

DIE VERWENDUNG VON MOLEKULARSIEB-ZEOLITHE IN DER ADSORPTIONSTECHNIK*

Von

G. REISS

Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen, Anwendungslabor Zeolithe

Vorgelegt von Doz. Dr. I. SZEBÉNYI

Einleitung

In der Adsorptionstechnik werden in immer stärkerem Maße neben Kieselgel (Silica-Gel) und aktiviertem Aluminiumoxid sogenannte Molekularsieb-Zeolithe für die adsorptive Reinigung und Trennung von Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt. Als Zeolithe bezeichnet man kristalline Alumosilikate, deren Kristallwasser ohne nennenswerte Schädigung des Gitters durch Wärmeeinwirkung entfernt werden kann. Sie werden für ihre Anwendung in Adsorptionsanlagen meist zu Granulaten verformt [1—4]. Die Zeolithe können synthetisch hergestellt werden, es gibt aber auch sogenannte natürliche Zeolithe — wie Chabasit, Mordenit, Erionit oder Klinoptilolit — die hydrothermal in Eruptivgesteinen auskristallisiert sind. Massive Vorkommen von natürlichen Zeolithen, die auch kommerziell abgebaut werden können, sind in Sedimentgesteinen entstanden [5].

In der Adsorptionstechnik werden meist synthetisch hergestellte Zeolithe verwendet, die z. B. aus einer Mischung von Natriumaluminat und Wasserglas [6—7] oder aus Metakaolin [8—11] und Natronlauge hergestellt werden. Am häufigsten wird der sogenannte Zeolith A und ein Zeolith vom Typ X [12] großtechnisch eingesetzt.

1. Aufbau der Zeolith-Elementarzelle

a) *Zeolith A*

Die Elementarzelle des Zeolith A ist kubisch [13—17]. Das Gitter besteht aus Alumosilikat-Kubooktaedern, wobei jeder diese Kubooktaeder über Sauerstoffbrücken mit sechs weiteren Kubooktaedern verbunden ist (Abb. 1). Durch diese Anordnung entstehen Hohlräume, die durch »Poren« miteinander verbunden sind.

* Vortrag gehalten am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest den 7. Juni, 1973.

Die Kubooktaeder werden aus SiO_4 — und AlO_4 — Tetraedern gebildet. Durch die Dreiwertigkeit des Aluminiums ist der AlO_4 -Tetraeder negativ geladen, wodurch Kationen, z. B. solche der Alkali- und Erdalkaligruppe, gebunden werden können.

Diese Kationen befinden sich in den Hohlräumen und auch im Bereich der Poren.

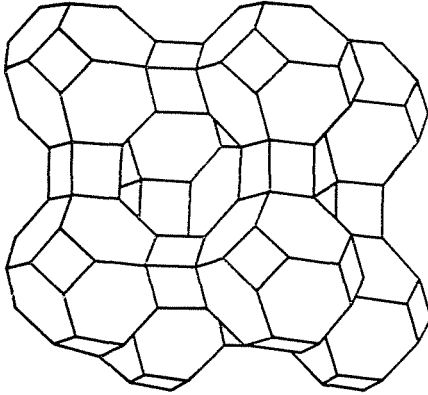


Abb. 1. Struktur des Zeolith A

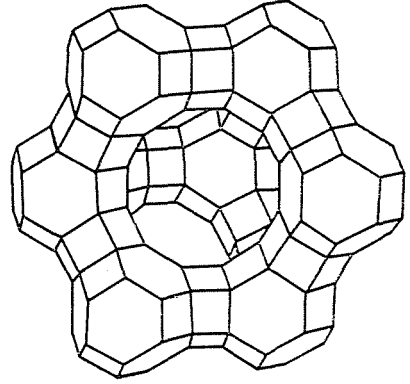


Abb. 2. Struktur des Zeolith X

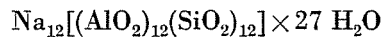
b) *Zeolith X*

Die Elementarzelle des Zeolith X [13, 16] besteht ebenfalls aus Aluminosilikat-Kubooktaedern, nur entsteht durch eine andere Verknüpfung dieser Kubooktaeder miteinander eine tetraedrische Anordnung, die sogenannte Faujasitstruktur (Abb. 2).

2. Zusammensetzung der Zeolith-Elementarzelle

a) *Na-Zeolith A (4-Å-Zeolith)*

Bei der Synthese von Zeolith A erhält man als Reaktionsprodukt einen wasserhaltigen Zeolith mit folgender Zusammensetzung:

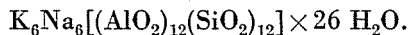


Die Zuführungsporen zu den Hohlräumen der Elementarzelle haben beim Na-Zeolith A einen Durchmesser von 4,2 Å.

b) *K-Zeolith A (3-Å-Zeolith)*

Zeolithe haben die Eigenschaft, daß ihre frei beweglichen Kationen durch andere Ionen ausgetauscht werden können [16, 18, 19]. Wird ein be-

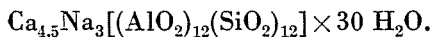
stimmter Teil der Na^+ -Ionen durch K^+ -Ionen ersetzt, dann wird wegen des größeren Ionendurchmessers des Kaliums der Durchmesser der Zuführungsporen auf 3 Å verringert. Die Zusammensetzung dieses Zeoliths ist bei einem K-Austausch von 50%



An Stelle von K^+ -Ionen können auch andere einwertige Ionen wie Li^+ einen Teil der Na^+ -Ionen ersetzen.

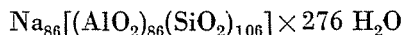
c) *Ca-Zeolith A (5-Å-Zeolith)*

Ein partieller Austausch der Na-Ionen mit zweiwertigen Ionen wie Ca^{++} oder Mg^{++} bewirkt eine Vergrößerung des Durchmessers der Zuführungsporen auf 5 Å. Bei einem Austausch von 75% der Na-Ionen durch Ca-Ionen erhält man einen Zeolith mit folgender Zusammensetzung:



d) *Der Natrium-Zeolith X*

hat wegen seiner vom Zeolith A unterschiedlichen Kristallstruktur einen wesentlich größeren Porendurchmesser von 9 Å. Für die Elementarzelle des Na-Zeolith X ergibt sich folgende Zusammensetzung:



3. Chemische Eigenschaften der Zeolithe

Die aufgeführten synthetischen Zeolithe reagieren alkalisch; ihre Aufschlammung in Wasser ergibt pH-Werte von 8–11. Das Kristallgitter der hier beschriebenen Zeolithe wird bei pH-Werten unterhalb von 5, z. B. bei Behandlung mit Säuren zerstört.

Eine wesentlich höhere Stabilität gegenüber Säuren haben bestimmte natürliche Zeolithe. Diese Zeolithe werden deshalb technisch zur Behandlung von NO_x/SO_2 - oder HCl-haltigen Gasen eingesetzt [20–23].

4. Der Mechanismus der Adsorption von Molekülen an Molekularsieb-Zeolithen im Vergleich zu Kieselgel und aktiviertem Aluminiumoxid

Das Kristallwasser von Zeolithen kann ohne Zerstörung der Gitterstruktur entfernt werden. Dieser Vorgang ist reversibel. Entwässerte Zeolithe wirken deshalb als Trockenmittel. Ein wesentliches Merkmal der Zeolithe ist jedoch, daß anstelle des Wassers auch andere Stoffe adsorbiert werden können.

Drei Eigenschaften zeichnen die Molekularsieb-Zeolithe als besonders wirksame Adsorptionsmittel aus. Ein Vergleich dieser Eigenschaften mit denen der herkömmlichen Adsorptionsmittel wie Kieselgel, aktiviertes Aluminiumoxid und Aktivkohle soll dies veranschaulichen.

a) Zeolithe haben eine große Adsorptionsoberfläche

Die synthetisch hergestellten Zeolithe vom Typ A oder X haben durch die spezifische Hohlraumstruktur der Elementarzellen eine Oberfläche von 800—1000 m²/g [24]. Im Vergleich dazu beträgt die »innere Oberfläche« von Kieselgel 500—600 m²/g und die von aktiviertem Aluminiumoxid 300—350 m²/g [25]. Zeolithe eignen sich deshalb bereits allein durch ihre große Oberfläche und der dadurch bedingten hohen Dispersionskräfte hervorragend als Adsorptionsmittel. Wenn bei einem Adsorptionsvorgang im wesentlichen nur die Dispersionskräfte wirksam sein können, wird deshalb an Zeolithen in den meisten Fällen besonders im Bereich kleiner Partialdrucke eine höhere Adsorptionskapazität als bei herkömmlichen Adsorptionsmitteln erreicht. Im Bereich hoher Partialdrucke haben dagegen Zeolithe oft eine kleinere Kapazität, da das Volumen des Adsorptionshohlraumes der Zeolithe mit 0,3 cm³/g geringer ist als das von Kieselgel oder aktiviertem Aluminiumoxid mit 0,35 bzw. 0,4 cm³/g. Eine selektive Trennung von Stoffen aufgrund von deren unterschiedlichen Kondensationseigenschaften ist mit Zeolithen wie mit anderen großflächigen Adsorbentien möglich. Als Beispiel sei die Trennung von Argon oder Methan von Wasserstoff oder die Abtrennung von Paraffinen aus Erdgas mit Zeolith X aufgeführt.

b) Zeolithe haben hohe elektrostatische Adsorptionskräfte

Da aufgrund der besonderen Gitterstruktur die positiven (Kationen) und negativen (Anionengitter) Ladungsschwerpunkte räumlich nicht zusammenfallen, besitzen Zeolithe hohe elektrostatische Kräfte in den Adsorptionshöhlräumen. Es besteht dadurch eine hohe Affinität zu Stoffen, deren Moleküle ein Dipol- bzw. Quadrupolmoment aufweisen, z. B. H₂O bzw. N₂, oder deren Moleküle polarisierbar sind, wie CO₂ und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Allgemein kann man sagen, daß mit der Anzahl der Kationen in der Zeolith-Elementarzelle die Adsorptionskapazität für polare Stoffe zunimmt, und zwar besonders im kleinen Partialdruckbereich.

