

### Zusammenfassung

Es wird ein Gerät beschrieben, welches die Messung von Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen auf weitgehendst automatische Weise zu ermitteln erlaubt. Anhand einiger Beispiele wird die Arbeitsweise aufgezeigt sowie ein Vergleich mit den in üblichen Handapparaturen erhaltenen Werten angestellt.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 289. Über die Charakterisierung dynamischer Adsorptionssysteme

1. Mitteilung

von **B. Böhlen** und **A. Guyer**

(13. X. 59)

Die dynamische Adsorption gasförmiger Medien an porösen Stoffen ist im allgemeinen ein recht komplexer Vorgang, und das an und für sich sehr spärliche Versuchsmaterial aus praktischen Untersuchungen vermag nicht über die Schwierigkeiten, die bei der Planung und Berechnung von Adsorbern auftreten, hinwegzuhelfen. Auch die theoretisch-mathematische Behandlung der Probleme erlaubt die dynamischen Adsorptionsvorgänge nur teilweise zu erfassen. Es wurde deshalb versucht, neue Charakterisierungsmöglichkeiten für dynamische Adsorptionssysteme zu finden<sup>1)</sup>. Die Gegebenheit, wonach der Stoffaustausch in einem Adsorber innerhalb einer wandernden Zone begrenzter Länge stattfindet, führte dazu, das Verhalten dieser Zone unter variablen Betriebsbedingungen experimentell zu untersuchen. Die Länge dieser Zone sei als «Zonenhöhe», ihre Wanderungsgeschwindigkeit als «Zonengeschwindigkeit» definiert.

In einer ersten Mitteilung soll nun über die experimentelle Bestimmung von Zonenhöhe und Zonengeschwindigkeit sowie über die Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer Adsorptionszone berichtet werden.

### Apparatives

Sämtliche Adsorptionsmessungen wurden mit der in Fig. 1 schematisch skizzierten Apparatur durchgeführt. Prinzipiell besteht die Anlage aus vier Teilen, nämlich einer Lufttrocknungsanlage, einem Sättiger, dem eigentlichen Adsorptionsrohr und dem Analysenteil. Die Lufttrocknungsanlage ist voll automatisiert, so dass periodisch eine Regeneration der Trocknungstürme stattfindet. Der Sättiger dient dazu, einen Teilstrom möglichst vollständig mit dem Lösungsmittel zu sättigen und dann bei konstanter Temperatur mit dem restlichen Luftstrom zu mischen, um die gewünschte Konzentration von Lösungsmittel im Luftstrom zu erhalten. Die Adsorptionsrohre von 2–6 cm Durchmesser und 60 cm Länge sind mittels eines Thermostierbades auf konstanter Temperatur gehalten. Für die Analyse erwies sich das Interferometer als geeignetes Instrument.

Als Adsorptionsmittel wurden ein engporiges Silicagel SE und eine Aktivkohle AK bestimmter Korngrösse verwendet. Die zu deren Charakterisierung dienenden Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> B. BÖHLEN, Dissertation ETH, Zürich, 1959.

Tabelle 1. *Strukturdaten der verwendeten Adsorptionsmittel*

Messdaten		Engporiges Silicagel	Aktivkohle
Oberfläche	m <sup>2</sup> /g	719	1371
Porenradius	Å	10,1	18,1
Scheinbare Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,32	0,60
Wahre Dichte	g/cm <sup>3</sup>	2,09	2,16

Vor den Messungen wurden die Adsorbentien während ca. 24 Std. bei 150° im Trockenschrank getrocknet bzw. regeneriert.

