

Auswahl von Sorbenzien für die Gasphasenadsorption*

Ulrich Eiden und Jürgen Ciprian**

Für ein Gasphasen-Adsorptionsverfahren muß zumeist auf experimentellem Wege ein geeignetes Sorbens, und zwar gleichermaßen geeignet für Adsorption wie für Desorption, gefunden werden. Hierzu wurden Sorbenzien aus der Gruppe der Aktivkohlen, der Adsorberharze und der Zeolithe unter Ad- und Desorptionsbedingungen miteinander verglichen. Die Sorbenzien wurden auch auf ihre Funktionssicherheit geprüft. Betriebsprobleme können Störkomponenten in Form von Wasserdampf oder (irreversibel adsorbierenden) Hochsiedern verursachen. Von Vorteil ist in jedem Fall, wenn die verwendeten Sorbenzien möglichst wenig „anfällig“ gegenüber Störkomponenten sind. Die (in der Praxis unerwünschte) Ko-Adsorption von Wasserdampf führt in der Regel zu einer reduzierten Kapazität des Sorbens. Es zeigte sich ferner, daß die Einzelstoff-Beladung eines Hochsieders in Spurenkonzentration in derselben Größenordnung wie die der Leitkomponente liegen kann, so daß für die Leitkomponente kaum noch Adsorptionskapazität verfügbar ist. Allerdings können aufgrund des Untersuchungsumfanges bezüglich der angesprochenen Punkte keine generellen Empfehlungen für die einzelnen Sorbenziengruppen gegeben werden.

Selection of Sorbents for Gas Phase Adsorption. For gas phase adsorption processes it is almost always necessary to select a suitable sorbent by experiment, i.e. a sorbent that is suitable for adsorption as well as for desorption. Therefore sorbents from the group of activated carbons, adsorbent resins and zeolites have been tested and compared with each other under adsorption and desorption conditions. The sorbents have also been checked for reliable function. Operational disturbances are often caused by components such as water vapor or (irreversibly adsorbing) high boiling components. In any case it is useful to select adsorbents which are not susceptible to interference by these components. The co-adsorption of water vapor, undesirable in practice, normally leads to a reduced adsorbent capacity. It is also shown that a single high boiling component, present in traces in the gas, loads the adsorbent to the same extent as the pure main component, so that there is hardly any capacity left for the main component. The range of investigation was insufficient to draw up general rules for the different groups of sorbents referring to the points considered.

1 Einleitung

In der Abluftreinigung – mit oder ohne Wertstoffrückgewinnung – haben sich Adsorptionsverfahren vor allem als quasikontinuierliche Festbettverfahren, aber auch in Form diverser kontinuierlicher Prozesse durchgesetzt [1–3]. Allen Verfahrensvarianten ist gemeinsam, daß sich die adsorbierbaren Komponenten während der Beladephase auf dem Sorbens aufkonzentrieren, und daß während der Regenerierphase ein Desorptionsstrom, meist ein Gemisch aus einem Hilfsmedium (Dampf, Inertgas, etc.) und den desorbierten Komponenten, anfällt (Abb. 1). In der betrieblichen Praxis befinden sich in der Abluft neben der Leitkomponente A meist weitere Komponenten, z. B. Hochsieder, hier als Störkomponente S bezeichnet, oder Wasserdampf W, deren Verhalten unter betrieblichen Aspekten von besonderem Interesse ist.

Eng mit der Wahl eines geeigneten Verfahrens- und Apparatekonzeptes verknüpft ist die Frage, welches Sorbens sich für ein bestimmtes Problem eignet. Es liegen, abgesehen von Erfahrungsregeln, meist nur unzureichende Informationen vor, um für ein Problem das geeignete Sorbens auszuwählen. In der Literatur wird zwar häufig auf die Besonderheiten des „klassischen“ Sorbens Aktivkohle eingegangen [4, 5], ein direkter Vergleich verschiedener Sorbenziengruppen ist aber eher die Ausnahme. Neben fluiddynamischen und kinetischen Kriterien spielt das Adsorptionsgleichgewicht die dominierende Rolle. Die wesentlichen Kriterien sind dabei möglichst hohe Aufkonzentrierung auf dem Sorbens und aus betrieblicher Sicht gute Desorbierbarkeit, geringe „Anfälligkeit“ gegenüber Hochsiedern und geringe Adsorption

von Wasserdampf. Hier soll auf diese Thematik für drei technisch wichtige Sorbenziengruppen (Aktivkohlen, Adsorberharze, hydrophobisierte Zeolithe) eingegangen werden.

Unabhängig von dieser Themenstellung ist bei den drei verschiedenen Sorbenziengruppen zunächst folgendes festzuhalten: Aktivkohlen sind nach wie vor das Standardsorbens für Lösungsmittelrückgewinnung und Abluftreinigung [1, 5]. Rohmaterialien für die Herstellung von Aktivkohlen sind C-haltige Materialien wie Steinkohle, Holzkohle, Torf, Kokosnußschalen oder Erdölpech [6]. Aktivkohlen sind nur in gewissen Grenzen reproduzierbar herzustellen (ein Hauch von Alchemie bleibt). Sie können auch unerwünschte Nebenreaktionen hervorrufen, so daß stets Sicherheitsaspekte zu beachten sind. Es sind großtechnisch realisierte Reaktionen bekannt, bei denen Aktivkohle gezielt als Katalysator eingesetzt wird, wie beispielsweise bei der Synthese von Phosgen oder Thionylchlorid. Der Einsatz bei höheren Temperaturen in der Abluftreinigung ist besonders bei der Desorption begrenzt wegen der Selbstentzündungsgefahr, u. U. in Verbindung mit der Freisetzung der Adsorptionswärme und/oder katalytischen Nebenreaktionen. Eine thermische Reaktivierung ist bei den für die Gasphasenadsorption eingesetzten Form-Aktivkohlen noch relativ

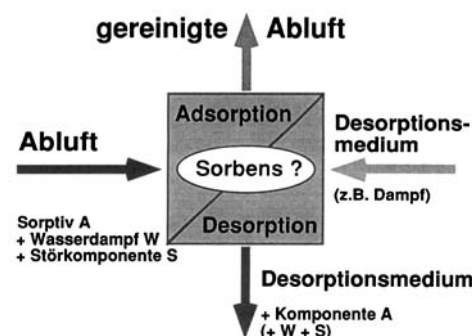


Abb. 1. Kriterien zur Sorbensauswahl.

* Erweiterte Fassung eines Vortrages von J. Ciprian, auf der Sitzung des GVC-Fachausschusses „Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen“ am 14. und 15. Mai 1992 in Lahnstein.

