

Originalarbeiten • Full Papers

## Zur Adsorption von Dämpfen chlorierter C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe an Adsorberpolymeren und Aktivkohlen

H. Mitschke-Schulte und K. Pilchowski

Merseburg, Institut für Analytik und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Eingegangen am 30. November 1996 bzw. 31. Januar 1996

### Adsorption of Vapors of Chlorinated C<sub>2</sub>-Hydrocarbons on Polymeric Adsorbents and Activated Carbons

**Abstract.** The adsorption (isotherms, kinetics, dynamics) of vapors of chlorinated ethanes and ethylenes from inert gas onto the novel crosslinked polymeric adsorbent Wofatit Y 77 was studied in comparison to traditional polymeric adsorbent Wofatit EP 61 and activated carbons B 23 and R 23 at 20 °C. The crosslinked microporous polymeric adsorbent Wofatit Y 77 adsorbs the greatest amount. But the adsorp-

tion velocity is slightly lower than at activated carbons and the macroporous polymeric adsorbent Wofatit EP 61, respectively. The obtained steep adsorption breakthrough curves were evaluated according to the model of adsorption curves. Furthermore, the breakthrough curves were predicted from data of equilibrium and kinetics due to the equilibrium model and the model of film and pore diffusion by Rosen.

Halogenierte organische Verbindungen sind wegen ihrer Umweltrelevanz zunehmend in die öffentliche Diskussion geraten. Sie finden in großer Zahl für unterschiedliche Zwecke in Industrie, Dienstleistung, Landwirtschaft und auch im Haushalt Verwendung, u.a. als Lösungsmittel, Reinigungsmittel, Entfettungsmittel, Abbeizer, Pflanzenschutzmittel und in Sprays. Weiterhin können chemische Reaktionen bei der Verbrennung halogenhaltiger Abfallstoffe halogenierte organische Verbindungen, wie z.B. polychlorierte Dibenzodioxine freisetzen.

Die breite Anwendung der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) wurde zunächst als positive technische Weiterentwicklung angesehen, konnte doch in vielen Bereichen auf brennbare oder explosionsgefährliche Stoffe verzichtet werden. Die guten fett- und öllösenden Eigenschaften der LCKW führten zu ihrer vielseitigen Verwendung in der metallverarbeitenden Industrie zur Oberflächenreinigung, zur chemischen Reinigung von Textilien sowie zur Extraktion von Fetten oder Aromastoffen (Hopfen-Extraktion, Öl-Extraktion, Kaffee-Entkoffeinierung) [1–3]. Bei all diesen Prozessen, einschließlich Synthese, Lagerung und Transport, gelangen aber die LCKW in beträchtlichem Umfang in die Atmosphäre, in Oberflächenwässer, in den Boden und ins Grundwasser. Die Folge ist eine zunehmende Umweltbelastung, da diese Verbindungen unter umweltrelevanten Bedingungen nur schwer abbaubar sind und außerdem toxisch und

zum Teil cancerogen wirken [4]. Es wird deshalb gefordert, die weitere Emission von LCKW zu verhindern oder mindestens sehr stark zu reduzieren.

Eine Reduzierung der LCKW-Emissionen kann durch Verbot bzw. Substitution dieser Substanzen [5] oder durch Eliminierung der LCKW-Dämpfe aus Abgasen mit regenerativen Verfahren (Kondensation, Absorption, Adsorption, Permeation) und oxidativen Verfahren (thermische oder katalytische Nachverbrennung, Biofilter) erreicht werden [6]. Ein effektives Verfahren zur Abtrennung, das außerdem den Vorteil der Rückgewinnung dieser Stoffe bietet, stellt die Adsorption/Desorption der LCKW an geeigneten Adsorbentien dar. Dabei werden traditionell Aktivkohlen [6–12], Aluminiumoxid, Kieselgel, Molekularsiebe [11–14] und makroporöse Adsorberpolymere [15–17] eingesetzt.

In letzter Zeit wurden neuartige, nachvernetzte mikroporöse Adsorberpolymere entwickelt, die hervorragende Adsorptionseigenschaften aufweisen [18–21]. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Adsorption von Dämpfen gesättigter und ungesättigter chlorierter C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe an dem neuartigen Adsorberpolymer Wofatit Y 77 im Vergleich zu traditionellen Adsorberpolymeren und Aktivkohlen unter gleichen Bedingungen untersucht. Dabei wurden die Adsorptionskinetik, das Adsorptionsvermögen im Gleichgewicht

und die Adsorptionsdynamik der eingesetzten Adsorbentien unter dynamischen Bedingungen ermittelt und miteinander verglichen.

### Beschreibung der Versuche

Als Adsorptive wurden die gesättigten chlorierten C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan und 1,1,2,2-Tetrachlorethan sowie die entsprechenden ungesättigten Verbindungen *trans*-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen verwendet. Ihre charakteristischen physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt. Als Adsorbentien kamen die Adsorberpolymere Wofatit EP 61 und Y 77 (Hersteller: Chemie GmbH Bitterfeld-Wolfen) und die Gasreinigungskohlen B 23 und R 23 (Hersteller: Aktivkohle und Umweltschutztechnik GmbH Döberitz) zum Einsatz. Die wichtigsten Kenndaten der luftgetrockneten Adsorbentien sind in Tab. 2 angegeben.

Zur Ermittlung der Kinetik und der Isothermen der LCKW-Dampf-Adsorption diente die in Abb. 1 dargestellte Adsorptionsdurchflußapparatur nach Kubelka. Dabei wurde definiert mit LCKW-Dampf beladenes Trägergas (Stickstoff) durch ein thermostatisiertes U-Röhrchen (Innendurchmesser 6 mm) geleitet und die Beladungszunahme des Adsorbens in Abhängigkeit von der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung gravimetrisch ermittelt. Die zugehörige LCKW-Eingangskonzentration konnte aus den Teilvolumenströmen und Sättigungsdampfdrücken der LCKW nach (1) berechnet werden.

$$c_0 = \frac{p_{s\ddot{a}} \dot{V}_T 10^3}{p_0 \dot{V}_G V_{M(N_2)}} \quad (1)$$

