

# Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Koadsorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O am Molekularsieb 5A

F. Mayinger und R. Eggert-Steger, München, FRG

## Experimental and theoretical investigations concerning coadsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O on molecularsieve 5A

**Abstract.** In the present study adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O on molecularsieve with 5 Å micropores was investigated experimentally and the results were compared with the results of different models. The measurements showed that the adsorption capacity for N<sub>2</sub>O, which is lower than that for CO<sub>2</sub>, decreases much more in the case of coadsorption with CO<sub>2</sub> than the capacity for CO<sub>2</sub> does and furthermore the N<sub>2</sub>O is displaced by CO<sub>2</sub> in the micropores of the zeolite. At the small partial pressures of max. 72 mbar used in this investigations good agreement was found between the results of measurements and data from various theoretical models.

**Zusammenfassung.** In der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O an einem Molekularsieb mit 5 Å Porenweite experimentell untersucht und die erhaltenen Werte mit den Ergebnissen verschiedener Rechenmodelle verglichen. Die Messungen zeigten, daß die Adsorptionskapazität des schlechter adsorbierenden N<sub>2</sub>O bei der Koadsorption mit CO<sub>2</sub> wesentlich stärker abnimmt als die des CO<sub>2</sub> und zudem eine Verdrängung des N<sub>2</sub>O von den Adsorptionsplätzen in den Mikroporen des Zeolithen erfolgt. Bei den hier vorliegenden kleinen N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>-Partialdrücken von maximal 72 mbar ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Messungen und den untersuchten Rechenmodellen.

### Formelzeichen

$a$	Aktivität
$A$	Fläche
$b', b$	Langmuir-Konstante
$b_i$	BET-Konstante
$c$	Konzentration
$E$	Affinität
$F$	große kanonische Zustandssumme
$F_{ad}$	freie Energie
$G$	freie Enthalpie
$h$	Planck-Konstante
$k$	Boltzmann-Konstante
$K$	Henry-Konstante
$M$	molare Masse
$n$	Stoffmenge
$N$	Anzahl der Schichten
$p$	Druck
$p_i$	Partialdruck
$q(s)$	molekulare Zustandssumme
$Q$	kanonische Zustandssumme

$R$	allg. Gaskonstante
$R_s$	stat. Konstante
$S$	Entropie
$T$	Temperatur
$U$	innere Energie
$U_s(r_1, R_2, \dots, r_s)$	Adsorptionspotential
$V$	Volumen
$X$	Beladung
$X_m$	monomolekulare Beladung
$x_i$	Molanteil (Sorbat)
$y_i$	Molanteil (Gasphase)
$Z$	Konfigurationsintegral
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient
$\mu_i$	chemisches Potential
$\Phi$	Oberflächenpotential
$\phi$	relative Sättigung
$\pi$	Spreitungsdruck (2-dim.)
$\omega$	Spreitungsdruck (3-dim.)
$\Theta$	Beladung
$\varepsilon$	Adsorptionspotential

## 1 Einleitung

Zur Abgasreinigung werden in immer größerem Umfang Molekularsiebe verwendet, deren Adsorptionsverhalten charakterisiert ist durch ihre hohe spezifische Oberfläche, einen Molekularsiebeffekt, bedingt durch die exakt definierbaren Porengrößen, und die hohen elektrostatischen Kräfte, die zusätzlich zu den Van-der-Waalsschen Kräften auf die zu adsorbierenden Moleküle wirken. Besonders gut adsorbiert werden polare oder polarisierbare Moleküle wie CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O. Die adsorbierbaren Moleküle lagern sich solange an, bis bei sich einstellendem Gleichgewicht eine Sättigung der Oberfläche erreicht ist und damit der sogenannte Durchbruch des Festbettes erfolgt, d. h. die Konzentration der abzutrennenden Gaskomponente am Austritt des Adsorbers steigt rasch auf die Eintrittskonzentration an. Aus diesen Durchbruchkurven können Punkte der Adsorptionsisothermen bestimmt werden, die den Zusammenhang zwischen der am Feststoff angelagerten Menge Gas und dem Partialdruck dieses Gases in einem Gasgemisch wiedergeben. In der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsver-

halten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  am Molekularsieb 5A experimentell an einer zylinderförmigen Adsorptionskolonne untersucht und mit Rechenmodellen, die auf der Gleichgewichtsthermodynamik und auf der statistischen Thermodynamik beruhen, verglichen. Dabei wurde sowohl die Adsorption einer einzigen Komponente als auch die gegenseitige Beeinflussung bei der Zweikomponentenadsorption betrachtet.

## 2 Thermodynamische Grundlagen der Einkomponentenadsorption

Zur Formulierung des Adsorptionsgleichgewichts wird das Adsorptiv als thermodynamisch inerte Phase betrachtet, die mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Für diese adsorbierte Phase, bestehend aus  $n_{\text{ad}}$  Mol Sorbat und  $n_s$  Mol Adsorbens gilt:

$$dU = T dS - P dV + \mu_s dn_s + \mu_{\text{ad}} dn_{\text{ad}}. \quad (1)$$

Die innere Energie des unbeladenen Adsorbens beträgt:

$$dU_{0s} = T dS_{0s} - P dV_{0s} + \mu_{0s} dn_s. \quad (2)$$

Durch Subtraktion erhält man:

$$dU_{\text{ad}} = T dS_{\text{ad}} - P dV_{\text{ad}} - \Phi dn_s + \mu_{\text{ad}} dn_{\text{ad}} \quad (3)$$

mit:  $U_{\text{ad}} \equiv U - U_{0s}$ ,  $V_{\text{ad}} \equiv V - V_{0s}$ ,  $S_{\text{ad}} \equiv S - S_{0s}$ ,  $-\Phi \equiv \mu_s - \mu_{0s}$ . Die Größe  $\Phi$  stellt die Änderung der inneren Energie der Adsorptionsoberfläche oder des Mikroporenvolumens durch die Anlagerung adsorbierter Teilchen dar und kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \Phi &= \mu_{0s} - \mu_s = \left( \frac{\partial U_{0s}}{\partial n_s} \right)_{S_{0s}, V_{0s}} - \left( \frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{S, V, n_s} \\ &= \left( \frac{\partial U_{\text{ad}}}{\partial n_s} \right)_{S_s, V_s, n_s} \end{aligned} \quad (4)$$

