq, D.M. Ruthven: Chromatographic Study of Sorption and Diffusion in 4A Zeolite; *J. Coll. Interface Sci.* 112 (1986) 1, 154/163
- [61] D.M. Ruthven, R. Kumar: An Experimental Study of Single-Component and Binary Adsorption Equilibria by a Chromatography Method; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (1980), 27/32
- [62] H.A. Boniface, D.M. Ruthven: Chromatographic Adsorption with Sinusoidal Input; *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 11, 2053/2061
- [63] A. Malek, S. Farooq: Determination of Equilibrium Isotherms Using Dynamic Column Breakthrough and Constant Flow Equilibrium Desorption; *J. Chem. Eng. Data* 41 1, 25/32
- [64] M.C. Tsai, W.N. Chen, P.L. Cen, R.T. Yang, R.M. Kornosky, N.T. Holcombe, J.P. Strakey: Adsorption of gas mixture on activated carbon; *Carbon* 23 (1985) 2, 167-173
- [65] E. van der Vlist, J. van der Meijden: Determination of adsorption isotherms of the components of binary gas mixtures by gas chromatography; *J. Chromatogr.* 79 (1973), 1/13
- [66] P.D. Rolniak, R. Kobayashi: Adsorption of Methane and Several Mixtures of Methane and Carbon Dioxide at Elevated Pressures and Near Ambient Temperatures on 5A and 13X Molecular Sieves by Tracer Perturbation Chromatography; *AIChE Journal* 26 (1980) 4, 616/625
- [67] S. Brandani, M.A. Jama, D.M. Ruthven: ZLC Measurements under non-linear conditions; *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), 1205/1212
- [68] J.U. Keller, F. Dreisbach, H. Rave, R. Staudt, M. Tomalla: Measurement of Gas Mixture Adsorption Equilibria of Natural Gas Compounds on Microporous Sorbents; *Adsorption* 5 (1999), 199/214
- [69] G.W., Knaebel, K.S., Ikels, K.G. Miller: Equilibria of nitrogen, oxygen, argon and air in molecular sieve 5A; *AIChE Journal* 33 (1987) 2, 194-201
- [70] G.W. Miller: Adsorption of nitrogen, oxygen, argon and ternary mixtures of these gases in 13X molecular sieve; *AIChE Symposium Series* 83 259, 28/39
- [71] Yuji Waksugi, Sentaro Ozawa, Yoshisada Ogino: Physical adsorption of gases at high pressure V; *Journal of colloid and interface science* 79 (1981) 2, 399/409
- [72] H. Verelst, G.V. Baron: Adsorption of Oxygen, Nitrogen, and Argon on 5A Molecular Sieve; *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985), 66/70
- [73] N. D. Hutson, R. T Yang: Structural Effects on Adsorption of Atmospheric Gases in Mixed Li,Ag-X-Zeolite; *AIChE Journal* 46 (2000) 11, 2305-2317

- [74] J.A. Martens, D. Ghys, M. Van de Voorde, H. Verelst, G. Baron, P.A. Jacobs: Chromatographic Study of the Adsorption of O₂, N₂, Ar, and CH₄ in Cation exchanged A, X and Y Zeolites; Proc. 3rd Int. Symp. Separation technology, Elsevier 1994, 819/828
- [75] M. Van den Voorde, Y. Tavernier, J. Martens, H. Verelst, P. Jacobs, G. Baron: Chromatographic Study of Adsorption Equilibria and Micropore Diffusion Constants of Permanent Gases in Synthetic Zeolites of the LTA, FAU, and SOD Type; Proc. Int. Symp. Gas Separation Techn. Elsevier 1990, 303/309
- [76] R.M. Barrer, J.W. Sutherland: Inclusion complexes of faujasite with paraffins and permanent gases; Proc. Royal Soc. London Ser. A 237 (1956) 1211, 439/463
- [77] M.A. Sheikh, E.Z. Hamad: A Three-Phase Model for sorption isotherm in Zeolite Adsorbents; Chem. Eng. Commun. 163 (1998), 201/271
- [78] J.A. Ritter, R.T. Yang : Equilibrium adsorption of multicomponent gas mixtures at elevated pressures; Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987), 1679-1686
- [79] W. Sievers: Über das Gleichgewicht der Adsorption in Anlagen zur Wasserstoffgewinnung; Dissertation, TU München, 1993
- [80] H. Brüggendick: Wasserstoff-Gewinnung aus Kokereigas durch Druckwechseladsorption an einem Kohlenstoff-Molekularsieb; Dissertation, UGH Essen, 1985
- [81] F.R. Siperstein, A.L. Myers: Mixed Gas Adsorption; AIChE Journal 47 (2001) 5, 1141/1159
- [82] D. Bernache-Assollant, G. Thomas: Mécanisme de Fixation d'un Gaz sur une Zéolithe; J. Chim. Phys. 73 (1976) 11-12, 967/974
- [83] S. U. Rege, R. T. Yang, M. A. Buzanowski: Sorbents for air prepurification in air separation; Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 4827-4838
- [84] U. Quesel, W. Kast: Gravimetrische Messung des Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichts mit Analyse des Desorbats; Fortschritt-Berichte VDI : Reihe 3, Verfahrenstechnik Nr. 555, 109/129
- [85] R.J. Wilson, R.P. Danner: Adsorption of Synthesis Gas-Mixture Components on Activated Carbon; J. Chem. Eng. Data 28 (1983), 14/18
- [86] R. Schöllner, T. Franke, P.-O. Mahn, G. Kluge: Experimentelle Bestimmung und mathematische Modellierung von Einzel- und Zweikomponentengemischisothermen; Chemische Technik 6 (1993) 12, 453/460
- [87] D.M. Ruthven: Sorption of Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, Methane and Binary Mixtures of these Gases in 5A Molecular Sieve; AIChE Journal 22 (1976) 4, 753/759
- [88] J.T. Nolan, T.W. McKeehan, R.P. Danner: Equilibrium Adsorption of Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, and Their Binary Mixtures on Molecular Sieve Type 10X; J. Chem. Eng. Data 26 (1981), 112/115
- [89] E.A. Ustinov, L.E. Klyuev: Adsorption Equilibrium of Binary Mixtures in Zeolites and State of Adsorbed Phase; Adsorption 5 (1999), 331/343