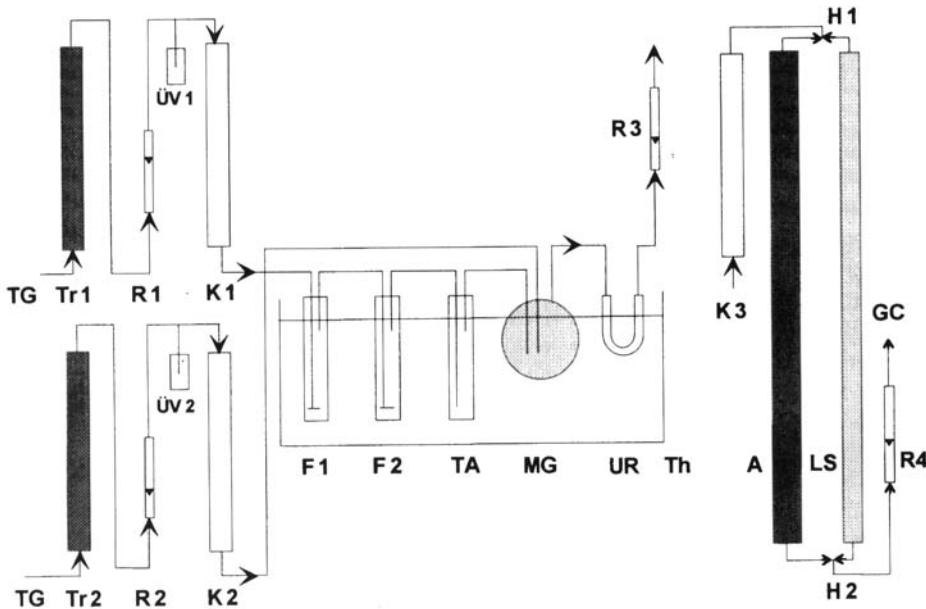
Zur Untersuchung der Adsorptionsdynamik wurde das U-Röhrchen durch einen thermostatisierten Glasadsorber (Höhe

**Tab. 1** Charakteristische physikalische Eigenschaften der verwendeten Adsorptive

Eigenschaft		1,2-Di- chlorethan	1,1,2-Tri- chlorethan	1,1,2,2-Tetra- chlorethan	<i>trans</i> -1,2-Di- chlorethen	Trichlor- ethen	Tetrachlor- ethen
Molmasse	g/mol	98,97	133,41	167,86	96,94	131,40	165,80
Siedepunkt	°C	83,7	113,5	146,5	48,5	86,7	121,2
Dichte (20°C)	g/cm <sup>3</sup>	1,254	1,443	1,596	1,260	1,465	1,623
Kondensationswärme	kJ/mol	34,7	39,1	45,2	28,9	31,5	34,7
Dipolmoment	10 <sup>-30</sup> C·m	4,19	4,13	4,36	0	3,10	0
Konstanten der Antoine-Gleichung	A	6,13975	6,07537	5,77919	6,04724	5,59553	6,19467
	B	1 256,680	1 313,598	1 240,857	1 112,321	994,460	1 445,72
	C	220,504	209,106	181,401	227,560	189,705	224,074
Sättigungsdampf- druck (20°C)	kPa	8,21	2,20	0,420	35,8	7,13	1,87

**Tab. 2** Charakteristische Kenndaten der verwendeten Adsorberpolymere und Aktivkohlen

Kenndaten		EP 61	Y 77	B 23	R 23
Wassergehalt	Ma.-%	0,20	3,1	5,5	4,5
Kornfraktion	mm	0,30–1,20	0,30–1,00	0,40–0,63	0,40–0,63
Schüttdichte	g/cm <sup>3</sup>	0,49	0,52	0,45	0,49
scheinbare Dichte	g/cm <sup>3</sup>	0,80	0,81	0,66	0,90
wahre Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,16	1,29	2,40	2,06
Kornvolumen	cm <sup>3</sup> /g	1,25	1,24	1,52	1,12
Gerüstvolumen	cm <sup>3</sup> /g	0,86	0,78	0,42	0,49
Gesamtporenvolumen	cm <sup>3</sup> /g	0,39	0,46	1,10	0,63
– Makroporenvolumen	cm <sup>3</sup> /g	0,012	0,008	0,23	0,20
100 < r <sub>p</sub> < 7 500nm					
– Mesoporenvolumen	cm <sup>3</sup> /g	0,24	0,22	0,10	0,10
7,5 < r <sub>p</sub> < 100 nm					
– Mikroporenvolumen	cm <sup>3</sup> /g	0,14	0,23	0,77	0,33
0,3 < r <sub>p</sub> < 7,5 nm					
Porosität	%	31	37	72	56
spezifische Oberfläche	m <sup>2</sup> /g	495	1380	1410	880



**Abb. 1** Durchflußapparat zur Untersuchung der Adsorption von Dämpfen

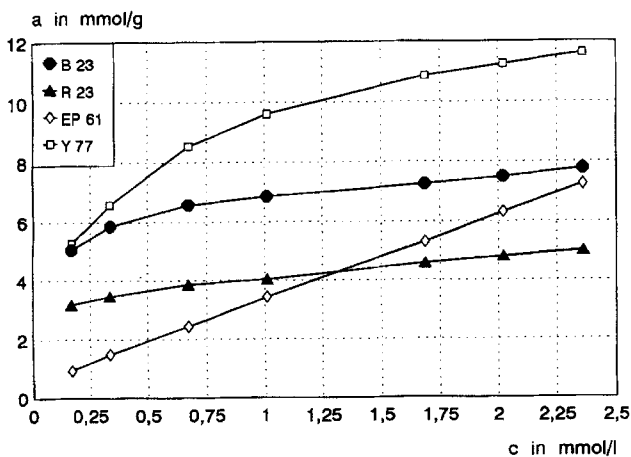
TG – Trägergas; Tr – Trockner; R – Rotameter; ÜV – Überdruckventile; K – Intensivkühler; F – Frittenwaschflaschen; TA – Tropfenabscheider; MG – Mischgefäß; UR – U-Röhrchen; Th – Thermostat; A – Adsorber; LS – Leersäule; H – Hähne

500 mm, Innendurchmesser 8 mm) ersetzt und die LCKW-Dampfkonzentration am Adsorberausgang gaschromatographisch unter Verwendung einer Gasdosierschleife mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt.