Nach Gibbs kann diese Änderung durch die Einführung eines zweidimensionalen Spreitungsdrukkes  $\pi$ , der ein Maß für die Änderung der Grenzflächenspannung durch adsorbierte Moleküle ist und an der Oberfläche  $A$  wirkt, dargestellt werden. Um der damit verbundenen Einschränkung auf die Adsorption nur an Oberflächen zu entgehen, führt man einen dreidimensionalen Spreitungsdruk  $\omega$  ein, der z. B. im Mikroporenvolumen  $V_p$  herrscht. Man kann dann schreiben:

$$\Phi dn_s = \pi dA = \omega dV_p. \quad (5)$$

Analog zu Gl. (3.3) ergibt sich für die freie Energie  $F$ :

$$dF_{\text{ad}} = -S_{\text{ad}} dT - p dV_{\text{ad}} - \Phi dn_s + \mu_{\text{ad}} dn_{\text{ad}}. \quad (6)$$

Außerdem gilt für die freie Energie  $F = -\Phi n_s + \mu_{\text{ad}} n_{\text{ad}}$  und damit:

$$dF_{\text{ad}} = -\Phi dn_s - n_s d\Phi + \mu_{\text{ad}} dn_{\text{ad}} + n_{\text{ad}} d\mu_{\text{ad}}. \quad (7)$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man bei konstanter Temperatur und unter Vernachlässigung des Termes  $p dV_{\text{ad}}$

folgende Beziehung:

$$n_s d\Phi = A d\pi = V_p d\omega = n_{\text{ad}} d\mu_{\text{ad}}. \quad (8)$$

Befinden sich zwei Phasen im Gleichgewicht, müssen ihre chemischen Potentiale gleich sein. Das bedeutet für den Fall, daß die Gasphase im idealen Gaszustand vorliegt:

$$\mu_{\text{ad}} = \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left( \frac{p}{p_r} \right). \quad (9)$$

$\mu^0$  ist das chemische Standardpotential beim Referenzdruck  $p_r = 1$  bar. Man erhält somit die Gibbssche Adsorptionsisotherme für die Einkomponentenadsorption:

$$A d\pi = R \cdot T \cdot n_{\text{ad}} \frac{dp}{p} = R \cdot T \cdot n_{\text{ad}} d \ln p. \quad (10)$$

Für die adsorbierte Phase können analog wie für die Gasphase Zustandsgleichungen der Form  $A(\pi, T)$  oder  $V(\omega, T)$  angesetzt und damit Adsorptionsisothermen aufgestellt werden, in denen der nicht meßbare Spreitungsdruk  $\pi$  oder  $\omega$  nicht mehr vorkommt.

Zur Berechnung kleiner Konzentrationen und Sättigungsgrade geht Langmuir [5] von folgender Zustandsgleichung aus:

$$\pi \cdot (A - \beta) = n \cdot R \cdot T. \quad (11)$$

Mit Hilfe der Gibbsschen Isotherme und der Annahme  $\beta \ll 2A$ , die bei nicht zu hohen Konzentrationen gut zutrifft, erhält man

$$b' \cdot p = \frac{2\beta/A}{1 - 2\beta/A} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (12)$$

oder unter Einführung der relativen Sättigung  $\phi = p_i/p_s$  und der monomolekularen Beladung  $X_m$

$$X = X_m \cdot \frac{b \cdot \phi}{1 + b \cdot \phi}. \quad (13)$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich, Beladungen bis hin zur monomolekularen Bedeckung darzustellen. Sie gilt nur für Beladungen bis  $\phi < 0,1$ , da eine Wechselwirkung zwischen benachbarten adsorbierten Molekülen nicht berücksichtigt ist.

Mikroporöse Adsorbentien wie Aktivkohle und Molekularsiebe zeichnen sich durch einen für die Adsorption relevanten hohen Anteil an Mikroporen aus. Zur Beschreibung ist es daher physikalisch sinnvoll, nicht mehr von einer ein- oder mehrschichtigen Anlagerung an einer Oberfläche, sondern von einer Füllung der Poren auszugehen. Nach Dubinin und Radushkevich [3, 4] kann die Differenz zwischen der freien Energie der adsorbierten Phase und der des gesättigten Adsorbats mit dem Adsorptionspotential  $\epsilon$  beschrieben werden:

$$\epsilon = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p}{p_s} \right). \quad (14)$$

Mit der Annahme homogener Mikroporen läßt sich daraus die Dubinin-Gleichung ableiten für  $T < T_{\text{krit}}$ :

$$\frac{V}{V_s} = \exp \left[ - \left( \frac{R \cdot T}{E} \ln \left( \frac{p_s(T)}{p} \right) \right)^m \right]. \quad (15)$$

Im Fall höherer Sättigung können sich die adsorbierten Moleküle in mehreren Schichten übereinander an der Adsorbensoberfläche anlagern. Hierfür entwickelten Brunauer, Emmet und Teller [1] ihre Gleichung zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts für die mehrschichtige Adsorption.

$$\frac{X}{X_m} = \frac{b \cdot \phi}{(1-\phi)} \cdot \frac{1 - (N+1) \cdot \phi^N + N \cdot \phi^{N+1}}{1 + (b-1) \cdot \phi - b \cdot \phi^{N+1}}. \quad (16)$$

In der ersten Schicht setzt sich die Adsorptionsenergie aus Verdampfungs- und Bindungsenergie zusammen, in den folgenden Schichten nur noch aus der Verdampfungsenthalpie. Für den Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  kann die BET-Gleichung folgendermaßen dargestellt werden:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{\phi}{1-\phi} \cdot \frac{b}{1+(b-1) \cdot \phi}. \quad (17)$$

Zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten, speziell in Molekularsieben, entwickelte Ruthven [7, 9, 10] ein vereinfachtes Modell nach der Methode der statistischen Thermodynamik. Diese Theorie baut nicht auf der Adsorption an einer Oberfläche auf, sondern berücksichtigt die mikroskopische Käfigstruktur der Zeolithe. Ein Käfig stellt dabei ein unabhängiges Teilsystem ein, ein großes kanonisches Gesamtheit dar. Da die große kanonische Gesamtheit aus einer Vielzahl von Teilsystemen besteht, wird das makroskopische System durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände der Teilsysteme beschrieben. Folgende vereinfachende Annahmen wurden getroffen:

- Die adsorbierten Moleküle befinden sich in den Käfigen des Adsorbens.
- Es können keine Moleküle zwischen benachbarten Käfigen ausgetauscht werden.
- Die Moleküle können sich innerhalb des Käfigs frei bewegen.
- Die Anziehungskräfte der Moleküle werden vernachlässigt.
- Abstoßende Kräfte zwischen den Molekülen werden durch ein reduziertes Käfigvolumen berücksichtigt.

Das gesamte System setzt sich aus  $M$  Käfigen zusammen, ein Käfig kann bis zu  $m$  adsorbierte Moleküle enthalten. Die große kanonische Zustandssumme für dieses System lautet dann

$$F = \left[ \sum_{s=0}^m q(s) \lambda^s \right]^M = \left[ \sum_{s=0}^m Z(s) \cdot a^s \right]^M = Q^M \quad (18)$$

mit  $\lambda = \exp(\mu/k \cdot T)$  und  $a = p/k \cdot T$ .

Die durchschnittliche Anzahl von Molekülen pro Käfig ist:

$$c = \lambda \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \lambda} \right)_T = \frac{\sum_{s=0}^m s \cdot Z(s) \cdot a^s}{\sum_{s=0}^m Z(s) \cdot a^s}. \quad (19)$$

$$Z(s) = \frac{1}{s!} \cdot \int_V \exp[-U_s(r_1, r_2, \dots, r_s)/(k \cdot T)] dr_1, dr_2, \dots, dr_s \quad (20)$$

mit  $U_s(r_1, \dots, r_s)$  Potential der Moleküle am Ort  $r_s$ .

$Z(s)$  wird vereinfacht dargestellt durch:

$$Z(s) = \frac{Z_1^s}{s!} \cdot R_s. \quad (21)$$

Schreibt man  $K \cdot p$  für  $Z_1 \cdot a$ , erhält man eine einfachere Darstellung des Sorptionsgleichgewichts.

$$c = \frac{\left[ K \cdot p + (K \cdot p)^2 \cdot R_1 + \dots + \frac{(K \cdot p)^m}{(m-1)!} \cdot R_m \right]}{\left[ 1 + K \cdot p + \frac{1}{2!} \cdot (K \cdot p)^2 \cdot R_1 + \dots + \frac{(K \cdot p)^m}{m!} \cdot R_m \right]}. \quad (22)$$

Mit dem Modell der statistischen Thermodynamik lassen sich gute Übereinstimmungen mit Meßwerten erzielen. Entscheidend bei diesem Modell ist die sorgfältige Anpassung der Konstanten  $K$  und  $R$  an bekannte Meßdaten.

### 3 Mehrkomponentenadsorption

Die freie Enthalpie  $G$  der adsorbierten Phase mit mehreren Komponenten  $m$  in einem offenen System ist abhängig von Temperatur, Spreitungsdruck  $\pi$  und der Zusammensetzung  $n_i$

$$G = G(\pi, T, n_i), \quad i = 1, \dots, m \quad (23)$$

mit dem totalen Differential

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{\pi, n_i} dT + \frac{\partial G}{\partial \pi} \Big|_{T, n_i} d\pi + \sum \frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T, \pi} dn_i \quad (24)$$

bzw.

$$S dT - A d\pi + \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (25)$$

Die Ableitung  $\frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T, \pi}$  wird als chemisches Potential  $\mu_i$  der adsorbierten Phase bezeichnet.

Für die Adsorbatphase ist das chemische Potential folgendermaßen definiert:

$$\mu_i = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i x_i) + \mu_i^0. \quad (26)$$

$\mu_i^0 = \mu_i^0(T, \pi)$  ist die freie Enthalpie der Komponente  $i$ , wenn sie allein die Sorbatphase bilden würde ( $x_i = 1, \gamma_i = 1$ ),  $p_i^0(\pi)$  ist der Gleichgewichtsdruck der reinen Komponente  $i$ , der zum Spreitungsdruck  $\pi$  führt und  $\mu_i^0(T)$  die freie Energie der als ideales Gas bei  $p = 1$  angenommenen Komponente  $i$ . Es gilt:

$$\mu_i^0(T, \pi) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \ln(p_i^0(\pi)) \quad (27)$$

und damit für das chemische Potential der adsorbierten Phase

$$\mu_i^0(T, \pi, x_i) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \ln(p_i^0(\pi)) + R \cdot T \ln(\gamma_i x_i). \quad (28)$$

Für  $T = \text{const.}$  folgt aus Gl. (28) und Gl. (25)

$$A \cdot d\pi = \sum n_i d\mu_i \quad (29)$$

und

$$A \cdot d\pi = n_i^0 \cdot R \cdot T \cdot d[\ln(p_i^0(\pi))]. \quad (30)$$

Diese Beziehung wird als Gibbssche Adsorptionsisotherme für Mehrkomponentenadsorption bezeichnet.

Die Gasphase kann im allgemeinen als ideales Gas angesehen werden mit dem chemischen Potential

$$\mu_{i,g} = \mu_i^0(T) + R \cdot T \ln(y_i p). \quad (31)$$

Bei konstantem  $T$  und  $\pi$  erhält man bei Gleichheit der chemischen Potentiale der Gasphase und Sorbatphase

$$y_i \cdot p = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^0(\pi). \quad (32)$$

Verknüpft man Gl. (31) und Gl. (32) mit Gl. (28) erhält man für  $p = \text{const.}$

$$\frac{A d\pi}{R \cdot T} = \sum n_i d \ln y_i. \quad (33)$$

Der Spreizdruck  $\pi$  ist für alle Komponenten gleich und man erhält mit obigen Gleichungen alle notwendigen Beziehungen, um die Mehrkomponentenadsorption aus den Isothermen der einzelnen Komponenten zu berechnen.