- [90] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N.: Transport Phenomena; J. Wiley & Sons, New York, 1960
- [91] Ruthven, D.M., Farooq, S., Knaebel, K.S.: Pressure Swing Adsorption; VCH Publishers, New York, 1994
- [92] F. Kapteijn, J.A. Moulijn, R. Krishna: The generalized Maxwell-Stefan model for diffusion in zeolites: sorbate molecules with different saturation loadings; Chem. Eng. Sci. 55 (2000), 2923/2930
- [93] C.-T. Chou, S.-C. Kuang: Experiments on a Rapid Pressure Swing Adsorption Process for Air Separation; Fundamentals of Adsorption, Boston, Massachusetts, 1996
- [94] E. Glueckauf: Theory of Chromatography; Trans. Faraday Soc. 51 (1955), 1540/1551
- [95] S. Sircar, J.R. Hufton: Intraparticle Adsorbate Concentration Profile for Linear Driving Force Model; AIChE Journal 46 (2000) 3
- [96] Jaeyoung Yang, Chang-Ha Lee: Adsorption dynamics of a layered bed PSA for H₂ recovery from coke oven gas; AIChE Journal 44 (1998) 6, 1325/1334
- [97] Chang-Ha Lee, Jaeyoung Yang, Hyungwoong Ahn: Effects of carbon-to-zeolite ratio on layered bed H₂ PSA for coke oven gas; AIChE Journal 45 (1999) 3, 535/545
- [98] J.-H. Park, J.-N. Kim, S.-H. Cho: Performance analysis of Four-Bed H₂ PSA Process Using Layered Beds; AIChE Journal 46 (2000) 4, 790/802
- [99] Shivaji Sircar: Pressure swing adsorption technology; Adsorption: science and technology, NATO ASI series : Applied sciences 158, 285/321
- [100] S.U. Rege, R.T. Yang, K. Quian, M.A. Buzanowski: Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds; Chem. Eng. Sci. 56 (2001), 2745/2759
- [101] N.D. Hutson, S.U. Rege, R.T. Yang: Mixed Cation Zeolites: LiXAgY-X as a Superior Adsorbent for Air Separation; AIChE Journal, 45 (1999) 4, 724/733
- [102] S. Farooq, D.M. Ruthven: Dynamics of kinetically controlled binary adsorption in a fixed bed; AIChE Journal 37 (1991) 2, 299/301
- [103] N. Sundaram, R.T. Yang: Effects of main and cross term diffusivities on kinetic separations by pressure swing adsorption; Chem. Eng. Sci. 53 (1998) 10, 1901/1912
- [104] Farooq, S., Ruthven, D.M.: Numerical Simulation of a Kinetically Controlled PSA Separation Process; Adsorption Processes for Gas Separation, Gif-sur-Yvette (France) 9-12 (1991), 107/112
- [105] Y. Liu, J.A. Ritter, B.K. Kaul: Pressure Swing Adsorption Cycles for Improved Solvent Vapor Enrichment; AIChE Journal 56 (2000) 3, 540/551
- [106] H.-J. Bart, R. Germerdonk: Numerical simulation of toluene adsorption on activated carbon in a technical column in low concentration range; Chem. Eng. Technol. 19 (1996) 4, 347/356
- [107] A. L. Myers: Adsorption equilibrium, AIChE Summer National Meeting, 19.08.1991, Pittsburgh
- [108] LeVeque, R. J.: Numerical Methods for Conservation Laws, Birkhäuser-Verlag, 1990
- [109] LeVeque, R. J.: Wave propagation algorithms for multi-dimensional hyperbolic systems, J. Computational Physics 131 (1997), S. 327-353

- [110] Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN): Schutzgase zum Lichtbogenschweißen und Schneiden, DIN EN 439, Mai 1995
- [111] V. Ponc, G. C. Bond: Catalysis by metals and alloys, Amsterdam: Elsevier Verlag, 1995

Wissenschaftlicher Bildungsgang des Verfassers

1. **Angaben zur Person**

Name: S c h e u c h, Sven
Geboren: 24.06.1970 in Erfurt
Familienstand: verheiratet
Nationalität: deutsch

2. **Schulbildung**

1977-1987 26. Polytechnische Oberschule, Erfurt
1987-1989 Erweiterte Oberschule „Heinrich Mann“, Erfurt
Allgemeine Hochschulreife "sehr gut"

3. **Hochschulausbildung**

1990-1996 Studium Diplom Maschinenbau, Universität Hannover
1992 Vordiplom: "gut"
1994/ 95 Auslandsstudium, University of Bradford, UK
1996 Diplom "sehr gut"
1991-1993 Doppelstudium Maschinenbau/ Sozialwissenschaften und Geschichte,
Universität Hannover

4. **Berufliche Tätigkeit**

1996-1997 Zivildienst am Öko-Insitut Freiburg, Bereich Chemie
1997-2001 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Verfahrenstechnik der
Universität Hannover (Prof. Dr.-Ing. Dieter Mewes)