** Dr.-Ing. U. Eiden und Dr.-Ing. J. Ciprian, BASF AG, Technische Entwicklung, 67056 Ludwigshafen/Rh.

selten [7]. Irreversibel beladene Aktivkohlen werden in der Regel deponiert oder verbrannt.

Adsorberharze sind bezüglich ihres Temperatureinsatzes durch beginnende Verklebung/Zersetzung des Sorbens begrenzt, was in der Regel die maximale Desorptionstemperatur (<100 bis 150 °C) festlegt. Katalytische Nebenreaktionen an Adsorberharzen sind bislang nicht bekannt. Irreversibel beladene Adsorberharze können nur noch entsorgt werden. Ferner ist auf die chemische Beständigkeit des Adsorberharzes gegenüber einzelnen Sorptivkomponenten zu achten.

Zeolithe (wie auch Adsorberharze) zeigen in allen Raumrichtungen dieselben geordneten Strukturen. Sie sind in der Regel bis etwa 1000 °C thermisch ohne Strukturveränderung belastbar. Das bedeutet, daß im Falle einer irreversiblen Adsorption ein Zeolith auch freigebrannt werden kann. Chemische Nebenreaktionen infolge katalytischer Effekte sind seltener als bei Aktivkohle. Durch chemische Reaktionen zwischen Sorptiv und Sorbens können die Gitterstruktur und damit die Adsorptionseigenschaften durch Herauslösen einzelner, die Strukturgröße bestimmende Atome verändert werden.

2 Gleichgewicht

Der Darstellung des Gleichgewichtes (Abb. 2) werden die Vorstellungen von *Dubin* und *Polanyi* zugrunde gelegt [8, 9]. Abhängig vom Partialdruck bzw. der Konzentration kann man für jede beliebige Temperatur einer Komponente ein Adsorptionspotential A definieren, welches thermodynamisch dem Unterschied zwischen den freien Enthalpien eines adsorbierten und eines kondensierten Stoffes entspricht. Ist der Partialdruck p gleich dem Satttdampfdruck $p_s(T)$, ist das Potential $A = 0$, d. h. daß die Komponente bereits ohne Einwirkung eines Feststoffs kondensiert. Mit kleiner werdendem Partialdruck wird das Potential größer. Das Adsorptionspotential stellt eine rein stoff- bzw. sorptivspezifische Eigenschaft dar, die unabhängig vom Sorbens ist.

Zwischen dieser rein thermodynamischen Größe und dem physikalischen Phänomen der Adsorption besteht folgender Zusammenhang: Zum „Einfangen“ der Moleküle an einer Feststoffoberfläche müssen Feststoff/Sorptiv-Wechselwirkungen vorliegen. Diese werden mit wachsender Entfernung zur Oberfläche

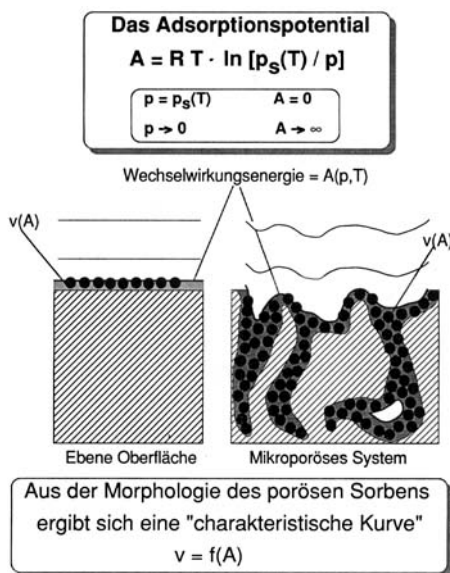


Abb. 2. Adsorptionspotential und charakteristische Kurve.

rasch kleiner. Unterstellt man auch in den Poren des Sorbens ein Kontinuumskonzept, d. h. daß auch die in den Poren des Sorbens ablaufenden Vorgänge mit Kontinuumsgrößen wie Druck, Temperatur und Konzentration beschrieben werden können, so lassen sich im freien Raum Flächen konstanter Wechselwirkungsenergien, sog. Äquipotentialebenen, angeben. Das Volumen v zwischen der Feststoffoberfläche und den Potentialebenen wird bei der Adsorption bis hin zu der Ebene aufgefüllt, die gerade dem durch Druck und Temperatur festgelegten Adsorptionspotential entspricht.

Verantwortlich für die Adsorptionswirkung technischer Sorbenzien sind deren Mikro- und Mesoporen, bei denen sich die Wechselwirkungen gegenüberliegender Porenwände verstärken. Infolgedessen wird das adsorbierte Volumen zwischen Festkörperoberfläche und Äquipotentialebene gegenüber einer freien Oberfläche um ein Vielfaches erhöht.

Adsorption kann also interpretiert werden als das Auffüllen eines mikroporösen Hohlraumsystems, wobei sich die innere Struktur des Sorbens in einem funktionalen Zusammenhang zwischen dem Adsorptionspotential und dem angefüllten Volumen dokumentiert.

Aus diesen einfachen Überlegungen lassen sich folgende qualitativen Aussagen ableiten: Je größer die Zahl an sehr kleinen Poren ist, desto höher ist die Adsorptionskapazität bei hohen Potentialen, d. h. sehr kleinen Konzentrationen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Moleküle ungehindert in die Poren eindringen können. Mit steigendem Anteil an sehr kleinen Poren wird aber die Desorption der adsorbierten Komponente schwieriger, da zur Entfernung der Restbeladung ein hohes Potential, d. h. hohe Temperatur und/oder niedriger Partialdruck erforderlich sind.

Der funktionale Zusammenhang zwischen dem je g Sorbens adsorbierten Volumen v und dem Adsorptionspotential A wird als „charakteristische Kurve“ bezeichnet. Es existieren eine ganze Reihe mehr oder weniger komplizierter analytischer Ansätze zur mathematischen Beschreibung der charakteristischen Kurven [10–15]. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die im $\lg v$ - A^2 -Diagramm lineare Dubinin-Radushkevich-Isotherme [10] zwar sehr einfach anwendbar ist, jedoch bei einigen Sorbenzien das Sorptionsgleichgewicht nur sehr unbefriedigend beschreiben kann.