### Messresultate und Auswertung

#### 1. Nomenklatur

$h_z$	Zonenhöhe . . . . .	cm
$v_z$	Zonengeschwindigkeit . . . . .	cm/min
$v$	Lineargeschwindigkeit des Luftstromes . . . . .	m/min
$\dot{V}$	Volumengeschwindigkeit des Luftstromes . . . . .	m <sup>3</sup> /h
$c_n$	Dampfkonzentration des Luftstromes . . . . .	g/m <sup>3</sup>
$c_s$	Sättigungskonzentration des Dampfes . . . . .	g/m <sup>3</sup>
$c_{(x)}$	variable Dampfkonzentration in der Schicht . . . . .	g/m <sup>3</sup>
$n_n$	Adsorptionskapazität bei der Konzentration $c_n$ . . . . .	g/g
$n_{(x)}$	Adsorptionskapazität bei der Konzentration $c_{(x)}$ . . . . .	g/g
$x$	Schichtlänge . . . . .	cm
$t$	Zeit . . . . .	min
$t_s$	Sättigungszeit . . . . .	min
$t_b$	Durchbruchzeit . . . . .	min
$t_h$	Halbwertszeit . . . . .	min
$t_V$	Relaxationszeit . . . . .	min
$T$	Temperatur . . . . .	°C
$D_p$	Korndurchmesser . . . . .	cm
$D$	Rohrdurchmesser . . . . .	cm
$Q$	Rohrquerschnittsfläche . . . . .	cm <sup>2</sup>
$F$	Symmetriefaktor	
$\varrho_B$	Schüttgewicht . . . . .	g/cm <sup>3</sup>
$a, b, k', k''$	Konstanten	
$k_1, k_2$	Umrechnungsfaktoren	

2. *Durchbruchisoplane und Adsorptionszone.* Wird ein Luft-Dampf-Gemisch durch einen Adsorber geeigneter Dimensionierung geschickt, so verlässt vorerst nur Trägergas den Adsorber. Nach einer gewissen Zeit, der Durchbruchzeit, kann im austretenden Trägergas der erste Dampf analytisch nachgewiesen werden. Dessen Konzentration steigt nun stetig auf einen Endwert an. Der Konzentrationsverlauf in der austretenden Gasphase, in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, ergibt die sog. Durchbruchisoplane. Ihre Charakteristiken sind nebst ihrer Form die Durchbruchzeit  $t_b$ , die Halbwertszeit  $t_h$  und die Sättigungszeit  $t_s$ . Die Durchbruchzeit  $t_b$  ist in einem definierten System abhängig von der willkürlich festzusetzenden Durchbruchkonzentration, die in der Regel durch die Empfindlichkeit der gewählten Analysenmethode gegeben ist. In zahlreichen Systemen werden nun für die Durchbruchisoplanen Kurven erhalten, welche annähernd symmetrische S-Form besitzen. Diese zeigen zudem oft eine stationäre Zonenwanderung, bei welcher jeder

Konzentrationspunkt der Gasphase mit ein und derselben Geschwindigkeit in der Strömungsrichtung wandert.

Für Systeme mit der eben erwähnten Spezifikation kann der Verlauf der sog. Adsorptionszone direkt aus der experimentell ermittelten Durchbruchsisoplane gefunden

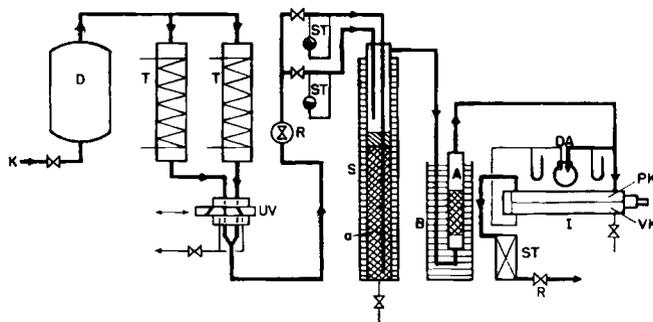


Fig. 1. *Dynamische Adsorptionsapparatur*

- |                    |                        |
|--------------------|------------------------|
| K Kompressor       | a RASCHIG-Ring-Füllung |
| D Druckfass        | A Adsorptionsrohr      |
| T Trockenturm      | B Thermostierbad       |
| UV Umschaltventil  | DA Druckausgleich      |
| ST Strömungsmesser | I Interferometer       |
| R Reduzierventile  | PK Prüfkammer          |
| S Sättiger         | VK Vergleichskammer    |

werden. Die Adsorptionszone selbst stellt den Konzentrationsverlauf in der Gasphase längs der Adsorbenschicht dar. Bei stationärer Zonenwanderung liegen Adsorptionszone und Durchbruchsisoplane im Konzentrations-Zeit-Diagramm spiegel-symmetrisch in Bezug auf die Durchbruch-Zeit-Achse. Diese Verhältnisse sind in