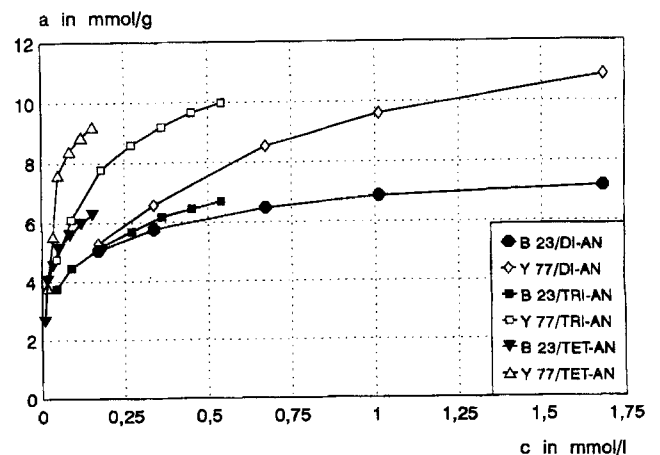
### Adsorptionsgleichgewicht

Zur Charakterisierung des Adsorptionsgleichgewichtes wurden mit Hilfe der U-Röhrchen-Apparatur die Adsorptionsisothermen bei 20 °C bestimmt. Der typische

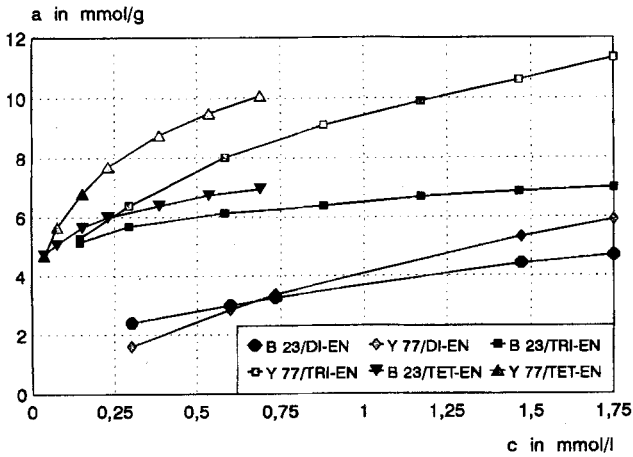
Isothermenverlauf ist am Beispiel der Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf in Abb. 2 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß bei kleinen bis mittleren LCKW-Konzentrationen die Aktivkohlen besser adsorbieren als das traditionelle Adsorberpolymer EP 61, aber schlechter sind als das nachvernetzte Adsorberpolymer Y 77. Die Beladungen im Endbereich der Adsorptionsisothermen stufen sich wie folgt ab: Y 77 > B 23 > EP 61 > R 23. Die bedeutend höheren Beladungen am Wofatit Y 77 werden durch seine sehr große Oberfläche und eine zusätzliche Quellung des Adsorberpolymeren wäh-



**Abb. 2** Isothermen der Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf aus Stickstoff an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C



**Abb. 3** Isothermen der Adsorption von Dämpfen chlorierter Ethane aus Stickstoff an Wofatit Y 77 und Aktivkohle B 23 bei 20 °C. DI-AN – 1,2-Dichlorethan; TRI-AN – 1,1,2-Trichlorethan; TET-AN – 1,1,2,2-Tetrachlorethan



**Abb. 4** Isothermen der Adsorption von Dämpfen chlorierter Ethene aus Stickstoff an Wofatit Y 77 und Aktivkohle B 23 bei 2. DI-EN – *trans*-1,2-Dichlorethen; TRI-EN – Trichlorethen; TET-EN – Tetrachlorethen

rend der LCKW-Adsorption verursacht. Dringen Lösungsmittelmoleküle in die Polymermatrix ein, so führt dies zu einer Aufweitung der Netzwerkettenknäule und damit zu einer Erhöhung der Sorptionsfähigkeit.

Ein Vergleich der Adsorptionsisothermen der gesättigten und ungesättigten C<sub>2</sub>-CKW zeigt (s. Abb. 3 und 4), daß bei vergleichbarer LCKW-Konzentration die Gleichgewichtsbeladungen an den Adsorberpolymeren und Aktivkohlen mit steigendem Chlorgehalt zunehmen. Alle Adsorbentien adsorbieren die gesättigten Verbindungen etwas besser als die entsprechenden ungesättigten C<sub>2</sub>-CKW. Die Ursache für die höheren Gleichgewichtsbeladungen der gesättigten C<sub>2</sub>-CKW liegt in der im Vergleich zu den ungesättigten Verbindungen höheren Polarität der gesättigten chlorierten Kohlenwasserstoffe. Man muß daher davon ausgehen, daß bei der Adsorption polarer Stoffe an unpolaren Adsorberpolymeren zusätzlich zu den unspezifischen Dispersionskräften auch durch das Dipolmoment der LCKW induzierte spezifische Wechselwirkungen auftreten.

Zur quantitativen Beschreibung der Adsorptionsisothermen wurden die experimentell ermittelten Isother-

men mit Hilfe bekannter Isothermengleichungen (s. [22]) modelliert. Dabei konnte festgestellt werden, daß die nach den angegebenen Gleichungen berechneten Adsorptionsisothermen nur wenig von den experimentell erhaltenen abwichen. So werden durch die Zweiparameter Gleichung nach Freundlich alle untersuchten Systeme mit Hilfe physikalisch sinnvoller Parametersätze hinreichend genau beschrieben. Die Langmuir-Gleichung lieferte auch eine relativ gute Anpassung, in einigen Fällen ergeben sich allerdings zu hohe Maximalbeladungen. Die Dreiparameter-Gleichungen nach Redlich–Peterson und Langmuir–Freundlich brachten nur geringfügige Verbesserungen der Ergebnisse. Die Dubinin–Raduškevič-Gleichung ist ebenfalls geeignet, mit  $n=1$  (bei Wofatit EP 61) oder  $n=2$  (alle anderen Adsorbentien) die Adsorption der LCKW-Dämpfe gut zu beschreiben. Die für die Aktivkohlen berechneten Werte der Grenzadsorptionsvolumina liegen etwas unterhalb der pyknometrisch ermittelten Porenvolumina (Tab. 2). Dies bedeutet, daß ein Teil der Mikroporen für die LCKW nicht zugänglich ist. Die berechneten Grenzadsorptionsvolumina für die Adsorberpolymere sind größer als die pyknometrisch ermittelten Porenvolumina. Die Ursache dafür ist in der schon beschriebenen Quellung der Polymeren zu suchen.

Bei Kenntnis der Kondensationswärme der LCKW (s. Tab. 1) konnten die Adsorptionswärmen der Monoschicht über die ermittelten Konstanten der BET-Gleichung abgeschätzt werden. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 3 aufgeführt. Auch diese Ergebnisse zeigen, daß die relativ kleinen Adsorptionswärmen im allgemeinen mit steigendem Chlorgehalt der Adsorptive ansteigen und für die chlorierten Ethane etwas größer sind als für die chlorierten Ethene. Außerdem weisen die Adsorberpolymere im Vergleich zu den Aktivkohlen kleinere Adsorptionswärmen auf.