In Abb. 3 ist eine charakteristische Kurve für die Adsorption von Toluol (Siedepunkt 111 °C) auf einer Aktivkohle dargestellt. Wichtig bei dieser Darstellungsform ist, daß das Adsorptionsgleichgewicht temperaturunabhängig abgebildet wird. Die Form der Kurve beinhaltet alle nötigen Gleichgewichtsinformationen und dokumentiert wie ein Fingerabdruck die innere Struktur des Sorbens. Steile Bereiche der charakteristischen Kurve zeigen eine Vielzahl von gleichartigen Poren an, flache Anteile in der Kurve

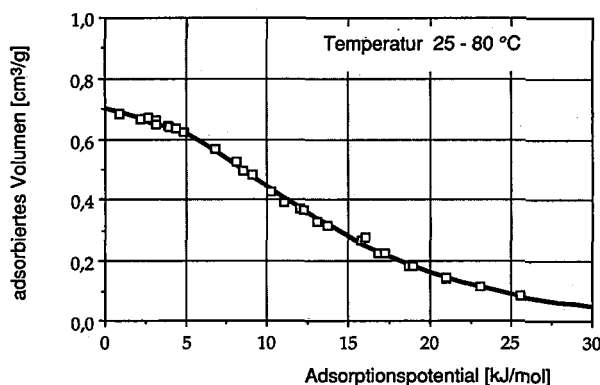


Abb. 3. Charakteristische Kurve für Toluol auf Aktivkohle A35/4.

bedeuten eine starke Heterogenität im betreffenden Potentialbereich.

Übersichtlicher für die praktische Anwendung ist eine Darstellungsweise mit zwei Hilfsdiagrammen (Abb. 4). Im oberen Teil wird – beispielhaft für zwei Temperaturen – der Zusammenhang zwischen Adsorptionspotential und Konzentration in der Gasphase dargestellt, und rechts erfolgt die Umrechnung vom adsorbierbaren Volumen auf die Massenbeladung. Man erkennt im oberen Diagramm, wie stark der Temperatureinfluß (über den Sattedampfdruck) ist und rechts wie wenig sich die Temperaturabhängigkeit der Sorbatdichte auswirkt.

Vorteilhaft bei dieser Darstellung ist die Trennung von sorptivspezifischen und sorbensspezifischen Einflußgrößen. In beiden Hilfsdiagrammen spielt der Feststoff keine Rolle. Nur das Hauptdiagramm dokumentiert die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der Sorbenzien, hier für ein Harz und die bereits bekannte Aktivkohle gezeigt.

Mit einem solchen Nomogramm ist recht einfach ein übersichtlicher Sorbenzienvergleich möglich. Auswirkungen von schwankenden Prozeßparametern (Konzentration und Temperatur) auf

die erreichbare Gleichgewichtsbeladung können ohne umfangreiche Berechnungen schnell erkannt werden.

Aus dieser Darstellung wird auch deutlich, wie die charakteristische Kurve experimentell gemessen wird. Wie bei der Bestimmung von Sorptionsisothermen üblich wird bei einer fest eingestellten Gaskonzentration die Gewichtszunahme des Sorbens gravimetrisch bestimmt. In diesem Fall wurde eine in Form eines Karussells aufgebaute, rechnergesteuerte Sorptionswaage eingesetzt, mit der man gleichzeitig das Sorptionsverhalten von bis zu zwölf verschiedenen Sorbenzien messen kann. Die Gaskonzentration wird über den Durchsatz der Dosierpumpe für das (in der Regel flüssige) Sorptiv ermittelt und über GC/FID überwacht. Aus diesen Daten wird das Adsorptionspotential berechnet (oberes Hilfsdiagramm). Aus der Gewichtszunahme des Sorbens wird ferner das adsorbierte Volumen bestimmt (rechtes Hilfsdiagramm). Die verschiedenen Wertepaare von beliebigen (in üblicher Weise gemessenen) Sorptionsisothermen ergeben so die charakteristische Kurve. Die charakteristische Kurve ist mithin nichts anderes als eine physikalisch begründete Interpretation eines Gleichgewichtsisothermenfeldes.

Die charakteristischen Kurven der wichtigsten technischen Sorbenzien sind in Abb. 5 wiedergegeben. Zur besseren Orientierung ist im oberen Bild zusätzlich der Zusammenhang zwischen dem Adsorptionspotential und der Gasphasenkonzentration dargestellt. Ausgewählt für diesen Vergleich wurden:

- das Adsorberharz Bonopore von Nobel Chematur [16],
- das Adsorberharz XZ 87481 von DOW,
- der hydrophobierte Zeolith DAY der Degussa,
- die hochaktivierte, weitporige Aktivkohle A35/4 der Carbotech und
- die weniger aktivierte, engporige Aktivkohle D47/3 der Carbotech.

Man erkennt deutlich die wesentlichen Unterschiede: Die Aktivkohlen liegen in der Adsorptionskapazität vor allem bei hohen Potentialen (d. h. niedrigen Konzentrationen) deutlich höher als die anderen Sorbenzien. Der Kurvenverlauf bei der engporigen Kohle ist flacher. Bei den Aktivkohlen sind also offenbar noch eine relativ große Anzahl an sehr engen Poren vorhanden, die Wechselwirkungsenergien >25 kJ/mol „erzeugen“.

Die relativ weitporigen Harze zeigen ab Potentialwerten >25 kJ/mol nur noch geringe Adsorptionswirkung, d. h. bei sehr niedrigen Konzentrationen wird wenig adsorbiert. Erst bei höheren Konzentrationen bzw. niedrigen Potentialen werden hohe Beladungen erreicht. Der entsprechende Anstieg ist deutlich steiler als bei den Aktivkohlen. Die Adsorptionskapazität des DOW-Harzes ist größer als diejenige des Bonopore.

Beim Zeolithen DAY ist eine merkliche Adsorptionswirkung erst bei Potentialen <20 kJ/mol festzustellen. (Bei 20°C entspricht dies etwa 60 mg/m^3 .) Der Anstieg erfolgt dann rasch auf ein annähernd konstantes Niveau, das, bedingt durch das insgesamt kleine auffüllbare Porenvolumen, deutlich unter dem der Harze und der Aktivkohlen liegt.

Diese Auswahl zeigt, daß es deutliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten verschiedener Sorbensklassen gibt. Insbesondere im Bereich niedriger Konzentrationen sind die Aktivkohlen aufgrund ihrer hohen Reinigungsleistung (TA Luft) praktisch konkurrenzlos. Harze und Zeolithe sind bevorzugt für die Aufgabenstellung „Lösungsmittel-Rückgewinnung“ einzusetzen, wo es neben der Adsorptionswirkung vor allem auf gute Desorbierbarkeit ankommt. Sollten sich hierbei Probleme mit der Einhaltung der TA-Luft-Werte abzeichnen, ist an eine nachgeschaltete Feinreinigung mit Aktivkohle zu denken.