Die IAS-Theorie (Ideal Adsorbed Solution Theorie) von Myers und Prausnitz [2, 6] baut auf den in Abschn. 2 aufgeführten Gleichgewichtsbeziehungen auf. Vereinfachend wird die Sorbatphase als ideales Gas angesehen, d. h.  $\gamma_i = 1$ . Gleichung (32) reduziert sich zu

$$y_i p = x_i p_i^0(\pi). \quad (34)$$

Bei mäßigen Partialdrücken kann eine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen vernachlässigt werden, da sich die Moleküle an bevorzugten weit auseinanderliegenden Sorptionszentren anlagern. Aus Gl. (30) ergibt sich durch Interpolation und unter Berücksichtigung, daß

$$n_i^0 d \ln p_i^0 = \frac{n_i^0}{p_i^0} dp_i^0$$

$$\frac{A \cdot \pi_i^0}{R \cdot T} = \int_0^{p_i^0} \frac{n_i^0}{p_i^0} dp_i^0. \quad (35)$$

In Gl. (35) lassen sich die bekannten Isothermengleichungen einsetzen und man erhält folgende Gleichungen:

– mit der Langmuir-Isotherme

$$\frac{\pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} = n_m \cdot \ln(1 + b_i \cdot p_i^0), \quad (36)$$

– mit der BET-Isotherme

$$\frac{\pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} = \frac{X_m \cdot V_M \cdot b_i}{M_i} \int_0^{p_i^0} \frac{1}{(1 - \phi_i)} \cdot \frac{1 - (N+1) \phi_i^N + N \cdot \phi_i^{N+1}}{1 + (b_i - 1) \phi_i - b_i \cdot \phi_i^{N+1}} d\phi, \quad (37)$$

– mit der Dubinin-Isotherme

$$\frac{\pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} = \int_0^{p_i^0} \exp \left[ -\frac{R \cdot T}{E} \ln(p_s/p_i^0)^m \right] dp_i^0. \quad (38)$$

Die beim Partialdruck  $p_i$  im Gemisch adsorbierte Stoffmenge  $n_i$  beträgt

$$n_i = x_i n_t \quad (39)$$

mit

$$\frac{1}{n_t} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^0}. \quad (40)$$

Ferner gilt:

$$\frac{p_1}{p_i^0} + \frac{p_2}{p_i^0} = 1. \quad (41)$$

Mit den Gln. (39)–(41) und einer der Gln. (36)–(38) können die adsorbierten Stoffmengen  $n_i$  der Mehrkomponentenadsorption berechnet werden.

Ruthven [8] erweiterte sein Verfahren zur Berechnung der Einkomponentenadsorption auf die Adsorption mehrerer Komponenten. Die große kanonische Zustandssumme für zwei Komponenten  $A$  und  $B$  lautet:

$$F_{AB} = \left[ \sum_j \sum_i q(i, j) \cdot \lambda_A^i \lambda_B^j \right]_M = Q^M \quad (42)$$

mit

$$q(i, j) \lambda_A^i \lambda_B^j = Z(i, j) \cdot a_A^i \cdot a_B^j$$

und

$$Z(i, j) = \frac{Z(1, 0)^i \cdot Z(0, 1)^j}{i! j!} \cdot R_{i, j}.$$

Ferner sind

$$Z(0, 0) = Z(0) = 1,$$

$$Z(1, 0) p_A/K \cdot T = Z(1, 0) a_A = K_A \cdot p_A,$$

$$Z(0, 1) p_B/K \cdot T = Z(0, 1) a_B = K_B \cdot p_B.$$

Das Konfigurationsintegral  $R_{i, j}$  beschreibt die Wechselwirkung Adsorbens-Adsorbat. Unter der Annahme geringer gegenseitiger Wechselwirkung kann  $R_{i, j} = 1$  gesetzt werden. Ansonsten berechnet sich  $R_{i, j}$  aus den Werten der Einkomponentenadsorption:

$$R_{i, j} = (R_i^i \cdot R_j^j)^{1+i+j}. \quad (43)$$

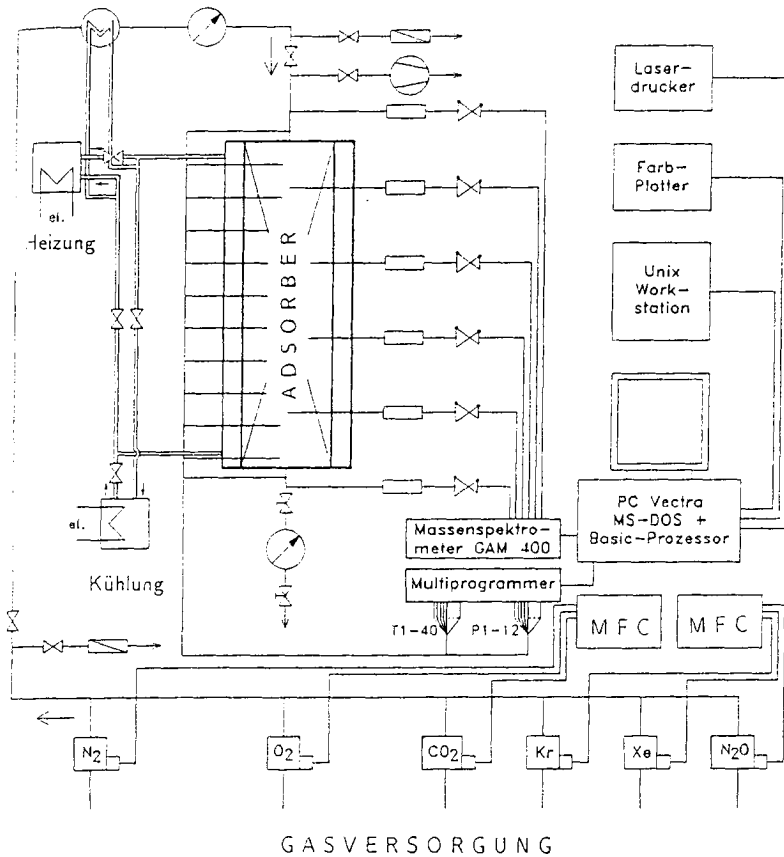


Bild 1. Schema der Versuchsanlage

Für die Koadsorption ergibt sich folgende Beziehung:

$$c_1 = \frac{K_1 \cdot p_1 + \sum_j \sum_i \frac{(K_1 \cdot p_1)^i \cdot (K_2 \cdot p_2)^j}{i! j!} \cdot (R_1^i \cdot R_2^j)^{\frac{1}{i+j}}}{1 + K_1 \cdot p_1 + \sum_j \sum_i \frac{(K_1 \cdot p_1)^i \cdot (K_2 \cdot p_2)^j}{i! j!} \cdot (R_1^i \cdot R_2^j)^{\frac{1}{i+j}}} \quad (44)$$

Die Gleichung für die zweite Komponente ergibt sich analog. Mit der Annahme, daß sich höchstens zwei Moleküle in einem Käfig befinden, erhält man aus Gl. (44) folgende Gleichung:

$$c_1 = \frac{K_1 p_1 + (K_1 p_1)^2 \cdot R_{11} + (K_1 p_1) \cdot (K_2 p_2) \cdot R_{12}}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + (K_1 p_1)^2 \cdot \frac{R_{11}}{2} + (K_2 p_2)^2 \cdot \frac{R_{22}}{2} + (K_1 p_1) \cdot (K_2 p_2)} \quad (45)$$

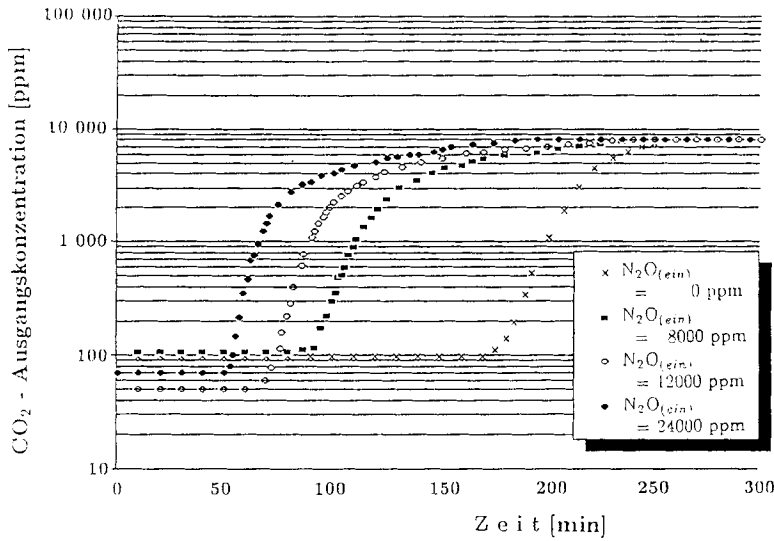
Mit dieser Gleichung konnte bei den hier untersuchten Partialdrücken eine gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen erzielt werden.

#### 4 Beschreibung der Versuchsanlage

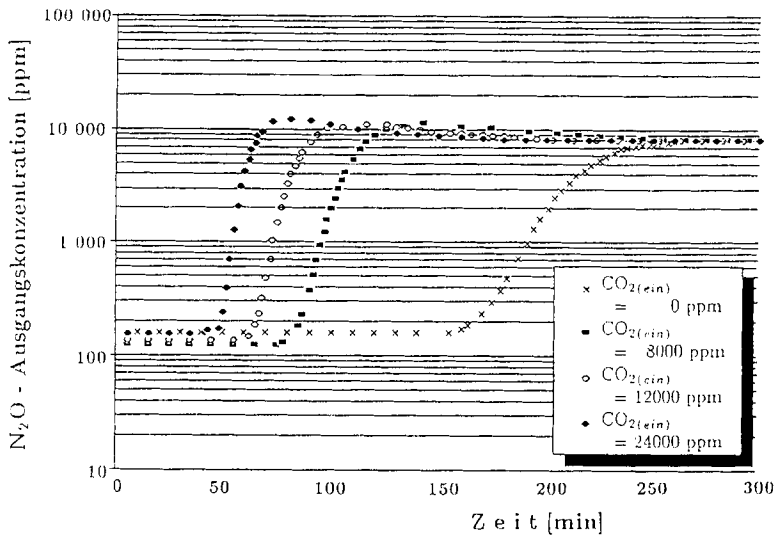
Zur experimentellen Untersuchung der Ein- und Mehrkomponentenadsorption wurde ein als zylindrische Rohrkolonne aus Aluminium ausgeführter Adsorber mit einer Festbettlänge von 470 mm verwendet. Um die bei der Adsorption

entstehende Adsorptionswärme ausreichend schnell abführen zu können, soll der Durchmesser wegen der sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit des Molekularsiebes klein sein, andererseits soll, um ungünstige Randeﬀekte, die den Stoffübergang beeinträchtigen, zu vermeiden, ein Verhältnis von Partikelgröße zu Kolonnendurchmesser von kleiner 0.05 bis 0.1 angestrebt werden. Als Kompromiß zwischen diesen Forderungen ergab sich ein Rohrrinnendurchmesser von 40 mm. Die Molekularsiebschüttung wird zwischen zwei

feinmaschigen Drahtsieben festgehalten, die einen Austrag der Schüttung aus dem Adsorber verhindern und die Gasströmung gleichmäßig verteilen. Im Mantel des Adsorbers befinden sich in Längsrichtung Kühl- bzw. Heizkanäle, die über Verteillerringe mit Sole beaufschlagt werden. Sie dienen zur Einstellung des Temperaturniveaus im Versuch, zur Abführung der Adsorptionswärme und zum Heizen während der Regenerierung des Adsorbers. Mit Hilfe von NiCrNi-Thermoelementen wird die Temperatur des Gasmassenstromes vor und nach dem Adsorber sowie die Temperatur



**Bild 2.** CO<sub>2</sub>-Durchbruchkurven ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $V = 1.2$  m<sup>3</sup>/h, CO<sub>2(ein)</sub> = 8000 ppm)



**Bild 3.** N<sub>2</sub>O-Durchbruchkurven ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $V = 1.2$  m<sup>3</sup>/h, N<sub>2</sub>O<sub>(ein)</sub> = 8000 ppm)

des Festbettes an verschiedenen Stellen längs des Adsorbers und über dem Querschnitt gemessen. Die Genauigkeit der verwendeten Meßordnung beträgt  $\pm 1$  K.

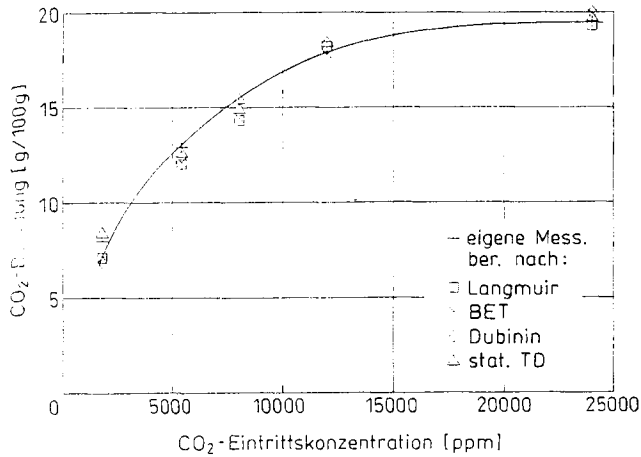
Die Gaszu- und -abfuhr erfolgt durch Bohrungen in der Mitte des oberen bzw. unteren Deckels des Adsorbers. Um Verunreinigungen im Adsorber und damit Ungenauigkeiten und Unwägbarkeiten bei der Gasanalyse zu vermeiden, werden sämtliche Bestandteile des bei den Versuchen verwendeten Gasgemisches, Stickstoff und Sauerstoff als Trägergas und CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O als Beimengungen, aus Gasflaschen entnommen. Die Reinheit dieser Gase gewährleistet, daß sich Verunreinigungen mit Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen im Bereich von wenigen ppm bewegen. Mit Hilfe von elektronisch gesteuerten Massendurchflußreglern werden die einzelnen Komponenten im jeweils erforderlichen Verhältnis gemischt. In einem Wärmetauscher vor der Adsorptionskolonne wird das Gasgemisch auf Adsorptionstemperatur gekühlt. Bild 1 zeigt eine schematische Skizze der Anlage.

Zur Analyse der Gaszusammensetzung befinden sich in der Zu- und Ableitung zum Adsorber jeweils eine sowie über

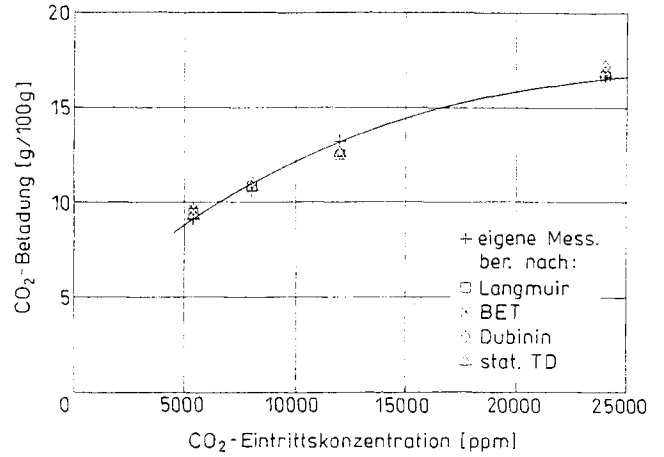
die Länge der Kolonne vier weitere Gasmeßsonden. Über ein Mikrofilter und einen Druckminderer werden minimale Gasströme zur kontinuierlichen Gasanalyse zu einem Massenspektrometer geleitet, dessen Genauigkeit bei weniger als einem Prozent vom Meßwert liegt.

Zur Regenerierung wurde ein kombiniertes Temperatur- und Druckwechselverfahren angewandt. Dabei wurde das Molekularsieb auf ca. 90 °C aufgeheizt und die desorbierten Bestandteile mit einer Vakuumpumpe abgesaugt. Um eine möglichst geringe, praktisch vernachlässigbare Restbelastung zu erzielen, wurde anschließend mit ca. 90 °C warmem Stickstoff solange gespült, bis die Austrittskonzentration an CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O bei wenigen ppm lag.

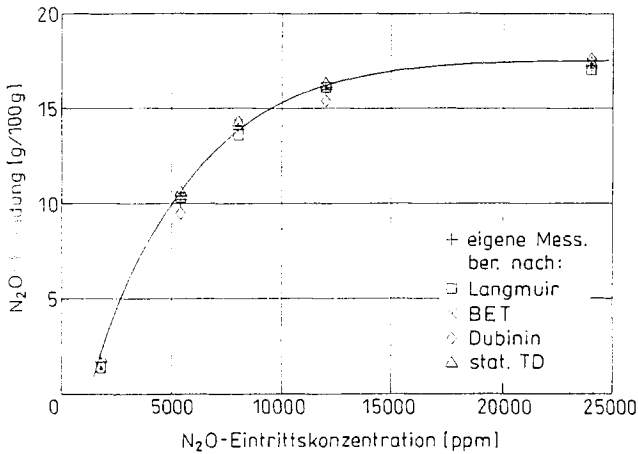
Die Messungen zur Erstellung von Durchbruchkurven und Adsorptionsisothermen wurden bei einem Gesamtdruck von 3 bar in einem Temperaturbereich zwischen -20 °C und +20 °C durchgeführt. Die Eintrittskonzentrationen von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O variierten zwischen 1800 und 24 000 ppm, die Gesamtvolumenströme betragen 1,2, 2,4 und 3,6 m<sup>3</sup>/h.



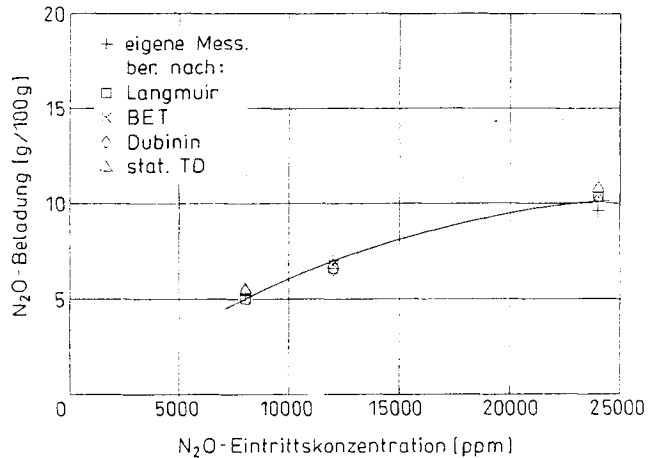
**Bild 4.** CO<sub>2</sub>-Einkomponentenadsorption ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $\dot{V} = 1,2$  m<sup>3</sup>/h)



**Bild 6.** CO<sub>2</sub>-Isothermen bei Koadsorption von 8000 ppm N<sub>2</sub>O ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $\dot{V} = 1,2$  m<sup>3</sup>/h)



**Bild 5.** N<sub>2</sub>O-Einkomponentenadsorption ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $\dot{V} = 1,2$  m<sup>3</sup>/h)



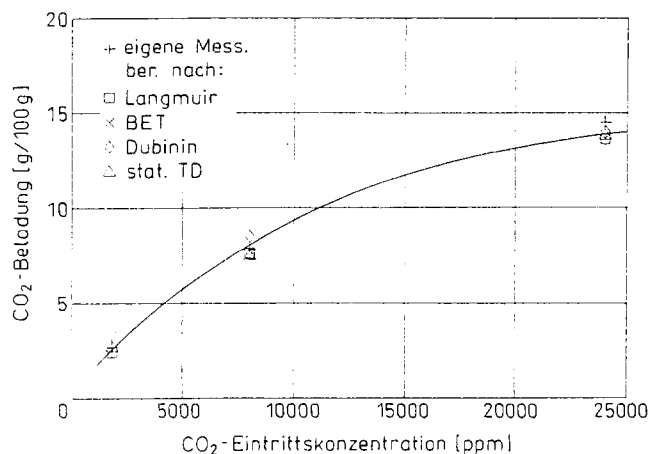
**Bild 7.** N<sub>2</sub>O-Isothermen bei Koadsorption von 8000 ppm CO<sub>2</sub> ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $\dot{V} = 1,2$  m<sup>3</sup>/h)

### 5 Vergleich von Messungen und Rechenergebnissen

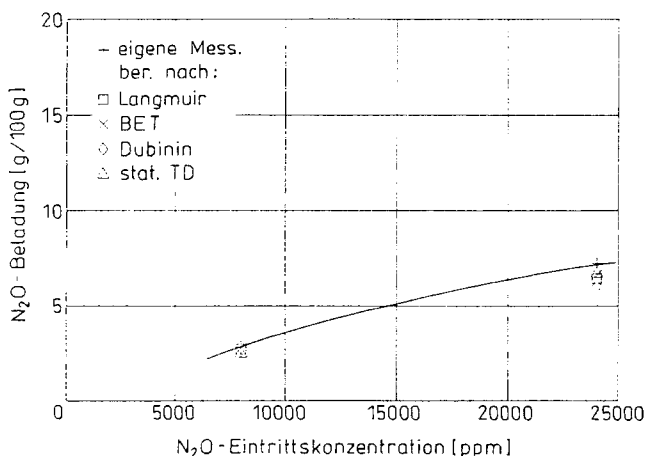
Beispielhaft werden im folgenden Meßergebnisse bei einer Temperatur von  $-10$  °C und einem Volumenstrom von  $1,2$  m<sup>3</sup>/h vorgestellt. Bild 2 und Bild 3 zeigen die Durchbruchkurven für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O bei reiner Einkomponentenadsorption sowie unter Anwesenheit der zweiten Komponente mit verschiedenen Konzentrationen. Beim CO<sub>2</sub> fällt auf, daß die Durchbruchskurve der Einkomponentenadsorption steiler verläuft als bei der Koadsorption von N<sub>2</sub>O (s. Bild 2). Umgekehrt sind die N<sub>2</sub>O-Durchbruchskurven in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> deutlich steiler als bei der N<sub>2</sub>O-Einkomponentenadsorption (s. Bild 3). Die Austrittskonzentration übersteigt beim Durchbruch sogar die Eintrittskonzentration und sinkt dann langsam wieder auf diese herab. Dieses Überschwingen nimmt mit steigender CO<sub>2</sub>-Konzentration zu. Bei genauer Betrachtung der Meßwerte zeigt sich, daß dieses Überschwingen etwa dann einsetzt, wenn die CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration zirka die halbe Ein-

trittskonzentration erreicht. Das CO<sub>2</sub> verdrängt bereits adsorbiertes N<sub>2</sub>O und lagert sich selbst an dessen Stelle an. Deshalb verläuft die CO<sub>2</sub>-Durchbruchskurve ab diesem Zeitpunkt flacher, während, bedingt durch diese Verdrängung, der N<sub>2</sub>O-Durchbruch rascher vonstatten geht.

In den Bildern 4, 6, 8 sind sowohl nach Langmuir, BET, Dubinin und mit der statistischen Thermodynamik berechnete als auch an der genannten Versuchsanlage gemessene Adsorptionsisothermen für CO<sub>2</sub> und in den Bildern 5, 7, 9 für N<sub>2</sub>O bei der Ein- und Zweikomponentenadsorption dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung aller Rechenmodelle mit den Versuchsergebnissen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Erstellung der einzelnen Adsorptionsisothermen in einem relativ kleinen Partialdruckbereich zwischen 0 und max. 72 mbar erfolgte, der aber insbesondere bei der Abgasreinigung meistens völlig ausreichend ist. Deshalb kommen Einschränkungen im Geltungsbereich, wie z. B. bei Langmuir, nicht zum tragen.



**Bild 8.** CO<sub>2</sub>-Isothermen bei Koadsorption von 24 000 ppm N<sub>2</sub>O ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $\dot{V} = 1,2$  m<sup>3</sup>/h)



**Bild 9.** N<sub>2</sub>O-Isothermen bei Koadsorption von 24 000 ppm CO<sub>2</sub> ( $p = 3$  bar,  $T = -10$  °C,  $\dot{V} = 1,2$  m<sup>3</sup>/h)

**Tabelle 1.** Vergleich von CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-Koadsorptionsbeladungen

CO <sub>2</sub> -Beladungen ( $c_{\text{ein}} = 8000$ ppm) [g/100 g Molekularsieb]		N <sub>2</sub> O-Beladungen ( $c_{\text{ein}} = 8000$ ppm) [g/100 g Molekularsieb]	
+ 0 ppm N <sub>2</sub> O	15,2	+ 0 ppm CO <sub>2</sub>	13,2
+ 8 000 ppm N <sub>2</sub> O	11,7	+ 8 000 ppm CO <sub>2</sub>	5,2
+ 12 000 ppm N <sub>2</sub> O	10,6	+ 12 000 ppm CO <sub>2</sub>	4,4
+ 24 000 ppm N <sub>2</sub> O	7,8	+ 24 000 ppm CO <sub>2</sub>	2,3

Im einzelnen zeigt Bild 4 eine Adsorptionsisotherme der reinen CO<sub>2</sub>-Adsorption. Mit steigender Eintrittskonzentration, bzw. Partialdruck des CO<sub>2</sub>, nimmt die Beladung des Molekularsiebes zu. Bild 6 bzw. Bild 8 zeigt eine Adsorptionsisotherme für die Koadsorption mit 8000 ppm N<sub>2</sub>O bzw. 24 000 ppm N<sub>2</sub>O. Erwartungsgemäß nimmt das Molekularsieb mit steigender N<sub>2</sub>O-Konzentration weniger CO<sub>2</sub> auf. Dasselbe gilt für die N<sub>2</sub>O-Beladung bei der Koadsorption mit CO<sub>2</sub> (s. Bilder 5, 7, 9).

Während die adsorbierte Menge N<sub>2</sub>O bei der Einkomponentenadsorption nur in geringem Umfang kleiner ist als die

des CO<sub>2</sub>, kann sich bei der Zweikomponentenadsorption deutlich weniger N<sub>2</sub>O am Molekularsieb anlagern. Zahlenwerte, die aus Messungen berechnet wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die schlechtere N<sub>2</sub>O-Adsorption in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> läßt sich zum Teil auf die anhand der Durchbruchskurven erkennbare Verdrängung des N<sub>2</sub>O durch das CO<sub>2</sub> zurückführen. Dabei hängt die verdrängte Menge N<sub>2</sub>O von der Konzentration des CO<sub>2</sub> ab. So führt beispielsweise eine Eintrittskonzentration von 1800 ppm CO<sub>2</sub> zu einem nur geringen Austreiben des N<sub>2</sub>O, was sich in einem geringen Überschwingen der Durchbruchskurve zeigt, während bei einer CO<sub>2</sub>-Eintrittskonzentration von 24 000 ppm die N<sub>2</sub>O-Austrittskonzentration bis auf 13 000 ppm bei einer Eintrittskonzentration von 8000 ppm ansteigt.

Die für die Anlagerung am Molekularsieb verantwortlichen Kräfte, nämlich Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte, die zwischen den Ladungen der Ca- und Na-Ionen des Molekularsiebes und Dipolmomenten, den induzierten Dipolen und den Quadrupolmomenten der N<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Moleküle wirken, sind für das N<sub>2</sub>O kleiner als für CO<sub>2</sub>. Mit steigender CO<sub>2</sub>-Sättigung können daher CO<sub>2</sub>-Moleküle N<sub>2</sub>O-Moleküle von ihren Adsorptionsplätzen, die sich bevorzugt an den Ionen im Molekularsieb befinden, verdrängen und sich selbst anlagern. Eine detaillierte Betrachtung der Vorgänge bei der Koadsorption erfordert eine nähere Untersuchung der molekularen Vorgänge in der einzelnen Pore. Darauf liegt der Schwerpunkt weiterer Arbeiten zu diesem Themenbereich.

**Literatur**

1. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319
2. O'Brien, J. A.; Myers, A. L.: Rapid calculations of multicomponent adsorption equilibria from pure isotherm data. Ind. Eng. Chem. Process Des. Vol. 24, pp. 1188–1191, American Chemical Society, 1985
3. Dubinin, M. M.: The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with non-uniform surfaces. Inst. of Physical Chemistry, Moscow, 1959
4. Dubinin, M. M.: Porous structure of adsorbents and catalysts. Adv. Coll. Interface Sci 1968
5. Langmuir, I.: J. Am. Chem. Soc. 40 (1918)
6. Myers, A. L.; Prausnitz, J. M.: Thermodynamics of mixed-gas adsorption. AIChE J. 11 (1965) 121–126
7. Ruthven, D. M.: Simple theoretical adsorption isotherm for zeolites. Nature Phys. Science 232 (1972)
9. Ruthven, D. M.: Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley & Sons 1984
10. Ruthven, D. M.; Wong, F.: Generalized statistical model for the prediction of binary adsorption equilibria in zeolites. Ind. Eng. Chem. Fundam. 24 (1985) 27–32

Prof. Dr.-Ing. Franz Mayinger  
Dipl.-Ing. Renate Eggert-Steger  
Lehrstuhl A für Thermodynamik  
Technische Universität München  
Arcisstr. 21  
W-8000 München 2

Eingegangen am 15. August 1990