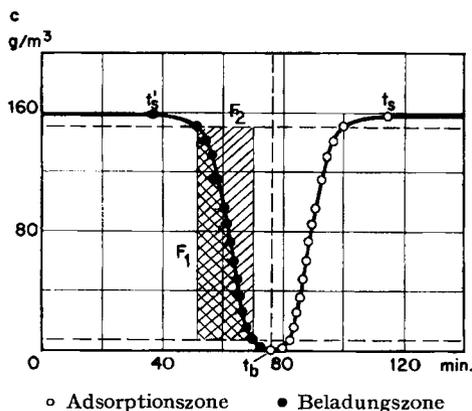


Fig. 2. *Darstellung von Durchbruchsisoplane und Adsorptionszone bei stationärer Zonenwanderung*

Fig. 2 anhand eines praktischen Beispielen illustriert. Es lässt sich ferner auch zeigen, dass die Steilheit der Adsorptionszone, gegeben durch die Steigung der Verbindungsgeraden von  $t_s$  und  $t_b$ , in erster Annäherung ein Mass für den Erfolg der Austausch-operation wie auch für den Wirkungsgrad des Systemes darstellt. Die Differenz zwi-

schen Sättigungszeit  $t_s$  und Durchbruchzeit  $t_b$  soll in der Folge als Zonenzeit  $t_z$  bezeichnet werden. Der Quotient der beiden Flächen  $F_2/(F_1 + F_2)$  wird sodann als Symmetriefaktor  $F$  definiert, dessen Bedeutung aus späteren Darlegungen noch hervorgehen wird.

$$c_n = 158 \text{ g/m}^3 \quad \dot{V} = 0,09 \text{ m}^3/\text{h} \quad x = 40 \text{ cm} \quad D = 1,9 \text{ cm}$$

3. *Zonengeschwindigkeit.* Von einer Zonengeschwindigkeit kann nur dann gesprochen werden, wenn alle Konzentrationspunkte der Adsorptionszone ein und dieselbe Geschwindigkeit aufweisen, d. h. wenn stationäre Zonenwanderung vorliegt. Bei der von uns untersuchten dynamischen Adsorption von Benzoldampf an Aktivkohle und Silicagel konnte festgestellt werden, dass tatsächlich eine stationäre Zonenwanderung stattfindet.

Die Zonengeschwindigkeit lässt sich über eine einfache Materialbilanz berechnen und ist durch folgende Beziehungen gegeben:

$$v_z = k_1 \cdot \dot{V} \cdot c_n / Q \cdot \varrho_B \cdot n_n, \quad (1)$$

$$k_1 = 1/60 \text{ h/min.}$$

Engporiges Silicagel ergibt mit Benzoldampf bei 20° eindeutig eine Adsorptionsisotherme vom LANGMUIR-Typ, während dies für Aktivkohle nur angenähert zutrifft. Die Beladung  $n_n$  kann durch folgende Gleichgewichtsbeziehung dargestellt werden:

$$n_n = \frac{a \cdot c_n / c_s}{1 + b \cdot c_n / c_s}, \quad (2)$$

$$a = 9,43, \quad b = 36,84.$$

Die praktisch verwendbare Gleichung zur Berechnung der Zonengeschwindigkeiten wird durch Kombination von Gleichung (1) und (2) erhalten:

$$v_z = k_1 \cdot \dot{V} \cdot (c_s + b \cdot c_n) / a \cdot Q \cdot \varrho_B$$

oder vereinfacht:

$$v_z = k_2 \cdot (k' + k'' \cdot c_n) \cdot v / \varrho_B \quad (3)$$

$$k_2 = 1/10^4 \text{ m}^2/\text{cm}^2, \quad k' = c_s/a, \quad k'' = b/a.$$

Im System engporiges Silicagel - Benzol nehmen die Konstanten  $k'$  und  $k''$  die Werte 34,3 bzw. 3,91 an.