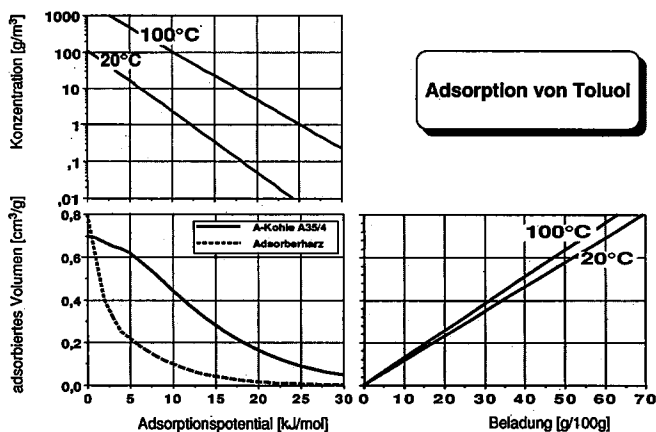


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Konzentration, Adsorptionspotential und Beladung bei verschiedenen Sorbenzien.

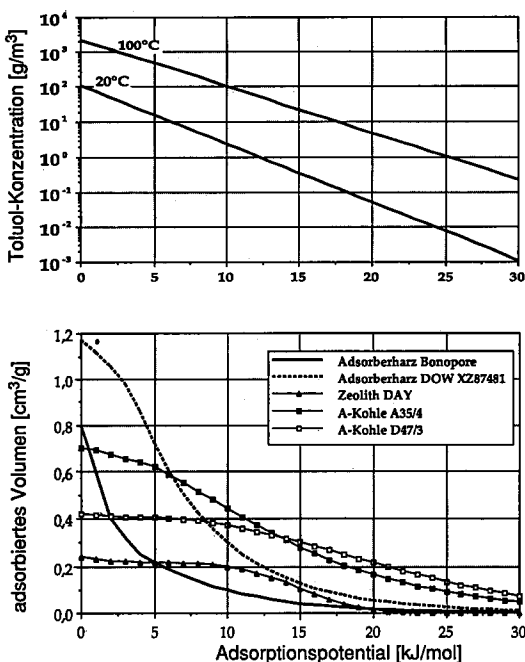


Abb. 5. Auswahl typischer charakteristischer Kurven.

3 Beladungsbeispiel

Das absolut erreichbare Beladungsniveau ist bei fast allen Adsorptionsanwendungen nicht allein entscheidend. Sorbenzien sollen sich aus wirtschaftlichen Gründen leicht regenerieren lassen, wozu die Temperatur erhöht und/oder der Partialdruck erniedrigt wird. Es kommt also auf die Differenzen zwischen den Ad- und Desorptionspunkten der jeweiligen charakteristischen Kurven an.

Unter diesem Gesichtspunkt sind für die ausgewählten Sorbenzien in Abb. 6 die maximal erreichbaren Beladungsdifferenzen zwischen Ad- und Desorption dargestellt für eine Toluol-Konzentration von 10 g/m^3 im Falle einer Adsorption bei 30°C und einer (typischen) Desorption bei 70 bzw. 100°C . Man erkennt, daß die maximalen Arbeitsspiele des Zeolithen und des Bonopore-Harzes durchaus mit dem einer engporigen Aktivkohle vergleichbar sind. Deutlich darüber liegen die weitporige Aktivkohle A35/4 sowie das DOW-Harz. Diese Aussagen können jedoch nicht verallgemeinert werden. In anderen Konzentrationsbereichen können sich andere Verhältnisse ergeben. Entscheidend für das Beladungsspiel ist die Steilheit der charakteristischen Kurve im betrachteten Bereich zwischen Adsorptions- und Desorptionspunkt.

Im realen Adsorber existieren zahlreiche kapazitätsmindernde Einflüsse, so daß das tatsächliche Arbeitsspiel deutlich niedriger liegen kann. Auch die Stofftransportkinetik kann – insbesondere bei der Desorption – eine Rolle spielen. Es ist verständlich, daß das weitporige Harz Bonopore mit Porendurchmessern um 8 nm und Partikelabmessungen $<1 \text{ mm}$ einen wesentlich schnelleren Stofftransport ermöglicht als ein engporiges zylindrisches Aktivkohle-Pellet mit Mikroporendurchmessern $<2 \text{ nm}$.

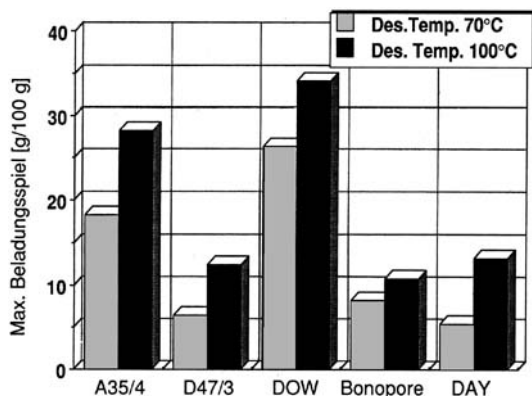


Abb. 6. Beladungsspiele bei Temperaturerhöhung. Temperaturwechsel: Adsorption bei 30°C , Desorption bei 70°C u. 100°C ; Toluol-Konzentration 10 g/m^3 .

4 Vorausberechnung des Gleichgewichtes

Die charakteristische Kurve muß bislang noch experimentell bestimmt werden. Analogieschlüsse aus bekannten Sorptiv/Sorbens-Kombinationen erlauben Abschätzungen von charakteristischen Kurven bei Sorptivwechsel. Auf der Basis der charakteristischen Kurve für Toluol sei eine Vorhersage des Adsorptionsverhalten von Tetrahydrofuran (Siedepunkt 66°C) an Aktivkohle ohne Messungen demonstriert.

Dominierendes physikalisches Phänomen bei der Adsorption organischer Komponenten sind die van-der-Waalschen Wechselwirkungen. Sie entstehen durch induzierte Dipole, wobei die Neigung zu temporären Ladungsverschiebungen im Molekül mit wachsender Molekülgröße im allgemeinen ansteigt. Das heißt: Je

größer das Molekül bzw. das molare Volumen, desto besser adsorbierbar ist die Komponente.

Aus diesen physikalischen Überlegungen ergibt sich die in Abb. 7 gezeigte einfache Screening-Methode: Man strecke (oder stauche) die charakteristische Kurve parallel zur Abszisse um das Verhältnis der molaren Flüssigkeitsvolumina¹⁾ $\beta = v_{m,l}/v_{m,ref.}$.

