

ÄNDERUNG DER FORM DER DURCHBRUCHKURVE BEI VERWENDUNG EINES ADSORBENS VON ALUMINIUMOXID UNTER NICHT-ISOTHERMEN UMSTÄNDEN

Von

J. BURGER

Lehrstuhl für Chemisches Maschinenwesen und Landwirtschaftliche Industrien,
Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 19. März 1970)

Vorgelegt von Prof. Dr. S. SZENTGYÖRGYI

Bekanntermaßen hat sich in der industriellen Praxis die Anwendung der Adsorber mit ruhender Schicht sehr eingebürgert [8]. Zu ihrer Projektierung und richtigen Betriebsführung ist jedoch die Kenntnis der Zeitabhängigkeit der Sättigung des Adsorbens notwendig. Die Zeitdauer bis zur Erreichung des Durchbruchpunktes sowie die Form der Durchbruchkurve lassen sich jedoch infolge des nichtstationären Zustandes sowie der Vielzahl der die Adsorption beeinflussenden Kenngrößen rechnerisch nur sehr schwer oder überhaupt nicht erfassen [5, 6]. Erschwerend kommt noch hierzu, daß die Apparate meist nicht mit genügender Kühlung versehen sind, sogar wegen des Desorptions- und Trocknungszyklus oft noch wärmeisoliert sind. Demnach wird die zeitliche Veränderung der Sättigung des Adsorbens durch die freiwerdende und mit einem Kühlmittel nicht abgeführte Adsorptionswärme beträchtlich beeinflusst. Unser Zweck war, die Untersuchung der Gestaltung der Durchbruchkurven, und — unter nicht-isothermen Bedingungen — in einer halbindustriellen Versuchsanlage in nahezu industriellem Maßstab die Adsorptionsversuche durchzuführen.

Die Versuchsanlage

Die Skizze der halbindustriellen Versuchsanlage ist in Abb. 1 dargestellt.

Der Hauptteil der Anlage ist der Adsorber (*e*). Der Adsorber ist stehend angeordnet, hat einen Durchmesser von 400 mm, eine nützliche Füllhöhe von 650 mm, ist wärmeisoliert, besitzt eine untere Zuführung für das zu trennende Fluidgemisch und eine obere Abführung für das gereinigte Trägergas. Im Apparat sind für eine gleichmäßige Verteilung des durchströmenden Gasgemisches unter der Adsorbens-Füllung Raschig-Ringe in einer Schichthöhe von 100 mm eingefüllt. Der Mantel des Apparats hat in verschiedener Höhe Rohrstützen, die die Messung des Druckabfalls der Füllung gestatten. Für die Versuche wurde ein Aluminiumoxid-Adsorbens Marke AGELON (Hersteller:

Der dritte Hauptteil der Anlage dient zur Dosierung der zu adsorbierenden Komponente. Bei den Versuchen wurde als zu adsorbierende Komponente Wasserdampf eingesetzt. Zur Zumischung in beliebigen Konzentrationen der zu adsorbierenden Komponente wurde ein besonderer Anfeuchtkreislauf aufgestellt.

Für die Festlegung der mit der Anfeuchtung verbundenen Aufgaben wurde das $i-x$ Diagramm von MOLLIER [3] zur Illustrierung der Zustandsänderungen der feuchten Luft benutzt. Auf Grund des Diagramms wurde die Luft in dem für die Versuche nötigen Zustand — auf eine bei der Anfeuchtung der Luft übliche Weise — entsprechend der nachstehenden Erwägung erzeugt. Die Luft in dem der Umgebung entsprechenden Zustand wurde durch die Zufuhr der Wärmemenge Q_1 bei konstantem Feuchtigkeitsgehalt erwärmt, sodann durch Beimengung von Wasser oder Wasserdampf mit bekannter Enthalpie gesättigt, sodann wieder bei konstantem Wassergehalt — durch Zufuhr der Wärmemenge Q_2 — auf den vorbestimmten Zustand erwärmt. (Wenn das Ziel die Herstellung von Luft mit 100% relativer Feuchtigkeit ist, entfällt natürlich die Zufuhr der Wärmemenge Q_2 .) Die Herstellung des erwünschten Zustands der Luft nach dem obigen Prinzip gestattete, die Messungen auch bei verschiedenen Umgebungstemperaturen und Luftfeuchtigkeiten reproduzierbar durchzuführen, da der Zustand der Umgebung durch die Höhe der Wärmemenge Q_1 und die Menge des beim Anfeuchten zugeführten Wassers kompensiert werden konnte.

Auf Grund des obigen Gedankenganges funktioniert die Anfeuchtung wie folgt:

Der Ventilator (*a*) fördert die Luft durch den elektrisch beheizten Kalorifer (*b*) mit einstellbarer Leistung ($N_{\max} = 19,2$ kW), hier wird die Wärmemenge Q_1 der Luft übertragen. Die erwärmte Luft strömt durch den Gegenstrom-Anfeuchter (*c*), in dem sie sich abkühlt und mit der der Austrittstemperatur entsprechenden Feuchtigkeit gesättigt wird. (Der Anfeuchter ist ein Apparat von 400 mm Durchmesser, mit 7 eingebauten Siebböden und einem Tropfenabscheider.) Das Wasser zirkuliert im Anfeuchter im geschlossenen Kreislauf. Die Zirkulation wird durch eine Flüssigkeitspumpe (*f*) erzeugt, zu der das Wasser aus dem Speicherbehälter (*g*) von 50 Liter Nutzinhalt zuläuft. Der Behälter ist mit einer Rohrheizschlange versehen, mit deren Hilfe gewährleistet werden kann, daß das Kreislaufwasser — selbst im Falle einer eventuellen Nachfüllung von Wasser — bei nahezu konstanter Temperatur in den Anfeuchter eintritt. Die Luft aus dem Anfeuchter strömt durch einen elektrisch beheizten Kalorifer (*d*) mit einstellbarer Leistung ($N_{\max} = 7,4$ kW), in dem sie unter Zufuhr der Wärmemenge Q_2 auf die gewünschte Temperatur erwärmt werden kann. Das zwischen den zweiten Kalorifer (*d*) und den Adsorber (*e*) eingebaute Zweigrohrstück (*h*), durch das das zu trennende Gasgemisch bis zur Erreichung des vorbestimmten Zustandes ins Freie entweichen kann,

gewährleistet, daß in den Adsorber nur Luft in dem für die Versuchszwecke geeigneten Zustand eintreten kann.

Die im Verlauf der Versuche erforderliche Regenerierung des Adsorbens wird durch eine Umleitung (*i*) ermöglicht, die bei entsprechender Einstellung der Schieber — unter Umgehung des Anfeuchters — eine unmittelbare Verbindung zwischen den Kaloriferen (*b* und *d*) herstellt. Auf diese Weise kann sich die erreichbare Lufttemperatur nötigenfalls bis über 300 °C erhöhen.

Methode zur Messung und Auswertung

Bekanntlich läßt sich der Prozeß der Adsorption durch die zeitliche Änderung der am Adsorbens gebundenen Menge des Adsorptivs kennzeichnen. Da die Messung dieser Änderung innerhalb der Säule eine sehr schwierige Aufgabe darstellen würde, wurde folgende Methode gewählt:

In dem die Säule durchströmenden Gasgemisch wurden die Gasmenge (L_N), Temperatur (*t*) und Zusammensetzung (*Y*) in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Θ). Aus den gemessenen Werten wurde die am Adsorbens gebundene Menge des Adsorptivs nach folgender Formel berechnet [8]:

$$G_n = L_N \cdot \int_{\Theta=0}^{\Theta} (Y_1 - Y_2) \cdot d\Theta,$$

wobei

G_n die am Adsorbens gebundene Menge des Adsorptivs (g),

L_N die den Adsorber durchströmende Luftmenge, auf Normalzustand berechnet, in wasserfreiem Zustand (kg/min),

Y_1 Feuchtigkeit der in den Adsorber eintretenden Luft (g/kg),

Y_2 Feuchtigkeit der aus dem Adsorber ausströmenden Luft (g/kg),

Θ Adsorptionsdauer (min)

bedeuten.

Zur numerischen Lösung der Gleichung wurde eine graphische Integration eingesetzt. Die so bestimmte Menge des gebundenen Adsorptivs wurde — vor und nach den einzelnen Meßserien — durch Wägen der vollen Adsorbensfüllung in trockenem und gesättigtem Zustand kontrolliert. An Hand dieser Kontrollwägungen wurde festgestellt, daß der Unterschied zwischen den nach beiden Methoden bestimmten Feuchtigkeitswerten weniger als $\pm 2,5\%$ betrug.

Zur Bestimmung der den Adsorber durchströmenden Luftmenge wurde eine laut Normvorschrift ausgestaltete und eingebaute Meßblende [4] in der Rohrleitung nach dem Austrittsstutzen des Adsorbens eingesetzt. Aus dem Druckabfall in der Blende wurde — in Kenntnis der Temperatur und der Feuchtigkeit der Luft — die auf Normalzustand bezogene Menge der durch-

strömenden Luft berechnet. Durch den Anschluß der Blende nach dem Austrittsstutzen des Adsorbers gestaltete sich zwar die Berechnung der Luftmenge etwas verwickelter, es wurde jedoch gewährleistet, daß die gemessene Menge tatsächlich den Adsorber durchströmte und die an undichten Stellen der elektrischen Kaloriferen auftretenden Verluste nicht mitgemessen wurden.

Zur Feststellung der Zusammensetzung der den Adsorber durchströmenden Gasmenge wurde ein — nach dem Verdunstungsprinzip arbeitendes — Taupunktmeßgerät eingesetzt, mit dem nach Literaturangaben [2] bei Gebrauch eines Thermometers mit 0,1 °C Skalenteilung eine Genauigkeit von etwa 1% erreicht werden kann, gegenüber dem Bestimmungsverfahren mit dem Psychrometer, dessen Genauigkeit etwa 6% beträgt. Auf Grund der gemessenen Taupunkte wurde die Feuchtigkeit (Y) der in den Adsorber eintretenden bzw. daraus austretenden Luft aus dem $i-x$ -Diagramm von MOLLIER [3] abgelesen.

Zur Kontrolle des Betriebes unserer Versuchs-Meßanlage wurde die Temperatur kontinuierlich an sechs Stellen gemessen und registriert. Gemessen wurden die Lufttemperatur (t_1) vor dem Ventilator (a), ferner (t_2) nach dem ersten Kalorifer (b), (t_3) nach dem Anfeuchter (g), (t_4) nach dem zweiten Kalorifer (d) bzw. vor dem Eintritt in den Adsorber, (t_5) nach dem Austritt aus dem Adsorber (e) und schließlich (t_6), die Temperatur des Zirkulationswassers. Die einzelnen Meßstellen sind im Fließschema der Versuchs-Meßanlage (Abb. 1) dargestellt. Zur Messung der Temperatur wurden 6 Platin-Widerstandsthermometer Type TEP-6 eingesetzt, die an einen Sechspunktschreiber Type PKC-6 angeschlossen wurden. Sowohl die Widerstandsthermometer als auch der Sechspunktschreiber wurden vor dem Einbau in die Versuchs-Meßstation mit Hilfe von Quecksilberthermometern und Thermostaten geeicht und ihre Ungenauigkeiten durch Veränderung der Verbindungsleitungen zwischen den Wärmefühlern und dem Schreibgerät kompensiert.

Beschreibung und Auswertung der Versuchsergebnisse

Die im Verlauf der Versuche durch Taupunktmessungen aufgenommenen Durchbruchkurven (Y_2) sind in den Abb. 2—6 angegeben. In den Abbildungen ist auch die Zusammensetzung₁ (Y) des in den Adsorber eintretenden Gasgemisches dargestellt.

Die Abb. 2—4 illustrieren den Einfluß der Zusammensetzung des in den Adsorber eintretenden Gasgemisches auf die Lage des Durchbruchpunktes und den Verlauf der Durchbruchkurve, wobei die Temperaturen bzw. Geschwindigkeiten der zuströmenden Luft bei jeder Abbildung unterschiedlich, jedoch innerhalb der einzelnen Abbildungen gleich sind. Wie man sieht, ist die Durchbruchkurve umso steiler, je größer der Gewichtsanteil der zu adsorbierenden Komponente in dem in den Adsorber eintretenden Gasgemisch ist. Dies ist

auch verständlich, wenn man überlegt, daß im Verlaufe der isothermen Adsorption die Steigerung der Konzentration der zu adsorbierenden Komponente die Steigerung der Steile der Durchbruchkurve (7) zustande bringt. Unter den Versuchsbedingungen hat die Wirkung der Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches auch die mit einem Kühlmittel nicht abgeführte Adsorptivwärme beeinflußt. Die entstandene Wärmemenge — annehmbar im Verhältnis der spezifischen Wärme — hat sich zwischen dem Adsorbens

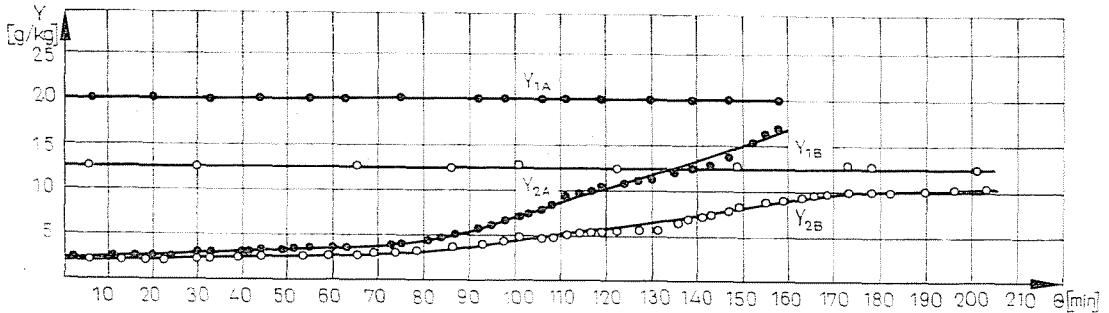


Abb. 2. Verlauf der Durchbruchkurve in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches. Eintrittstemperatur des Gasgemisches vor dem Adsorber $t_1 = 25^\circ\text{C}$, Strömungsgeschwindigkeit $v = 8 \text{ cm/sec}$

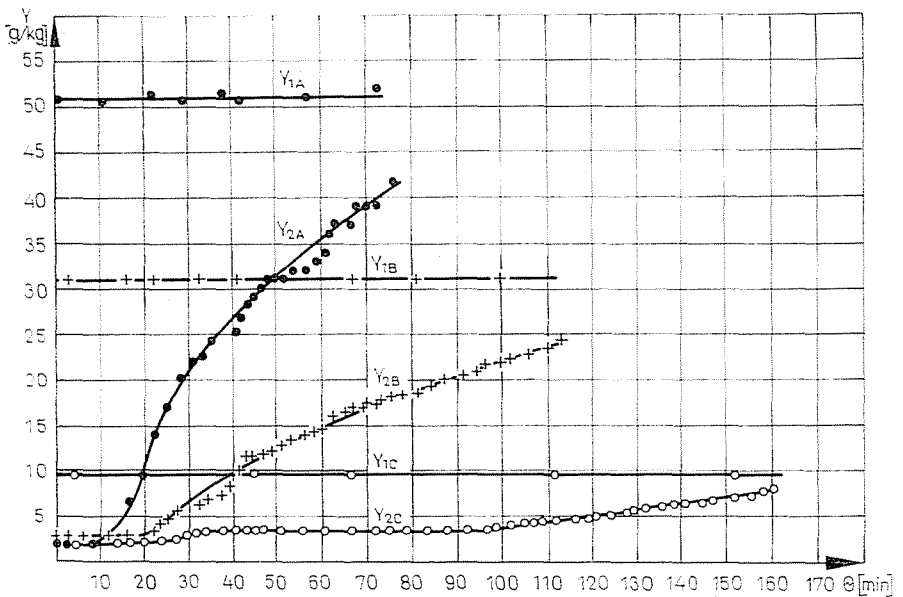


Abb. 3. Verlauf der Durchbruchkurve in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches. Eintrittstemperatur des Gasgemisches vor dem Adsorber $t_1 = 50^\circ\text{C}$, Strömungsgeschwindigkeit $v = 8 \text{ cm/sec}$

und dem Gas verteilt und diese erwärmt. Die Zunahme des Gasvolumens zufolge der Erwärmung wurde wahrscheinlich so durch die Verringerung der Dichte kompensiert, daß sich die Wirkung, die die Steile der Durchbruchkurve beeinflusst, vernachlässigen läßt. Die Erwärmung des Adsorbens verursachte vermutlich infolge der zur höheren Temperatur gehörenden geringeren

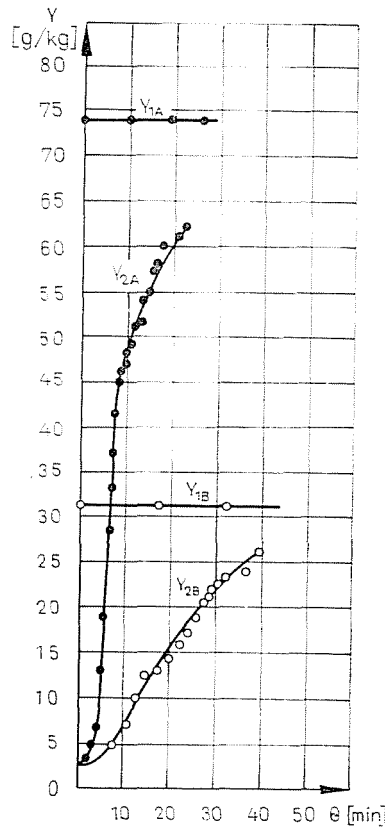


Abb. 4. Verlauf der Durchbruchkurve in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches. Eintrittstemperatur des Gasgemisches vor dem Adsorber $t_1 = 50^\circ\text{C}$, Strömungsgeschwindigkeit $v = 22,4$ cm/sec

Gleichgewichtadsorptivmenge nur Änderungen in der Form der Durchbruchkurve, die sich im Verlauf der Versuche bei jedem einzelnen Versuch größenordnungsmäßig in gleichem Maße bemerklich machten und die Wirkung der Zusammensetzung des Gases auf die Steile der Durchbruchkurve nicht beeinflussen. Diese letztere Wirkung wäre nur an den unter isothermen und nicht-isothermen Umständen gemessenen Durchbruchkurven nachweisbar. Die Abbildungen veranschaulichen, daß die Durchbruchzeit umso kürzer ist, je größer der Gewichtsanteil der zu adsorbierenden Komponente in dem in den Adsorber

eintretenden Gasgemisch ist. Es soll erwähnt werden, daß die Abnahme der Durchbruchzeit nicht zugleich auch eine Verringerung der Menge des bis zum Durchbruch gebundenen Adsorptivs bedeutet. Entsprechend unseren Versuchsergebnissen war im untersuchten Bereich — und innerhalb der Versuchs-

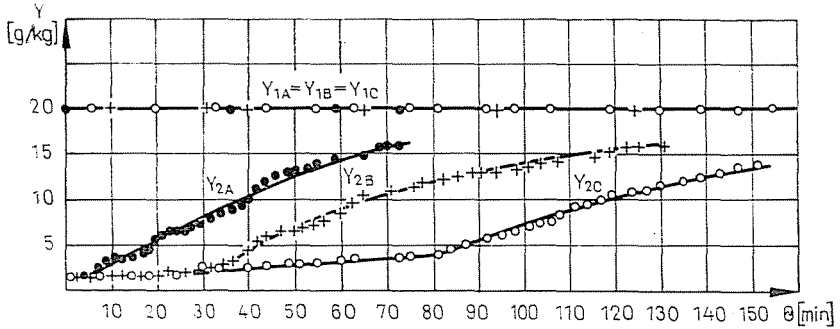


Abb. 5. Verlauf der Durchbruchkurve in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Eintrittstemperatur des Gasgemisches vor dem Adsorber $t_1 = 25^\circ\text{C}$, Gehalt an der zu adsorbierenden Komponente $Y_1 = 20 \text{ g/kg}$. Strömungsgeschwindigkeiten: $v_A = 37 \text{ cm/sec}$, $v_B = 23,8 \text{ cm/sec}$, $v_C = 8 \text{ cm/sec}$

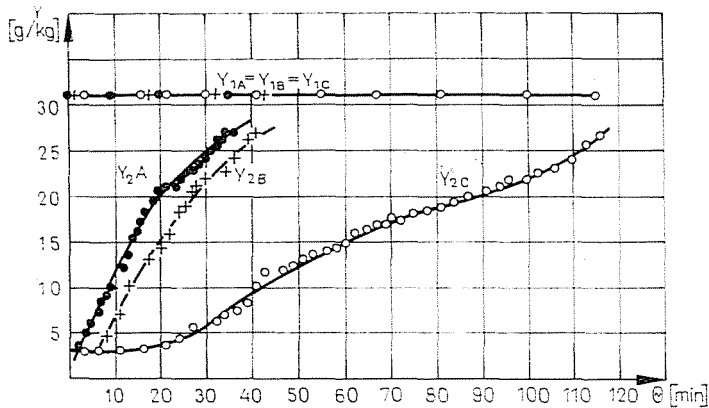


Abb. 6. Verlauf der Durchbruchkurve in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Eintrittstemperatur des Gasgemisches vor dem Adsorber $t_1 = 50^\circ\text{C}$, Gehalt an der zu adsorbierenden Komponente $Y_1 = 31 \text{ g/kg}$. Strömungsgeschwindigkeiten: $v_A = 40,8 \text{ cm/sec}$, $v_B = 22,4 \text{ cm/sec}$, $v_C = 8 \text{ cm/sec}$

grenzen — die Menge des bis zum Durchbruch gebundenen Adsorptivs größenordnungsmäßig von der Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches unabhängig; sie änderte sich nur in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur des Gases. Unserer Meinung nach wird diese Erscheinung eindeutig durch die bekannte Tatsache erklärt, daß zu einer höheren Dampfkonzentration eine höhere Gleichgewichtsadsorptivmenge gehört, welche

im Verlauf der Versuche auch durch die Erwärmung des Adsorbens verringert wurde, und demzufolge die miteinander verglichenen Werte der Adsorptivmenge nicht beeinflusste. Es ist im Verlauf der Versuche selbstverständlich, daß die gebundene Feuchtigkeitsmenge geringer ist, als sie im Falle einer unter isothermen Umständen durchgeführte Adsorption wäre, da durch Erwärmung des Adsorbens das Gleichgewicht in Richtung der geringeren Menge verschoben wurde. Eben deshalb wünschen wir die Absolutmenge des Adsorptivs numerisch nicht mitzuteilen.

Die Abb. 5 und 6 veranschaulichen die Änderung des Verlaufs der Durchbruchkurve bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten, wobei die Temperaturen

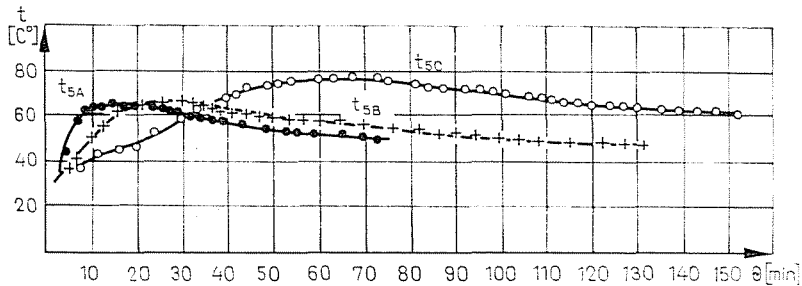


Abb. 7. Temperaturänderung der aus dem Adsorber austretenden Luft (t_s) in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer (Θ), unter den gleichen Adsorptionsbedingungen wie in Abb. 5

und Zusammensetzungen der zuströmenden Luft bei jeder Abbildung unterschiedlich, jedoch innerhalb der einzelnen Abbildungen gleich sind. Wie bekannt ist die Durchbruchkurve bei isothermer Adsorption umso steiler, je höher die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches im Adsorber ist. Die Ergebnisse der unter nicht isothermen Bedingungen durchgeführten Versuche zeigen diese Erscheinung nicht so eindeutig. Ein Unterschied zwischen den Neigungskoeffizienten der Durchbruchkurven läßt sich nur bei größeren Geschwindigkeitsunterschieden (Kurven B und C) nachweisen. Bei geringeren Geschwindigkeitsunterschieden (Kurven A und B) zeigt sich der Unterschied nur in der Durchbruchzeit. Unserer Meinung nach ist diese Erscheinung in engem Zusammenhang mit den früher schon erwähnten Wirkungen, mit der entstehenden und mit einem Kühlmittel nicht abgeführten Adsorptionswärme.

Zur Darstellung der bei der nichtisothermen Adsorption eintretenden Temperaturänderungen — in Verbindung mit den Durchbruchkurven der Abb. 5, wird in der Abb. 7 die Änderung der Temperatur der aus dem Adsorber austretenden Luft in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer vorgeführt. Wie man sieht, weist die Temperaturkurve der aus dem Adsorber austretenden Luft ein Maximum auf. Das Maximum der Temperaturkurve läßt sich auf die aus der Literatur [7, 8] bekannte Feststellung zurückführen, daß die ent-

stehende Adsorptionswärme um so höher ist, je geringer die Oberflächenbelastung des Adsorbens ist, und daß umgekehrt diese Wärmemenge mit zunehmender Oberflächenbelastung abnimmt. Der numerische Wert des Maximums der Temperaturänderungskurve steigt in Abhängigkeit von der Verringerung der Luftgeschwindigkeit, wodurch die an Hand der Abb. 2 und 4 gemachte Bemerkung hinsichtlich der Menge des bis zum Durchbruch gebundenen Adsorptivs unterstützt wird.

Eine kennzeichnende, gemeinsame Begleiterscheinung der unter nicht-isothermen Bedingungen durchgeführten Versuche ist die stufenartige Lage der Meßpunkte, die sich aus den Durchbruchkurven der Abb. 2—6 feststellen läßt. Diese Stufenform in der Konzentrationsänderung des aus dem Adsorber ausströmenden Gasgemisches läßt sich darauf zurückführen, daß die im Verlaufe der Adsorption bereits gesättigten und dementsprechend erwärmten Adsorbenschichten in Berührung mit dem frischen, zu trennenden Gemisch wieder abgekühlt werden und zur Abbindung weiterer Adsorptivmengen geeignet sind.

Aus dieser Erscheinung läßt sich der Schluß ziehen, daß wenn die Sättigung des Adsorbens bis zum Erreichen des Erschöpfungspunktes fortgesetzt würde, die vom Adsorbens gebundene Menge des Adsorptivs unter isothermen und nicht-isothermen Umständen identisch sein würde.

Zusammenfassung

Der Autor untersucht durch Versuche in halbtechnischem Maßstab die Veränderung der Form der Durchbruchkurve der nicht-isothermen, dynamischen Adsorption in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, die einen Einfluß auf die Adsorption haben. Für die Versuche wurden als Trägergas Luft, als adsorbierende Komponente Wasserdampf und als Adsorbens Aluminiumoxid gewählt. Die Aufnahme der Durchbruchkurve erfolgte durch eine Messung des Taupunktes. Die Ergebnisse der unter nicht-isothermen Bedingungen durchgeführten Versuche wurden mit den Ergebnissen der Literaturangaben über die isotherme Adsorption verglichen und abgestimmt, wobei die identischen bzw. abweichenden Erscheinungen nachgewiesen und deren mögliche Ursachen analysiert wurden.

Literatur

1. GRAYSON, H. G.: *Ind. Eng. Chem.* **47**, 41 (1955).
2. HELM, L.: *Instrumentierung von industriellen Prozessen* (ungarisch), Budapest, Műszaki Könyvkiadó 1966.
3. KRISCHER—KRÖLL: *Trocknungstechnik*. Bd. I—II., Berlin, Springer Verlag 1956.
4. MSz (Ungarische Norm) 1709—56. *Messung von Flüssigkeitsmengen in Rohren*, Budapest. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó 1967.

5. NÉMETH, J.: Geräte zur Rückgewinnung von Lösemitteln (ungarisch), Budapest, Mérnöki Továbbképző Intézet 1966.
6. NÉMETH, J.: Mitteilungen der Klasse für Chemische Wissenschaften der Ungarischen Akademie der Wissenschaften (ungarisch) 18, 23 (1962).
7. SCHAY, G.: Grundlagen der Gaschromatographie, (ungarisch) Budapest, Akadémiai Kiadó 1961.
8. TREYBAL, R. E.: Diffusionsprozesse in der chemischen Industrie (ungarisch) Budapest, Műszaki Könyvkiadó 1961.

Dr. János BÜRGER, Budapest XI., Műegyetem rkp. 3, Ungarn