**Adsorptionskinetik**

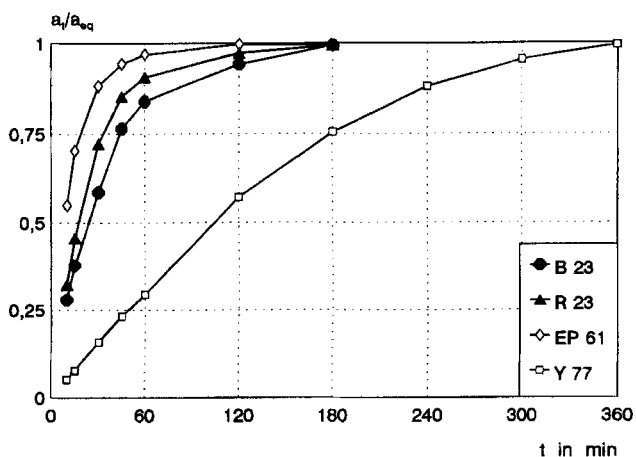
Zur Charakterisierung der Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurden aus den

**Tab. 3** Nach  $q_{mo} = q_{LV} + RT \ln K_{BET}$  berechnete Adsorptionswärmen der Monoschicht für die Adsorption der C<sub>2</sub>-CKW-Dämpfe aus Stickstoff an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C

Adsorptiv	$q_{mo}$ in kJ/mol			
	EP 61	Y 77	B 23	R 23
1,2-Dichlorethan	38	41	45	46
1,1,2-Trichlorethan	44	46	49	48
1,1,2,2-Tetrachlorethan	48	47	51	50
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	36	38	42	43
Trichlorethen	38	44	48	46
Tetrachlorethen	44	47	(79)	47

experimentellen Beladungs-Zeit-Kurven (s. Abb. 5) nach vereinfachten Methoden effektive Diffusionskoeffizienten des Adsorptionsprozesses abgeschätzt. Dabei kamen folgende Berechnungsgleichungen, die sich aus der Lösung der Differentialgleichungen für die homogene Poren- bzw. Oberflächendiffusion an kugelförmigen Adsorbentsteilchen ergeben, zur Anwendung: a) Nach Boyd [23] (nichtstationäre Korndiffusion, konstante Randkonzentration, konstanter Diffusionskoeffizient, lineare Isotherme).

$$U = \frac{a_1}{a_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\pi^2} \exp(-n^2 \pi^2 D_e t / r_K^2) \quad (2)$$



**Abb. 5** Kinetik-Kurven der Adsorption von 1,2-Dichloroethandampf aus Stickstoff an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C und  $c_0 = 0,337$  mmol/l

Für einen Beladungsgrad von 0,50 und die Halbwertszeit folgt daraus als Näherung für den effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_e = 0,0306 \frac{r_K^2}{t_{1/2}} \quad (3)$$

b) Nach Glueckauf [24] (stationäre Oberflächendiffusion, konstante Randkonzentration, konstanter Diffusionskoeffizient, nichtlineare Isotherme)

$$\ln \frac{a_s}{a_s - \bar{a}} = \eta k_s a_v t \quad (4)$$

Der Korrekturfaktor  $\eta$  kann bei Gültigkeit einer Freundlich-Isotherme nach der Beziehung  $\eta = 0,808 + 0,192 n$  berechnet werden. Damit läßt sich der modifizierte Stoffübergangskoeffizient der Oberflächendiffusion

$k_s a_v$  aus dem Anstieg eines  $\ln[a_s/(a_s - \bar{a})]$ - $t$ -Diagramms oder durch lineare Regression ermitteln und daraus der entsprechende Porendiffusionskoeffizient nach (5) berechnen [25].

$$D_p = \frac{k_s a_v r_K^2 \rho_K a_0}{15(1 - \epsilon_B) c_0} \quad (5)$$

Die so ermittelten effektiven Porendiffusionskoeffizienten liegen für die Adsorberpolymere und Aktivkohlen nach dem linearen Korndiffusionsmodell von Boyd im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  und nach dem nichtlinearen LDF-Modell (Linear Driving Force Model) von Glueckauf bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s und zeigen über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ein ähnliches Verhalten. Sie nehmen mit steigendem Beladungsgrad bzw. steigender LCKW-Konzentration zu und fallen dann wieder ab. Ursache dafür sind die sich während des Adsorptionsprozesses ändernden Wechselwirkungskräfte. Bei kleinen Beladungsgraden wechselwirken die LCKW-Moleküle sehr stark mit den aktiven Zentren und werden so in ihrer Diffusion behindert. Mit zunehmender Abschirmung der Adsorptionszentren nimmt die Beladung unbehindert zu. Bei hohen Beladungsgraden treten zunehmend Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen auf. In kleineren Porenbereichen wird die Diffusion der LCKW-Moleküle auch sterisch behindert.

Aus den erhaltenen Porendiffusionskoeffizienten geht hervor, daß im Bereich der Anfangsbeladung die Beladungszunahme an den makro- bzw. mesoporösen Adsorbentien R 23 und EP 61 schneller erfolgt als an den feinporösen Adsorbentien B 23 und Y 77. Die etwas langsamere Sorptionskinetik am Wofatit Y 77 muß auch auf die gleichzeitig ablaufende Quellung des Polymeren zurückgeführt werden. Weiterhin ist ersichtlich, daß mit steigendem Chlorgehalt der LCKW die Geschwindigkeit des Adsorptionsprozesses abnimmt, d.h. je stärker die LCKW gebunden werden, um so langsamer diffundieren sie ins Korninnere. Dabei ist die Geschwindigkeit des Adsorptionsprozesses für die gesättigten C<sub>2</sub>-CKW etwas geringer als für die entsprechenden ungesättigten Verbindungen.

Unabhängig von den Sorptionsmessungen können die Porendiffusionskoeffizienten auch nach (6) abgeschätzt werden [26].

$$D_p = \frac{D_g \epsilon_K}{k_L} \quad (6)$$

Dabei lassen sich die Diffusionskoeffizienten in der freien Gasphase nach (7) berechnen [27]. Der Labyrinth-