Aufbauend auf den Messungen mit Toluol an der Aktivkohle XTRUSORB 600 (Chemviron) wurde die charakteristische Kurve für Tetrahydrofuran vorausberechnet. Die Meßpunkte stellen Ad- und Desorptionswerte zwischen 25 und 80°C dar und stimmen gut mit den vorausberechneten Werten überein.

Es sei hier betont, daß bezüglich der Allgemeingültigkeit obiger Vorgehensweise noch keine verlässlichen Aussagen möglich sind. Möglicherweise ist dieses Vorgehen nur innerhalb bestimmter Stoffgruppen und innerhalb bestimmter Sorbenziengruppen sinnvoll, wobei die Einteilung in Stoffgruppen noch offen ist.

Diese Methode versagt offensichtlich beim Adsorberharz Bonopore. Hier liegen die charakteristischen Kurven von Sorptiven deutlich unterschiedlicher Molvolumina und Sattedampfdrücke – schon ohne Korrektur über das Molvolumen – im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinander, wie die Ergebnisse für Tetrahydrofuran und Toluol in Abb. 8 zeigen.

Wir interpretieren das Zusammenfallen der charakteristischen Kurven unterschiedlicher Sorptive ohne Molvolumenkorrektur bei Sorbenzien mit größeren Porenabmessungen dahingehend, daß hier die Feststoff/Sorptiv-Wechselwirkungen gegenüber den Sorptiv/Sorptiv-Wechselwirkungen nicht mehr dominieren. Eine nennenswerte Adsorption findet bei derartigen Sorbenzien offensichtlich erst dann statt, wenn bereits geringe Mengen an Sorptiv adsorbiert wurden. Deutlich wird dieser Effekt auch bei der konventionellen Adsorptionsisotherme, die bei kleinen Gaskonzentrationen typischerweise nur geringe Beladungen des Sorbens zeigt. Für eine Feinreinigung sind derartige Sorbenzien nur bedingt geeignet.

Eine Vorhersage des Gleichgewichts bei Sorbenswechsel bei gegebenem Sorptiv und bekannter Referenzisotherme ist nur mit

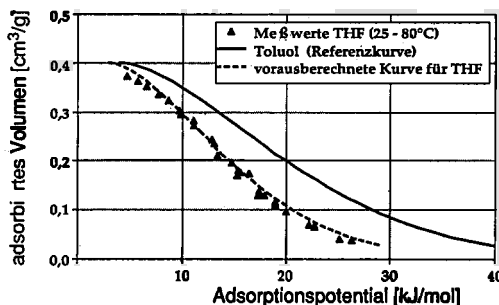
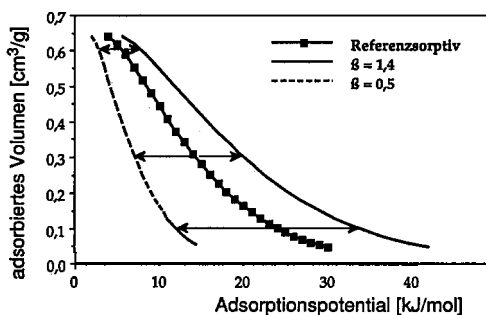


Abb. 7. Vorausberechnung des Gleichgewichts.

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluß des Beitrags.

5 Adsorption von Hochsiedern

Ein potentielles Betriebsproblem bei Adsorptionsverfahren sind zusätzliche Störkomponenten in Form von (irreversibel adsorbierenden) Hochsiedern. Prinzipiell ist dieses Problem zwar mit einem vorgeschalteten Opferadsorber beherrschbar, angesichts des unter Umständen häufigen Sorbens-Wechsels kann diese Problemlösung aber nicht immer befriedigen.

Von Vorteil ist in jedem Fall, wenn die in der Adsorptionsanlage verwendeten Sorbenzien möglichst wenig „anfällig“ gegenüber Hochsiedern sind. Ein geeignetes Sorbens sollte eine hohe Selektivität für die abzutrennende Komponente besitzen und die hochsiedende(n) Spurenkomponente(n) möglichst wenig adsorbieren.

Ein Indiz hierfür sind die erreichbaren Beladungen der Einzelstoffe. Betrachten wir den Hochsieder n-Dekan (Siedepunkt 174 °C) als Störkomponente mit einer Konzentration von 3 mg/m³ und das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) mit einer Konzentration von 50 g/m³. Die entsprechenden Einzelstoffbeladungen sind in Abb. 9 für die fünf ausgewählten Sorbenzien dargestellt. Man erkennt, daß der Hochsieder Dekan bei sehr kleinen Konzentrationen auf verschiedenen Sorbenzien extrem unterschiedliche Beladungen aufweist. Während das Bonopore-Harz kaum adsorbiert, wird die Adsorption beim DOW-Harz und beim DAY schon merklich stärker. Auf den Aktivkohlen werden bereits Beladungen deutlich über 20 g/100 g erreicht, die sich in der Praxis als nahezu irreversible Kapazitätsminderungen auswirken. Hier wird den Aktivkohlen ihre hervorragende Adsorptionsfähigkeit bei niedrigen Konzentrationen zum Nachteil.

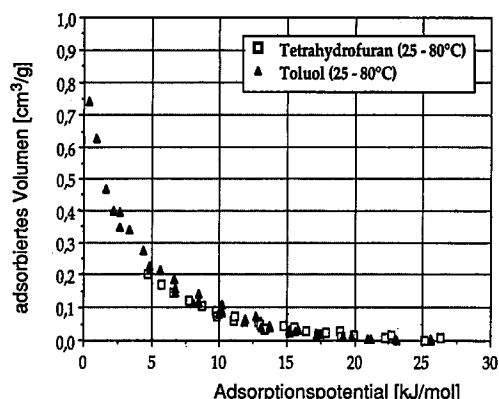


Abb. 8. Charakteristische Kurven von THF und Toluol für Bonopore-Harz.

großen Vorbehalten und bestenfalls im Bereich der Aktivkohlen möglich. Die Form der charakteristischen Kurven, wie sie in Abb. 5 dargestellt wurde, ist bei Aktivkohlen vorwiegend vom Aktivierungsgrad der Aktivkohlen bestimmt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer Abschätzung des Adsorptionsverhaltens allein aus der Kenntnis des Aktivierungsgrades bzw. der Schüttdichten der Aktivkohlen (bei vergleichbaren Pellet-Größen). Für eine erste, ingenieurmäßige Abschätzung mag dieses Vorgehen ausreichend sein, im allgemeinen wird man jedoch nicht um eine Gleichgewichtsmessung herumkommen.