Wird die Halbwertszeit experimentell ermittelter Durchbruchisoplanen in Abhängigkeit von der Schichthöhe dargestellt, so resultiert eine Gerade, deren reziproke Steigung mit der Zonengeschwindigkeit identisch ist. Ein Vergleich der nach dieser graphischen Methode ermittelten Zonengeschwindigkeiten mit denjenigen nach Gleichung (3) berechneten ist für das Adsorptionssystem engporiges Silicagel - Benzol in Tab. 2 wiedergegeben.

4. *Zonenhöhe.* Die Adsorptionszone erstreckt sich im Konzentrations-Zeit-Diagramm über das Zeitintervall  $t_z$ , die Zonenzeit. Bei bekannter Zonengeschwindigkeit ergibt sich die Möglichkeit, ein Konzentrations-Weg-Diagramm aus gemessenen Durchbruchisoplanen zu erstellen. Die Länge der Adsorptionszone in diesem Diagramm wird definiert als Zonenhöhe  $h_z$ . Nach MICHAELS<sup>2)</sup> gilt, in unserer Schreibweise ausgedrückt, folgende Beziehung zur Berechnung der Zonenhöhe:

$$h_z = \frac{t_s - t_b}{t_s - (1 - F)(t_s - t_b)} \cdot x. \quad (4)$$

<sup>2)</sup> A. S. MICHAELS, Ind. Eng. Chemistry **44**, 1922 (1952).

Tabelle 2. Berechnete und experimentell ermittelte Zonengeschwindigkeiten bei der Adsorption von Benzol an engporigem Silicagel  
 $T = 20^\circ$   $D_p = 0,35$  cm  $D = 1,9$  cm

Volumengeschwindigkeit m <sup>3</sup> /h	Konzentration g/m <sup>3</sup>	Lineargeschwindigkeit m/min	Zonengeschwindigkeit	
			experimentell cm/min	berechnet cm/min
0,360	10,24	21,16	0,188	0,197
	20,48		0,285	0,303
	40,96		0,500	0,514
	81,75		0,950	0,936
	158,34		1,738	1,729
0,180	10,24	10,58	0,093	0,098
	20,48		0,156	0,151
	40,96		0,265	0,257
	81,75		0,475	0,468
	158,34		0,850	0,891
0,090	10,24	5,29	0,052	0,049
	20,48		0,083	0,076
	40,96		0,142	0,129
	81,75		0,237	0,234
	158,34		0,445	0,445
0,045	158,34	2,64	0,220	0,223

In dieser Gleichung ist der von uns früher schon definierte Symmetriefaktor  $F$  enthalten. Bei vollkommener Symmetrie der Adsorptionszone nimmt  $F$  den Wert 0,5 an. Die Gleichung (4) geht damit in Gleichung (5) über:

$$h_z = x \cdot t_z / t_h \quad (5)$$

Die Zonenzeit stellt nach unserer Definition diejenige Zeit dar, welche die Zone zur Wanderung um ihre eigene Höhe (Zonenhöhe  $h_z$ ) benötigt. Die Zonenhöhe  $h_z$  ist demzufolge das Produkt aus Zonengeschwindigkeit und Zonenzeit:

$$h_z = v_z \cdot t_z \quad (6)$$

Die Gleichungen (5) und (6) sind für symmetrische Adsorptionszonen identisch, indem der Quotient aus Schichthöhe und Halbwertszeit nichts anderes darstellt als die Zonengeschwindigkeit  $v_z$ .

Die Berechnung der Zonenhöhe  $h_z$  für das von uns untersuchte System wurde nach den Gleichungen (4) und (6) durchgeführt. Die Durchbruchkonzentration wurde mit 5% und die Sättigungskonzentration mit 95% des Anfangswertes festgelegt. Damit gelang es, Anlauf- und Auslauferscheinungen der Isoplanen, die sich störend auf die Berechnungen auswirken können, auf ein Minimum zu reduzieren. Die nachfolgende Tab. 3 gibt die Resultate der Zonenhöhenberechnungen wieder und ermöglicht einen Vergleich der nach MICHAELS und nach Gleichung (6) berechneten Werte.

Die beiden Methoden zur Ermittlung der Zonenhöhe zeigen gute Übereinstimmung, und dies sogar für Durchbruchisoplanen mit relativ niedrigen Symmetrie-

graden. Zur Berechnung der Zonenhöhe soll im weiteren die vereinfachte Methode nach Gleichung (6) Anwendung finden.