Der Einfluß dieser elektrostatischen Kräfte auf die Adsorption kann erheblich sein. Wenn man die Adsorptionskräfte am Zeolith in Dispersions- und elektrostatische Kräfte unterteilt, haben die elektrostatischen Kräfte bei der Adsorption von Wasser einen Anteil bis zu 90% und von Kohlensäure einen Anteil von 65% [26].

Auf Grund dieser Eigenschaften der Zeolithe können Stoffgemische durch deren unterschiedliche Polarität getrennt werden. Als Beispiel sei die Entfernung von CO_2 aus CO -haltigen Reformersynthesegasen oder die Entfernung von H_2S bzw. Mercaptanen aus CO_2 -haltigen Erdgas erwähnt. An Kieselgel oder aktiviertem Aluminiumoxid sind derartige Trennungen nicht möglich.

Folgende Tabelle zeigt die abnehmende Adsorbierbarkeit verschiedener Stoffe an Zeolith A und X auf Grund der Polaritätsunterschiede.

Tabelle 1

Abnehmende Adsorbierbarkeit verschiedener Stoffe an Zeolithen
 H_2O ; NH_3 ; CH_3OH ; CH_3SH ; H_2S ; COS ; CO_2 ; N_2 ; CH_4

c) *Zeolithe haben definierte Zuführungsporen zu den Adsorptionshohlräumen*

Ein weiterer wesentlicher Unterschied der Zeolithe zu gebräuchlichen Adsorptionsmitteln besteht darin, daß die Zuführungsporen zu den Adsorptionshohlräumen einen genau definierten Durchmesser haben. Deshalb werden nur Stoffe adsorbiert, deren kleinster Moleküldurchmesser (sog. kritischer Moleküldurchmesser) kleiner als der Porendurchmesser des Zeoliths ist.

Es ist daher eine selektive Trennung von Stoffen nach ihrem unterschiedlichen Moleküldurchmesser möglich, z. B. werden n-Paraffine aus verzweigt-kettigen Paraffinen oder Aromaten mit Hilfe eines 5-Å-Zeoliths abgetrennt. Adsorptionsmittel, die diese Eigenschaft aufweisen, bezeichnet man deshalb als Molekularsiebe. (In der Praxis versteht man darunter stets zeolithische Molekularsiebe, obwohl es noch poröse Gläser [27] und Aktivkohle [28] mit Molekularsiebeigenschaften gibt.) Im Gegensatz dazu haben Kieselgel und aktiviertes Aluminiumoxid ein weites Spektrum der Adsorptionsporen von 10–100 Å.

Folgende Tabelle zeigt die Adsorbierbarkeit verschiedener Stoffe an Zeolithen auf Grund des »Siebeffekts«.

Tabelle 2
 Adsorbierbarkeit verschiedener Stoffe an Molekularsieben

Molekül	Kritischer Moleküldurchmesser (Å)	Adsorbierbarkeit an Zeolith mit Porenweiten von			
		3 Å	4 Å	5 Å	9 Å
He	2	x	x	x	x
Ne	3,2		x	x	x
Ar	3,8		x	x	x
Kr	3,9			x	x
Xe	4,7			x	x
H ₂	2,4	x	x	x	x
O ₂	2,9		x	x	x
N ₂	3		x	x	x
H ₂ O	2,6	x	x	x	x
CO	3,2		x	x	x
CO ₂	2,8	(x)	x	x	x
NH ₃	3,8	(x)	x	x	x
H ₂ S	3,6	(x)	x	x	x
CH ₃ OH	4,4	(x)	x	x	x
CH ₄	4,0		x	x	x
C ₂ H ₂	> 3		x	x	x
C ₂ H ₄	4,3		x	x	x
C ₃ H ₆	5		x	x	x
C ₂ H ₆	4,4		x	x	x
C ₃ H ₅ OH	4,4	(x)	x	x	x
C ₃ H ₈ bis	4,9			x	x
nC ₂₂ H ₄₄					
C ₃ H ₈ bis	4,9			x	x
nC ₂₂ H ₄₆					
C ₄ H ₈	5,1			x	x
iC ₄ und höhere	5,6				x
i-Paraffine					
Benzol	6,7				x
Toluol	6,7				x

(x) = geringe Adsorbierbarkeit

5. Charakterisierung der Molekularsieb-Zeolithe durch deren Adsorptionsisothermen

a) Adsorption durch Oberflächen-Dispersionskräfte

Die Adsorptionsfähigkeit von Adsorbentien wird meist durch deren Adsorptionsisothermen für bestimmte Adsorbate wiedergegeben. Der Einfluß der inneren Oberfläche auf die Adsorptionskapazität ist z. B. aus der Methan-Isotherme (Abb. 3) erkennbar.

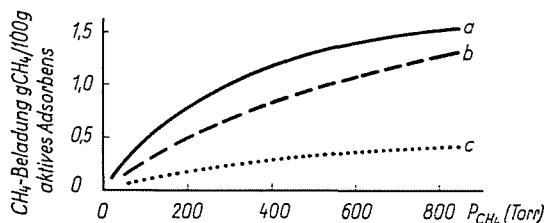


Abb. 3. Methan-Adsorptionsisotherme bei 25°C verschiedener Adsorbentien a) Aktivkohle; b) Na-Zeolith A; c) Kieselgel

Aktivkohle mit ihrer größten Oberfläche bis zu 1500 m²/g hat die höchste Beladung für CH₄. Während in der Anwendungstechnik die Aktivkohle sehr oft eingesetzt wird, um Stoffe mit unterschiedlichen Siedeverhalten zu trennen, z. B. zur Lösungsmittelrückgewinnung aus Abgasen, sind hier die Anwendungsfälle für Molekularsiebe nur unbedeutend.

b) Adsorption durch Einfluß der Polarität des Adsorbats

Die hohe Affinität der Zeolithe zu polaren und polarisierbaren Stoffen wird sichtbar, wenn man die Isothermen verschieden stark polarer Stoffe betrachtet. Die Isothermen der Abb. 4 zeigen, daß polare Komponenten im Bereich kleinster Partialdrücke an Zeolithen noch sehr gut adsorbiert werden, dagegen wenig polare Komponenten einen flachen Isothermenverlauf aufweisen.

Ein Vergleich der H₂O-Isothermen verschiedener Adsorptionsmittel zeigt, daß an aktiviertem Aluminiumoxid und Kieselgel (die Aktivkohle mit ihrem hydrophoben Charakter ist nicht berücksichtigt) hauptsächlich nur Dispersionskräfte wirksam sind, da die Isothermen einen nahezu linearen Verlauf haben (s. Abb. 5). Im Bereich höherer Partialdrücke tritt bei diesen Adsorptionsmitteln eine Kapillarkondensation ein. Deren großes Volumen der Adsorptionssporen im Bereich von 10–100 Å ermöglicht eine höhere H₂O-Sättigungsbiladung als an Zeolithen. Die steile H₂O-Isotherme des Zeoliths im kleinen Partialdruckbereich und die noch bei höheren Temperaturen beträchtlichen Adsorptionswerte weisen deutlich auf die hohe Affinität des

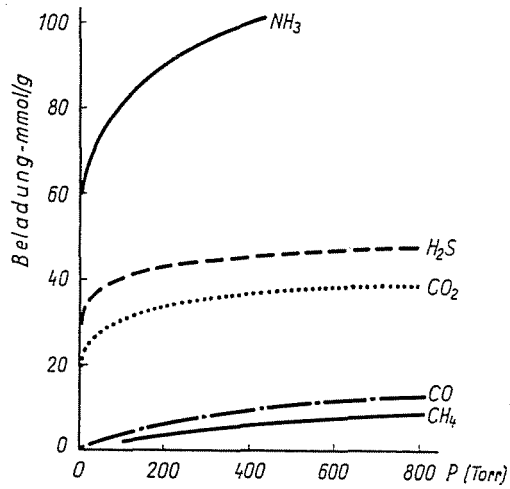


Abb. 4. Adsorptionsisothermen verschiedener Adsorbate des Na-Zeoliths A bei 25°C

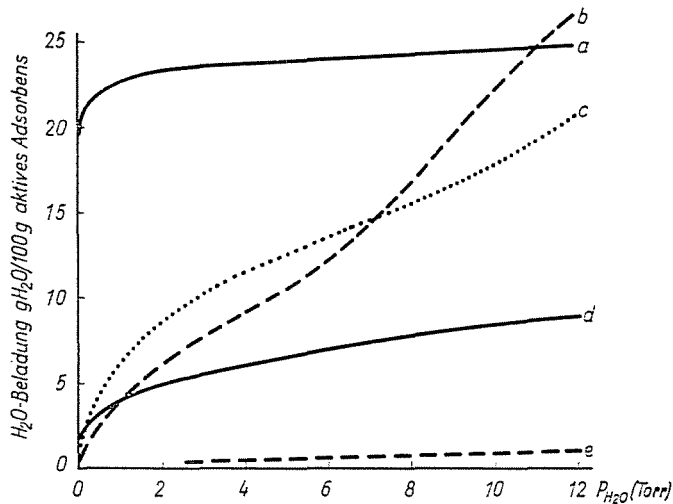


Abb. 5. H₂O-Adsorptionsisothermen verschiedener Adsorbentien. a) Na-Zeolith A, 25°C; b) Kieselgel, 25°C; c) Aktiviertes Aluminiumoxid, 25°C; d) Na-Zeolith A, 150°C; e) Kieselgel, 150°C

Wassers zum Zeolith hin. Dies hat den Vorteil, daß mit Molekularsieb-Zeolithen noch im Bereich höherer Temperaturen Fluide getrocknet werden können.

Allerdings sind zur Desorption des Wassers höhere Desorptionsenergien bzw. höhere Temperaturen als bei der H₂O-Desorption von Kieselgel oder aktiviertem Aluminiumoxid notwendig.

Einige Beispiele sollen die Einsatzmöglichkeiten der Molekularsieb-Zeolithe bei der Adsorption von polaren Stoffen aufzeigen. Das Hauptanwendungsgebiet ist hier die Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten. Die Trocknung mit Molekularsieben ist vorteilhafter als mit anderen Adsorptionsmitteln, wenn sehr geringe H_2O -Restgehalte im Reinprodukt erwünscht sind, die H_2O -Konzentration im Rohprodukt bereits sehr klein ist oder die Adsorptionstemperatur mit $40-50^\circ C$ sehr hoch liegt. Neben der Anwendung zu Trocknungszwecken werden Molekularsieb-Zeolithe besonders wirtschaftlich zur Entfernung anderer polarer Komponenten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Als Beispiele seien die CO_2 -Entfernung aus der Luft vor Luftzerlegungsanlagen [29—31], die CO_2 -, H_2S -, RSH-Entfernung aus Erdgas oder Flüssiggas wie LPG [32—34], die Trennung eines Olefin-Paraffin-Gemisches [35—39] oder die Trennung von Aromaten und *n*/iso-Paraffinen [40—44] aufgeführt.

Die Wirtschaftlichkeit der Adsorptionsverfahren ist oft durch die Konzentration der Verunreinigung begrenzt. Die Adsorptionsisothermen von CO_2 , H_2S , RSH sind nämlich im kleinen Partialdruckbereich am steilsten, so daß bei der Entfernung von Spuren der Adsorbate sehr große Produktmengen, bezogen auf die Adsorptionsmittelmenge, gereinigt werden können. Mit zunehmender Konzentration der zu entfernenden Komponente können nur noch geringere Mengen gereinigt werden, da in diesem Bereich die Steilheit der Adsorptionsisotherme abnimmt. So werden z. B. bei der CO_2 -Entfernung aus Luft bei einem CO_2 -Partialdruck von 1,4 Torr noch CO_2 -Beladungen von 2—4 Gew.-% erreicht, dagegen bei der CO_2 -Entfernung aus Verbrennungsgasen nur Beladungen von etwa 5—10 Gew.-%.

Neben der Abtrennung von polaren Stoffen aus unpolaren Fluiden können Molekularsieb-Zeolithe auch zur Trennung zweier verschiedenen stark polarer Stoffe eingesetzt werden.

Es kann z. B. Wasser aus dem sehr polaren Methyl- bzw. Äthylalkohol, auf Restgehalte von 10—50 ppm entfernt werden, obwohl diese Alkohole an allen Zeolithen koadsorbiert werden. Es ist ebenfalls möglich, H_2S und RSH selektiv aus einem CO_2 -haltigem Gas wie Erdgas, oder H_2S bzw. CO_2 aus einem olefinhaltigem Gas zu entfernen. In diesen Fällen, in denen eine starke Koadsorption erfolgt, ist aber eine wirtschaftlich günstige Reinigung nur bei geringen Konzentrationen — etwa unter 1000 ppm — der zu entfernenden Stoffe möglich.

c) *Beeinflussung der Adsorption durch die Molekülgröße*

In vielen Adsorptionsprozessen kann durch die Wahl eines geeigneten Molekularsiebes die Koadsorption unerwünschter Bestandteile vermieden werden. Aus der iso- bzw. *n*-Butanisotherme (Abb. 6) des 5-Å-Zeoliths ist

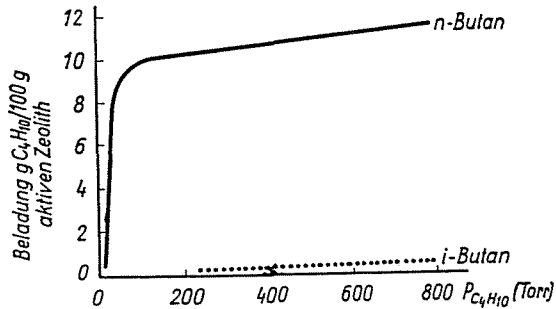


Abb. 6. Butan-Adsorptionsisothermen des Ca-Zeoliths A bei 25°C

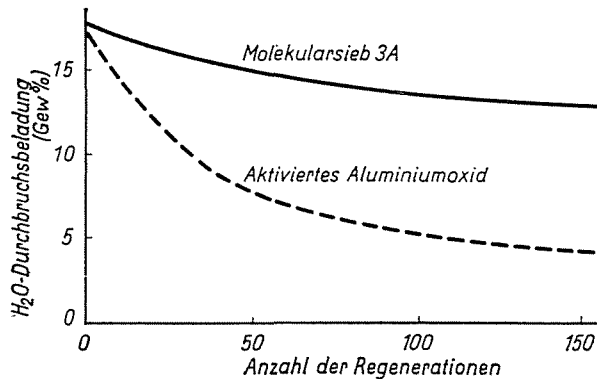


Abb. 7. Abhängigkeit der H_2O -Durchbruchbeladung von K-Zeolith A und aktiviertem Aluminiumoxid von der Anzahl der thermischen Regenerationen bei der Spaltgastrocknung

der Siebeffekt gut erkennbar; das iso-Butan mit seinem kritischem Moleküldurchmesser von 5,6 Å wird nur minimal adsorbiert. An aktiviertem Aluminiumoxid oder Kieselgel ist eine solche selektive Adsorption nicht möglich.

Einige Anwendungsbeispiele zeigen, daß durch die Vermeidung einer Koadsorption die Adsorptionsleistung erheblich erhöht werden kann.

Bei der Trocknung von Olefinen mit einem 3-Å-Zeolith wird nur das Wasser adsorbiert, wodurch hohe Wasserbeladungen erzielt werden. Zusätzlich vermeidet man eine Polymerisation der Olefine an der Adsorptionsoberfläche. Bei der z. T. noch gebräuchlichen Methode der Trocknung von Olefinen mit aktiviertem Aluminiumoxid tritt immer eine Polymerisation bei Adsorption und Regeneration ein. Dadurch wird dessen H_2O -Kapazität mit zunehmender Anzahl der Regeneration erheblich reduziert. Dies zeigt Abb. 7 sehr deutlich.

Ein anderes Anwendungsbeispiel, in dem z. B. die Koadsorption höherer Paraffine vermieden wird, ist die CO_2 und H_2S -Entfernung aus Erdgas mit einem 4-Å-Zeolith.

d) Trennung durch den Siebeffekt

Es gibt Adsorptionsverfahren, in denen durch den Siebeffekt der Molekularsieb-Zeolithe eine Trennung erst möglich wird.

Hierzu gehört die Abtrennung der n-Paraffine von iso-Paraffinen oder Aromaten mit einem 5-Å-Zeolith. Diese Abtrennung der n-Paraffine aus Kerosin, Naphtha oder Gasöl wird technisch in sehr großem Maßstab betrieben [45—47]. Eine solche Trennung mit Zeolith X würde keinen Erfolg bringen, es würden sogar die Aromaten wegen ihres ungesättigten Charakters bevorzugt gegenüber den Paraffinen adsorbiert werden.

6. Beschreibung der dynamischen Adsorption

Die kontinuierliche Reinigung oder Trennung von Fluiden wird in der Praxis in sog. Adsorbern durch dynamische Adsorption durchgeführt. Dieser Adsorptionsvorgang in der Molekularsieb-Schicht soll am Beispiel der Gastrocknung näher erläutert werden: Wird feuchtes Gas durch eine aktiv Molekularsieb-Schicht geleitet, dann wird die H_2O -Konzentration innerhalb eines bestimmten Abschnittes der Molekularsieb-Schicht auf niedrigste Werte reduziert. Man nennt diesen Bereich allgemein die Massenübergangszone (mass-transfer-zone, MTZ).

In diesem Bereich nimmt die Beladung des Adsorptionsmittels von einem maximalen Wert, der mit der Eintrittskonzentration des Gases im Gleichgewicht steht, auf einen niedrigsten Wert ab (s. Abb. 8).

Dieser niedrigste Beladungswert ist die Restbeladung, die nach dem Regenerationsvorgang auf dem Zeolith verbleibt.

Die Länge der MTZ hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie Strömungsgeschwindigkeit, Korngröße, Zeolithtyp, Koadsorption anderer Stoffe und Affinität des Adsorbats zum Zeolith. Die erzielbare Durchbruchbeladung

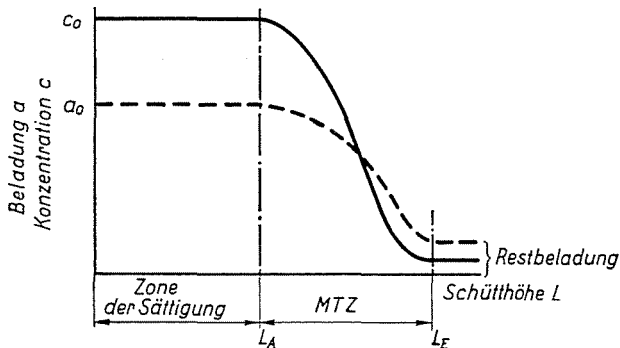


Abb. 8. Schematische Darstellung des Konzentrations- und Beladungsverlaufes in einem Zeolith-Adsorber (Einkomponenten-System)

(Durchschnittsbeladung des gesamten Adsorptionsmittel-Bettes zu Beginn des Durchbruchs) wird oft wesentlich von der Länge der MTZ beeinflusst. Im Bereich der MTZ wird nämlich die Molekularsieb-Schicht nur zu etwa 50% ausgenutzt.

Die dynamische Adsorption wird meist durch die sogenannte Durchbruchskurve charakterisiert. Sie gibt den zeitlichen Konzentrationsverlauf des Adsorbats am Adsorberaustritt (s. Abb. 9) wieder. Steile Durchbruchskurven weisen auf gute Adsorbierbarkeit des Adsorbats hin.

Der Zusammenhang zwischen der Länge der MTZ und der Durchbruchskurve wird durch folgende Formel wiedergegeben [40]:

$$MTZ = L_E \cdot \frac{V_E - V_A}{V_A + f(V_E - V_A)}$$

$$\text{mit } f = \frac{\int_{V_A}^{V_E} (C_0 - C) dV}{C_0 \cdot (V_E - V_A)}$$

Der Verlauf der Massenübergangszone wird komplizierter, wenn mehrere Komponenten entfernt werden. Dies soll an einem einfachen Beispiel erklärt werden, und zwar an zwei verschieden stark adsorbierbaren Komponenten wie H_2O und CO_2 . Wasser wird wesentlich stärker als Kohlendioxid adsorbiert, es bilden sich daher zwei hintereinander liegende Adsorptionszonen aus. Bereits adsorbiertes CO_2 wird durch die nachrückende Wasserfront wieder desorbiert, wodurch sich die CO_2 -Konzentration im Anfangsbereich der CO_2 -Adsorptionszone und damit die CO_2 -Beladung in diesem Bereich erhöht. Am Adsorberaustritt wird die weniger stark adsorbierbare Komponente, hier also CO_2 , zuerst durchbrechen. Diesen für Molekularsieb-Zeolithe typischen Anwendungsfall findet man z. B. auch bei der Reinigung von saurem Erdgas, es bilden sich entsprechend der unterschiedlichen Adsorbierbarkeit aufeinanderfolgende Zonen der Komponenten H_2O , RSH, H_2S und CO_2 .

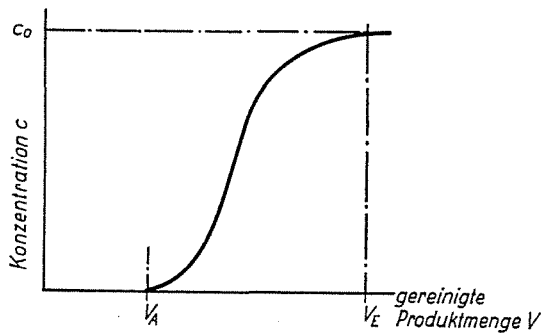


Abb. 9. Schematische Darstellung einer Durchbruchskurve (Einkomponentensystem)

7. Regenerationsverfahren

Zur Aufrechterhaltung eines kontinuierlichen Produktenstromes besteht in der Praxis eine Adsorptionsanlage aus zwei oder mehreren Adsorbern, wobei mindestens in einem Adsorber die Adsorption erfolgt und in mindestens einem Adsorber die Molekularsieb-Schüttung regeneriert wird. Regeneration bedeutet die Entfernung der adsorbierten Komponenten einschließlich der Wiederherstellung der Druck- und Temperaturbedingungen des Adsorptionvorgangs.

A) Thermische Regeneration

Unter der thermischen Regeneration eines mit Adsorptionsmittel gefüllten Adsorbers versteht man die Erwärmung des Bettes mit einem heißen Gasstrom und die anschließende Abkühlung auf Adsorptionstemperatur durch den gleichen oder einen anderen Gasstrom. Während des Aufheizvorgangs erfolgt die Desorption des Adsorbates.

Die thermische Regeneration von Molekularsieb-Adsorbern kann angewendet werden, wenn eine ausreichend lange Zeit zum Erwärmen des Bettes — d. h. zur Desorption des Adsorbats — und zum Abkühlen des Adsorbers zur Verfügung steht. Es ist üblich, Regenerationszeiten von 2 Stunden nicht zu unterschreiten. Wenn die Regenerationsgasmenge im Verhältnis zur Molekularsiebmenge oder zur Produktstrommenge sehr hoch ist und deshalb sehr kurze Adsorptionszeiten notwendig werden, sind andere Regenerationsverfahren oft wirtschaftlicher.

Beim Einsatz von Molekularsieb-Adsorbern sind immer dann kurze Adsorptionszeiten bzw. Regenerationszeiten anzuwenden, wenn — wie bereits erläutert wurde — die zu entfernende Komponente eine hohe Eintrittskonzentration aufweist, oder wegen zu geringer Polarität am Molekularsieb-Zeolith nur kleine Durchbruchbelastungen erreicht werden.

Bei der thermischen Regeneration sollte das Regenerationsgas möglichst trocken sein. Sofern dieses Gas nicht absolut trocken ist, stellt sich entsprechend dem H_2O -Partialdruck des Regenerationsgases und der Betttemperatur eine H_2O -Restbelastung am Molekularsieb ein (s. Abb. 10). Man ist bestrebt, eine möglichst kleine H_2O -Restbelastung zu erzielen, um bei der nachfolgenden Adsorption hohe Beladungen und niedrige H_2O -Restkonzentrationen im gereinigtem Produkt zu erhalten.

Wenn weniger stark adsorbierbare Komponenten, wie z. B. CO_2 und H_2S , entfernt werden müssen, ist es besonders wichtig, die H_2O -Restbelastung möglichst gering zu halten, da sich mit steigendem H_2O -Restbelastungen die CO_2 - bzw. H_2S -Adsorptionsfähigkeit sehr stark vermindert.

Wird trockenes Regenerationsgas verwendet, dann genügen oft schon Temperaturen um $200^\circ C$, die maximal zulässigen Temperaturen liegen bei

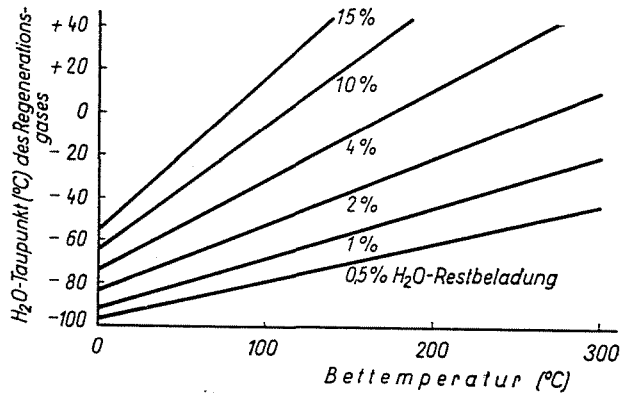


Abb. 10. Diagramm zur Ermittlung der H_2O -Restbeladung am Na-Zeolith A bei der thermischen Regeneration

Dauerbetrieb um $300\text{--}320^\circ\text{C}$. Wie die Praxis gezeigt hat, sollte aber am 3-Å-Zeolith eine Regenerationstemperatur von $+220^\circ\text{C}$ nicht überschritten werden, da bei höheren Temperaturen mit einer Schädigung der Kristallstruktur dieses Zeolithtyps gerechnet werden muß.

Betrachtet man den Vorgang der thermischen Regeneration mit Hilfe der Adsorptionsisothermen, so wird deutlich, daß mit diesem Verfahren nahezu die maximal mögliche Adsorptionskapazität ausgenutzt wird (s. Abb. 11 und 12).

Verschiedene Verfahren der thermischen Regeneration sollen im folgenden näher erläutert werden:

a) Regeneration mit Fremdgas

Das einfachste thermische Regenerationsverfahren liegt vor, wenn trockenes Gas zur Regeneration verfügbar ist. Das Schema einer solchen Anlage mit sog. Fremdgasregeneration ist in Abb. 13 gezeigt.

Die Desorption und die Kühlung erfolgt mit Fremdgas im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung. Nach diesem Verfahren arbeitet z. B. die Spaltgas-trocknung — Regeneration mit CH_4 —, die Reinigung von Reformersynthesegas — Regeneration mit $\text{H}_2\text{--N}_2$ -Gemisch-, die Luftreinigung — Regeneration mit N_2 -, oder die NH_3 -Synthesegasreinigung — Regeneration mit N_2 .

b) Regeneration mit Reinprodukt

Wenn kein geeignetes Regenerationsgas zur Verfügung steht und die Regenerationsgasmenge im Verhältnis zur Rohproduktmenge klein ist, kann mit gereinigtem Produkt regeneriert werden. Da mit Molekularsieben eine

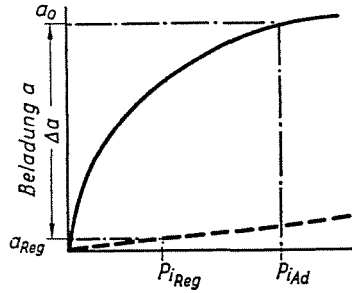


Abb. 11. Schematische Darstellung der thermischen Regeneration an der Isotherme. P_{iAd} = Partialdruck im Rohprodukt; P_{iReg} = Partialdruck im Regenerationsgas; a_{Reg} = Restbeladung nach der Regeneration; a_0 = Gleichgewichtsbeladung-Adsorption; Δa = ausnutzbare Beladung ohne MTZ

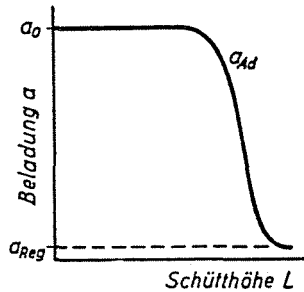


Abb. 12. Schematische Darstellung des Beladeverlaufs nach der Adsorption und thermischen Regeneration. a_{Ad} = Beladung nach der Adsorption

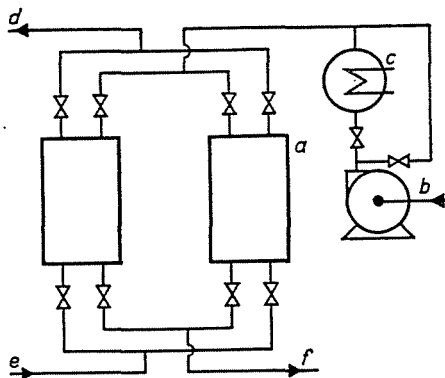


Abb. 13. Adsorptionsanlage mit thermischer Regenerierung. Desorption und Kühlung im Gegenstrom zur Adsorption. a) Adsorber; b) Gebläse; c) Erhitzer; d) Reinprodukt; e) Rohprodukt; f) Regenerationsgas-Austritt

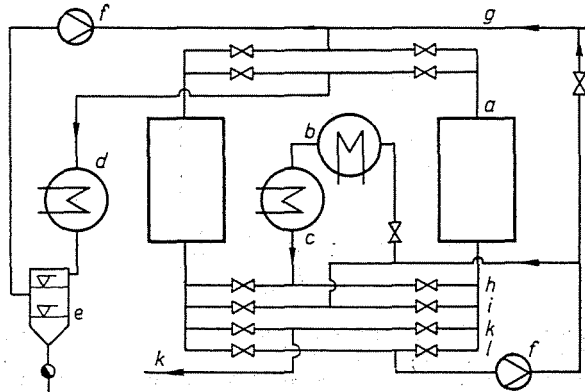


Abb. 14. Adsorptionsanlage mit thermischer Regenerierung. Trocknung von hydrophoben Flüssigkeiten, Desorption und Kühlung mit Reinprodukt. a) Adsorber; b) Verdampfer; c) Erhitzer; d) Kondensator; e) Trennbehälter; f) Pumpe; g) Rohprodukt; h) Heizleitung; i) Fülleitung; k) Reinproduktleitung; l) Leitung zum Füllen und Entleeren

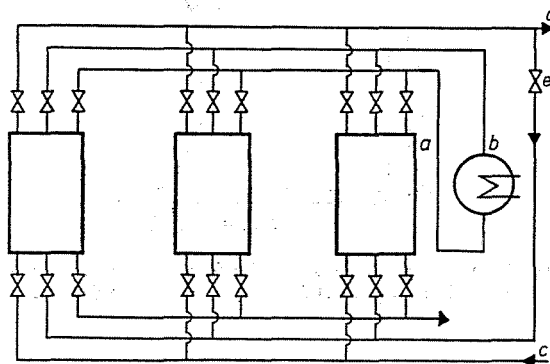


Abb. 15. Adsorptionsanlage mit thermischer Regenerierung. Kühlung und Desorption mit einem Teilstrom des Reinproduktes in Reihe; Kühlung im Gleichstrom und Desorption im Gegenstrom zur Adsorption. a) Adsorber; b) Erhitzer; c) Rohprodukt; d) Reinprodukt; e) Regenerationsgas-Regelung

Koadsorption und damit eine Polymerisation an der Adsorptionsoberfläche oft ausgeschlossen werden kann, wird bei der Reinigung von Flüssigkeiten sehr oft das Reinprodukt als Regenerationsmedium benutzt. Es wird hierzu verdampft, überhitzt und nach dem Verlassen des Adsorbers wieder auskondensiert (s. Abb. 14).

Bei der Methode der Regeneration mit gereinigtem Gas werden oft drei Adsorber verwendet. Die Regenerationsgasmenge kann damit erheblich reduziert werden, da das Gas zur Kühlung und das austretende »Kühlgas« zur Desorption verwendet wird (Abb. 15). Dieses Verfahren wird vorzugsweise bei der Reinigung von Erdgas eingesetzt.

c) Regeneration im geschlossenen Kreislauf

Wenn zur Regeneration kein Fremdgas zur Verfügung steht oder eine Regeneration mit gereinigtem Produkt nicht möglich ist, muß die Regeneration im geschlossenen Kreislauf durchgeführt werden.

Es wird Gas über ein Gebläse durch einen Erhitzer, den Adsorber und einen Kühler im Kreislauf umgewälzt. Wenn bei Normaltemperatur auskondensierbare Stoffe adsorbiert wurden, ist das Desorbat in einem Abscheider abzutrennen. Werden nicht auskondensierbare Stoffe adsorbiert, dann müssen diese Stoffe durch Eindosierung einer geringen adsorbatfreien Gasmenge aus dem System verdrängt werden (s. Abb. 16). Eine Eindosierung von Inertgas empfiehlt sich immer, wenn leicht zersetzbare Stoffe wie Olefine gereinigt werden.

Die Regeneration im geschlossenen Kreislauf wird bei der Reinigung von NH_3 -Spaltgas und teilweise bei der Trocknung von Propylen und der Trocknung oder der Reinigung von Luft angewendet.

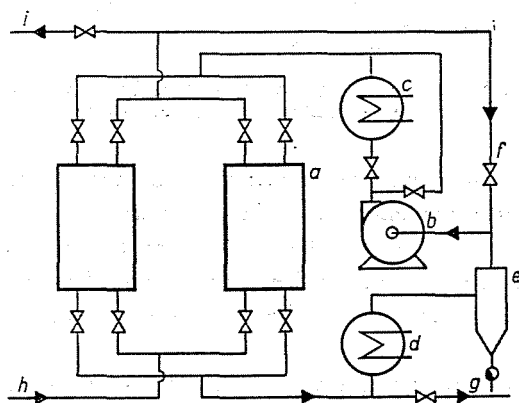


Abb. 16. Adsorptionsanlage mit thermischer Regenerierung. Desorption und Kühlung in geschlossenem Kreislauf im Gegenstrom zur Adsorption. a) Adsorber; b) Gebläse; c) Erhitzer; d) Kühler; e) Wasserabscheider; f) Eindosierung von Reinprodukt; g) Überströmventil; h) Rohprodukt; i) Reinprodukt

B) Regeneration mit dem Druckwechsel-Verfahren

Wenn die Eintrittskonzentration der zu entfernenden Komponente hoch ist oder dieses Adsorbat nur geringe Polarität aufweist und dadurch sehr große Molekularsiebmengen und damit auch für eine thermische Regeneration große Regenerationsgasmengen notwendig sind, bietet sich das sog. Druckwechsel-Verfahren (Pressure-Swing-Adsorption) an. Bei dem Druckwechsel-Prozess wird im Gegensatz zum Verfahren der thermischen Regeneration während der Adsorption nur ein geringer Teil der maximal möglichen

Beladung ausgenutzt. Wegen sehr kurzer Zykluszeiten von 1–20 Minuten werden aber kleinere Molekularsiebmengen benötigt.

Abb. 17 zeigt das Schema einer solchen Anlage. Es wird Gas in einem Adsorber gereinigt und zur gleichen Zeit ein Teil von 5–20% des Reinproduktes für die Spülung und Desorption des zweiten Adsorbers abgenommen. Die Desorption erfolgt also ohne Wärmezufuhr, die Desorptionsenergie wird in Form einer Druckminderung und zusätzlich durch das Spülgas aufgebracht.

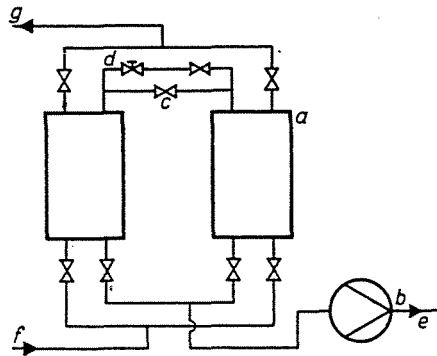


Abb. 17. Druckwechsel-Adsorptionsanlage. a) Adsorber; b) Vakuumpumpe; c) Spülgasleitung; d) Mengenregelung für das Auffüllgas; e) Spülgas-Austritt; f) Rohgas; g) Reingas

Bei Adsorptionsdrücken bis 7 bar wird in den meisten Fällen zur Erniedrigung des Spülgasdruckes eine Vakuumpumpe angeschlossen. Bei der Verwendung von Spülgas können Reinheiten im Produkt von unter 10 ppm erreicht werden. Es gibt aber auch Verfahren ohne Anwendung von Spülgas. Mit diesem Verfahren kann nur eine Ab- bzw. Anreicherung von Gasgemischen erzielt werden.

Wird Spülgas verwendet, dann ist die Kinetik des Druckwechsel-Prozesses wesentlich komplizierter als bei den Verfahren mit thermischer Regenerierung.

Die Desorption des Adsorbats erfolgt mit einem Spülgas, dessen Verunreinigung einen sehr niedrigen Partialdruck aufweist; wegen des nicht vernachlässigbaren Diffusionswiderstandes kann aber in kleinen Zeiträumen kein Gleichgewicht zwischen der Restbeladung und der Verunreinigung im Spülgas eintreten. Dadurch wird nur ein kleiner Teil des Adsorbats desorbiert. Die ausnützbare Beladung pro Zyklus (Beladungsspiel) ist meist sehr gering (s. Abb. 18 und 19).

Betrachtet man den Konzentrationsverlauf des Adsorbats im austretenden Spülgas, dann wird deutlich, warum wirtschaftlich arbeitende Druckwechsel-Anlagen kleine Zykluszeiten aufweisen. Die Desorptionsrate ist zu Beginn der Desorption sehr hoch, sie nimmt sehr schnell ab und hat dann einen nahezu asymptotischen Verlauf (s. Abb. 20).

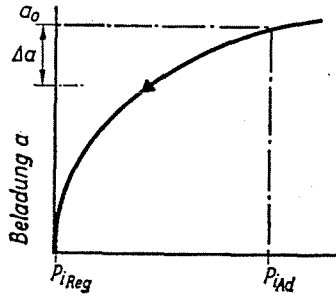


Abb. 18. Schematische Darstellung der wärmelosen Regeneration an der Isotherme. P_{iAd} = Partialdruck im Rohprodukt; P_{iReg} = Partialdruck im Spülgas-Eintritt; Δa = ausnutzbare Beladung

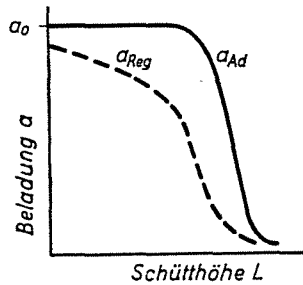


Abb. 19. Schematische Darstellung des Beladeverlaufs bei der wärmelosen Regeneration. a_{Reg} = Beladung nach der Regeneration; a_{Ad} = Beladung nach der Adsorption; a_0 = Gleichgewichtsbeladung bei der Adsorption

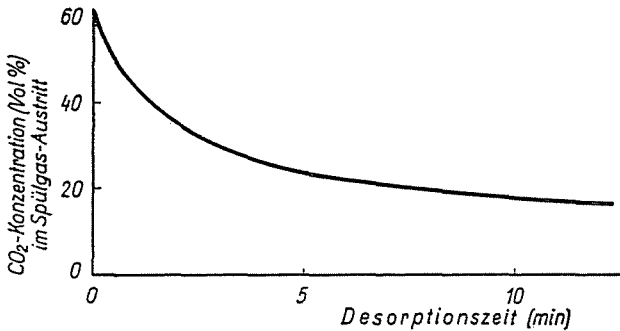


Abb. 20. CO_2 -Konzentration im Spülgas-Austritt in Abhängigkeit von der Desorptionszeit bei der Herstellung von Monogas aus Verbrennungsgasen mit einer Druckwechsel-Adsorptionsanlage

Dies ist ein typisches Merkmal der Molekularsieb-Adsorptionstechnik: die Adsorption verläuft schneller als die Desorption. Die Wirtschaftlichkeit der Druckwechsel-Adsorption wird deshalb oft mehr von der Desorptionscharakteristik als von der Adsorptionskapazität beeinflusst.

Die Druckwechsel-Adsorption mit Molekularsieb-Zeolithen wird häufig für die Trocknung von Gasen, besonders in Kleinanlagen verwendet. Es werden hierbei H_2O -Taupunkte unter -70°C erreicht, das H_2O -Beladungsspiel beträgt etwa 0,5 bis 5% der Beladung entsprechend der Isotherme.

Die CO_2 - und H_2O -Entfernung aus Verbrennungsgasen zur Gewinnung von Stickstoff oder reduzierenden Gasen wird ebenfalls mit diesem Druckwechsel-Prozess durchgeführt. Es werden CO_2 -Restkonzentrationen von 1–100 ppm erzielt. Diese Verfahren sind gegenüber Laugenwäschen wirtschaftlich mit Gasmengen bis $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ [49–51].

Immer häufiger werden Druckwechsel-Anlagen zur Gewinnung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Raffinerie-Endgasen, aus Reformergasen oder aus NH_3 -Spaltgas eingesetzt. Hierbei werden an dem Molekularsieb-Zeolith die Verunreinigungen CO , CO_2 , CH_4 und N_2 in einem Schritt adsorbiert. Diese Anlagen laufen unter einem Adsorptionsdruck von 15–30 bar, der Desorptionsdruck liegt bei 1–2,5 bar. Um die Gasverluste durch die Entspannung auf den Desorptionsdruck zu reduzieren, bestehen diese Anlagen aus 3 bis 5 Adsorbern. Dadurch ist ein Umfüllen des Adsorbergasvolumens in mehrere Adsorber möglich. Es kann eine H_2 -Reinheit von 99,99% erreicht werden. Die wirtschaftlich vertretbaren Gasmengen, die so erzeugt werden können, liegen wegen Begrenzungen in den Adsorberabmessungen bei maximal $20\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ [52, 53].

Es sollen noch zwei Druckwechsel-Prozesse beschrieben werden, bei denen zur Desorption kein Spülgas aus dem Produktstrom entnommen wird. Eines dieser Trennverfahren ist die Sauerstoffanreicherung von Luft. Stickstoff wird gegenüber Sauerstoff an Molekularsieb-Zeolithen bevorzugt adsorbiert, es können wirtschaftlich vertretbare O_2 -Konzentrationen im Produkt von 50–95% erreicht werden [54, 55].

Im größerem Maßstab wird die Abtrennung von n-Hexan aus Benzinschnitten mit einem Druckwechselprozess, dem »Iso-siv-process« der UCC betrieben [56–58]. Das Adsorptionsmittel ist ein 5-Å-Zeolith. Die Adsorption wird bei 3–5 bar und $300\text{--}350^\circ\text{C}$, und die Desorption bei minimal 50 Torr durchgeführt.

Als Desorptionsmittel dient n-Pentan, das sich bei der Adsorption am Adsorberaustritt anlagert, beim Evakuieren des Bettes aber zuerst desorbiert wird und über die mit n-Hexan beladene Zone strömt. Das Spülmittel n-Pentan bewirkt wie in üblichen Druckwechsel-Prozessen durch eine Partialdruckerniedrigung des Adsorbats (n-Hexan) die Desorption des Hexans; zusätzlich wird die Desorption durch die Koadsorption bzw. die Verdrängerwirkung des Pentans beschleunigt.

C) *Desorption durch Verdrängung*

Es gibt einige Adsorptionsverfahren, bei denen die Desorption hauptsächlich durch Verdrängung mit einer gut adsorbierbaren Komponente erfolgt, z. B. die Verfahren zur Gewinnung von n-Paraffinen aus Benzin, Naphtha, Kerosin oder Gasöl. Die Adsorption und Desorption erfolgt bei Drücken von 5–30 bar und Temperaturen von 180–350 °C. Anlagen, in denen in der Gasphase gearbeitet wird, bestehen aus mehreren Adsorbern, während bei der Adsorption in der Flüssigphase (Molex-Verfahren der UOP), durch Simulierung eines Wanderbettes nur ein Adsorber notwendig ist [59–62]. Die n-Paraffinkonzentration im Rohprodukt liegt bei 25–40%.

In Verfahren mit Gasphasenadsorption und -desorption werden Verdrängungsmittel wie Ammoniak [63, 64] oder n-Paraffine [65], die eine um 2–10 niedrigere Kohlenstoffzahl haben als das adsorbierte n-Paraffin, eingesetzt. Die Trennung des Desorbatgemisches (Extrakt) ist bei der Desorption mit NH_3 durch Kondensation möglich, dagegen muß das Extrakt bei einer Desorption mit n-Paraffinen destillativ getrennt werden. Das Desorptionsmittel (Extraktionsmittel) wird nach dieser Trennung wieder zur Desorption zurückgeführt. Wird nach dem Desorptionsvorgang auf Adsorption umgestellt, dann wird durch die Spülwirkung der nicht adsorbierten Isomeren und Aromaten und durch eine Verdrängungswirkung der n-Paraffine das Desorptionsmittel aus der Molekularsiebschicht ausgetrieben. Das austretende n-paraffinfreie Produkt (Raffinat) muß zur Rückgewinnung des darin enthaltenen Extraktionsmittels in einer Kondensations- oder Destillationsanlage aufgearbeitet werden.

Die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren hängt besonders von der Wirkungsweise der Desorption ab, da die Trennung des Extrakts und Raffinats stark in die Kostenrechnung eingeht. Weitere Betriebskosten entstehen durch das Verdampfen des Rohproduktes und die Anschaffungskosten der Molekularsiebe.

Da in den Verfahren mit Gasphasen-Adsorption durch eine nicht vermeidbare Verkokung der Molekularsieb-Zeolithe die Adsorptionsleistung nach mehreren Zyklen sehr stark nachläßt, werden die Molekularsiebe in Abständen von 3–10 Tagen bei Temperaturen um 350–500 °C durch einen Abbrennvorgang mit einem sauerstoffhaltigen Gas regeneriert [66–68]. Man ist deshalb bemüht, durch bestimmte Vorbehandlungen [69, 70] der Molekularsiebe zur Erhöhung ihrer Lebensdauer die Zahl der erforderlichen Regenerationen einzuschränken. Diese Regeneration ist in den Flüssigphasen-Verfahren wegen der relativ niedrigen Temperatur nicht bzw. nur in längeren Zeitabständen notwendig.

Die gewonnenen n-Paraffine werden zu verschiedenen Zwecken verwendet:

- a) Zur Herstellung von biologisch abbaubaren Waschmitteln.
- b) Zur Herstellung von synthetischem Eiweiß mit Hilfe von Fermenten.
- c) Zur Erzeugung von chlorierten Kohlenwasserstoffen als Weichmacher.

Die gewonnenen Aromaten und Isomeren aus einer Leichtbenzintrennung können zur Erhöhung der Oktanzahl Benzingemischen zugegeben werden.

Ein anderer Prozeß mit Verdrängungsdesorption ist die Trennung des p-Xylols von m-Xylol, o-Xylol und Äthylbenzol. Als Adsorptionsmittel wird ein modifizierter Zeolith X verwendet, die Temperaturen liegen bei 150–200 °C. Adsorption und Desorption verlaufen in der Flüssigphase [71–75].

In jüngster Zeit ist ein weiteres bereits erprobtes Verdrängungsverfahren bekannt geworden, es werden Olefine aus Paraffinen abgetrennt. Adsorption und Desorption verlaufen in der Gas- oder Flüssigphase, wobei die Desorption durch Verdrängung erfolgt [76–80].

7. Zusammenfassend soll in folgender Tabelle anhand einiger Beispiele die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten der Molekularsieb-Zeolithe als Adsorptionsmittel aufgeführt werden.

8. Dimensionierung von Adsorptionsanlagen

A) *Einflußgrößen auf die Wirtschaftlichkeit einer Anlage*

Die Dimensionierung einer Adsorptionsanlage soll stets unter Berücksichtigung der Investitions- und Betriebskosten die optimal wirtschaftliche Lösung erbringen. Haupteinflußgrößen auf die Investitionskosten sind die Adsorbergröße und Molekularsiebmenge, das Regenerationssystem und die Regeleinrichtungen. Die Betriebskosten setzen sich aus den Abschreibungskosten, den Personalkosten, den Kosten der Adsorber-Nachfüllungen, den Energiekosten und den Kosten durch Produkt- oder Regenerationsgasverluste zusammen. Die Personalkosten können erheblich durch eine automatische Regelung der Ventile reduziert werden. In der Planung von Adsorptionsanlagen sind besonders das Regelsystem und die Adsorbergröße variierbar. Die Methode zur Dimensionierung von Molekularsieb-Adsorbern hängt von den gewählten Regenerationssystemen ab, sie soll im folgenden an drei Systemen etwas näher erläutert werden.

B) *Dimensionierung einer Anlage mit thermischer Regenerierung*

a) *Adsorption*

Unabhängig von dem Regenerationssystem hängt das Adsorbervolumen von der Adsorptionszeit und der erzielbaren Durchbruchbeladung ab.

Tabelle 3
Anwendungsgebiete für Molekularsieb-Zeolithe

Anwendung	Regenerations- verfahren	MS-Zeolithe
A) Raffinerien und petrochemische Industrie		
1. Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten:		
Spaltgas bei der Äthylengewinnung	Th	3 A
Olefine, Acetylene	Th	3 A
Wasserstoff	Th/DW	4 A
Reformer-Umlaufgas	Th	4 A (SF)
Kohlenwasserstoffe z. B. LPG	Th	4 A
Lösungsmittel wie Alkohole, Ester, Aromaten	Th	4 A
2. Reinigung und Trennung von Gasen und Flüssigkeiten:		
Süßung von LPG	Th	4 A/5 A/X
Reinigung von Synthesegas	Th	4 A/5 A
CO ₂ -Entfernung aus olefinhaltigen Gasen	Th	4 A/5 A
HCl, NO _x -Entfernung aus Gasen	Th	X/SF
Trennung von wasserstoffreichen Gasen zur Gewinnung von Reinstwasserstoff	DW	4 A/5 A/X
Trennung von i/n-Paraffinen	VD/DW	5 A
Trennung von Aromaten	VD	X
Trennung von Olefinen und Paraffinen	VD	5 A/X
B) Erdgas und technische Gase		
1. Reinigung von Erdgas:		
Trocknung	Th	3 A/4 A
Süßung	Th	4 A/5 A/X
CO ₂ -Entfernung	Th	4 A/5 A
Entfernung von Methanol, Aromaten und höher siedenden Paraffinen	Th	5 A/X
2. Reinigung der Ansaugluft von Luftzerlegungsanlagen:		
Trocknung	Th	4 A/5 A/X
CO ₂ -Entfernung	Th	4 A/5 A/X
Retention von Kohlenwasserstoffspuren und Stickoxiden aus der Luft	Th	4 A/5 A/X
3. Reinigung von technischen Gasen:		
Trocknung von Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Helium, Kohlendioxid, Wasserstoff	Th/DW	3 A/4 A/5 A/X
4. Industrieofenbau, Erzeugung von Schutz- und Reaktionsgas:		
Trocknung von Erdgas	Th/DW	4 A/5 A
Entfernung von CO ₂ und H ₂ O aus Exogas zur Erzeugung von Monogas	Th/DW	5 A
H ₂ O- und NH ₃ -Entfernung aus Ammoniak-Spaltgas	Th	4 A/5 A
Gewinnung von Wasserstoff aus Ammoniak-Spaltgas oder Reformergas	DW	5 A/X
5. Kerntechnik:		
Trocknung von CO ₂	Th	4 A
H ₂ O- und CO ₂ -Entfernung aus Helium	Th	4 A/5 A/X
6. Trocknung in abgeschlossenen Systemen:		
Trocknung des Kältemittels in geschlossenen Kältemittelkreisläufen	—	3 A/4 A
Trocknung der Luft in Mehrscheiben-Isolierglas	—	4 A

Th = Verfahren mit thermischer Regeneration; SF = Säurefeste Zeolithe;
DW = Druckwechsel-Verfahren; VD = Verfahren mit Verdrängungsdesorption

Der Adsorberquerschnitt wird durch den zulässigen Druckverlust bei der Adsorption bzw. Regeneration festgelegt.

In Anlagen mit thermischer Regeneration wird zur Dimensionierung der Adsorber zuerst die Durchbruchbeladung ermittelt. Sie setzt sich aus der Gleichgewichtsbeladung a_0 und der Beladung in der MTZ zusammen. Die Länge der MTZ und zum Teil die Gleichgewichtsbeladung müssen in Versuchen ermittelt werden. Bei gut adsorbierbaren Stoffen, wie H_2O und NH_3 , oder in Systemen, in denen keine Koadsorptionseinflüsse zu erwarten sind, kann die Gleichgewichtsbeladung aus der Adsorptionsisotherme der reinen Stoffe abgelesen werden. Wenn mehrere Komponenten gleichzeitig entfernt werden, sind die Adsorptionszonen dieser Komponenten einzeln zu berechnen, da in den meisten Fällen die Adsorptionswerte in den Übergangsbereichen der Zonen nicht bekannt sind.

Bei der Berechnung wird meist nicht der Wert der MTZ herangezogen, sondern die sog. Länge der unbenutzten Bettzone (LUB). Wenn angenommen wird, daß die Beladung in dem Gebiet der MTZ etwa 50% der Gleichgewichtsbeladung beträgt, dann ist die LUB = 0,5 MTZ.

Die Durchbruchbeladung a_L an der Schütthöhe L ist dann

$$a_L = a_0 \frac{L - LUB}{L}$$

Unter Vorgabe der Adsorptionszeit und des Adsorberquerschnitts läßt sich daraus die Schütthöhe ermitteln.

b) *Regeneration*

Die Regenerationsgasmenge kann aus einer Wärmebilanz ermittelt werden:

Zur Desorption sind folgende Wärmemengen notwendig:

Desorptionswärme des Adsorbats	= Q_{Des}
Wärmemenge zum Aufheizen der Molekularsiebe und des Behälters	= $Q_{Ms} + Q_{Beh}$
Wärmeverlust durch Abstrahlung	= Q_{Verl}
	$\Sigma = Q_{Reg}$

Die Desorptionswärme ist von der Höhe der Beladung abhängig, sie nimmt mit der Beladung ab. In Tabelle 4 sind die mittlere Desorptionswärmen einiger Adsorbate aufgeführt.

Die Wärmemenge des eintretenden heißen Regenerationsgases wird nur zum Teil ausgenutzt, da während der Regeneration die Gastemperatur am Adsorberaustritt bis nahezu auf den Wert der Eintrittstemperatur ansteigen kann.

Tabelle 4

Mittlere Desorptionswärmen an Molekularsieb-Zeolithen

Adsorbat	Desorptionswärme (kcal/kg)
H ₂ O	900
H ₂ S	650
CO ₂	270
C ₃ H ₈	230
N ₂	150

Die ausgenutzte Wärmemenge ist dann

$$Q_H = V_{Reg} \cdot C_{PReg} \cdot \Delta\vartheta_m = \Sigma Q_{Reg}$$

Ist $\Delta\vartheta_m$ bekannt, dann kann die benötigte Regenerationsgasmenge errechnet werden. Analog verfährt man zur Berechnung der Kühlgasmenge.

c) Druckverlustbestimmung

Wenn die Adsorbergröße und die Regenerationsgasmenge ermittelt sind, muß der Druckverlust bei Adsorption und Regeneration errechnet werden. Hierzu hat sich die Berechnungsmethode von Ergun [81] am besten bewährt. Es ist darauf zu achten, daß bei einer Aufwärtsströmung nicht ein Wirbeln der Molekularsieb-Granulate eintritt [82, 83]. Wenn gleichzeitig bei der Adsorption und Regeneration diese Forderung nicht erfüllt wird, muß ein größerer Adsorberquerschnitt gewählt werden.

C) Dimensionierung einer Druckwechsel-Anlage

Die Dimensionierung einer Adsorptionsanlage mit Regeneration nach dem Druckwechsel-Verfahren kann nur im begrenzten Maße nach Unterlagen der Adsorptionsisothermen vorgenommen werden.

Die Adsorptionskapazität ist zwar von der Form und dem Betrag der Adsorptionsisotherme abhängig, sie wird aber am stärksten von der sogenannten Spülleistung beeinflusst. Aus Abb. 20 ist ersichtlich, daß zu einer wirtschaftlich vertretbaren Regenerationsgasmenge nur ein Teil der maximal möglichen Beladung desorbiert wird, da von einer gewissen Grenze an durch erhebliche Zunahme der Spülgasmenge nur noch eine geringe Zunahme der Desorptionsrate erfolgt.

Die Desorptionsgeschwindigkeit ist bei wenig gut adsorbierbaren Komponenten wie N₂, CH₄, CO am größten; gut adsorbierbare Stoffe wie CO₂

und H_2O werden langsamer desorbiert. Bei der Entfernung von N_2 aus H_2 mit Molekularsieben können deshalb bis zu 50% der Isothermenwerte für die Adsorption ausgenutzt werden, dagegen unter gleichen Bedingungen bei der CO_2 -Entfernung nur etwa 10–15%.

Die absolut ausnutzbare Beladung ist aber für CO_2 höher, da die CO_2 -Gleichgewichtsbeladung wesentlich größer ist als die von N_2 . Zur Dimensionierung von Druckwechsel-Anlagen kann man den sogenannten Spülgasfaktor (F_{SP}) einführen. Er wird unter der Annahme gewonnen, daß der mittlere Partialdruck der zu entfernenden Komponente im austretenden Spülgas kleiner sein muß als deren Partialdruck im Rohgas. Es ist

$$F_{SP} = \frac{P_{Ad}}{P_{SP}} \cdot (V_{SP}/V_{RG} + C_E) \geq 1$$

- P_{Ad} = Adsorptionsdruck
- P_{SP} = mittlerer Spülgasdruck
- V_{SP} = Spülgasmenge (Nm^3)
- V_{RG} = Rohgasmenge (Nm^3)
- C_E = Eintrittskonzentration

Wenn eine bestimmte Konzentration (C_A im gereinigtem Gas) verlangt wird, ergibt sich näherungsweise für die erzielbare Zusatzbeladung Δa am Molekularsieb die Abhängigkeit:

$$\Delta a = f(F_{SP}, C_A).$$

Dieser Zusammenhang kann nur empirisch ermittelt werden. Die Druckwechselanlage kann dann unter Variierung der Spülgasmenge, des Desorptionsdruckes und der Zusatzbeladung optimal dimensioniert werden.

Weitere wichtige Einflußgrößen auf dieses System sind die Zykluszeit, die Gasgeschwindigkeiten bei der Adsorption und Desorption, der Temperatur- und Druckbereich und die Höhe des Molekularsiebbettes.

D) Dimensionierung einer Anlage mit einer Desorption durch Verdrängung

Bei Systemen mit einer Desorption durch Verdrängung ist ebenfalls der Desorptionsschritt die bestimmende Größe für eine Dimensionierung. In Versuchen muß die Verdrängungswirkung und die Selektivität während der Adsorption und Desorption ermittelt werden. Zur Beurteilung der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften von Gemischen an Molekularsieben wird oft der Selektivitätsfaktor S herangezogen [84]:

$$S_{2/1} = \frac{x_2/y_2}{x_1/y_1}$$

- $S_{2/1}$ = Selektivität von 2 gegenüber 1
 x = Molenbruch der adsorbierten Phase
 y = Molenbruch in der Gasphase

Bei der Desorption eines Adsorbats durch ein Verdrängungsmittel sollte das Desorptionsmittel eine hohe Selektivität gegenüber dem Adsorbat aufweisen. Außerdem ist eine hohe Selektivität des Adsorbats gegenüber der nicht zu adsorbierenden Komponente erwünscht.

Diese Selektivität darf aber nicht so groß sein, daß beim Adsorptionsprozeß das Desorptionsmittel nicht genügend vom Adsorbat desorbiert wird. Um aber eindeutige Aussagen über die einzelnen Vorgänge zu erhalten, sind praxisnahe Versuche notwendig.

Zusammenfassung

Es werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften zeolithischer Molekularsiebe beschrieben. Die Adsorptionseigenschaften der Zeolithe werden mit denen von herkömmlichen Adsorptionsmitteln verglichen, und für Molekularsieb-Zeolithe spezifische Anwendungsbeispiele aufgezeigt. Weiterhin wird ein Einblick in die Methode der Dimensionierung verschiedener Adsorptionssysteme gegeben.

Literatur

1. Deutsche Auslegeschrift (DAS) 1.165.562
2. DAS 1.203.238
3. DAS 1.213.392
4. HABERNICKEL, V.: Chem. Anlagen. Verf. (1967) 2, 22
5. DEFFEYES, K. S.: J. Sedimentary Petrology 29 (1959) 4, 602
6. US Patent 2.882.243
7. DAS 1.095.795
8. DAS 1.103.904
9. CIOCOIU, P. u. a.: Int. chem. Eng. 5 (1965) 2, 257
10. US-Patent 3.037.843
11. WOLF, F.—SEIDIG, K. D.: Tonind. Ztg. 97 (1973) 10, 281
12. US-Patent 2.882.244
13. BROUSSARD, L.—SHOEMAKER, D. P.: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960) 5, 1041
14. BARRER, R. M.—MEIER, W. M.: Trans Faraday. Soc. 54 (1958) 1074
15. BARRER, R. M.: Endeavour 23 (1964) 122
16. BRECK, D. W. u. a.: J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 23, 5963
17. LEWIS, P. H.: J. Phys. Chem. 63 (1959) 4, 527
18. SHERRY, H. S. in J. A. MARINSKY ed.: Ion Exchange Vol. 2 New York Dekker 1969 S. 89—133
19. WOLF, F.: Chem. Techn. 18 (1966) 9, 524
20. FORNOFF, L. L.: AIChE Sympos. Ser. 68 (1972) 126, 111
21. MA, Y. H.—MANCEL, C.: AIChE J. 18 (1972) 6, 1148
22. US-Patent 3.689.212
23. Chem. Eng. 77 (1970) 15, 105
24. EISENBACH, D.—GALLEI, E.: Chem. Ing. Techn. 45 (1973) 21, 1261
25. Ullmanns Encyklopädie d. techn. Chemie 4. Aufl. 2 Bd. S. 600
26. BARRER, R. M.: J. Colloid Interf. Science 21 (1966) 415
27. ZHDANOV, S. P.—KOROMALDI, E. V.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 626 (1959) 811
28. Deutsche Offenlegungsschrift (DOS) 2.055.559
29. LEE, H.—CHI, CH. W.: Chem. Eng. Progr. Sympos. Ser. 67 (1971) 117, 84
30. PETUKHOV, S. S. u. a.: Khim. i. nef. mash. (1970) 1, 12

31. TOROCESNIKOV u. a.: Arb. Moskauer Mendeleev Inst. Chem. Technol. 47 (1964), 69
32. CONVISER, S. A.: Oil Gas J. 63 (1965) 49, 130
33. CLARC, E. L. u. a.: Chem. Eng. Progr. 56 (1960) 9, 132
34. GRJAZNEV, N. N.—RAKHLEVSKAYA, M. N.: Russ. J. Phys. chem. 43 (1969) 6, 856
35. US Patent 3.265.750
36. US Patent 3.355.509
37. Franz. Patent 81.505
38. PETERSON, D. L. u. a.: Soc. of chem. Ind. 1968, S. 217
39. GROSSMANN, A.—SCHIRMER, W.: Chem. Techn. 20 (1968) 1, 34
40. DAS 1.442.405
41. DAS 2.063.640
42. DAS 2.143.248
43. Oil Gas J. 70 (1972) 36, 116
44. Chem. Eng. 78 (1971) 17, 68
45. GRIESMER, G. J. u. a.: Petrol. Refiner 39 (1960) 6, 125
46. WOLF, F.—PILCHOWSKI, K.: Chem. Techn. 23 (1971) 11, 672
47. SCHUMACHER, W. J.—YORK, R.: Ind. Engng. Proc. Des. Dev. 6 (1967) 3, 321
48. MICHAELS, A. S.: Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 8, 1922
49. KOHLMAYER, T. F.: Gas Wärme Int. 20 (1971) 6, 232
50. o. Verf.: Gas Wärme Int. 21 (1972) 10, 481
51. MINKLER, W.: Ber. Deutsch. Keram. Ges. 47 (1970) 2, 127
52. ALEXIS, R. W.: Chem. Eng. Progr. 63 (1967) 5, 69
53. PHILOPOT, J.—DAVEY, B.: Kältetechn. Klimatisierung 22 (1970) 11, 372
54. o. Verf.: Chem. Eng. 77 (1970) 5, 54
55. LEE, H.—STAHL, D. E.: AICHE Symp. Ser. 69 (1973) 134, 1
56. DOS 1.443.178
57. GUCCIONE, E.: Chem. Eng. 72 (1965) 9, 104
58. GRIESMER, G. J. u. a.: Hydrocarb. Proc. 44 (1965) 6, 147
59. BROUGHTON, D. B.: Chem. Eng. Progr. 64 (1968) 8, 60
60. o. Verf.: Hydrocarb. Proc. 44 (1965) 6, 151
61. GRIESMER, G. J. u. a.: Erdöl Kohle Erdg. Petroch. 13 (1960) 9, 650
62. THORNTON, P.: Hydrocarb. Proc. 49 (1970) 11, 151
63. ASHER, W. J. u. a.: Hydrocarb. Proc. 48 (1969) 1, 134
64. WEHNER, K. u. a.: Chem. Techn. 21 (1969) 9, 548
65. CHI, C. W.—LEE, H.: Chem. Eng. Progr. symp. Ser 65 (1969) 96, 65
66. US Patent 3.649.559
67. DOS 1.767.830
68. DOS 1.301.804
69. DOS 1.930.364
70. DOS 1.567.839
71. US Patent 3.558.730
72. US Patent 3.558.732
73. US Patent 3.372.108
74. THORNTON, D. P.: Hydrocarb. Proc. 49 (1970) 11, 151
75. OTANI, S.: Chem. Eng. 80 (1973) 21, 106
76. NL-Patent 6.905.312
77. US Patent 3.265.750
78. US Patent 3.309.311
79. PETERSON, D. L. u. a.: Soc. chem. Ind. conference on MS London (1967), 217
80. BROUGHTON, D. B.—BERG, R. C.: Hydrocarb. Proc. 48 (1969) 6, 115
81. ERGUN, S.: Chem. Eng. Progr. 48 (1952) 2, 89
82. LEVA, M.: GRUNNER: Chem. Eng. Progr. 44 (1948) 7, 511
83. WILHELM, R. H.—KWAWK, M.: Chem. Eng. Progr. 44 (1948) 3, 201
84. MYERS, A. L.: Ind. Eng. Chem. 60 (1968) 5, 45

Gerhard REISS Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen, B.R.D.