Für die zu adsorbierende Komponente THF bleibt vor allem bei den Aktivkohlen nur ein Bruchteil der ursprünglichen Kapazität übrig, wenn man in erster Näherung voraussetzt, daß die Kapazitäten für Ein- wie Zweikomponenten-Adsorption nahezu identisch sind. Die engporige D47/3 ist in dieser Beziehung problematisch. Diese Kohle würde man sicher sinnvoller in einem möglichen Opferadsorber verwenden.

Auch das Beladungsspiel des Zeolith DAY wird durch die Dekan-Adsorption stark reduziert. Allerdings hat man beim Zeolith die Möglichkeit, das Dekan durch eine Desorption bei $>200^{\circ}\text{C}$ zumindest teilweise zu entfernen oder den Zeolith vollständig freizubrennen.

Auf schwächsten wirkt sich die Anwesenheit von Hochsiedern bei den Harzen aus. Bonopore nimmt bei dieser Konzentration praktisch kein Dekan auf. Auch beim DOW-Harz ist noch eine recht hohe Restkapazität für THF vorhanden.

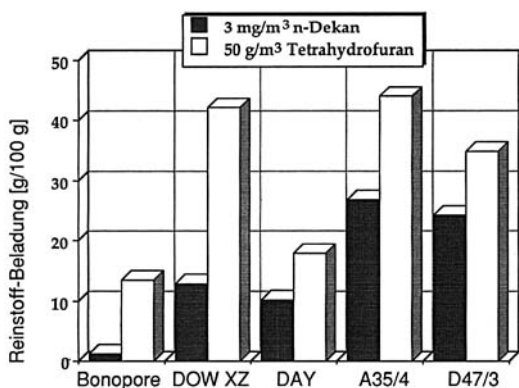


Abb. 9. Einfluß eines Hochsieders auf die Beladung. Konzentrationen: 3 mg/m^3 n-Dekan, 50 g/m^3 Tetrahydrofuran (THF) (Temperatur: 25°C).

6 Wasserdampfsorption

Ein weiteres Auswahlkriterium ist die (in der Praxis unerwünschte) Adsorption von Wasserdampf, zumal man in fast jedem Abluftstrom mit Wasserdampf rechnen muß. Die Wasserdampfsorption auf hydrophoben Sorbenzien ist generell durch eine ausgeprägte Hysterese gekennzeichnet: Entfeuchtung (d. h. Desorption) ist infolge hoher Kapillarkräfte schwieriger als Befeuchtung (Adsorption). Die Desorptionsbeladungen liegen über den entsprechenden Adsorptionswerten. Eine Darstellung über charakteristische Kurven macht daher keinen Sinn. Zweckmäßiger ist eine Wiedergabe der Meßergebnisse in Form von Isothermen. Im Unterschied zu organischen Dämpfen ergeben sich vom Weg der Gleichgewichtseinstellung abhängige Isothermen.

Abb. 10 zeigt Wasserisothermen bei 25°C für die schon bekannten Sorbenzien. Dargestellt ist die Beladung in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Bei den Aktivkohlen ist ab einer Feuchte $>50\%$ mit verstärkter Wasserdampfsorption zu rechnen. Die Unterschiede zwischen den Aktivkohlen sind auf verschiedene Aktivierungsgrade zurückzuführen. Bei der hochaktivierten, weitporigen Aktivkohle A35/4 erfolgt der Anstieg spät, die Beladung erreicht ein hohes Niveau, und die Hysterese ist stark ausgeprägt. Bei der geringer aktivierten, engporigen Aktivkohle D47/3 beginnt die Wasserdampfaufnahme schon bei geringeren Feuchten, erreicht aber wegen des geringeren Mikroporenvolumens nur ein niedrigeres Niveau.

Das untere Bild macht deutlich, daß bei den Adsorberharzen (wie auch beim Zeolith DAY) erst bei wesentlich höheren relativen

Feuchten mit Wasserdampfsorption gerechnet werden muß. Eindrucksvoll ist vor allem der extrem flache Verlauf beim Bonopore, das fast gar kein Wasser adsorbiert. Auch das etwas engporigere DOW-Harz zeigt bis zu Feuchten von 70% praktisch keine Wasseraufnahme. Dann aber nimmt die Wasserbeladung extrem stark zu.

Die Zeolith-Isotherme unterscheidet sich ebenfalls signifikant von denen der Aktivkohlen. Der Verlauf ist flach, erst oberhalb 80% relativer Feuchte wird das Mikroporenvolumen merklich gefüllt. Die mittlerweile von der Degussa angebotenen, noch stärker hydrophobierten Zeolithe sollen diesbezüglich noch besser sein, standen aber bei der vorliegenden Untersuchung noch nicht zur Verfügung [17].

Dies zeigt, daß bezüglich der Wasserdampf- und -desorption große Unterschiede zwischen den verschiedenen Sorbenzien-Gruppen bestehen. Insbesondere Adsorberharze und hydrophobisierte Zeolithe sind weniger anfällig gegen Wasserdampfsorption als Aktivkohlen. Sie bieten mithin höhere Betriebssicherheit bei derartigen Aufgabenstellungen.

In Abb. 11 werden die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf und Pentan (Siedepunkt 36°C) wiedergegeben. Verglichen wurden die engporige Aktivkohle C44 mit der weitporigen Aktivkohle A35/4 hinsichtlich der konkurrierenden Adsorption von Wasserdampf und Pentan. Bei einer (relativ niedrigen) Pentan-Konzentration von $3,1 \text{ g/m}^3$ liegt die Pentan-Beladung bei beiden Aktivkohlen jeweils bei ca. 13 g/100 g Aktivkohle. Deutliche Unterschiede ergeben sich hingegen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf. Schon ab einer relativen Feuchte von 40% beginnt bei der engporigen Kohle die verstärkte Wasserdampfadsorption, so daß bei 70% relativer Feuchte das Pentan vom Wasser fast vollständig verdrängt ist. Wesentlich harmloser sind die Verhältnisse bei der weitporigeren Aktivkohle, bei der bis zu Feuchten von 70% keine nennenswerten Kapazitätseinbußen zu verzeichnen sind.