Tabelle 3. Berechnung der Zonenhöhe  
 $T = 20^\circ$   $D_p = 0,35$  cm  $D = 1,9$  cm  $\rho_b = 0,795$  g/cm<sup>3</sup>

Volumen- geschwin- digkeit m <sup>3</sup> /h	Konzen- tration g/m <sup>3</sup>	Zonen- geschwin- digkeit cm/min	Symme- trie- faktor F	Durch- bruchs- zeit min	Sätti- gungs- zeit min	Zonenhöhe	
						Glei- chung (6) cm	Mi- CHAELS cm
0,045	158,34	0,023	0,34	87,0	110,0	5,1	4,9
0,090	10,24	0,049	0,48	143,0	230,0	4,3	4,7
0,090	20,48	0,076	0,48	85,0	152,0	5,1	5,3
0,090	40,96	0,129	0,52	253,5	297,0	5,6	5,6
0,090	81,75	0,234	0,51	152,5	182,0	6,9	7,0
0,180	40,96	0,257	0,53	63,0	97,0	8,7	8,4
0,180	81,75	0,468	0,59	54,0	78,0	11,2	11,6
0,180	158,34	0,891	0,34	18,0	33,0	13,4	13,0
0,360	158,34	1,729	0,34	13,5	26,5	22,4	21,7

5. *Beladungszone*. Analog zur Adsorptionszone sei die Beladungszone als die Konzentrationsverteilung des Adsorbates in der festen Phase längs der Schicht definiert. Fig. 3 zeigt an einem praktischen Beispiel den Konzentrationsverlauf in einer Adsorbenschicht.

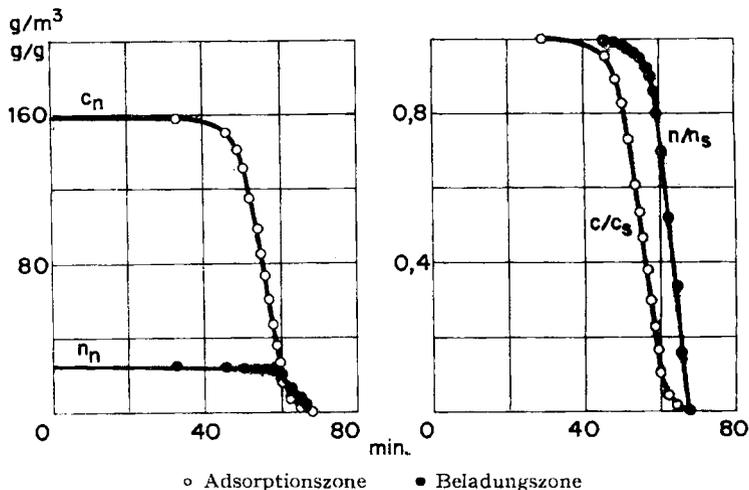


Fig. 3. Adsorptions- und Beladungszone in der Adsorbenschicht bei Annahme momentaner Gleichgewichtseinstellung

$$c_n = 158 \text{ g/m}^3 \quad D = 1,9 \text{ cm} \quad \dot{V} = 0,09 \text{ m}^3/\text{h} \quad D_p = 0,35 \text{ cm} \quad x = 20 \text{ cm}$$

Die Beladungszone kann aus der Adsorptionszone unter Zuhilfenahme der Adsorptionsisotherme, welche als Gleichgewichtsbeziehung betrachtet werden kann, bestimmt werden. Es muss dabei jedoch die Voraussetzung gemacht werden, dass in

jedem Punkt der Adsorptionszone die Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und fester Phase momentan vor sich geht. Eine Reihe von Versuchsergebnissen liess erkennen, dass die oben erwähnte Voraussetzung der momentanen Gleichgewichtseinstellung bei praktischen Versuchen nicht immer zutrifft, und es sei deshalb versucht, dieses Problem etwas näher zu beleuchten.