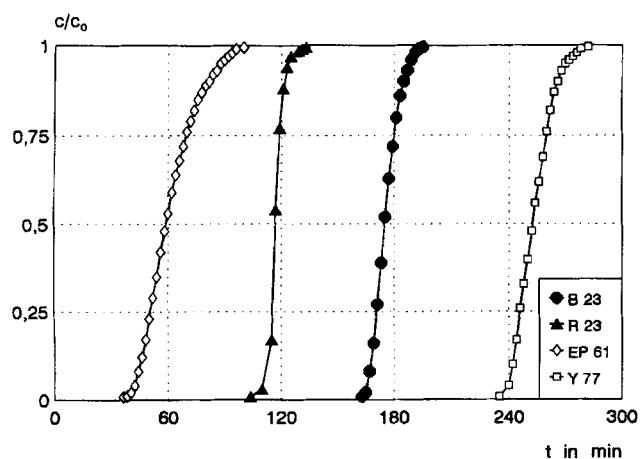
faktor  $k_L$  ist nur schwer bestimmbar; für mikroporöse Adsorbentien liegt er zwischen 2 und 6. Damit erhält man für den effektiven Porendiffusionskoeffizienten Grenzwerte von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$$D_g = \frac{4,22 \cdot 10^{-1} T^{3/2}}{P_0 \left[ \left( \sum V_{N_2} \right)^{1/3} + \left( \sum V_{LCKW} \right)^{1/3} \right]^2} \times \left( \frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{LCKW}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

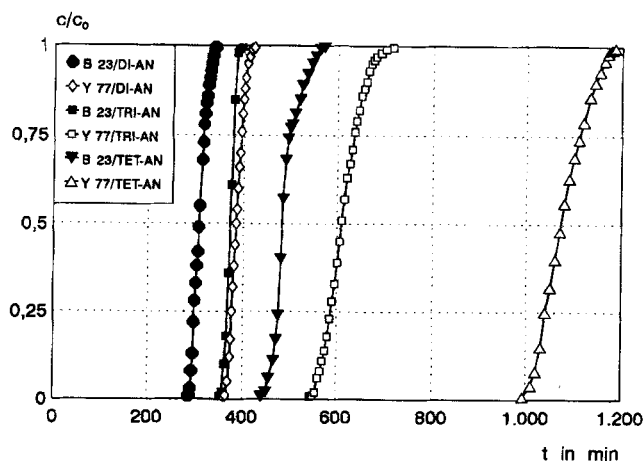
Die von uns mit Hilfe des LDF-Modells ermittelten Porendiffusionskoeffizienten sind aber kleiner als diese Grenzwerte. Das bedeutet, daß die Porendiffusion den Prozeß der Korndiffusion mitbeeinflusst. Andererseits kann man auch davon ausgehen, daß die  $C_2$ -CKW-Dämpfe während der Adsorption aufgrund ihrer niedrigen Verdampfungsenthalpien und der starken Adsorptionskräfte in den engen Poren kondensieren und damit auch die Oberflächendiffusion eine gewisse Rolle spielt.

### Adsorptionsdynamik

Zur Charakterisierung der Adsorptionsdynamik wurden Durchbruchkurven unter Variation der LCKW-Eingangskonzentration und der Betthöhe der Adsorbentien bei 20 °C aufgenommen. Die Abb. 6 bis 8 zeigen typische Durchbruchkurvenverläufe für die Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf aus Stickstoff an allen Adsorbentien sowie für die chlorierten Ethan- und Ethen-Dämpfe aus Stickstoff an dem Adsorberpolymer

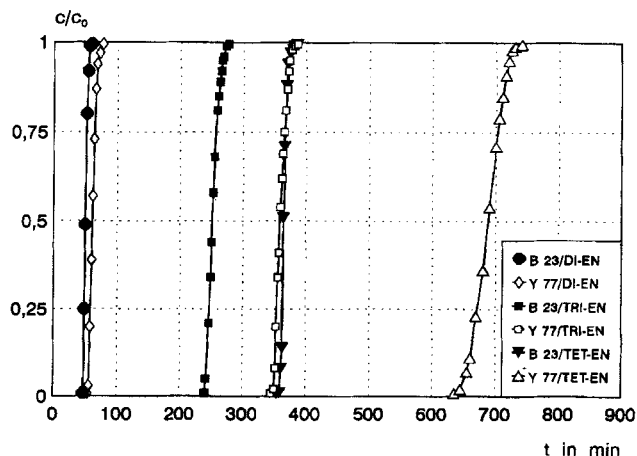


**Abb. 6** Durchbruchkurven der Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf aus Stickstoff an verschiedenen Adsorbentien bei 20 °C.  $c_0 = 0,337$   $\text{mmol/l}$ ,  $h_B = 118$   $\text{mm}$ ,  $\dot{V} = 16$   $\text{l/h}$



**Abb. 7** Durchbruchkurven der Adsorption von Dämpfen chlorierter Ethane aus Stickstoff an Wofatit Y 77 und Aktivkohle B 23 bei 20 °C.

$c_0 = 0,169$   $\text{mmol/l}$ ,  $h_B = 118$   $\text{mm}$ ,  $\dot{V} = 16$   $\text{l/h}$   
 DI-AN – 1,2-Dichlorethan TRI-AN – 1,1,2-Trichlorethan  
 TET-AN – 1,1,2,2-Tetrachlorethan



**Abb. 8** Durchbruchkurven der Adsorption von Dämpfen chlorierter Ethene aus Stickstoff an Wofatit Y 77 und Aktivkohle B 23 bei 20 °C und  $\dot{V} = 16$   $\text{l/h}$

*trans*-1,2-Dichlorethen:  $c_0 = 0,674$   $\text{mmol/l}$ ,  $h_B = 118$   $\text{mm}$ ,  
 Tri- und Tetrachlorethen:  $c_0 = 0,169$   $\text{mmol/l}$ ,  $h_B = 148$   $\text{mm}$ ,  
 DI-EN – *trans*-1,2-Dichlorethen; TRI-EN – Trichlorethen;  
 TET-EN – Tetrachlorethen

Wofatit Y 77 und an der Aktivkohle B 23. Im allgemeinen verlaufen die Durchbruchkurven relativ steil und sind in erster Näherung nahezu symmetrisch, wobei jedoch in den meisten Fällen eine leichte Asymmetrie am Ende der Durchbruchkurve auftritt. Der Durchbruch der LCKW verschiebt sich mit steigendem Chlorgehalt im Molekül gemäß den Isothermenwerten zu größeren Zeiten. Außerdem nimmt die Steilheit der Kurven mit zunehmendem Chlorgehalt der LCKW ab, da infolge der stärkeren Adsorption die Diffusionsgeschwindig-

keit der Adsorptmoleküle in das Korninnere kleiner wird. Die ungesättigten C<sub>2</sub>-CKW brechen im Vergleich zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen aufgrund ihrer etwas niedrigeren Isothermenwerte eher durch und ihre Durchbruchkurven verlaufen infolge der schnelleren Diffusion etwas steiler als die der gesättigten Verbindungen.

Weiterhin wurde festgestellt, daß – wie zu erwarten war – die LCKW bei Konzentrationserhöhung eher durchbrechen, die Durchbruchkurven steiler verlaufen und mit Zunahme der Betthöhe zunächst eine Verflachung und nach Erreichen stationärer Bedingungen eine Parallelverschiebung der Kurven zu höheren Durchbruchzeiten eintritt.

Für alle Durchbruchkurven wurden unter Verwendung der Durchbruchs- und Sättigungszeiten (bei 5 bzw. 95% von  $c/c_0$ ) die Durchbruchs- und Sättigungskapazitäten nach (8) und (9) berechnet.

$$Q_{Db} = \frac{\dot{V}}{m_A} \int_0^{t_{Db}} (c_0 - c) dt = \frac{\dot{V}}{m_A} c_0 t_{Db} \quad (8)$$

$$Q_{Sä} = \frac{\dot{V}}{m_A} \int_0^{t_{Sä}} (c_0 - c) dt \quad (9)$$

Die ermittelten Werte für das Adsorberpolymer Wofatit Y 77 und die Aktivkohle B 23 sind in der Tab.4 zusammengestellt. Daraus ist ersichtlich, daß das Adsor-

berpolymer mit Ausnahme des 1,2-Dichlorethens stets die größten Werte aufweist. Die Durchbruchs- und Sättigungskapazitäten sind für die gesättigten LCKW bei gleicher Eingangskonzentration höher als für die ungesättigten Verbindungen.

Zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens des Festbettadsorbers wurden mit Hilfe von Durchbruchkurvenparametern nach dem Adsorptionszonenmodell von Michaels [28] die Höhe der Adsorptionszone und deren Wanderungsgeschwindigkeit nach (10) und (11) berechnet.

$$h_{Az} = h_B \frac{t_{s\ddot{a}} - t_{Db}}{t_{Db} + F(t_{s\ddot{a}} - t_{Db})} \quad (10)$$

$$v_{Az} = \frac{h_{Az}}{t_{Az}} = \frac{h_{Az}}{t_{s\ddot{a}} - t_{Db}} \quad (11)$$

Die erhaltenen Parameter für das Adsorberpolymer Y 77 und die Aktivkohle B 23 sind ebenfalls in der Tab. 4 aufgeführt. Wie aus diesen Werten hervorgeht, sind in der Regel die Höhen der Adsorptionszonen für das Adsorberpolymer größer und deren Wanderungsgeschwindigkeit kleiner als für die Aktivkohle. Mit steigendem Chlorgehalt der LCKW verringern sich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Adsorptionszonen infolge der geringeren Diffusionsgeschwindigkeiten der höher chlorierten Moleküle. Die Adsorptionskapazitäten

**Tab. 4** Experimentelle und berechnete Parameter der Durchbruchkurven der LCKW-Dampfadsorption aus Stickstoff bei 20 °C

Adsorbens	$c_0$ mmol/l	$h_B$ cm	$t_{Db}$ min	$t_{S\ddot{a}}$ min	$Q_{Db}$ mmol/g	$Q_{S\ddot{a}}$ mmol/g	F	$h_{Az}$ cm	$v_{Az}$ cm/min
1,2-Dichlorethan									
Wofatit Y 77	0,337	14,8	288	329	5,32	5,62	0,392	2,0	0,049
Aktivkohle B 23	0,337	14,8	207	223	5,21	5,41	0,465	1,1	0,070
1,1,2-Trichlorethan									
Aktivkohle B 23	0,337	14,8	267	2,84	5,93	6,06	0,285	0,9	0,055
1,1,2,2-Tetrachlorethan									
Wofatit Y 77	0,153	14,8	1 364	1 510	9,42	9,90	0,368	1,5	0,010
Aktivkohle B 23	0,153	14,8	563	667	5,37	5,71	0,307	2,6	0,025
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen									
Wofatit Y 77	0,674	11,8	56	69	2,70	2,97	0,456	2,5	0,194
Aktivkohle B 23	0,674	11,8	49	54	2,91	3,05	0,256	1,2	0,231
Trichlorethen									
Wofatit Y 77	0,337	14,8	270	293	5,87	6,09	0,379	1,2	0,053
Aktivkohle B 23	0,337	14,8	179	192	4,90	5,10	0,435	1,0	0,080
Tetrachlorethen									
Wofatit Y 77	0,337	14,8	454	496	7,30	7,61	0,416	1,3	0,031
Aktivkohle B 23	0,337	14,8	207	221	5,07	5,41	0,332	1,0	0,071

keiten der Adsorptionszonen der ungesättigten LCKW sind bei gleicher Eingangskonzentration größer als die der gesättigten Verbindungen, da die stärker adsorbierten Dämpfe der gesättigten C<sub>2</sub>-CKW langsamer in das Korninnere diffundieren als die schwächer adsorbierten ungesättigten Verbindungen. Die Höhen der Adsorptionszonen sind dagegen unabhängig vom Chlorgehalt der LCKW.

Ausgehend von den ermittelten Gleichgewichts- und kinetischen Daten wurden die Durchbruchkurven auch nach einfachen Modellen (Gleichgewichtsmodell und Film-Porendiffusions-Modell von Rosen) vorausberechnet. Beim Gleichgewichtsmodell [29, 30] werden die Stofftransportwiderstände vernachlässigt, und man erhält ideale, d.h. stufenförmige Durchbruchkurven. Die Zeit, bei der  $c/c_0$  sprunghaft von 0 auf 1 ansteigt, läßt sich als ideale Durchbruchzeit über die Adsorptionsisothermenwerte nach (12) berechnen.

$$t_{Db}^{id} = \frac{m_a a_0}{\dot{V} c_0} \quad (12)$$

Nach dem Rosen-Modell, das für lineare Adsorptionsisothermen und konzentrationsunabhängige Stoffübergangs- und/oder Porendiffusionskoeffizienten gilt [31, 32], lassen sich die Durchbruchkurven nach der Beziehung (13) berechnen.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-xH_1(x,V)} \sin[Yx^2 - xH_2(x,V)] \frac{dx}{x} \quad (13)$$

Rosen hat die Funktionen  $H_1(x, V)$  tabelliert und die dimensionslosen Parameter  $V, X$  und  $Y$  definiert durch

$$V = \frac{D_p K_H}{r_K k_f} \quad X = \frac{3D_p K_H h_B}{r_K^2 \epsilon_B v_l} \quad Y = \frac{2D_p}{r_K^2} \left( t - \frac{h_B}{v_l} \right) \quad (14)$$

Dabei können die Henry-Konstante  $K_H$  und der Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion  $k_f$  nach (15) bzw. (16) abgeschätzt werden.

$$K_H = \frac{\epsilon_B}{1 - \epsilon_B} \left( \frac{t_{st} v_l}{h_B \epsilon_B} - 1 \right) \quad (15)$$

$$k_f a_v = 1,65 \frac{v_l}{r_K} \left( \frac{1 - \epsilon_B}{\epsilon_B} \right) Re^{-0,359} Sc^{-0,667} \quad (16)$$

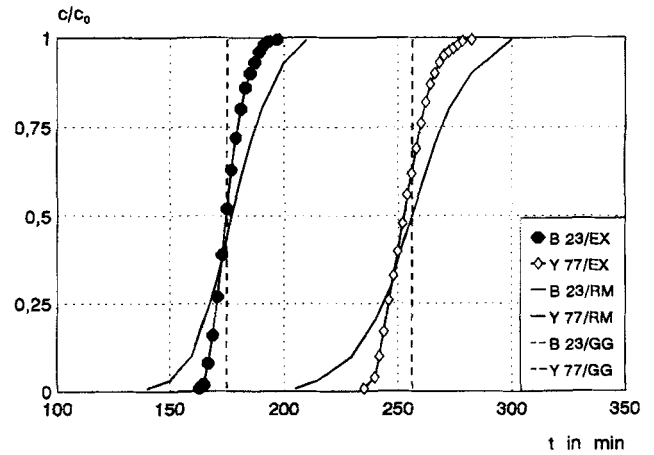


Abb. 9 Experimentell ermittelte (EX) sowie nach dem Gleichgewichts- (GG) und Rosen-Modell (RM) vorausberechnete Durchbruchkurven der Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf aus Stickstoff an Wofatit Y 77 und Aktivkohle B 23 bei 20 °C.  $c_0 = 0,337$  mmol/l,  $h_B = 118$  mm,  $\dot{V} = 16$  l/h

Die volumenbezogene Stoffaustauschfläche  $a_v$  ist dabei durch (17) definiert.

$$a_v = \frac{3}{r_K} (1 - \epsilon_B) \quad (17)$$

Die so für die Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf am Wofatit Y 77 und der Aktivkohle B 23 ermittelten kinetischen und Gleichgewichtswerte sind in Tab. 5 aufgeführt.

In Abb. 9 ist am Beispiel der Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf der Vergleich zwischen den nach dem Gleichgewichtsmodell (gestrichelte Linien) und nach dem Rosen-Modell (durchgezogene Linien) vorausberechneten und experimentell ermittelten (Punkte) Durchbruchkurven dargestellt. Es zeigte sich, daß die nach dem Gleichgewichtsmodell vorausberechneten Durchbruchkurven eine grobe Abschätzung des Durchbruches bei den steilen Durchbruchkurven ermöglichen. Die bei Wofatit Y 77 erkennbare Abweichung zwischen der vorausberechneten und experimentellen Durchbruchkurve im stöchiometrischen Punkt muß auf die fehlerbehaftete experimentelle Bestimmung der Adsorptionsisotherme und/oder Durchbruchkurve zurückgeführt werden.

Die nach dem linearen Rosen-Modell vorausberechneten Durchbruchkurven beschreiben zwar den Gesamtverlauf richtig, verlaufen aber etwas zu flach. Das kann seine Ursache u.a. darin haben, daß die erhaltenen Adsorptionsisothermen gekrümmt und die ermittelten Stofftransportkoeffizienten zu klein sind. Letzteres kann an den verschiedenen Versuchsbedingungen bei der Ermittlung von Diffusionskoeffizienten (U-Röhr-



**Tab. 5** Kinetische und Gleichgewichtsdaten für die Vorausberechnung der Durchbruchkurven nach dem Rosen-Model am Beispiel der Adsorption von 1,2-Dichlorethandampf aus Stickstoff bei 20 °C

Adsorbentien	$c_0$ mmol/l	$h_B$ cm	$\dot{V}$ l/h	$D_P$ cm <sup>2</sup> /s	$k_f$ cm/s	$K_H$ -
Aktivkohle B 23	0,337	11,8	16,5	$1 \cdot 10^{-2}$	3,1	$11,8 \cdot 10^3$
Wofatit Y 77	0,337	11,8	17,0	$2 \cdot 10^{-2}$	3,3	$18,9 \cdot 10^3$

chen) und von Durchbruchkurven (Säule) liegen. Bei ähnlichen linearen Strömungsgeschwindigkeiten unterschieden sich aber die Strömungsverhältnisse in der Adsorbentenschüttung aufgrund verschiedener Säulenquerschnitte, Betthöhen, Packungsdichten und Bettporositäten. Außerdem wird der Stofftransport bei der Adsorption der LCKW-Dämpfe wahrscheinlich auch durch die Diffusion des kondensierten Adsorpts (Oberflächendiffusion) beeinflusst.

Aufgrund der nichtlinearen Adsorptionsisothermen und der möglichen Oberflächendiffusion sollten deshalb zukünftig Durchbruchkurvenmodelle der Film-Oberflächendiffusion mit nichtlinearen Isothermen (z. B. von Miura-Hashimoto [33] oder Hand, Crittenden und Thacker [34]) angewendet werden.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen zur Adsorption von LCKW-Dämpfen aus Inertgas, daß das neuartige, d. h. nachvernetzte mikroporöse Adsorberpolymer Wofatit Y 77 sowohl gegenüber dem traditionell vernetzten makroporösen Adsorberpolymer Wofatit EP 61 als auch gegenüber den multiporösen Aktivkohlen die besten Adsorptionsergebnisse aufweist. Es erreicht höhere Gleichgewichtsbeladungen, höhere nutzbare Durchbruchkapazitäten und weist nur eine geringfügig schlechtere Adsorptionskinetik gegenüber den anderen Adsorbentien auf. Es sollte deshalb wesentlich besser zur Entfernung von LCKW-Dämpfen aus Abluft geeignet sein als die bisher eingesetzten Adsorbentien.

### Symbolverzeichnis

$a$	Beladung des Adsorbens
$\bar{a}$	mittlere Beladung
$a_m$	maximale Beladung
$a_0$	Beladung im Gleichgewicht mit $c_0$
$a_s$	Beladung am Kornrand
$a_V$	volumenbezogene Oberfläche
$c$	Konzentration des Adsorptivs
$c_0$	Eingangskonzentration
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_e$	effektiver Diffusionskoeffizient
$D_g$	Diffusionskoeffizient in der freien Gasphase
$D_P$	Porendiffusionskoeffizient
$D_s$	Oberflächendiffusionskoeffizient $\dot{V}$
$E_c$	charakteristische Adsorptionsenergie

$F$	Symmetriefaktor
$h_{Az}$	Höhe der Adsorptionszone
$h_B$	Höhe des Adsorbentebettes
$k_f$	Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion
$k_s$	Stoffübergangskoeffizient der Oberflächendiffusion
$k_L$	Labyrinthfaktor
$K_H$	Henry-Konstante
$K_{BET}$	Konstante der BET-Gleichung
$m_A$	Masse des Adsorbens
$M_i$	Molmasse der Komponente $i$
$n$	Exponent
$p$	Partialdampfdruck
$p_0$	Gesamtdruck, Außendruck
$p_{Sä}$	Sättigungsdampfdruck
$q_{LV}$	Kondensationswärme
$q_{mo}$	Adsorptionswärme der Monoschicht
$Q_{Db}$	Durchbruchkapazität
$Q_{Sä}$	Sättigungskapazität
$r$	Radialkoordinate
$r_K$	Kornradius
$r_P$	Porenradius
$Re$	Reynold-Zahl
$Sc$	Schmidt-Zahl
$t$	Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
$t_{Az}$	Zeit der Adsorptionszone
$t_{Db}$	Durchbruchzeit
$t_{Db}^{id}$	ideale Durchbruchzeit
$t_{Sä}$	Sättigungszeit
$t_{st}$	stöchiometrische Zeit
$T$	Temperatur
$U$	Beladungsgrad
$v_{Az}$	Wanderungsgeschwindigkeit der Adsorptionszone
$v_l$	lineare Strömungsgeschwindigkeit
$V$	dimensionsloser Filmwiderstand
$V_i$	Volumeninkremente der Komponente $i$
$V_M$	Molvolumen
$V_{M(N_2)}$	Molvolumen des Trägergases Stickstoff
$V_0$	Grenzadsorptionsvolumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\dot{V}_C$	Gesamtvolumenstrom
$\dot{V}_T$	Teilvolumenstrom, gesättigt mit LCKW-Dampf
$X$	dimensionslose Adsorberhöhe
$Y$	dimensionslose Kontaktzeit
$\epsilon_B$	Bettporosität
$\epsilon_K$	Kornporosität
$\rho_K$	Dichte des Adsorbentkornes

### Indices:

$t, eq, s$  Werte zur Zeit  $t$ , im Gleichgewicht bzw. am Kornrand

**Literatur**

- [ 1 ] D. Jost, VDI Berichte **745** (1989) 25  
[ 2 ] H. Keinhorst, VDI Berichte **745** (1989) 75  
[ 3 ] H. Bollmacher, H. W. Schneider, Staub-Reinh. Luft **49** (1989) 419  
[ 4 ] R. J. Laib, VDI Berichte **745** (1989) 713  
[ 5 ] G. Ohlendorf, VDI Berichte **745** (1989) 841  
[ 6 ] G. Heck, G. Müller, M. Ulrich, Chem.-Ing.-Tech. **60** (1988) 286  
[ 7 ] H. Krill, VDI Berichte **745** (1989) 831  
[ 8 ] „Aktivkohle-Adsorption – Kontaktwasserfreie Rückgewinnung von Lösungsmitteln“, Firmenschrift der OTTO Oeko-Tech GmbH & Co. KG  
[ 9 ] „Lösemittelrückgewinnung und Abluftreinigung nach dem Supersorbon-Verfahren“, Firmenschrift der LURGI GmbH  
[10] „Trockene Lösungsmittelrückgewinnung nach dem Kontisorbon-Verfahren“, Firmenschrift der LURGI GmbH  
[11] G. G. Börger, A. Jonas, Chem.-Ing.-Tech. **58** (1986) 610, **61** (1989) A328 und **64** (1992) 905  
[12] H. Krill, VDI Berichte **1034** (1993) 339  
[13] „Das Molsorber-Verfahren“, Firmenschrift der OTTO Oeko-Tech GmbH & Co. KG  
[14] W. Otten, E. Gail, T. Frey, Chem.-Ing.-Tech. **64** (1992) 915  
[15] C. Heinegard, Chem.-Ing.-Tech. **60** (1988) 907  
[16] „Das Polysorb-Verfahren“, Firmenschrift der OTTO Oeko-Tech GmbH & Co. KG  
[17] G. Eberhard: „Erfahrungen mit neuen Adsorberharzen zur CKW-Abluftreinigung“, Vortrag auf der PRAXIS-FORUM Fachtagung „In Zukunft ohne HKW“ am 5./6. April 1990 in Bad Nauheim  
[18] K. Pilchowski, R. Hellmig: „Wofatit adsorber resins and adsorber polymers – selective adsorbents“, Preprints of the workshop III of Central Institute of Physical Chemistry/Academy of Science of GDR „Adsorption in microporous adsorbents“, vol. 3, p. 80, Berlin 1987  
[19] J. F. Ferraro: „Polymerische Adsorber“, Techn. Mitteilung **80**, Heft 6 (1987) und Haus der Technik, Vortragsveröffentlichung **518** (1988) 40  
[20] K.-H. Radeke, M. Noack, R. Jung, G. Themm, H. Altmann, R. Bünning, Chem. Techn. **42** (1990) 23  
[21] G. Reschke, W. Mathews, Chem.-Ing.-Tech. **67** (1995) 50  
[22] K. Pilchowski, C. Averkiou, B. Solutuschien, J. Prakt. Chem. **334** (1992) 584  
[23] K. Pilchowski, F. Danes, F. Wolf, Kolloid-Z., Z. Polymere **225** (1968) 6 und **230** (1969) 328  
[24] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 1540  
[25] K. Hashimoto, K. Miura, J. Chem. Eng. Japan **9** (1976) 388  
[26] W. Fritz, W. Merk, E. U. Schlünder, Chem. Eng. Sci. **36** (1981) 731  
[27] L. J. Petrovic, G. Thodos, Ind. Eng. Chem., Fundamentals **7** (1968) 274  
[28] A. S. Michaels, Ind. Eng. Chem. **44** (1952) 1922  
[29] I. N. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **62** (1940) 1583  
[30] D. De Vault, J. Amer. Chem. Soc. **65** (1943) 532  
[31] J. B. Rosen, J. Chem. Phys. **20** (1952) 387  
[32] J. B. Rosen, Ind. Eng. Chem. **46** (1954) 1590  
[33] K. Miura, K. Hashimoto, J. Chem. Eng. Japan **10** (1977) 490  
[34] D. W. Hand, J. C. Crittenden, W. E. Thacker, J. Environm. Eng. **110** (1984) 440

Korrespondenzanschrift:  
Priv.-Doz. Dr. Kurt Pilchowski  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Institut für Analytik und Umweltchemie  
Geusaer Straße 88  
D-06217 Merseburg  
Germany