Um die für die Praxis wichtigen Effekte der Ko-Adsorption von Wasserdampf aufzuklären, sollen in Zukunft weitere Fragestellungen experimentell untersucht werden. Ändern sich die Adsorptionsverhältnisse bei organischen Sorptiven und Wasserdampf, wenn die Aktivkohle mit Wasser vorbeladen ist? Gibt es etwa Selbstheilungskräfte (im Sinne von Betriebssicherheit) der Art,

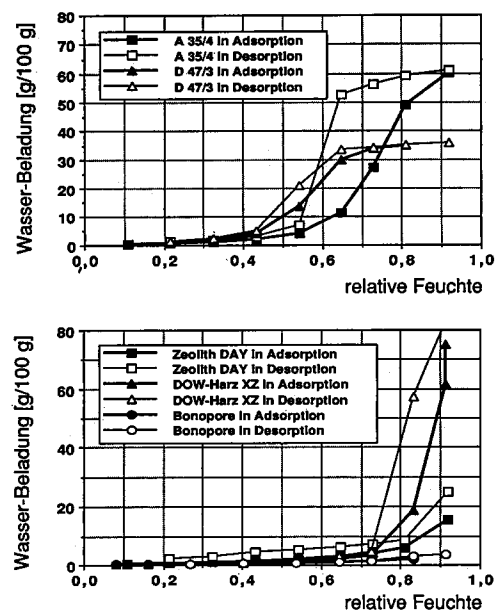


Abb. 10. Vergleich verschiedener Wasserdampf-Isothermen; oben: Ad-/Desorption auf Aktivkohlen (25°C), unten: Ad-/Desorption an Zeolithen/Harzen (25°C).

daß die organischen Komponenten in der Lage sind, bereits vorhandenes Wasser zu verdrängen, oder werden die Adsorptionsplätze durch das Wasser blockiert, so daß keine nennenswerte Adsorption von organischen Komponenten mehr möglich ist? Welche Faktoren können derartige Adsorptionsverhältnisse beeinflussen? Spielt dabei die Löslichkeit des organischen Stoffes im Wasser eine Rolle?

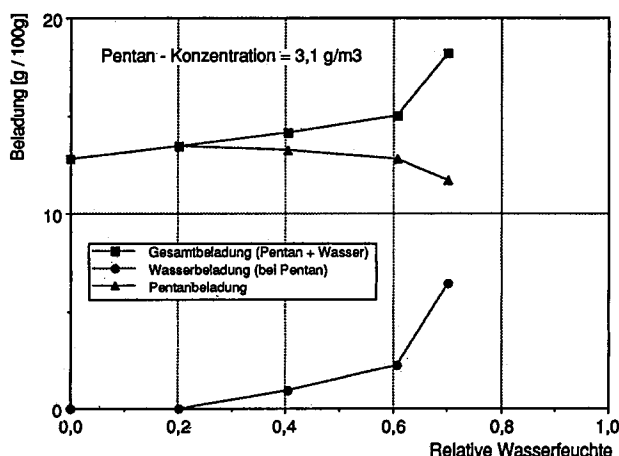
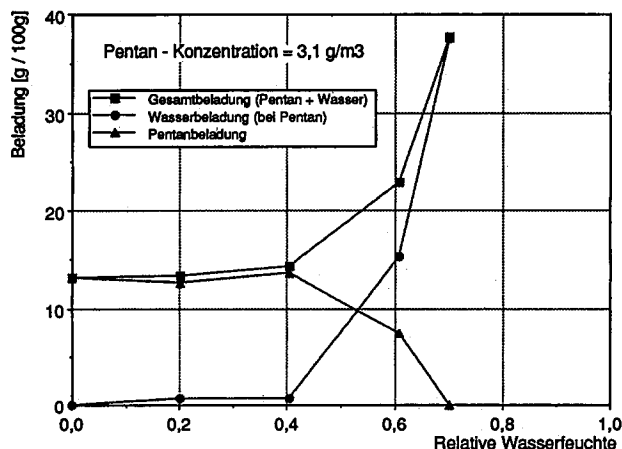


Abb. 11. Einfluß der Aktivkohlen-Art auf die Ko-Adsorption von Wasserdampf und Pentan bei 25 °C; oben: Sorbens: Aktivkohle C44 (Carbo-Tech); unten: Sorbens: Aktivkohle A35/4 (Carbo-Tech).

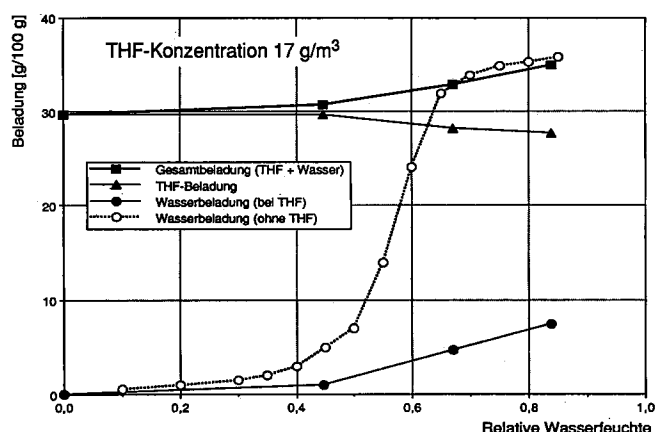


Abb. 12. Einfluß von Wasserdampf auf die Adsorption von THF bei 25 °C an Aktivkohle D47/3 (Carbo-Tech).

So sind die beiden Komponenten im Stoffsystem Wasser/Pentan nahezu ineinander unlöslich. Dagegen sind im Stoffsystem Wasser/Tetrahydrofuran beide Komponenten weitgehend (mit Einschränkungen bezüglich Temperatur und Konzentration) miteinander mischbar. Ferner ist vor einer Verallgemeinerung der Ergebnisse zu berücksichtigen, daß Tetrahydrofuran deutlich besser adsorbiert wird als Pentan, sowie daß engporige Aktivkohlen (wie C44 oder D47/3) Wasserdampf besser adsorbieren als die weitporige A35/4.

In Abb. 12 werden die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf und Tetrahydrofuran wiedergegeben. Bei der Adsorption von reinem THF mit einer (relativ hohen) Konzentration von 17 g/m³ aus der Gasphase erzielt man bei der Aktivkohle D47/3 eine Beladung von ca. 30 g THF/100 g Aktivkohle. Bei der Adsorption von reinem Wasserdampf steigt je nach relativer Feuchte die Beladung dieser Aktivkohle auf Werte bis zu 36 g Wasser/100 g Aktivkohle an. Beläßt man im Gasstrom die Konzentration von THF bei jeweils 17 g/m³ und variiert dann die Wasserfeuchte, so wird – wie Abb. 12 zeigt – die Wasserdampfadsorption drastisch zurückgedrängt, während sich die THF-Adsorption kaum verändert.

Gravierend wirkt sich offensichtlich die hervorragende Wasserdampfadsorption bei engporigen Aktivkohlen aus. Stets werden

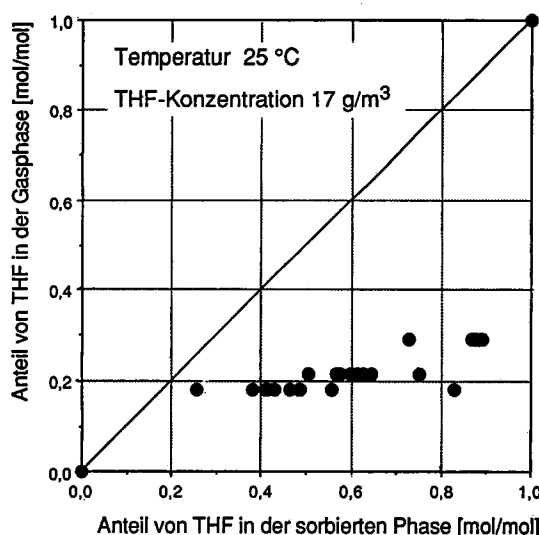
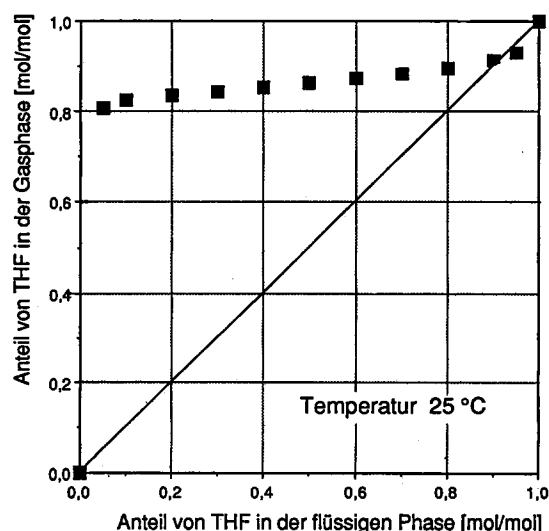


Abb. 13. Vergleich zwischen adsorptiver und destillativer Trennung; oben: Dampf/Flüssig-Gleichgewicht, unten: Adsorptionsgleichgewicht (9 Aktivkohle-Sorten, 1 Zeolith, 2 Harze).

erhebliche Wassermengen adsorbiert. Lediglich bei wasserlöslichen organischen Komponenten scheint die Adsorptionsfähigkeit dieser organischen Komponente kaum eingeschränkt zu sein, auch wenn erhebliche Wassermengen koadsorbiert werden, was sicher die weitere Aufarbeitung beeinflusst. Bei weitporigen Aktivkohlen scheint hingegen die Lösungsmittelsorption durch die Koadsorption von Wasserdampf kaum beeinträchtigt zu werden. Mithin sind zwar Ansatzpunkte gegeben, aber eine eindeutige Identifizierung der Einflußgrößen ist aufgrund des Untersuchungsumfanges noch nicht möglich.

Abstrahiert man von der aktuellen Aufgabenstellung bei einer möglichen Adsorption und betrachtet die adsorptive Trennung THF/Wasser, so kann man auch die adsorptive Trennung in Analogie zur Destillation darstellen (Abb. 13). Die Meßergebnisse zur adsorptiven Abtrennung von THF und Wasser an verschiedenen Sorbenzien (bei einer festen THF-Konzentration) sind in destillationsüblicher Weise im unteren Bild dargestellt. Man erkennt, daß bei der adsorptiven Trennung, nahezu unabhängig vom Sorbens, primär THF im Sorbat angereichert wird. Betrachtet man hingegen eine rein destillative Trennung – das Dampf/Flüssig-Gleichgewicht ist im oberen Bild wiedergegeben –, so zeigt der analoge Vorgang einer Kondensation aus der Gasphase eine Anreicherung von Wasser im Kondensat. Hieraus werden die extrem unterschiedlichen Selektivitäten zwischen den beiden Trennoperationen deutlich, auch wenn die Sorbensklasse überraschenderweise keinen starken Einfluß auf die Selektivität hat.

Eingegangen am 14. Januar 1993 [B 5756]

Formelzeichen

A	[kJ/mol]	Adsorptionspotential
p	[Pa]	Dampfdruck
p_s	[Pa]	Sattdampfdruck
R	[J/molK]	universelle Gaskonstante
T	[K]	Temperatur
v	[cm ³ /g]	adsorbiertes Volumen
v_m	[cm ³ /mol]	molares Flüssigkeitsvolumen
$v_{m,ref.}$	[cm ³ /mol]	molares Referenz-Flüssigkeitsvolumen
β	[-]	Affinitätskoeffizient

Literatur

- [1] Jüntgen, H.: Staub – Reinhalt. Luft 36 (1976) Nr. 7, S. 281/287.
- [2] Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [3] Brauer, H.: Staubjournal 100 (1983) S. 39/51.
- [4] Wirth, H.: Staub – Reinhalt. Luft 36 (1976) Nr. 7, S. 288/292.
- [5] Menig, H.: Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation, Deutscher Fachschriftenverlag, Wiesbaden 1977.
- [6] Jüntgen, H.: Herstellung und Eigenschaften von Aktivkohle, in: Veröffentlichung des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie, Heft 9, Karlsruhe 1975.
- [7] Klein, J.: Staub – Reinhalt. Luft 36 (1976) Nr. 7, S. 292/297.
- [8] Polanyi, M.: Trans. Faraday Soc. 28 (1932) S. 316/333.
- [9] Dubinin, M. M.: Chem. Rev. 60 (1960) S. 235/241.
- [10] Dubinin, M. M.; Zaverina, E. D.; Radushkevich, L. V.: Zh. Fiz. Khim. 21 (1947) S. 1351 (in russischer Sprache).
- [11] Dubinin, M. M.; Astakhov, V. A.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1971) S. 3/7.
- [12] Dubinin, M. M.; Stoeckli, H. F.: J. Colloid Interface Sci. 75 (1980) Nr. 1, S. 34/42.
- [13] Huber, U.; Stoeckli, H. F.; Houriet, J.-P.: J. Colloid Interface Sci. 67 (1978) Nr. 2, S. 195/203.
- [14] Suzuki, M.; Sakoda, A.: J. Chem. Eng. Jpn. 15 (1982) Nr. 4, S. 279/285.
- [15] Eiden, U.; Schlünder, E. U.: Chem. Eng. Process. 28 (1990) S. 1/11.
- [16] Plinke, H.: VDI-Ber. (1989) Nr. 730, S. 465/473.
- [17] Otten, W.; Gail, E.; Frey, T.: Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) Nr. 10, S. 915/925.