Die effektive oder reale Beladungszone kann auf Grund der nachfolgend aufgeführten Überlegungen ermittelt werden: Es sei eine bekannte Adsorptionszone, wie sie in Fig. 4 schematisch dargestellt ist, vorausgesetzt. Ein Gastrom mit der Dampfkonzentration  $c_n$  und der Volumengeschwindigkeit  $\dot{V}$  ströme durch die Schicht von

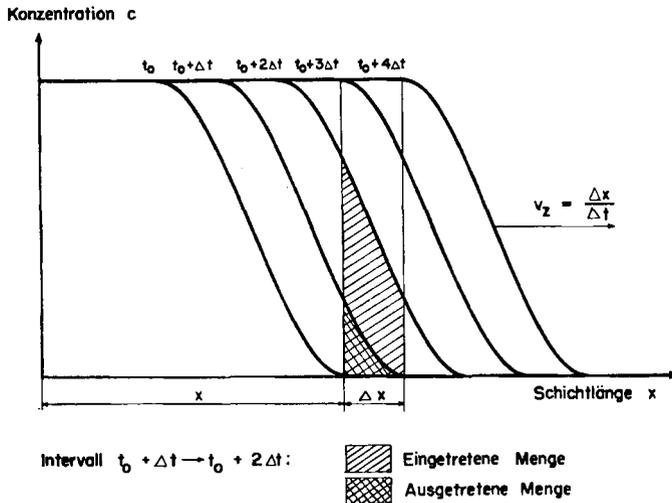


Fig. 4. Konzentration in der Gasphase als Funktion der Schichtlänge

der Länge  $x$ . Die Konzentrationsspitze der Adsorptionszone erreiche das Schichtende zur Zeit  $t_0$ . Dieser Schicht sei nun ein Schichtelement  $dx$  angefügt, dessen Länge derart bemessen wird, dass jeder Konzentrationspunkt der Adsorptionszone dieses in der Zeit  $dt$  zu durchwandern vermag. Es gilt:

$$dx = v_z \cdot dt \tag{7}$$

Im Schichtelement  $dx$  kann mit Hilfe der bekannten Adsorptionszone in jedem beliebigen Zeitintervall  $dt$  der Beladungszuwachs, d. h. die adsorbierte Menge Dampf, bestimmt werden. Durch Summation der partiellen Beladungszuwächse im Zeitintervall  $t_0 - t_s$  gelingt es so, die Beladungsverteilung längs der Schicht zu ermitteln. Der Beladungszuwachs  $dn$  im Schichtelement  $dx$  kann nach Gleichung (8), welche die Massenbilanz berücksichtigt, berechnet werden:

$$dn = k_1 \cdot \frac{[c(x+dx) - c(x)] \cdot \dot{V} \cdot dt}{dx \cdot Q \cdot \rho_B} \tag{8}$$

$$k_1 = 1/60 \text{ h/min}$$

Die derart berechnete partielle Beladungsmenge  $dn$  ist bereits auf die Gewichtseinheit Adsorptionsmittel bezogen. Wird in Gleichung (8)  $dt$  durch  $dx/v_z$  ersetzt, so folgt:

$$dn = k_1 \cdot \frac{dc \cdot \dot{V} \cdot dx}{dx \cdot Q \cdot \rho_B \cdot v_z} \tag{9}$$

Die Integration von Gleichung (9) führt zu:

$$n_{(x)} = k_1 \cdot c_{(x)} \cdot \dot{V} / Q \cdot \rho_B \cdot v_z \quad (10)$$

Gleichung (1), in (10) eingesetzt, ergibt:

$$n_{(x)} = c_{(x)} \cdot n_n / c_n \quad (11)$$

Mit dieser Gleichung kann jedem Konzentrationspunkt der Adsorptionszone die jeweilige Festphasenkonzentration zugeordnet werden, was zur realen Beladungszone führt.

Bei momentaner Gleichgewichtseinstellung wird die sog. ideale Beladungszone unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtsbeziehung erhalten, welche beispielsweise für Adsorptionsisothermen vom LANGMUIR-Typ die nachfolgende Form annimmt:

$$n_{(x)}^* = a' \cdot c_{(x)} / (1 + b' \cdot c_{(x)}) \quad (12)$$

Die ideale Adsorptionszone kann nun aus der realen Beladungszone wiederum mit Hilfe der Adsorptionsisotherme ermittelt werden. Als Charakteristikum wählen wir die Differenz der Halbwertszeiten zwischen realer und idealer Adsorptionszone. Diese Zeitdifferenz soll als Relaxationszeit  $t_v$  bezeichnet werden. Fig. 5 zeigt die reale und ideale Konzentrationsverteilung von Adsorptiv und Adsorbat längs einer Austauschschicht, bestehend aus engporigem Silicagel. Aus der realen Adsorptionszone

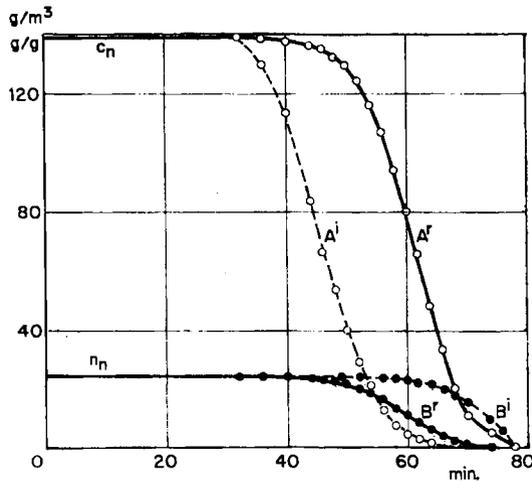


Fig. 5. Reale und ideale Konzentrationsverteilung von Adsorptiv und Adsorbat längs der Austauschschicht

$A^r$	reale Adsorptionszone	$\dot{V}$	= 0,054 m <sup>3</sup> /h
$A^i$	ideale Adsorptionszone	$c_n$	= 139 g/m <sup>3</sup>
$B^r$	reale Beladungszone	$x$	= 20 cm
$B^i$	ideale Beladungszone	$D$	= 2,1 cm
		$D_p$	= 0,35 cm

$A^r$  wurde einerseits die ideale Beladungszone  $B^i$ , andererseits mit Hilfe der neuen Methode die reale Beladungszone  $B^r$  bestimmt. Die ideale Adsorptionszone  $A^i$  wurde unter Zuhilfenahme der Adsorptionsisotherme aus der realen Beladungszone  $B^r$  ermittelt.

Aus den experimentell ermittelten Durchbruchsisoplanen können die Relaxationszeiten bestimmt werden, und ein Vergleich derselben lässt den Schluss zu, dass das treibende Gefälle innerhalb der Adsorptionszone nicht, wie oft in theoretischen Betrachtungen angenommen, vernachlässigbar ist, sondern stark in Erscheinung treten kann. Tab. 4 gibt die erhaltenen Werte der Relaxationszeit wieder.

Tabelle 4. *Relaxationszeit von realer und idealer Adsorptionszone bei der dynamischen Adsorption von Benzol an engporigem Silicagel*

Volumengeschwindigkeit m <sup>3</sup> /h	Konzentration g/m <sup>3</sup>	Halbwertszeit		Relaxationszeit min
		real min	ideal min	
0,036	144	158,0	176,0	18,0
0,054		96,0	110,0	14,0
0,072		73,5	86,0	13,5
0,096		51,5	64,5	13,0
0,144		39,0	51,0	12,0
0,216		25,5	36,0	10,5
0,288		18,5	28,5	10,0
0,054	288	53,0	62,5	9,5
0,144		20,0	29,0	9,0
0,288		9,5	18,0	8,5
0,090	10	189,0	214,0	25,0
0,090	82	41,0	70,0	29,0

#### Zusammenfassung

Für dynamische Adsorptionssysteme werden die Zonenhöhe und die Zonengeschwindigkeit als charakterisierende Kenngrössen eingeführt und deren besonderes Verhalten anhand praktischer Beispiele diskutiert. Sie erlauben, die Konzentrationsverhältnisse in der Gas- wie auch in der Festphase zu umschreiben. Der effektive Konzentrationsverlauf längs der festen Phase wird als «reale Beladungszone» bezeichnet. Für das System Benzol-Luft-Silicagel wird die Anwesenheit eines ausgeprägten treibenden Konzentrationsgefälles festgestellt.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich