

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundbegriffe der Adsorption	5
2.1	Allgemeines	5
2.2	Der Henry-Koeffizient der Adsorption	9
3	Adsorptionsgleichgewichtsmodelle	16
3.1	Modelle zur Beschreibung von Reinstoffadsorptionsgleichgewichten	16
3.1.1	Das Modell von Langmuir	16
3.1.2	Die Isothermengleichung von Tóth	17
3.1.3	Die Statistical-Combined-Langmuir-Isotherme (SCL)	19
3.1.4	Das Vacancy-Solution-Modell (VSM)	20
3.1.5	Die Dubinin-Astakhov-Isotherme	22
3.1.6	Sonstige Reinstoffisothermen	23
3.2	Modelle zur Beschreibung höherer Adsorptionsgleichgewichte	25
3.2.1	Das Korrelationsmodell RAST	25
3.2.2	Das Vorhersagemodell IAST	27
3.2.3	Das Vorhersagemodell PRAST	28
3.2.4	Das Vacancy-Solution-Modell (VSM)	30
3.2.5	Das Vorhersagemodell SBM	32
3.2.6	Das Vorhersagemodell MIAST	32
3.2.7	Das Vorhersagemodell MRAST	34
4	Experimentelle Arbeiten	36
4.1	Materialien	36
4.1.1	Adsorbentien	36
4.1.2	Adsorptive	37
4.2	Messmethoden	38
4.2.1	Gravimetrische Methode	39
4.2.2	Strömungsapparatur	40
4.2.3	Vergleich der Methoden	42
4.3	Experimentelle Ergebnisse	43
4.3.1	Reinstoffgleichgewichte	43
4.3.2	Binäre Adsorptionsgleichgewichte	57
4.3.3	Ternäre Adsorptionsgleichgewichte	67
4.3.4	Bewertung der ermittelten binären und ternären Gleichgewichte	68

5	Modellvergleich	70
5.1	Ziel des Modellvergleichs	70
5.2	Literatúrauswahl und Datenqualität	73
5.3	Gesamtvergleich	74
5.4	Vergleich der Berechnung idealer Gleichgewichte	76
5.5	Reale Adsorptionsgleichgewichte	77
5.6	Adsorptionsgleichgewichte von Dämpfen an DAY-Zeolithen	78
5.7	Zusammenfassung und Bewertung des Vergleichs	81
5.8	Untersuchung der Modelle anhand ausgewählter Beispiele	81
5.8.1	Die Beschreibung idealer Gleichgewichte am Beispiel der Stickstoff-Sauerstoff-Trennung	81
5.8.2	Adsorption bei hohen Drücken	88
5.8.3	Adsorptionsgleichgewichte bei tiefen Temperaturen	92
5.8.4	Die Propen-Propan-Trennung	94
5.8.5	Adsorptionsgleichgewichte organischer Dämpfe	99
5.8.6	Binäre Adsorptionsgleichgewichte beim Auftreten einer Reinstoffisothermenform des Typ IV	107
5.9	Ternäre Adsorptionsgleichgewichte	111
5.10	Zusammenfassung des Modellvergleichs	116
6	Zusammenfassung und Ausblick	119
7	Anhang	124

Für meine Großmutter

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Januar 1997 bis zum Juni 2000 in der Arbeitsgruppe Technische Chemie von Herrn Prof. Dr. J. Gmehling an der Universität Oldenburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Gmehling für die interessante Themenstellung, die Förderung meiner Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft, aber auch für den Freiraum, den er mir in meiner Arbeit ließ.

Herrn Prof. Dr. A. Brehm danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Mein Dank gilt Frau Dipl. Chem. Sigrid Peuker, die durch die in ihrer Diplomarbeit gewonnenen Ergebnisse zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Darüber hinaus gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und der DDBST GmbH, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich Herrn Dipl. Chem. Jochen Menke für die Bereitstellung seiner Programmierkenntnisse, Frau Jessica Boer für die experimentelle Unterstützung und Herrn Bernd Werner, dem zu jedem technischen Problem Lösungen einfielen.

Allen weiteren Mitarbeitern danke ich für das gute Arbeitsklima und der steten Diskussionsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Maren Stöver, die mich durch ihre Zuwendung und ihr Verständnis durch die Höhen und Tiefen dieser Arbeit brachte.

1 Einleitung und Zielsetzung

Das Phänomen der Adsorption ist schon seit vielen Jahrhunderten bekannt. So wurden schon im alten Ägypten verschiedene Adsorbentien in der Medizin eingesetzt [1], und auch in der Bibel wird von einem Adsorptionsexperiment berichtet [2] [3]. Die erste systematische Erforschung der Adsorption wurde aber erst 1773 von Scheele durchgeführt [4]. Anfang des 19. Jahrhunderts schlossen Fusinieri und Bellani aufgrund der Schwierigkeit, vollkommen luftfreie Barometer herzustellen, dass eine haftende Luftschicht auf den Oberflächen fester Stoffe existiert [5]. Gibbs lieferte 1876 erstmals mit seiner nach ihm benannten Adsorptionsgleichung einen mathematischen Ausdruck für die Abhängigkeit der Oberflächenbeladung von der Gas- oder Flüssigphasenkonzentration. Im 20. Jahrhundert wurden dann von Langmuir und Freundlich weitere Theorien zur Adsorption veröffentlicht, die sich hauptsächlich auf die Beschreibung der Reinstoffadsorption beschränkten. Eine Weiterentwicklung der Beschreibung von Mehrkomponentengemischen auf der Grundlage der Gibbsschen Adsorptionstheorie gelang Myers und Prausnitz 1965 mit der Entwicklung der IAS-Theorie, die später auch zur Beschreibung von realen Gleichgewichten erweitert wurde (RAST, PRAST usw.).

Eine großtechnische Anwendung der Adsorption erfolgte erstmals 1923, als im Werk Elberfeld der Bayer AG eine Anlage zur Adsorption von Lösungsmitteldämpfen an Aktivkohle in Betrieb genommen wurde [5]. Heute erstreckt sich die technische Anwendung über einen großen Bereich, wobei sowohl die Adsorption aus der flüssigen Phase, wie auch die Adsorption aus der Dampf- oder Gasphase angewendet wird.

Auf die Bedeutung der Adsorption bei heterogen katalysierten Reaktionen sei in diesem Zusammenhang hingewiesen, ohne näher auf dieses Thema einzugehen.

Große Vorteile hat die Adsorption in Trennprozessen, in denen relativ geringe Konzentrationen eines oder mehrerer Stoffe aus einem großen Gesamtstrom entfernt werden sollen. Daher hat die Adsorption vor allem in der Abluftreinigung eine entscheidende Bedeutung. Hier ist zum Beispiel die Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Abluftströmen zu nennen. Dabei ist auch der wirtschaftliche Aspekt nicht zu vernachlässigen, da die zurückgewonnenen Lösungsmittel oftmals direkt wieder in den Produktionsbetrieb zurückgeführt werden können.

Des Weiteren können Geruchsstoffe und organische Substanzgemische abgetrennt werden, wobei der Desorptionsstrom oftmals direkt einer Verbrennungsanlage zugeführt wird. Hier führt die Aufkonzentrierung der Substanzen vor der Verbrennung zu einem günstigeren Verfahren, als die direkte Verbrennung der Abgase.

Auch in der Gasreinigung werden Adsorptionsverfahren in großem Umfang eingesetzt, um störende Komponenten aus einem Stoffstrom zu entfernen. Aus dem Erdgas werden z.B. schwefelhaltige Verbindungen entfernt, um Korrosionen und das Entstehen von umweltbelastenden SO_2 -Emissionen bei der Verbrennung zu vermeiden. Bei höheren Schwefelgehalten wird die Adsorption häufig mit Absorptionsanlagen gekoppelt [6]. Auch das im Erdgas enthaltene Wasser wird durch Adsorptionsverfahren entfernt, um die Verstopfung der Rohre durch Eis- und Gashydratbildung zu verhindern.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für die Adsorption finden sich in der Stickstoff-Sauerstoff-Trennung, bei der dieses Verfahren bei kleineren Produktmengen wirtschaftlicher arbeitet, als die Tieftemperaturrektifikation der Luft (Linde-Verfahren), die vor allem bei großen Produktmengen und hoher geforderter Reinheit angewendet wird [5]. Bei diesem Adsorptionsverfahren ist nicht, wie sonst üblich, die unterschiedlich starke Adsorption der beiden Komponenten ausschlaggebend. Stattdessen werden in diesem Fall kinetische Effekte zur Trennung ausgenutzt. Dabei wird Sauerstoff aufgrund von Diffusionseffekten wesentlich schneller adsorbiert als Stickstoff. Dazu ist es notwendig, dass der Porendurchmesser des Adsorbens und die Moleküldurchmesser der Komponenten fast gleich groß sind, wobei es dann bei der auftretenden Mikroporendiffusion zu sterisch-kinetischen Effekten kommt.

Wenn andere Trennprozesse, wie die Rektifikation, aufgrund ungünstiger Trennfaktoren nicht angewendet werden können, kann die Adsorption eine sinnvolle Alternative darstellen. In solchen Fällen erfolgt in der Regel eine Adsorption aus der flüssigen Phase. Das bekannteste Beispiel dieser Trennprozesse sind die SORBEX-Verfahren, die von der Firma UOP entwickelt wurden [7]. Hierbei wird ein kontinuierliches Adsorptionsverfahren mit den Vorteilen einer Gegenstromführung kombiniert. Um die mit einem bewegten Festbett verbundenen Nachteile, wie Förderprobleme oder Abrieb der Feststoffteilchen zu vermeiden, wird der Gegenstrom des Festbettes lediglich simuliert. Hierzu werden die Zuläufe für das zu trennende Edukt, das Desorptionsmittel sowie die austretenden Produktströme mittels eines Rotationsventils schrittweise geschaltet. Dabei wird das Desorptionsmittel so gewählt, dass es auf einfache Weise durch Rektifikation abgetrennt werden kann. Mit einem solchen Verfahren kann z. B. p-Xylol von anderen C_8 -Aromaten abgetrennt werden, wobei Toluol oder p-Diethylbenzol als Desorptionsmittel und Ba-ausgetauschte Y-Zeolithe als Adsorptionsmittel verwendet werden (PAREX-Verfahren).

Zur zuverlässigen Auslegung eines Adsorbers, sei es zur Abluftreinigung, wo die für das Trennproblem entscheidenden Komponenten in sehr geringen Konzentrationen vorliegen,

oder zur Stofftrennung, wo alle Komponenten in größeren Mengen vorhanden sind, ist neben der Kenntnis der Kinetik vor allem die Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte von entscheidender Bedeutung. Da die experimentelle Ermittlung von Adsorptionsgleichgewichten sehr zeitaufwendig ist, ist es das Bestreben mit einer möglichst geringen Anzahl an Messungen ein Gleichgewicht zuverlässig zu bestimmen. Es bietet sich an, nur die Reinstoffgleichgewichte der vorhandenen Komponenten zu bestimmen, die experimentell schneller zu ermitteln sind, und die binären und höheren Gleichgewichte auf der Grundlage dieser Reinstoffgleichgewichte mit zuverlässigen Modellen vorauszuberechnen. Hierzu wurden eine große Anzahl an Modellen entwickelt, die vom jeweiligen Autor in der Regel nur anhand einer sehr begrenzten Datensammlung überprüft wurden. Des Weiteren zeigt sich, dass viele Modelle für spezielle Anwendungen entwickelt wurden und hier auch zuverlässige Ergebnisse liefern, für eine umfassende Anwendung aber in der Regel nicht geeignet sind. Ein Vergleich unterschiedlicher Modelle wurde schon mehrfach durchgeführt. So untersuchte Scholl ebenfalls häufig angewendete Modelle, wobei er seinen Schwerpunkt auf Adsorptionsgleichgewichte von Gasen legte [8].

Im Rahmen der vorangegangenen Arbeit von Sakuth wurde das Modell PRAST (Predictive real adsorbed solution theory) entwickelt [9]. Mit diesem Modell soll es möglich sein, sowohl ideale als auch reale binäre und Multikomponentenadsorptionsgleichgewichte auf der Grundlage der Reinstoffisothermen zu berechnen. Ein entscheidende Parameter ist der Henry-Koeffizient der Adsorption, der hier zur Grundlage der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gemacht wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ermittelt werden, inwieweit sich dieser Ansatz bewährt. Gleichzeitig soll die Leistungsfähigkeit dieses Modells im Vergleich zu anderen Modellen, die häufig zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten eingesetzt werden, untersucht werden. Dieser Modellvergleich basiert auf einer umfangreichen Datensammlung, die neben einer großen Anzahl an Gleichgewichten aus der Literatur auch eigene Messungen enthält.

Als Adsorbentien für die eigenen Messungen wurden drei Y-Zeolithe mit unterschiedlichem Dealuminierungsgrad gewählt, um nochmals die Untersuchungen zum Einfluss des Adsorbens, und insbesondere der Polarität des Adsorbens, auf das Adsorptionsgleichgewicht von Sakuth [9] zu bestätigen.

Als Adsorptive werden organische Lösungsmittel gewählt, die in der Literatur sehr selten untersucht werden, gleichzeitig aber ein interessantes Adsorptionsverhalten versprechen [10]. Gleichzeitig nimmt die Bedeutung dieser Komponenten bei der Abluftreinigung immer

größeren Raum ein. Insbesondere wird Wert auf die Adsorption polarer Komponenten an den drei Zeolithen gelegt, wobei untersucht wird, wie sich die partielle Dealuminierung des Zeolithen auf solche Gleichgewichte auswirkt. Damit kann auch untersucht werden, inwiefern eine Berechnung solcher Gleichgewichte, die eine ungewöhnliche Isothermenform aufweisen, möglich ist.

2 Grundbegriffe der Adsorption

2.1 Allgemeines

Mit Adsorption wird die Anlagerung von Gasen oder Flüssigkeiten an festen Oberflächen bezeichnet. Den umgekehrten Vorgang, dass ein angelagertes Gas oder eine angelagerte Flüssigkeit eine feste Oberfläche verlässt, wird Desorption genannt. Prinzipiell lassen sich bei der Adsorption zwei Phänomene unterscheiden, die Physisorption und die Chemisorption. Bei der Physisorption wird die Anlagerung nur aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen hervorgerufen, während es bei der Chemisorption zu einer chemischen Reaktion kommt. Die Adsorption ist ein exoenergetischer Vorgang, wobei die freiwerdende Wärmemenge bei der Physisorption im Bereich von Kondensationswärmern, etwa 50 kJ mol^{-1} , und bei der Chemisorption im Bereich von Reaktionswärmern, etwa 500 kJ mol^{-1} , liegt. Bei der Desorption muss diese Energie wieder zugeführt werden, was durch Temperaturerhöhung oder Druckerniedrigung erfolgen kann. Das zu adsorbierende Gas wird als Adsorptiv, der Feststoff als Adsorbens und die auf dem Feststoff gebildete adsorbierte Phase als Adsorbat bezeichnet. Die unterschiedlichen Begriffe sind nochmals in Bild 2.1 dargestellt.

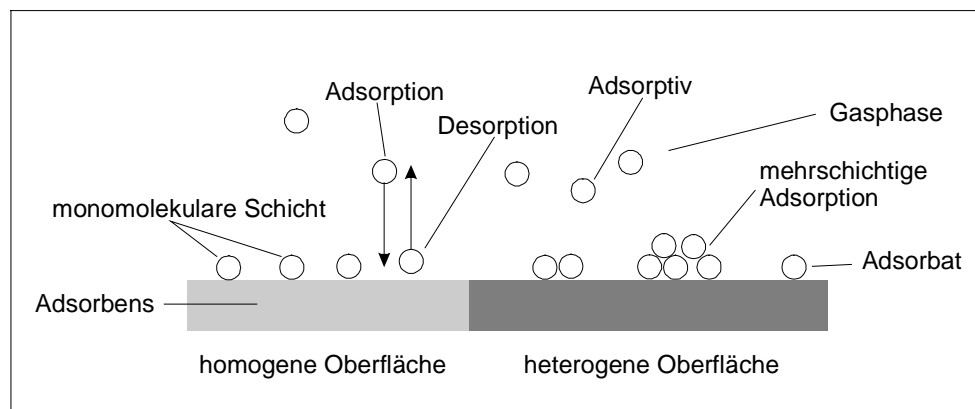


Bild 2.1 Grundbegriffe der Adsorption

Im Gegensatz zu den Dampf-Flüssig-Gleichgewichten gibt es bei Adsorptionsgleichgewichten keinen Phasensprung zwischen der Gasphase und der Adsorbatphase. Hier ändern sich die Eigenschaften wie Druck und Dichte kontinuierlich mit der Entfernung von der Adsorbensoberfläche, was eine experimentelle Bestimmung dieser Parameter unmöglich macht. Daher muss eine geeignete Grenze zur Beschreibung der Adsorbatphase definiert werden. So geht Langmuir [11] zum Beispiel von einer monomolekularen Schicht des Adsorbats auf dem Adsorbens aus. Daneben kann es aber auch zur mehrschichtigen Adsorption und in Abhängigkeit

von der Porenstruktur des Adsorbens und den vorhandenen Adsorptiven zur Kapillarkondensation kommen, die sich mit dem einfachen Modell von Langmuir nicht mehr zufriedenstellend beschreiben lassen.

Weiterhin ist es notwendig, sich über die Freiheitsgrade des Adsorptionssystems Klarheit zu verschaffen. Die von Gibbs [12] [13] als Phasenregel ermittelte Beziehung zur Anzahl der Freiheitsgrade besagt, dass

$$F = K + 2 - P \quad (2.1)$$

ist, wobei K die Anzahl der Komponenten und P die Anzahl der Phasen darstellen. Bei der Adsorption tritt nun eine Grenzflächenphase auf, womit eine zusätzliche thermodynamische Variable mit dem Spreizdruck π als intensive und der Oberfläche A als extensive Größe hinzukommt. Dieses muss in der oben angegebenen Regel mit

$$F = K + 2 + G - P \quad (2.2)$$

berücksichtigt werden, wobei hier G die Grenzflächenphase ist. Damit ergibt sich für ein Reinstoffgleichgewicht mit einer Komponente, einer Grenzflächenphase und zwei Phasen (Adsorbat- und Gasphase) zwei Freiheitsgrade. Das Adsorbens wird nicht als Komponente gezählt, sondern als thermodynamisch inert angesehen.

Bei der Reinstoffadsorption besteht die Möglichkeit die Systeme aufgrund der unterschiedlichen Isothermenform einzuteilen. In der Regel erfolgt eine Unterscheidung nach der Klassifikation von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Klassifikation) [14]. Die typischen Isothermenformen sind in Bild 2.2 dargestellt.

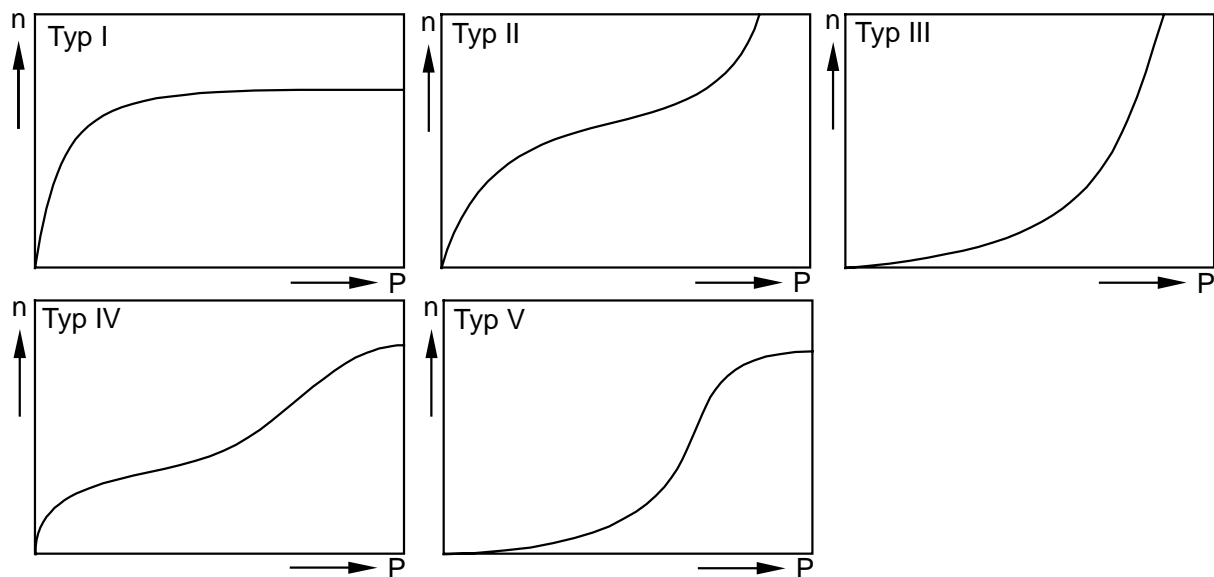


Bild 2.2 Isothermenformen nach der BET-Klassifikation

Die Isotherme des Typs I wird auch als Langmuir-Isotherme bezeichnet. Sie stellt das typische Aussehen einer Isotherme bei der Ausbildung einer monomolekularen Adsorbatschicht dar, während es zum Beispiel beim Typ II und Typ III zur Ausbildung einer mehrschichtigen Adsorbatphase kommt. So zeigt sich bei der Adsorption von unpolaren Gasen, wie Methan, Ethan oder Stickstoff an Zeolithen eine Langmuir-Isotherme, bei der Adsorption von Wasser bildet sich in der Regel eine mehrschichtige Adsorbatphase nach Typ II aus. Wird hier ein unpolares Adsorbens wie Aktivkohle verwendet, so kommt es bei polaren Komponenten wie Methanol oder Wasser zuerst aufgrund des hydrophoben Charakters des Adsorbens nur zu einer geringen Aufnahme des Adsorptivs. Die Anwesenheit einer Adsorbatphase erleichtert dann die weitere Adsorption und es ergibt sich eine Isothermenformen des Typs III oder V. Der Typ IV tritt vor allem bei der Kapillarkondensation in Mesoporen auf. Er wird aber auch bei der Adsorption von polaren Adsorptiven an heterogenen Oberflächen beobachtet. Solche Isothermen wurden zum Beispiel im Rahmen dieser Arbeit bei der Adsorption von Ethanol an dealuminierten Y-Zeolithen gefunden.

Bei der Adsorption einer oder mehrerer Komponenten auf einem Adsorbens stellt sich ein Gleichgewicht ein, zu dessen Beschreibung eine große Anzahl an Modellen entwickelt wurde. Zur Beschreibung der Reinstoffgleichgewichte seien nur der kinetische Ansatz von Langmuir oder die Adsorptionstheorie von Polyani erwähnt, auf die aber bei der Vorstellung der Reinstoffisothermenmodelle genauer eingegangen wird. Ein weiterer Ansatz ist die Grenzflächen-Thermodynamik, die auf Herleitungen von Gibbs basiert. Diese stellt die Grundlage für viele Multikomponentenadsorptionsmodelle wie IAST, PRAST und RAST dar, und soll, da die Modelle im Modellvergleich (Kap. 5) verwendet werden, hier erläutert werden.

Bei Mehrkomponentensystemen kann zum Auffinden der Phasengleichgewichtsbeziehung analog dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht vorgegangen werden, da sich die Adsorbatphase nach der Einführung des Spreizdruckes, der als eine Art zweidimensionaler Druck aufgefasst werden kann, wie jede andere Phase beschreiben lässt. Damit ist die Gibbssche Enthalpie G der adsorbierten Phase eine Funktion der Temperatur T , des Spreizdruckes π und der partiellen Beladung n_i . Das totale Integral von G lautet somit

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\pi, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \pi} \right)_{T, n_i} d\pi + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, \pi, n_j \neq i} \quad (2.3)$$

Durch die Einführung des chemische Potentials μ_i , der Entropie S und der spezifische Oberfläche A des Adsorbens ergibt sich

$$dG = -S dT + A d\pi + \sum \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

Da jede extensive Größe in einer Mischung die Summe der Produkte der partiellen molaren Größen mit ihrem Anteil in der Mischung ist, wie es vom Eulerschen Theorem gefordert wird, gilt weiterhin

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (2.5)$$

Das totale Differential dieser Gleichung

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (2.6)$$

kombiniert mit der Gleichung (2.4), liefert die Gibbs-Duhemsche Gleichung für die Gibbssche Enthalpie mit

$$S dT - A d\pi + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.7)$$

wobei bei isothermen Bedingungen der Entropie-Term entfällt.

Darüber hinaus sind die chemischen Potentiale der Phasen bei thermodynamischem Gleichgewicht gleich. Das chemische Potential der Gasphase (vereinfacht $p_i = f_i$)

$$\mu_{i,g} = \mu_i^0(T) + R T \ln(y_i P) \quad (2.8)$$

gleichgesetzt mit dem chemischen Potential der Adsorbatphase

$$\mu_{i,ads} = \mu_i^0(T) + R T \ln P_i^0(\pi) + R T \ln(\gamma_i x_i) \quad (2.9)$$

ergibt nach Myers und Prausnitz [15] eine dem Raoultischen Gesetz ähnliche Beziehung für Mehrkomponentenadsorptionsgleichgewichte

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^0(\pi) \quad (2.10)$$

Wird die Gleichung für das chemische Potential in der Adsorbatphase (2.9) mit der Gibbs-Duhemschen Gleichung (2.7) kombiniert, resultiert unter der Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichtes

$$\frac{A \pi}{R T} = \int_0^{P_i} n_i d \ln p_i \quad (2.11)$$

die Gibbssche Adsorptionsisotherme, die eine Ermittlung des Spreizdruckes ermöglicht. Hierzu wird der rechte Ausdruck zum modifizierten Spreizdruck π^* zusammengefasst und für die Beladung eine Adsorptionsisotherme (z.B. Langmuir-Gleichung) eingesetzt, so dass der Ausdruck

$$\pi^* = n_{mi} \ln(1 + b_i P) \quad (2.12)$$

erhalten wird. Für die Gemischadsorption lautet die Gibbssche Adsorptionsisotherme mit der Gasphasenzusammensetzung des Gemisches

$$\pi^* = \frac{A \pi}{R T} = \int_0^{p_i} n_i d \ln y_i P \quad (2.13)$$

2.2 Der Henry-Koeffizient der Adsorption

Der Henry-Koeffizient der Adsorption hat eine andere Bedeutung, als der Henry-Koeffizient bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten, bei denen er die Flüchtigkeit einer Substanz angibt, die in geringer Konzentration in einer Flüssigkeit gelöst ist. Bei der Adsorption gibt der Henry-Koeffizient die Anfangssteigung einer Isotherme wieder, wenn der Adsorptivdruck und damit die Beladung gegen null gehen. Aus diesem Henry-Koeffizienten lässt sich zum Beispiel die isosterische Wärme bei Nullbeladung q_{st}^0 definieren oder mit der PRAS-Theorie Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für ein binäres Gemisch ermitteln. Aufgrund dieser großen Bedeutung soll hier auf die Grundlage des Henry-Koeffizienten und auf einige Möglichkeiten der Ermittlung eingegangen werden. Der Henry-Koeffizient He_i ist, wie oben schon gesagt, definiert als Anfangssteigung einer Isotherme, womit sich das Henry'sche Gesetz oder die Henry-Isotherme

$$n_i = He_i P \quad (2.14)$$

mit n_i als Beladung und P als Druck der Adsorptive, ergibt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten kann eine Aussage über die freiwerdende Adsorptionswärme bei konstanter Beladung getroffen werden. Aus der Gibbsschen Adsorptionsisotherme (2.11)

$$\frac{A \pi}{R T} = \int_0^{p_i} n_i d \ln p_i \quad (2.15)$$

resultiert

$$\frac{d\pi}{dp_i} = \frac{n_i R T}{p_i A} \quad (2.16)$$

bei der sich nach der Integration, Umformung und Zusammenfassung der Integrationskonstanten

$$n_i = \frac{C A p_i}{R T} \quad (2.17)$$

ergibt. C und A werden zum 2. Virialkoeffizienten der Adsorption $B_{ads,i}$ zusammengefasst. Mit diesem zweiten Virialkoeffizienten der Adsorption lässt sich die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Molekül und der Adsorbensoberfläche bei $p_i \rightarrow 0$ beschreiben [16]. Werden nun der zweite Virialkoeffizient und $R \cdot T$ durch den Henry-Koeffizienten ersetzt, so gilt

$$n_i = \frac{B_{ads,i} p_i}{R T} = He_i p_i \quad (2.18)$$

und es ergibt sich wieder die unter (2.14) genannte Gleichung. Damit streben die Isothermenfunktionen im Anfangsbereich gegen einen konstanten Wert und so bildet der Henry-Koeffizient ein Maß für die Stärke der Adsorption wie von Ruthven [17], Valenzuela [18] oder Yang [19] gezeigt wurde. Aus der Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten kann die isosterische Wärme der Adsorption bei Nullbeladung, d.h. die Beladung strebt gegen null, nach

$$\frac{\partial \ln He_i}{\partial T} = - \frac{q_{st}^0}{R T^2} \quad (2.19)$$

berechnet werden [18].

Die Bestimmung des Henry-Koeffizienten stößt in der Regel auf große Schwierigkeiten, da hierzu einerseits sehr kleine Adsorptivpartialdrücke notwendig sind, andererseits der Henry-Koeffizient je nach Adsorptiv einen Bereich von etwa sieben Größenordnungen bei üblichen Adsorptionstemperaturen abdecken kann.

Zur Ermittlung des Henry-Koeffizienten bestehen unterschiedliche Ansätze. In der Regel werden die Henry-Koeffizienten aus den Reinstoffisothermen ermittelt, indem die Anfangssteigung der Isotherme beim Druck null berechnet wird. Dieses setzt voraus, dass die Isothermenfunktion beim Druck null stetig und differenzierbar ist. So kann aus den Reinstoffisothermenfunktionen von Langmuir, Tóth oder auch SCL ein Henry-Koeffizient berechnet werden, während die Berechnung mit dem Modell von Freundlich zum Beispiel nicht möglich ist. Die

Funktionen zur Berechnung des Henry-Koeffizienten aus der Gleichung für die Reinstoffisotherme sind bei der Darstellung der jeweiligen Reinstoffisotherme angegeben (Kap. 3.1). Um hier sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, ist die Messung der Reinstoffisothermen bis in den linearen Anfangsbereich notwendig, um hier bis zum Druck null extrapolieren zu können. Dieses ist experimentell häufig nicht möglich, so dass in diesen Fällen die ermittelten Henry-Koeffizienten mit einem größeren Fehler behaftet sein können.

Ein weiterer Ansatz ist die direkte experimentelle Bestimmung des Henry-Koeffizienten über ein chromatographisches Verfahren (Gas-Feststoff-Chromatographie) [20] [21]. Hierzu wird das Adsorbens in einer Säule eines Chromatographen integriert und das Adsorptiv als einmaliger Puls eines Substanz/Luft-Gemisches auf die Säule gegeben (Tracer-Puls-Chromatographie). Dabei ist zu beachten, dass die Retentionszeit unabhängig von der eingesetzten Menge sein muss. Weiterhin dürfen keine Zersetzungen auf dem Adsorbens auftreten und die Adsorption darf nur zu einer monomolekularen Bedeckung führen. Das bedeutet, dass bei diesen Messungen der lineare Bereich der Isotherme unbedingt erreicht werden muss, um sinnvolle Werte zu gewährleisten, da nur hier die Adsorptionsgleichgewichtskonstante unabhängig von der Konzentration ist. Als Ergebnis einer solchen Messung ergibt sich ein Peak mit einer definierten Retentionszeit, aus der sich dann der Henry-Koeffizient errechnen lässt. Bei unsymmetrischen Peaks kann die Momentenmethode zur Auswertung herangezogen werden.

Es hat sich gezeigt [21], dass sich diese Methode im begrenzten Rahmen zur Ermittlung von Henry-Koeffizienten eignet, wobei teilweise hohe Messtemperaturen notwendig sind, um auswertbare Peaks zu erhalten. Andererseits können diese hohen Messtemperaturen aber zu Zersetzungen der Adsorptive auf dem Adsorbens führen. Bei der Kombination dieser Methode mit einem konventionellen Messverfahren sind die hohen Messtemperaturen ebenfalls von Nachteil, da hier Extrapolationen bis zur Messtemperatur des konventionellen Verfahrens notwendig sind. So waren in der Arbeit von Mönnich [21] Messtemperaturen von über 423,15 K zur Ermittlung der Henry-Koeffizienten notwendig, während die Messtemperaturen bei der Ermittlung der gesamten Adsorptionsisotherme bei 298,15 K bis 318,15 K lagen. Die so ermittelten Henry-Koeffizienten sollten zur verbesserten Beschreibung der binären Gleichgewichte durch die PRAS-Theorie herangezogen werden. Es wurde aber festgestellt, dass sich durch die so ermittelten Henry-Koeffizienten keine entscheidende Verbesserung der Vorhersagen erzielen ließen. Dieses Ergebnis wird von Mönnich mit der notwendigen Extrapolation auf die Temperaturen der sonst verwendeten Frontalanalyse begründet, was aber voraussetzt, dass der Einfluss des Henry-Koeffizienten, wie in der Arbeit von Sakuth dargestellt wird [9], auf das binäre Gleichgewicht gegeben ist.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme bei der experimentellen Ermittlung von Henry-Koeffizienten können Vorhersagemodelle für Henry-Koeffizienten ein entscheidender Fortschritt sein. Ein solches Modell wurde von Maurer entwickelt [22]. Maurer fand, dass bei Kenntnis der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks die Adsorptionsneigung im Henry-Bereich wiedergegeben werden kann, wenn nur van der Waalsche Kräfte zwischen Adsorbat und Feststoff existieren. In der Gleichung

$$\ln He_i = \left(A + \frac{B}{T} \right) \frac{10 T_{\text{krit.}}}{\sqrt{P_{\text{krit.}}}} - 17,50 + \ln 1000 \quad (2.20)$$

stellen A und B adsorbensabhängige Parameter dar, während sich der letzte Summand und der Faktor vor der kritischen Temperatur nur im Rahmen dieser Arbeit ergeben, um vergleichbare Einheiten der Henry-Koeffizienten zu erhalten.

In Bild 2.3 sind die Henry-Koeffizienten verschiedener Komponenten an Aktivkohle bei 293,15 K gegen den Quotienten aus der kritischen Temperatur und der Wurzel des kritischen Druckes aufgetragen. Die experimentellen Daten wurden immer mit dem Modell von Langmuir korreliert. Die Kurve gibt die Berechnung mit dem Modell von Maurer für diese Systeme wieder. Die Parameter ($A = -0,050$; $B = 81,00 \text{ K}$) zur Berechnung der Kurve wurden aus [22] entnommen. Die Schwäche dieses Modells wird vor allem bei größeren Henry-Koeffizienten deutlich, wo die Beschreibung mit dem Modell von Maurer immer größere Werte liefert, als die experimentell ermittelten Henry-Koeffizienten.

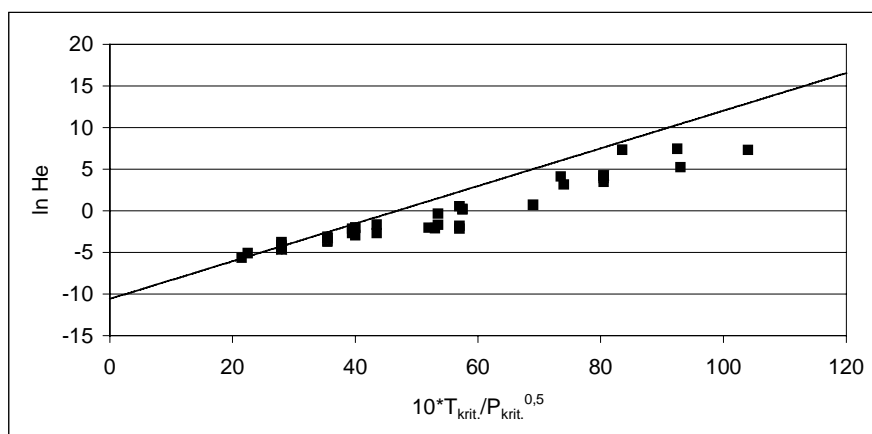


Bild 2.3 Experimentelle Henry-Koeffizienten der Gleichgewichte unterschiedlicher Komponenten an Aktivkohlen bei einer Adsorptionstemperatur von 293,15 K; die Kurve gibt die Berechnung mit dem Modell von Maurer wieder

Im nächsten Beispiel sollen die Henry-Koeffizienten der Systeme Methan/Aktivkohle und Ethan/Aktivkohle untersucht werden. Hierzu wurden die Henry-Koeffizienten aus 112 Gleichgewichten mit unterschiedlichen Aktivkohlen als Adsorbentien aus den Reinstoffisothermen ermittelt, wobei die experimentellen Daten immer mit dem Modell von Langmuir korreliert wurden. Die ermittelten Henry-Koeffizienten sind in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur in Bild 2.4 dargestellt. Die durchgezogenen Linien geben die Berechnungen des Henry-Koeffizienten nach dem Modell von Maurer mit den in Tabelle 2.1 angegebenen Parametern wieder.

	A [22]	B [22]	$T_{\text{krit.}}$ [23]	$P_{\text{krit.}}$ [23]
Methan	-0,050	81,00 K	190,60 K	4600,00 kPa
Ethan	-0,050	81,00 K	305,40 K	4883,87 kPa
Toluol	0,008	43,75 K	591,70 K	4113,80 kPa

Tabelle 2.1 Parameter für die Berechnungen des Henry-Koeffizienten der Methan- und Ethan-Gleichgewichte an Aktivkohle und der Toluol-Gleichgewichte an DAY-Zeolithen nach dem Modell von Maurer

Es wird deutlich, dass der Verlauf der Henry-Koeffizienten der Methan/Aktivkohle-Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur durch das Modell von Maurer wiedergegeben wird. Bei den Ethan-Gleichgewichten zeigen sich größere Abweichungen, wobei die berechneten Henry-Koeffizienten nach dem Modell von Maurer höher liegen als die experimentellen Werte.

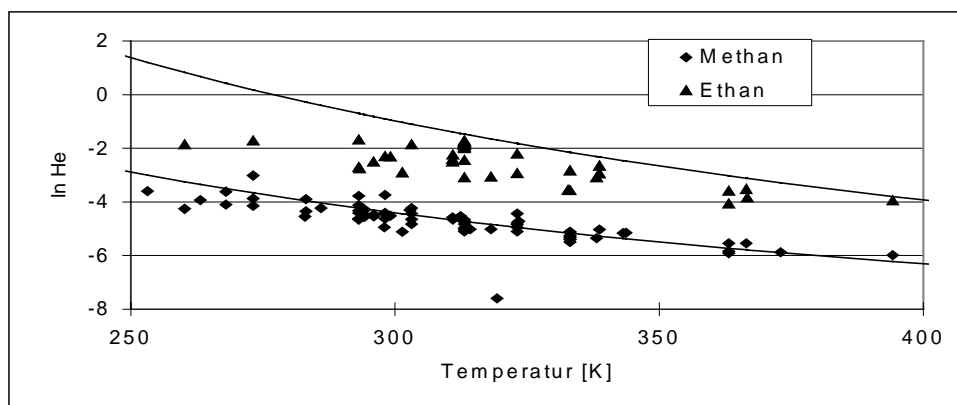


Bild 2.4 Experimentelle Henry-Koeffizienten der Gleichgewichte Methan/Aktivkohle und Ethan/Aktivkohle bei unterschiedlichen Temperaturen; die Kurven geben die Berechnungen mit dem Modell von Maurer wieder

Es wird aber deutlich, dass auch die experimentellen Henry-Koeffizienten, die aus den Reinstoffisothermen ermittelt wurden, Schwankungen aufweisen. Hier ist eine Begründung sicher in der Qualität der Reinstoffisothermen, vor allem in dem bei der Messung gewählten Druckbereich, zu suchen. So sind viele Gleichgewichte aus der Literatur nicht bei ausreichend niedrigem Adsorptivdruck ermittelt worden, so dass eine Extrapolation über einen großen Druckbereich notwendig ist. Dieses kann zu größeren Fehlern führen.

Entscheidend für die Beschreibung der Gleichgewichte ist, dass nur van der Waals-Kräfte für die Adsorption verantwortlich sind. Kommen weitere Wechselwirkungen hinzu, wie es bei Doppelbindungen in den Adsorptiven oder Ionen in den Adsorbentien der Fall ist, so nimmt nach der Aussage von Maurer die Qualität der Beschreibung der Henry-Koeffizienten stark ab. Dieses wird im folgenden Beispiel deutlich, bei dem sowohl die experimentell als auch die durch die Gleichung von Maurer ermittelten Henry-Koeffizienten der Toluol/DAY-Zeolith-Gleichgewichte aufgetragen sind (Bild 2.5). Die Parameter zur Berechnung der Kurve befinden sich ebenfalls in Tabelle 2.1.

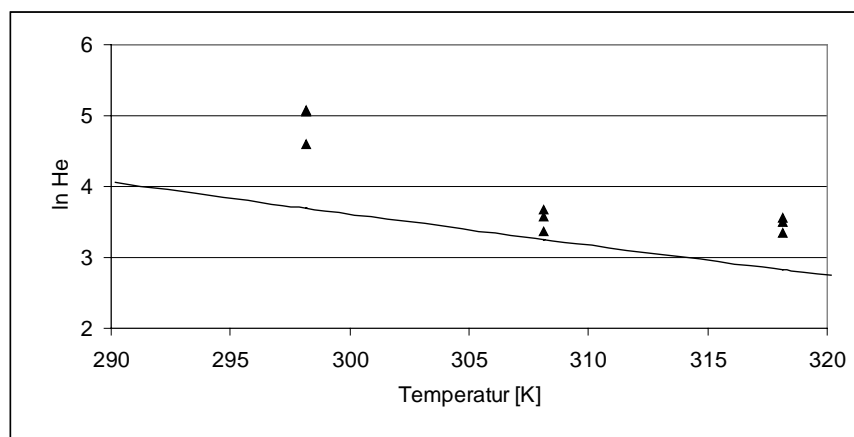


Bild 2.5 Experimentelle Henry-Koeffizienten der Gleichgewichte Toluol / DAY-Zeolith bei unterschiedlichen Temperaturen; die Kurve gibt die Berechnung mit dem Modell von Maurer wieder

Aus der Graphik wird ersichtlich, dass die mit dem Modell von Maurer berechneten Henry-Koeffizienten deutlich tiefer liegen als die experimentellen Werte. Dieses ist in Übereinstimmung mit der Aussage von Maurer, dass es beim Auftreten weiterer Wechselwirkungen zu einer nur unzureichenden Beschreibung kommt, wobei die berechneten Werte tiefer liegen, also nur eine Beschreibung der unteren Grenze des Bereiches, in dem die Henry-Koeffizienten liegen, möglich ist. Das zeigt sich auch an den geringeren Abweichungen bei der Beschreibung der Henry-Koeffizienten bei höheren Temperaturen. Hier nimmt der Einfluss der

Heterogenität ab und die Beschreibung des Henry-Koeffizienten zeigt eine geringere Abweichung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Beschreibung der Henry-Koeffizienten mit dem Modell von Maurer im Rahmen des von ihm angegebenen Fehlers von etwa 50 % gelingt, solange für die Adsorption nur von der Waalssche Wechselwirkungen verantwortlich sind. Treten weitere Wechselwirkungen bei der Adsorption auf, so wird die Vorhersage der Henry-Koeffizienten unzuverlässig, wobei laut Maurer die Vorhersagen im gewissen Rahmen noch als untere Grenze des Henry-Koeffizienten-Bereiches betrachtet werden können. Ein Fehler von 50 % erscheint auf den ersten Blick sehr hoch, wobei zu beachten ist, dass auch die Berechnung des Henry-Koeffizienten mittels Reinstoffisothermenmodellen häufig nur sehr unbefriedigend gelingt. Eine Messung der Reinstoffadsorptionsgleichgewichtswerte bis in den linearen Bereich wird in der Regel nicht vorgenommen, so dass eine fehleranfällige Extrapolation notwendig ist. Gleichzeitig muss aber auch beachtet werden dass so hohe Fehler, sei es in der Vorhersage oder in der Korrelation des Henry-Koeffizienten zwangsläufig zu unbefriedigenden Ergebnisse in der Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten auf der Grundlage des Henry-Koeffizienten führen.

Von Gemmingen hat eine Methode zur direkten Messung von Henry-Koeffizienten entwickelt. Bei diesem volumetrisch-konzentrativen Verfahren wird die aus der Gasphase in das Adsorbat übergehende Menge nicht wie üblich durch die Druckänderung registriert, sondern bei gleichbleibendem Druck über die Konzentrationsänderung in einem inerten Gas. Dieses führt zu wesentlich kleineren möglichen Bedeckungen des Adsorbens. In seinen Untersuchungen bezweifelt er, dass alle Adsorptionsgleichgewichte einen Henry-Bereich aufweisen [24]. Insbesondere beim Auftreten von energetischen Inhomogenitäten im Adsorbens oder bei stark gebundenen Komponenten, bei denen die adsorbierten Moleküle mit dem Adsorbens eher individuelle Bindungen eingehen können, kann es demnach auch im Anfangsbereich einer Isotherme zu einem nichtlinearen Anstieg kommen.

3 Adsorptionsgleichgewichtsmodelle

Bei den Modellen zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten wird zwischen Modellen zur Korrelation und zur Vorhersage sowie zwischen Modellen für Reinstoffgleichgewichte und höheren Gleichgewichten unterschieden. Bei den Modellen zur Beschreibung von Reinstoffgleichgewichten handelt es sich in der Regel um Korrelationsmodelle, die eine unterschiedliche Anzahl an Parametern an experimentelle Daten anpassen. Modelle zur Vorhersage von Reinstoffgleichgewichten wurden bisher nur in sehr geringer Anzahl veröffentlicht. Eines dieser Modelle zur Vorausberechnung von Henry-Koeffizienten der Adsorption aus kritischen Daten der Adsorptive und der BET-Oberfläche des Adsorbens wurde im vorherigen Kapitel vorgestellt. Modelle zur Korrelation von Reinstoffadsorptionsgleichgewichten sind zum Beispiel die Modelle von Freundlich, Langmuir und Tóth, die neben einigen anderen Modellen im Folgenden erläutert werden sollen. Ein umfangreicher Vergleich von Reinstoffisothermenmodellen wurde von Malek und Farooq durchgeführt [25]. Sie untersuchten sieben Reinstoffisothermenmodelle anhand von Methan-, Ethan- und Propan-Gleichgewichten an Aktivkohle, wobei die Gleichgewichte von allen Modellen unter anderem Langmuir, Tóth und SCL vergleichbar gut beschrieben werden.

Bei den Modellen zur Beschreibung von binären und höheren Gleichgewichten gibt es neben dem bekanntesten Korrelationsmodell RAST, das neben den Reinstoffisothermen auch experimentelle binäre Daten zur Anpassung heranzieht, eine große Anzahl an Vorhersagemodellen, die nur auf der Grundlage von Reinstoffisothermen die binären und höheren Gleichgewichte vorausberechnen. Das bekannteste Modell ist sicher das Modell IAST, welches neben dem Vacancy Solution Modell, der PRAS-Theorie, den Modellen MIAST und MRAST und der SBM-Theorie im zweiten Teil dieses Kapitels vorgestellt wird.

Bei der Beschreibung der Modelle soll nur auf die jeweiligen Grundzüge eingegangen werden, für die exakten Herleitungen und Grundgedanken der Entwicklungen sei auf die jeweilige Literatur verwiesen.

3.1 Modelle zur Beschreibung von Reinstoffadsorptionsgleichgewichten

3.1.1 Das Modell von Langmuir

Das von Langmuir 1918 veröffentlichte Modell [11] geht von energetisch gleichwertigen Adsorptionszentren aus, die gleichmäßig über das Adsorbens verteilt sind und die nur von je-

weils einem Molekül belegt werden können. Diese Annahmen führen unter anderem dazu, dass es nur zu einer Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht kommen kann. Dieses Modell wurde von Langmuir unter Anwendung eines kinetischen Konzeptes hergeleitet, bei dem es zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption kommt. Damit ergibt sich die Beladung n_i in Abhängigkeit vom Adsorptivdruck P_i mit

$$n_i = n_{mi} \frac{b_i p_i}{1 + b_i p_i} \quad (3.1)$$

mit der monomolekularen Endbeladung n_{mi} und dem energetischen Faktor b_i als Anpassungsparameter. Der energetische Faktor lässt sich auch aus den Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption $k_{i,ads}$ und Desorption $k_{i,des}$ und der Adsorptionenthalpie $H_{i,ads}$ mit

$$b_i = \frac{k_{i,ads}}{k_{i,des}} \frac{1}{p_{i,ads}} \exp\left(\frac{H_{i,ads}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

darstellen. Die von Langmuir gefundene Gleichung erfüllt eine der entscheidenden Voraussetzungen in der Thermodynamik der Adsorption [26], indem sie sich zum Henry-Gesetz der Adsorption reduziert wenn der Adsorptivdruck gegen null geht. Für die Definition des Henry-Koeffizienten gilt dann

$$He_i = n_{mi} b_i \quad (3.3)$$

Bei hohen Drücken nähert sich die Isotherme asymptotisch der monomolekularen Endbeladung des Adsorbens.

Die Adsorptionsisotherme von Langmuir erweist sich nicht in allen Fällen als gut geeignet zur Anpassung von experimentellen Reinstoffgleichgewichten. Dieses liegt unter anderem in der von Langmuir gemachten Annahme einer homogenen Oberfläche begründet, die bei den „üblichen“ Adsorbentien nicht gegeben ist.

3.1.2 Die Isothermengleichung von Tóth

Das Problem der unzureichenden Beschreibung von Reinstoffadsorptionsgleichgewichten aufgrund der heterogenen Natur der Adsorbentien erkannte Tóth in seinen Mitteilungen I – VI [27] [28] [29] [30] [31] [32] und schlug unter anderem in seiner Mitteilung III [29] eine neue Reinstoffisothermengleichung vor. Diese basiert auf der Langmuir-Gleichung, berücksichtigt

aber die heterogene Natur des Adsorbens. Hierzu wurde ein weiterer anpassbarer Parameter eingeführt. Die Tóth-Gleichung lautet mit

$$b_i' = \left(\frac{1}{b_i} \right)^c \quad (3.4)$$

als energetischer Faktor und c als Heterogenitätsparameter

$$n_i = n_{mi} \frac{b_i p_i}{\left(1 + (b_i p_i)^c\right)^{\frac{1}{c}}} = n_{mi} \frac{p_i}{\left(b_i' + p_i^c\right)^{\frac{1}{c}}} \quad (3.5)$$

Daraus folgt für den Henry-Koeffizienten der Adsorption bei Verwendung der Tóth-Gleichung

$$He_i = n_{mi} b_i'^{\left(\frac{-1}{c}\right)} \quad (3.6)$$

und die Anforderung an eine Reinstoffisotherme, bis zu einem Adsorptivdruck von null definiert zu sein, ist somit auch erfüllt. Allerdings weist die Gleichung von Tóth, wie Talu und Myers bemerkten [26], in der zweiten Ableitung eine Unstetigkeit im Ursprung auf, da hier

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{d^2 n}{dp_i^2} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{-n_{mi} b_i' (1+c)}{p_i^{1-c} \left(b_i' + p_i^c\right)^{\left(\frac{2c+1}{c}\right)}} \quad (3.7)$$

gilt. Damit kommt es auch bei der ersten Ableitung, mit der sich der zweite Virialkoeffizient der Adsorption mit

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{dn}{dp_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{n}{p_i} = \frac{B_{Ads,i}}{R T} \quad (3.8)$$

berechnen lässt, zu einem Fehler, so dass dieser leicht zu hoch berechnet wird. Trotz dieses Fehlers eignet sich die Tóth-Gleichung hervorragend zur Anpassung von experimentellen Werten bei moderaten und höheren Bedeckungen [26]. Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Anpassungen lieferte die Tóth-Gleichung häufig die besten Anpassungsergebnisse. Auch in anderen Arbeiten wurde diese Gleichung erfolgreich eingesetzt. So verwendete Sievers [33] einen fünfparametrischen Ansatz der Tóth-Gleichung um zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichte bei einer Druckwechseladsorption erfolgreich zu beschreiben. Da ein fünfparametrischer Ansatz eine deutlich erhöhte Anzahl an experimentellen Werten bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen benötigt, wird im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auf den dreiparametrischen An-

satz von Tóth zurückgegriffen, da die sonst erforderliche Datenbasis in vielen Fällen nicht zur Verfügung steht.

3.1.3 Die Statistical-Combined-Langmuir-Isotherme (SCL)

Bei dieser, ebenfalls auf dem Ansatz von Langmuir basierende Gleichung, die von Myers und O'Brien entwickelt wurde [34], wird die Heterogenität des Adsorbens durch Methoden der Wahrscheinlichkeitstheorie berücksichtigt. Das Modell beruht auf der Annahme, dass jede heterogene Oberfläche aus vielen energetisch homogenen, nicht miteinander im Kontakt stehenden Stellen besteht. Diese Stellen sollen groß genug sein, um eine lokale Isotherme für sie anzunehmen, aber gleichzeitig klein genug sein, um die Oberflächenenergie durch eine kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zu beschreiben. Myers und O'Brien erhielten die lokale Isothermenform über eine Taylorsche Reihenentwicklung, wobei sie die Momentenmethode für die Energieverteilungsfunktion heranzogen. Für ihren erhaltenen globalen Ansatz verwandten sie aus verschiedenen Gründen die Langmuir-Isotherme als Lokalisotherme, womit sich mit $\chi = b_i p_i$ und $\sigma, \mu_3, \mu_4 \dots$ als Zentralmomente

$$\frac{n_i}{n_{mi}} = \frac{\chi}{1+\chi} + \frac{\sigma^2}{2!} \left(\frac{\chi_i - \chi^2}{(1+\chi)^3} \right) + \frac{\mu_3}{3!} \left(\frac{\chi - 4\chi^2 + \chi^3}{(\chi+1)^4} \right) + \frac{\mu_4}{4!} \left(\frac{\chi - 11\chi^2 + 11\chi^3 - \chi^4}{(\chi+1)^5} \right) + \dots \quad (3.9)$$

ergibt. Wie Myers und O'Brien feststellten, kann diese Reihe aufgrund einer nahezu vollständigen Konvergenz ab dem Zentralmoment zweiter Ordnung zu höheren Zentralmomenten zu

$$n_i = n_{mi} \left(\frac{b_i p_i}{1 + b_i p_i} + \frac{\sigma^2 b_i p_i (1 - b_i p_i)}{2 (1 + b_i p_i)^3} \right) \quad (3.10)$$

reduziert werden. Da in dieser Gleichung die Langmuir-Gleichung als Lokalfunktion eingesetzt wurde, erfüllt diese Gleichung, ebenso wie die Langmuir-Gleichung, alle von Talu und Myers aufgestellte Forderungen hinsichtlich der thermodynamischen Konsistenz [26]. So gilt für der Henry-Koeffizient die Beziehung

$$He = n_{mi} b_i \left(1 + \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad (3.11)$$

3.1.4 Das Vacancy-Solution-Modell (VSM)

In der Adsorptionsthermodynamik wird das Adsorbens gewöhnlich als inert betrachtet. Beim Vacancy-Solution-Modell (VSM) von Danner und Suwanayuen [35] [36] [37] ist dieses nicht der Fall. Hier wird das Adsorbens mit in das Gleichgewicht einbezogen, indem es nicht als Feststoff, sondern als sogenannte Vakanz (Leerstelle) betrachtet wird. Darunter wird das freie Volumen in den Mikroporen verstanden, das nicht von einem Adsorptiv besetzt ist. Damit ist das Adsorptionsgleichgewicht bei der Anwesenheit eines Adsorptivs ein binäres Gleichgewicht aus dem Adsorptiv und den Leerstellen, die sich sowohl in der Adsorbatphase, wie auch in der Gasphase befinden können. Die Vakanzen können somit auch als Quasi-Lösungsmittel betrachtet werden. Weiterhin werden alle Eigenschaften der Adsorbatphase als Exzessgrößen in Bezug auf eine hypothetische Grenzfläche definiert, wobei sich das gesamte System inklusive des Feststoffs in einem thermischen Gleichgewicht befindet, während nur die Gas- und Adsorbatlösung auch im Phasengleichgewicht vorliegen. Dieses Phasengleichgewicht wird durch den Spreizdruck charakterisiert, der durch Potentialkräfte an der Oberfläche verursacht wird. Im Phasengleichgewicht gilt die Gleichheit der chemischen Potentiale

$$\mu_i^G = \mu_i^A \quad (3.12)$$

die sich auch über Aktivitätskoeffizienten [38] [39] mit

$$\mu_i^A = \mu_i^{0,A} + R T \ln \gamma_i^A x_i^{A,E} + \pi \bar{a}_i \quad (3.13)$$

ausdrücken lassen, wobei γ_i^A die Realität der Adsorbatphase, $x_i^{A,E}$ den Exzessmolanteil und $\pi \bar{a}_i$ den Beitrag des Oberflächenpotentials wiedergeben. Gleichzeitig gilt für das chemische Potential der Gasphase

$$\mu_i^G = \mu_i^{0,G} + R T \ln \gamma_i^G y_i \quad (3.14)$$

mit y_i als Gasphasenmolenbruch. Hier muss der Oberflächenterm aufgrund der sehr verdünnten Vakanzenlösung nicht berücksichtigt werden. Mit Hilfe einer Zustandsgleichung kann die adsorbierte Phase über den Ausdruck

$$\pi = -\frac{R T}{a_v} \ln \gamma_v^A x_v^{A,E} \quad (3.15)$$

beschrieben werden, wobei die Indizes A für die Adsorbatphase und V für die Vakanzen stehen. Die Exzessmolanteile können als eine Funktion der adsorbierten Menge ausgedrückt und damit experimentell bestimmt werden. Für die Exzessmolanteile gilt

$$x_i^A = \frac{n_i}{n_i^\infty} = \Theta \quad x_V^A = 1 - \frac{n_i}{n_i^\infty} = 1 - \Theta \quad (3.16)$$

wobei Θ die partielle Beladung und n_i^∞ die monomolekulare Endbeladung darstellen. Aus der Kombination dieser Ausdrücke mit der Gibbsschen Adsorptionsisotherme ergibt sich unter Einführung der Integrationskonstanten

$$b_i = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{n_i}{P} \right) \quad (3.17)$$

eine allgemeine druckexplizite Isothermenform mit

$$P = \left(\frac{n_i^\infty}{b_i} \frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) \left(\exp \left(- \int \frac{d \ln \gamma_V^A}{\Theta} \right) \right) \left(\lim_{\Theta \rightarrow 0} \exp \left(\int \frac{d \ln \gamma_V^A}{\Theta} \right) \right) \quad (3.18)$$

Hierbei wird die Realität in der Adsorbatphase, die durch konzentrationsabhängige Effekte an der Gas-Feststoffoberfläche verursacht wird, durch die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt. Diese Aktivitätskoeffizienten können nun mit Hilfe unterschiedlicher Modelle beschrieben werden. Suwanayuen und Danner verwenden bei ihrer Vorstellung des Modells das g^E -Modell von Wilson [40], welches für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte entwickelt wurde und davon ausgeht, dass sich die lokale Zusammensetzung aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungskräfte von der Gesamtzusammensetzung unterscheidet. In diesem Zusammenhang werden die binären Informationen aus dem Reinstoffgleichgewicht, welches aus dem Adsorptiv und den Vakanzen besteht, abgeleitet. Daraus folgt für den Aktivitätskoeffizienten einer Vakanz unter Verwendung der Wilson-Gleichung

$$\ln \gamma_V^A = - \ln \left(x_V^A + \Lambda_{V1} x_1^A \right) - x_1^A \left(\frac{\Lambda_{1V}}{x_1^A + \Lambda_{1V} x_V^A} - \frac{\Lambda_{V1}}{x_V^A + \Lambda_{V1} x_1^A} \right) \quad (3.19)$$

wobei die Parameter Λ_{1V} und Λ_{V1} die Informationen über die Realität in der Adsorbatphase enthalten. Bei Einsetzen dieser Gleichung in die allgemeine Isothermengleichung (3.18) resultiert für die Reinstoffisotherme die Beziehung

$$P_i = \left(\frac{n_i^\infty}{b_i} \frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) \left(\Lambda_{1V} \frac{1 - (1 - \Lambda_{V1})\Theta}{\Lambda_{1V} + (1 - \Lambda_{1V})\Theta} \right) \exp \left(- \frac{\Lambda_{V1} (1 - \Lambda_{V1})\Theta}{1 - (1 - \Lambda_{V1})\Theta} - \frac{(1 - \Lambda_{1V})\Theta}{\Lambda_{1V} + (1 - \Lambda_{1V})\Theta} \right) \quad (3.20)$$

Neben dem g^E -Modell von Wilson können auch andere Modelle verwendet werden, z.B. das Modell von Flory und Huggins, welches für flüssige Polymerlösungen konzipiert wurde, aber auch für Adsorptionsgleichgewichte angewendet werden kann [41].

3.1.5 Die Dubinin-Astakhov-Isotherme

Die Dubinin-Astakhov-Isotherme beruht auf der Potentialtheorie von Polanyi [42]. Hierbei ist die adsorbierte Menge bei einer Temperatur und einem Druck mit dem Adsorptionspotential A und dem adsorbierten Volumen V_{ads} verknüpft. Das Adsorptionspotential

$$A = R T \ln \frac{P^s(T)}{p} \quad (3.21)$$

entspricht dem Verlust Freier Energie durch die Adsorption oder dem Unterschied der chemischen Potentiale einer Substanz im flüssigen und adsorbierten Zustand. Gleichzeitig ist das adsorbierte Volumen mit dem molaren Volumen v und der Beladung nach

$$V_{\text{ads}} = n v \quad (3.22)$$

verknüpft. Weiterhin wird die Annahme gemacht, dass jeder durch die Adsorption gefüllte Raum durch oberflächenparallele Flächen gleichen Adsorptionspotentials begrenzt ist. Diesen Ansatz von Polanyi wendete Dubinin auf mikroporöse Adsorbentien an [43]. Aufgrund der geringen Porenabmessungen entsteht hierbei ein stärkeres Kraftfeld gegenüber den freien Oberflächen, so dass die Adsorption nicht mehr der lagenweisen Bedeckung einer Oberfläche, wie bei Langmuir, sondern einer Füllung der Mikroporen entspricht. Daher wird die Potentialtheorie auch als Theorie der Volumenfüllung von Mikroporen (TVFM) bezeichnet. Weiterhin wird von Dubinin ein Affinitätskoeffizient postuliert, der sich bei einem konstanten Volumen aus dem Adsorptionspotential und dem Potential eines Bezugsadsorptivs mit

$$\beta = \frac{A}{A_{\text{bez.}}} \quad (3.23)$$

ergibt. Da das in Gleichung (3.22) genannte molare Volumen v nicht direkt zugänglich ist, müssen Annahmen bezüglich der Konsistenz der adsorbierten Moleküle gemacht werden. Häufig wird bei Adsorptionstemperaturen unterhalb der Siedetemperaturen der Komponenten das molare Flüssigkeitsvolumen im Sättigungszustand für das molare Volumen angenähert [43] [44]. Ein Ansatz zur Beschreibung der Isothermen, die auch als charakteristische Kurven bezeichnet werden, stammt von Dubinin und Astakhov [45]. In der Gleichung

$$V_{\text{ads}} = v_o \exp \left(- \left(\frac{A}{E_0} \right)^n \right) \quad (3.24)$$

symbolisiert E_0 eine charakteristische Energie, die demjenigen Potential A des Bezugsadsorptivs entspricht, welche zum Mikroporenfüllungsgrad von 0,368 gehört. Weiterhin ist zu be-

achten, dass es in Abhängigkeit von der Porengröße und den Adsorptiven Bereiche gibt, die nicht von jedem Adsorptiv erreicht werden können, was bei der Berechnung der Maximalbeladung zu berücksichtigen ist. Auch dem Problem der auftretenden Kapillarkondensation muss Rechnung getragen werden, da die Gleichung nur sinnvoll den Bereich der Mikroporenfüllung, nicht aber den der Kapillarkondensation beschreiben kann. Hier muss also eine obere Grenze für die Adsorption gefunden werden, was bei der Gleichung (3.24) nicht gelingt. Hier wird die maximale Beladung erst bei einem Adsorptionspotential $A = 0$ erreicht und damit ist kein Sättigungsvolumen V^S definiert. Dieses kann durch eine Modifikation der Dubinin-Astakhov-Gleichung berücksichtigt werden, für die dann

$$V_{\text{ads}} = V^S \exp\left(-\left(\frac{A - A_{\text{Gr}}}{E_0}\right)^n\right) \quad (3.25)$$

gilt. Die Dubinin-Astakhov-Gleichung geht für $P \rightarrow 0$ nicht in die Henry-Gerade über, wie es von Myers [26] [55] für thermodynamisch konsistente Modelle gefordert wird. Dieses hat für technische Belange keine Bedeutung, hat aber Auswirkungen auf die Anwendung dieser Gleichung in binären Vorhersagemodellen wie PRAST, das den Henry-Koeffizienten mit in die Berechnungen einbezieht.

3.1.6 Sonstige Reinstoffisothermen

Neben den oben dargestellten Reinstoffisothermen wurden in der Literatur noch eine großen Anzahl an Modellen veröffentlicht, die sich in speziellen Fällen bewährt haben, aber auch einige bekanntere Modelle, wie die Freundlich-Isotherme, die BET-Isotherme oder die Isotherme von Sips. Auch wenn diese Modelle nicht im Modellvergleich Verwendung finden, sollen die drei letzten Modelle in diesem Zusammenhang vorgestellt werden, da sie häufig angewandt und auch in einigen Fällen bei der Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Adsorptionsgleichgewichte herangezogen werden.

Die Freundlich-Isotherme

Diese 1906 von Ostwald, Boedeker und Freundlich [46] veröffentlichte rein empirische Beziehung beschreibt Reinstoffisothermen vom BET-Typ I und lautet

$$n_i = a p_i^c \quad (3.26)$$

Im Gegensatz zur Langmuir-Gleichung ist die Steigung bei $P \rightarrow 0$, also der Henry-Koeffizient, nicht definiert. Aus diesem Grund wurde sie auch nicht für den Modellvergleich verwendet, da das Modell PRAST einen Henry-Koeffizienten für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung benötigt

Die Sips-Isotherme

Die Sips-Isotherme [47], auch bekannt als Gemischt-Langmuir-Freundlich-Isotherme, ist eine Kombination der Freundlich-Isotherme mit der Langmuir-Isotherme und lautet

$$n_i = n_{mi} \frac{b_i p_i^c}{1 + b_i p_i^c} \quad (3.27)$$

Diese dreiparametrische Isothermengleichung beschreibt Adsorptionsgleichgewichte aufgrund des zusätzlichen anpassbaren Parameters c , der auch als Heterogenitätsparameter bezeichnet wird, in der Regel besser als die Langmuir-Isotherme. Bei dieser Isotherme kommt es analog zur Langmuir-Isotherme bei hohen Adsorptivdrücken zu einem Sättigungsphänomen, so dass die Beladung bei hohen Adsorptivdrücken gegen die monomolekulare Endbeladung strebt. Allerdings weist diese Gleichung, wie die Freundlich-Isotherme auch, den Mangel eines nicht definierten Henry-Bereiches bei $P \rightarrow 0$ auf.

Dieser Mangel kann, wie von mehreren Autoren angemerkt wird durch die Einführung weiterer Parameter behoben werden [48] [49]. Diese Parameter lassen sich aber nicht allein aus den experimentellen Werten herleiten. Aufgrund dessen wurde diese Gleichung nicht mit in den Modellvergleich einbezogen.

Die BET-Isotherme

Die von Brunauer, Emmett und Teller [50] vorgeschlagene Isothermengleichung beschränkt sich nicht, wie die bisher behandelten Isothermengleichungen auf die Adsorption einer monomolekularen Schicht, sondern eignet sich auch für die Beschreibung einer mehrschichtigen Adsorption. Diese Art der Adsorption tritt häufig, vor allem bei der Anlagerung von Wasser auf. Eine mehrschichtige Adsorption entspricht einem Typ-II oder Typ-III der BET-Klassifikation. Neben den beiden schon in der Langmuir-Gleichung verwendeten Parametern b_i und

n_{mi} wird zusätzlich noch der Sättigungsdampfdruck der Komponente bei der Adsorptionstemperatur berücksichtigt. Die Gleichung lautet damit

$$n_i = n_{mi} \frac{b_i \frac{p_i}{P_i^s}}{\left(1 - \frac{p_i}{P_i^s}\right) \left(1 + (b_i - 1) \frac{p_i}{P_i^s}\right)} \quad (3.28)$$

Da eine mehrschichtige Adsorption auch schnell zu Kondensationseffekten in den Poren, zum Beispiel zur sogenannten Kapillarkondensation führen kann, ist eine gesicherte Anwendung dieser Gleichung nur bis zu einem p_i/p_i^s -Verhältnis von 0,3 möglich.

3.2 Modelle zur Beschreibung höherer Adsorptionsgleichgewichte

Die Modelle zur Beschreibung höherer Adsorptionsgleichgewichte sind in der Regel Vorhersagemodelle, die auf der Grundlage von Reinstoffgleichgewichten das binäre oder höhere Verhalten mit dem Ziel berechnen, den experimentellen Aufwand bei der Ermittlung dieser Gleichgewichte zu verringern. Korrelationsmodelle dienen zur Anpassung der Adsorptionsgleichgewichtsparameter auf der Grundlage von Reinstoffisothermen und den ermittelten experimentellen Werten binärer und höherer Systeme.

Im Modellvergleich, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, wurden sechs Vorhersagemodelle und ein Korrelationsmodell verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden. Als erstes wird das Korrelationsmodell vorgestellt, da die Berechnungen mit diesem Modell die Grundlage des Vergleiches darstellen. Die Abweichungen der berechneten von den experimentellen Werten sollten die geringstmöglichen sein, die mit einem Vorhersagemodell zu erreichen sind. Im Anschluss an die Vorstellung des Korrelationsmodells werden die Vorhersagemodelle erläutert. Auch hier sollen, wie bei den Reinstoffmodellen, nur die grundlegenden Ansätze wiedergegeben werden.

3.2.1 Das Korrelationsmodell RAST

Das 1981 von Costa und Mitarbeitern veröffentlichte Modell [51] „Real Adsorbed Solution Theory“ (RAST) basiert analog der 1965 von Myers und Prausnitz vorgestellten IAS-Theo-

rie (siehe 3.2.2) auf einer dem Raoult'schen Gesetz für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte ähnlichen Phasengleichgewichtsbeziehung

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^0(\pi^*) \quad (3.29)$$

$P_i^0(\pi^*)$ kann physikalisch als der Druck interpretiert werden, den die reine Komponente i aufweisen muss, um denselben Spreizdruck zu erzeugen, den die Mischung bei der gegebenen Temperatur aufweist. Um hier den Aktivitätskoeffizienten γ_i zu berechnen, werden experimentelle Werte für x_i , y_i , P und $P_i^0(\pi^*)$ benötigt. Da der Spreizdruck aber nicht experimentell zugänglich ist, muss hier die Gibb'sche Adsorptionsisotherme (2.11) zur Berechnung herangezogen werden, aus der sich bei konstanter Temperatur durch Umformungen

$$d\pi^* = n \, d \ln P + \sum_i n \, x_i \ln y_i \quad (3.30)$$

ergibt. Unter isobaren Bedingungen resultiert nach partieller Integration für den modifizierten Spreizdruck in einem binären Gemisch

$$\pi^* = \pi_1^{0,*} + \int_1^{y_1} n \frac{x_1 - y_1}{y_1(1 - y_1)} dy_1 \quad (3.31)$$

Nach der Ermittlung des modifizierten Spreizdruckes ist nun die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei jedem x_i/π^* -Wertepaar möglich. Zur Bestimmung der funktionellen Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten vom Adsorbatphasenmolenbruch können g^E -Modelle wie Wilson [40] oder UNIQUAC [52] verwandt werden. Zur vollständigen Charakterisierung eines Adsorptionsgleichgewichtes ist aufgrund des bei Adsorptionsgleichgewichten vorhandenen zusätzlichen Freiheitsgrades die Bestimmung einer weiteren Größe, in der Regel die Gesamtbeladung, notwendig. Diese berechnet sich bei konstanter Temperatur nach

$$\frac{1}{n} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^0(\pi^*)} + \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \pi^*} \right)_{t, x_i} \quad (3.32)$$

Costa und Mitarbeiter überprüften ihr Modell hauptsächlich an Daten, die eine Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten kaum notwendig erschienen ließ, da es sich um annähernd ideale Gleichgewichte handelte. Weitere Untersuchungen zeigten aber die Vorteile dieses Modells mit der Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten [53].

Bei Verwendung der oben erwähnten g^E -Modelle muss immer beachtet werden, dass damit die RAS-Theorie thermodynamisch inkonsistent wird, da diese für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte konzipiert wurden und daher nur eine Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von

x_i liefern, nicht aber die zusätzliche Abhängigkeit vom Spreizdruck, wie es bei der Behandlung der Adsorptionsgleichgewichte notwendig ist. Dieser Zusammenhang beruht auf dem Sachverhalt, dass die Adsorbatphase bis zu einem Spreizdruck vom Wert null definiert ist. Dieses ist nicht vergleichbar mit den Dampf-Flüssig-Gleichgewichten, da in diesem Fall die Flüssigphase nicht mehr existent ist, wenn der Gesamtdruck unterhalb des Sättigungsdampfdruckes der Komponenten liegt. Für Adsorptionsgleichgewichte gilt demzufolge die Grenzbedingung

$$\lim_{P \rightarrow 0} \gamma_i = \lim_{\pi^* \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (3.33)$$

Ein Ansatz zur Einführung des Spreizdruckes bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten und damit die Herstellung der thermodynamischen Konsistenz ist zum Beispiel das SPD-Modell von Talu und Zwiebel [54]. Ein weiterer Vorschlag von Myers [55] beinhaltet, dass jedes g^E -Modell mit einem empirischen Ansatz für die Spreizdruckabhängigkeit erweitert werden kann zu

$$\ln \gamma_i^a = \left(1 - e^{-C \pi^*}\right) \ln \gamma_i \quad (3.34)$$

wobei C einen adsorbensspezifischen Parameter darstellt.

Bei der praktischen Anwendung der unterschiedlichen Ansätze hat sich aber gezeigt, dass mit den g^E -Modellen Wilson und UNIQUAC durchweg zufriedenstellende und zuverlässige Anpassungen möglich waren. Aus diesem Grunde werden bis auf wenige Ausnahmen auf die oft fehleranfälligeren Verwendung eines Modells, welches die Spreizdruckabhängigkeit berücksichtigt, verzichtet.

3.2.2 Das Vorhersagemodell IAST

Das von Myers und Prausnitz 1965 veröffentlichte thermodynamische Modell [15] „Ideal Adsorbed Solution Theory“ (IAST) greift als Vorhersagemodell für die Berechnungen des binären Gleichgewichtes nur auf die entsprechenden Reinstoffisothermen zurück. Bei der Entwicklung wurde vorausgesetzt, dass kein Adsorptiv durch kinetische oder sterische Effekte beeinflusst wird und dass keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiven, wohl aber zwischen den Adsorptiven und dem Adsorbens, auftreten. Gas- und Adsorbatphase werden als ideal betrachtet, so dass die dem Raoultischen Gesetz ähnliche Gleichung (2.10)

$$y_i P = x_i P_i^0(\pi^*) \quad (3.35)$$

gilt. Wiederum besteht das Problem, dass der Spreizdruck experimentell nicht zugänglich und damit eine experimentelle Bestimmung des Ausdrucks $P_i^0(\pi^*)$ nicht möglich ist. Diese lassen sich, wie bereits zuvor bei der RAS-Theorie gezeigt, über die Gibbssche Adsorptionsisotherme aus den Reinstoffisothermen berechnen (3.30). Hierbei sollten Reinstoffisothermen verwendet werden, die bei n_i^0 und P_i^0 thermodynamisch konsistent sind, also mit einer endlichen Steigung beginnen. Eine Berechnung ist zwar in allen anderen Fällen auch möglich, nur geht dabei die thermodynamische Konsistenz dieses Modells verloren, was eines der herausragenden Vorteile dieses Modells ist. Da IAST vollständig konsistent zur Adsorptionsthermodynamik ist, besteht darüber hinaus die Möglichkeit, experimentelle Daten auf ihre Konsistenz zu überprüfen. Konsistenz ist gegeben, wenn die Daten entweder auf der von der konsistenten IAS-Theorie berechneten Kurve liegen, oder der Verlauf dieser Daten die berechnete Kurve nur in einem Punkt schneidet [26]. Zur notwendigen Bestimmung der Gesamtladung n_t und der Teilbelastungen mit der IAS-Theorie können die Gleichungen

$$\frac{1}{n_t} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^0(\pi^*)} \quad n_i = x_i n_t \quad (3.36)$$

herangezogen werden.

3.2.3 Das Vorhersagemodell PRAST

Die „Prädiktive Real Adsorbierte Lösungstheorie“ (PRAST) wurde 1993 von Sakuth entwickelt [9] [56]. Es wurde zur Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten mit realem Verhalten konzipiert, wobei als Grundlage zur Vorausberechnung nur die Reinstoffisothermen der beteiligten Komponenten herangezogen werden. Ausgangspunkt ist wieder die von Myers und Prausnitz [15] entwickelte Gleichung

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^0(\pi^*) \quad (3.37)$$

Bei der PRAS-Theorie erfolgt die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten aus den Reinstoffisothermen. Dabei wird angenommen, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv wesentlich größer sind als die Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiven. Da dieses aber die gleichen Wechselwirkungen sind, wie sie bei der Adsorption der reinen Komponente existieren, sollten sich diese aus der Reinstoffisotherme berechnen lassen. Strebt nun der Molenbruch einer Komponente gegen null, so liegt sie extrem verdünnt vor. Dann kann der Aktivitätskoeffizient in der Gleichung (3.37) durch den Grenzaktivitätskoeffi-

zienten ersetzt werden. Definitionsgemäß strebt gleichzeitig der Aktivitätskoeffizient der anderen Komponente gegen eins. Die Beladung einer unendlich verdünnten Komponente tendiert gegen null und folgende Vereinfachung

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} x_1 = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (3.38)$$

ist zulässig. Daraus folgt für den Grenzaktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung der Gleichung (3.37)

$$\gamma_i^\infty = \frac{n_2 y_1 P}{n_1 P_1^0(\pi^*)} \quad (3.39)$$

Wird jetzt der Henry-Koeffizient, der definiert ist als

$$\frac{1}{\text{He}_i} = \frac{y_i P}{n_i} \quad (3.40)$$

einbezogen, folgt

$$\gamma_1^\infty = \frac{n_2}{\text{He}_1 P_1^0(\pi^*)} \quad \gamma_2^\infty = \frac{n_1}{\text{He}_2 P_2^0(\pi^*)} \quad (3.41)$$

Alle für die Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten verwendeten Parameter sind aus den Reinstoffisothermen zu ermitteln. Mit den bestimmten Grenzaktivitätskoeffizienten können nun die Aktivitätskoeffizienten beim entsprechenden x-Wert unter Zuhilfenahme eines g^E -Modells (Wilson, UNIQUAC) berechnet werden. Erwähnenswert ist, dass der Spreizdruck schon bei der Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten einfließt und damit eine von Myers aufgestellte Forderung [26] für konsistente Gleichgewichtsmodelle erfüllt ist. Der Adsorptivsättigungsdampfdruck $P_i^0(\pi^*)$ wird über die Gibbssche Adsorptionsisotherme aus den Reinstoffisothermen berechnet. Für die Beschreibung der Reinstoffisothermen eignen sich nur solche Modelle, bei denen der Henry-Koeffizient definiert ist, also zum Beispiel die Modelle von Langmuir, Myers und O'Brien (SCL) und Tóth. Dieses führt einerseits zu einer entscheidenden Einschränkung der Anwendung dieses Modells, garantiert aber andererseits die Konsistenz zur Adsorptionsthermodynamik.

Anhand der Gleichungen für die Grenzaktivitätskoeffizienten wird deutlich dass dieser bei der Berechnung mit dem Modell PRAST sowohl temperatur-, wie auch druckabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit wird durch den Henry-Koeffizienten verursacht. Steigende Adsorptionstemperaturen bedingen, dass auch die Reinstoffisothermen bei der höheren Adsorptions-

temperatur aufgenommen oder berechnet werden müssen, wozu es unterschiedliche Ansätze gibt [57]. Die Reinstoffisothermen bei der höheren Adsorptionstemperatur weisen einen kleineren Henry-Koeffizienten auf, so dass es bei den binären Gleichgewichten aufgrund des kleineren Henry-Koeffizienten zu höheren Grenzaktivitätskoeffizienten kommt. Da, wie Myers zeigte [58], die Aktivitätskoeffizienten bei Adsorptionsgleichgewichten immer kleiner als eins sind, bedeuten steigende Aktivitätskoeffizienten eine Tendenz zu idealerem Verhalten des Adsorptionsgleichgewichtes. Die Druckabhängigkeit wird durch den Adsorptivsättigungsdampfdruck verursacht. Dabei bedeuten steigende Drücke eine Zunahme des Adsorptivsättigungsdampfdruckes und damit ein sinkender Grenzaktivitätskoeffizient, also eine Tendenz des Gleichgewichtes zu realerem Verhalten. Gleichzeitig führen steigende Adsorptionstemperaturen zu sinkenden Beladungen der beiden Komponenten, während steigende Drücke zu steigenden Beladungen führen. Diese Effekte auf die Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten sind aber deutlich geringer, als die zuerst geschilderten Effekte die durch den Henry-Koeffizienten, beziehungsweise den Adsorptivsättigungsdampfdruck verursacht werden.

3.2.4 Das Vacancy-Solution-Modell (VSM)

Die Ansätze dieses von Danner und Suwanayuen [35] [36] entwickelten Modells wurden bereits bei der Vorstellung der Reinstoffmodelle erläutert (siehe Kap. 3.1.4). Sind zwei Adsorptive am Gleichgewicht beteiligt, so entsteht nach der Vakanzentheorie eine ternäre Mischung aus den beiden Adsorptiven und den Vakanzen, also den Leerstellen. Auch hier sind die chemischen Potentiale der Gas- und Adsorbatphase gleichzusetzen, und es ergibt sich

$$\mu_i^{0,G} + R T \ln \varphi_i y_i P = \mu_i^{0,A} + R T \ln \gamma_i^A x_i^A + \pi \bar{a}_i \quad (3.42)$$

Für nicht allzu hohe Drücke ist die Berücksichtigung des realen Verhaltens der Gasphase durch den Fugazitätskoeffizienten φ_i vernachlässigbar. Mit dieser Gleichung existiert der Zusammenhang zwischen x_i^A und y_i , wobei der tatsächliche Wert allerdings nur auf einer Mischung der beiden Adsorptive ohne die Vakanzen basiert. Damit wird die maximale Beladung der Oberfläche mit einer ternären Vakanzenlösung

$$n_m^{A,\infty} = n_1^A + n_2^A + n_v^A \quad (3.43)$$

ohne Berücksichtigung der Vakanzen zu

$$n_m^A = n_1^A + n_2^A \quad (3.44)$$

womit dann

$$x_i^A = x_i \frac{n_m^A}{n_m^{A,\infty}} = x_i \quad x_V^A = 1 - x_1^A - x_2^A = 1 - \frac{n_m^A}{n_m^{A,\infty}} \quad (3.45)$$

gegeben ist. Durch Umformung und Einsetzen ergibt sich dann aus (3.42)

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i^A x_i^A \frac{n_m^A}{n_m^{A,\infty}} \exp\left(\frac{\mu_i^{0,A} - \mu_i^{0,G}}{R T}\right) \exp\left(\frac{\pi a_i}{R T}\right) \quad (3.46)$$

wobei sich über die Definition der Phasengrenzflächen ein Ausdruck für den letzten Exponenten mit

$$\frac{\pi a_i}{R T} = -\left(1 + \frac{n_m^{A,\infty} - n_i^{A,\infty}}{n_m^A}\right) \ln \gamma_V^A x_V^A \quad (3.47)$$

und für den ersten Exponenten mit

$$\exp\left(\frac{\mu_i^{0,A} - \mu_i^{0,G}}{R T}\right) = \frac{\varphi_i y_i P}{\gamma_i^A x_i^A} \exp\left(\frac{\pi a_i}{R T}\right) \quad (3.48)$$

finden lässt. Durch Umformung und Einsetzen ergibt sich nun eine allgemeine Isothermengleichung mit

$$y_i P = \gamma_i^A x_i^A \frac{n_m^A}{n_m^{A,\infty}} \frac{n_i}{b_i} \left(\lim_{x_i^A \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\gamma_i^A} \right) \right) \exp\left(\frac{\pi a_i}{R T}\right) \quad (3.49)$$

In dieser Gleichung sind nur Parameter enthalten, die sich aus den Reinstoffisothermen berechnen lassen. Zur Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten ist ein g^E -Modell notwendig, wobei das Modell von Wilson eingesetzt werden soll, wie es auch schon bei der Herleitung der Reinstoffisotherme angewandt wurde. Die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung der Adsorbatphase ist nach der Wilson-Gleichung

$$\ln \gamma_k^A = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{j=N} x_j^A \Lambda_{kj} \right) - \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{x_i^A \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^{j=N} x_j^A \Lambda_{ij}} \right) \quad (3.50)$$

gegeben, wobei k der Anzahl der Komponenten entspricht. Hieraus lässt sich mit der allgemeinen Isothermenform (3.49) der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung mit

$$\lim_{x_i^A \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\gamma_i^A} \right) = \Lambda_{iV} \exp(\Lambda_{Vi} - 1) \quad (3.51)$$

ableiten. Es resultiert für das Gleichgewicht einer Komponente zwischen der Gasphase und der Adsorbatphase

$$y_i P = \gamma_i^A x_i \frac{n_m^A}{n_m^{A,\infty}} \frac{n_i^{A,\infty}}{b_i} \Lambda_{iV} \exp(\Lambda_{Vi} - 1) \exp\left(\frac{\pi a_i}{R T}\right) \quad (3.52)$$

wobei der rechte Exponent durch die Gleichung (3.47) gegeben ist. Hiermit kann nun das binäre Gleichgewicht nur aus Parametern der Reinstoffisothermen berechnet werden. Neben dem g^E -Modell von Wilson sind natürlich auch andere g^E -Modelle wie zum Beispiel das von Flory und Huggins einsetzbar. Da in dieser Arbeit aber nur das Wilson-Modell verwendet wurde, wird auf die weiteren nicht eingegangen.

3.2.5 Das Vorhersagemodell SBM

Das „Simplified binary model“ von Markham und Benton [59] war eines der ersten Modelle, welches binäre Gleichgewichte nur auf der Grundlage von Reinstoffisothermen vorausberechnete. Die Reinstoffisothermen werden mit der Langmuir-Isotherme oder einer verwandten Gleichung dieses Typs beschrieben und das binäre Gleichgewicht durch eine Kombination der Langmuir-Parameter wiedergegeben. Hiermit ist natürlich, wie bei der Langmuir-Gleichung auch, davon auszugehen, dass es nur zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf dem Adsorbens kommt und dass es keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Komponenten gibt. Unter diesen Annahmen leiteten Markham und Benton die Gleichung

$$n_i = \frac{b_i n_{mi} p_i}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (3.53)$$

zur Beschreibung des binären Gleichgewichtes ab.

3.2.6 Das Vorhersagemodell MIAST

Eiden stellte 1990 das Modell „Multiphase Ideal Adsorbed Solution Theory“ zur Vorhersage von höheren Adsorptionsgleichgewichten auf der Basis von Reinstoffisothermen vor [60]

[61]. Die Grundlage bildet eine eindeutig temperaturunabhängige Zuordnung von räumlichen Adsorptionsbereichen zu Potentialwerten A_i der einzelnen Komponenten, welche durch charakteristische Kurven zum Ausdruck kommt. Solche charakteristischen Kurven werden durch die Dubinin-Astakhov-Gleichung beschrieben. Das gesamte Adsorptionsvolumen wird nicht als eine Phase, sondern als ein mehrphasiges System aus z Teilvolumina betrachtet, denen jeweils die Adsorptionspotentiale der einzelnen Komponenten zugeordnet werden. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Frage, ob ein System ideal oder real adsorbiert wird. Im ersten Fall wird von der MIAS-Theorie gesprochen, der zweite Fall wird im folgenden Kapitel bei der Vorstellung des Modells MRAST untersucht.

Bei der Unterteilung des von allen Adsorptiven erreichbare Mikroporenvolumens in z Teilgebiete muss als Grundbedingung gelten, dass die chemischen Potentiale in allen Teilvolumina gleich sein müssen. Hierbei sind durchaus unterschiedliche Zusammensetzungen und Beladungswerte in den einzelnen Bereichen möglich, da keine treibende Kraft für einen Konzentrationsausgleich besteht. Bei der Gleichheit der chemischen Potentiale in allen Phasen kann auch hier wieder ein Ausdruck für die Gibbssche Adsorptionsisotherme angewendet werden. So gilt für die Komponente i im Bereich j

$$\Phi_{ij}(A_{ij}^0) = \frac{1}{v_i} \int_{A_{ij}^0}^{\infty} v_{ij}(A) dA \quad (3.54)$$

wobei Φ_{ij} einen Ausdruck für das Produkt aus Spreizdruck und Oberfläche des Adsorbens und A_{ij}^0 das dazugehörige Bezugspotential der Komponente i im Bereich j darstellt. Das Volumen v_{ij} entspricht dem aus der Unterteilung des Mikroporenvolumens entstandene Teilvolumen Δv , wobei über die charakteristischen Kurven der einzelnen Komponenten die dazugehörigen Reinstoffpotentiale A_{ij} festgelegt sind. Nur unterhalb dieser Reinstoffpotentiale ist überhaupt eine Adsorption möglich, was dazu führt, dass in Gleichung (3.54) die obere Grenze des Integrals nicht mehr unendlich ist, sondern diesem Reinstoffpotential entspricht, womit diese Gleichung integrierbar ist. Außerdem sind nach Myers und Prausnitz [15] die Bezugspotentiale A_i^0 diejenigen Werte, die sich einstellen würden, wenn die Komponente bei dem Gemischspreizdruck als Einzelkomponente adsorbiert werden würde. Daraus folgt für Φ_j der Ausdruck

$$\Phi_j = \frac{\Delta v}{v_i} (A_{ij} - A_{ij}^0) \quad (3.55)$$

Einsetzen in die Gleichgewichtsbeziehung

$$p_i = x_i \gamma_i P_i^0(\Phi) \quad (3.56)$$

liefert bei konstanter Temperatur in einem Bereich j für den Partialdruck p_i die Gleichung

$$p_i = x_{ij} \gamma_{ij} P_i^S(T) \exp\left(-\left(\frac{A_{ij}^0(\Phi_j)}{R T}\right)\right) \quad (3.57)$$

Eine Vorausberechnung eines Gleichgewichtes mit dieser Gleichung ist aber nur möglich, wenn es Informationen über den Aktivitätskoeffizienten gibt. Bei der MIAS-Theorie wird ein Aktivitätskoeffizient von eins angenommen. Liegen identische Sättigungs- oder molare Volumina der Adsorptive vor, so können weitere Vereinfachungen gemacht werden, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll. Erwähnt werden soll noch der Fall des Auftretens von Molekularsiebeeckten, die natürlich berücksichtigt werden müssen. Hier ist das Adsorptionsvolumen nicht von beiden Komponenten erreichbar, da eine Komponente für gewisse Poren zu groß ist. Ist hierfür die Größe der Pore selbst verantwortlich und nicht etwa eine Zuleitungspore, die den Weg in eine im Prinzip ausreichend große Pore versperrt, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass zu diesen nur von einer Komponente zu erreichenden Pore die höchsten Potentialwerte gehören. Demzufolge findet hier nur eine Reinstoffadsorption der ausreichend kleinen Komponente statt.

Es ist noch mal darauf hinzuweisen, dass trotz der Annahme eines Aktivitätskoeffizienten von eins durchaus auch reale Effekte wie Adsorptionsazeotrope vorausberechnet werden können, da dieser Aktivitätskoeffizient jeweils nur in dem gewählten Teilvolumen gleich eins ist, diese Effekte aber bereits durch das gewählte Konzept der mehrphasigen Adsorption berücksichtigt werden und dadurch unterschiedliche Zusammensetzungen und Beladungen möglich sind.

3.2.7 Das Vorhersagemodell MRAST

Beim Konzept „Multiphase Real Adsorbed Solution Theory“, welches ebenfalls von Eiden veröffentlicht wurde [61], gelten alle im vorherigen Kapitel gemachten Erläuterungen und Annahmen. Hier werden zur Berücksichtigung der realen Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiven im gewählten Teilvolumen Aktivitätskoeffizienten eingeführt. Diese Aktivitätskoeffizienten werden über Gleichungen für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) ermittelt, sind also spreizdruckunabhängig. Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten können aus Dampf-Flüssig-Gleichgewichten Wechselwirkungsparameter für g^E -Modelle bestimmt wer-

den, aus denen sich dann die Aktivitätskoeffizienten für das Gleichgewicht berechnen lassen. Diese fließen in die oben dargestellten Berechnungen ein. Hier sei noch mal erwähnt, dass es sich nur um Adsorptiv-Adsorptiv-Wechselwirkungen handelt, und nicht um Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen. Dieses gestattet einerseits die Verwendung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte als Grundlage. Andererseits ist zu erwarten, dass bei den Berechnungen nur in Ausnahmen verbesserte Ergebnisse zu erzielen sind, da in der Regel die Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen, die bereits durch das Konzept der mehrphasigen Adsorption berücksichtigt werden, wesentlich größer sind, als die Adsorptiv-Adsorptiv-Wechselwirkungen. Als g^E -Modelle können zum Beispiel das Modell von Wilson [40] oder das UNIQUAC-Modell [52] verwendet werden.

4 Experimentelle Arbeiten

Im experimentellen Teil dieser Arbeit sollten Adsorptionsgleichgewichte organischer Dämpfe an drei unterschiedlich dealuminierten Y-Zeolithen untersucht werden. Diese Untersuchungen stellen eine Ergänzung zu bereits ermittelten Adsorptionsgleichgewichten an diesen Zeolithen dar. Damit steht eine umfangreiche Datenbasis an drei definierten Zeolithen zur Verfügung. Sie eignen sich für Untersuchungen des Einflusses einer unterschiedlichen Dealuminierung der Zeolithe und des Einflusses unterschiedlicher Adsorptiveigenschaften auf das Adsorptionsgleichgewicht. Außerdem bilden diese experimentellen Daten die Grundlage eines Modellvergleiches, bei dem unterschiedliche Modelle zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten untersucht werden. Nach der Vorstellung der Materialeigenschaften wird kurz auf die Messtechnik eingegangen, bevor die Ergebnisse dieser Untersuchungen präsentiert werden.

4.1 Materialien

4.1.1 Adsorbentien

Als Adsorbentien wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen Y-Zeolithe der Degussa AG eingesetzt.

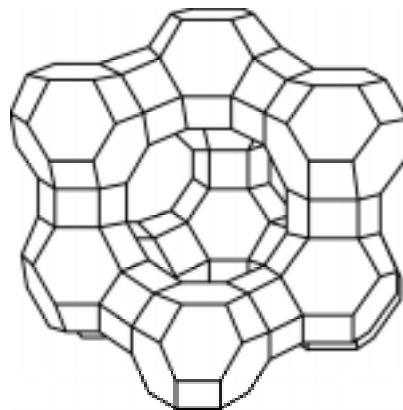


Bild 4.1 Faujasit-Struktur eines Y-Zeolithen

Zeolithe sind Alumosilikate mit SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraedern als Grundbausteinen, die über die Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Der Ladungsausgleich erfolgt über Kationen wie z.B. H^+ oder Na^+ . Die Tetraeder sind zu Kubooktaedern, den sogenannten β -Käfigen verknüpft, die wiederum über sechs Sauerstoffatome miteinander zu α -Käfigen verbunden sind. Dieser α -Käfig ist über vier zwölfgliedrige Öffnungen zugänglich, wobei die Weite dieser

Öffnungen kationenabhängig ist und zwischen 0,74 und 0,78 nm variiert. Der α -Käfig hat einen freien Durchmesser von 1,3 nm. Die typische Zusammensetzung einer Einheitszelle des Y-Zeolithen ist $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$.

Durch verschiedene Dealuminierungsverfahren (SiCl_4 , Wasserdampf, EDTA, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) kann das Si/Al-Verhältnis in einem weiten Rahmen variiert werden. Dabei werden AlO_4^- -Einheiten gegen SiO_4 -Einheiten ausgetauscht. Dieses führt zu einer Abnahme der Hydrophilie und damit zu einer verbesserten Adsorptionsneigung für unpolare Komponenten. Gleichzeitig kommt es zu einer minimalen Verringerung der Porenweite, einem kleineren Mikroporenvolumen und einer veränderten Acidität. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Zeolithe wurden von der Degussa AG nach dem Verfahren von Beyer und Belenykaja mit SiCl_4 dealuminiert [62] und haben Si/Al-Verhältnisse von 13, 55 und 100. So stehen drei Zeolithe mit unterschiedlicher Polarität und damit unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften zur Verfügung. Umfangreiche Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften der verwendeten Zeolithe wurden von Meyer durchgeführt [37].

4.1.2 Adsorptive

Als Adsorptive wurden Dämpfe organischer Lösungsmittel verwendet. Die Auswahl der Lösungsmittel orientiert sich zum einen an der technischen Anwendung bei der Abluftreinigung, zum anderen an der sinnvollen Ergänzung der bereits in früheren Arbeiten vermessenen Adsorptionsgleichgewichte auf diesen Zeolithen. So wurden die Alkohole Methanol, Ethanol und 1-Propanol vermessen, während in früheren Arbeiten bereits 1-Propanol und 1-Butanol vermessen wurde [9] [21]. Aus der Gruppe der cyclischen Ether wurde Tetrahydrofuran und aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe 1,2-Dichlorethan vermessen. Die Gruppe der Alkane wurde durch Messungen von n-Octan und Methylcyclohexan abgedeckt, während die aromatischen Verbindungen durch Toluol repräsentiert wurden, welches aber auch schon in [9] vermessen wurde. Aus der Gruppe der Ketone wurden in [21] bereits Messungen von 2-Butanon an diesen Y-Zeolithen präsentiert. Außerdem wurden noch die Adsorptionsgleichgewichte von Wasser an den drei Zeolithen vermessen. Mit den hier aufgelisteten Komponenten wurden Reinstoffgleichgewichte, sowie eine Auswahl an binären und ternären Gleichgewichten ermittelt.

In der folgenden Tabelle sind einige physikalische Eigenschaften der Komponenten aufgelistet [23].

Adsorptive	Normalsiedepunkt in K	Dipolmoment in Debye	Molgewicht in g/mol	Sättigungsdampfdruck in kPa bei 298,15 K
Methanol	337,85	1,70	32,04	16,938
Ethanol	351,46	1,69	46,07	7,852
1-Propanol	370,40	1,68	60,10	2,731
1-Butanol	390,90	1,66	74,12	0,922
2-Butanon	352,75	3,30	72,11	12,055
Toluol	383,85	0,40	92,14	3,791
Tetrahydrofuran	339,15	1,63	72,11	21,622
Methylcyclohexan	374,80	0,00	98,19	6,181
n-Octan	398,90	0,00	114,23	1,865
1,2-Dichlorethan	356,60	1,80	98,96	10,536
Wasser	373,15	1,85	18,02	3,158

Tabelle 4.1 Physikalische Eigenschaften der verwendeten Komponenten

Mit den gemessenen Adsorptionsgleichgewichten steht nun ein umfangreicher Überblick über die Gleichgewichte organischer Dämpfe an den drei dealuminierten Y-Zeolithen zur Verfügung.

4.2 Messmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Messmethoden zur Ermittlung von Adsorptionsgleichgewichten herangezogen. Diese beiden Methoden, die hier nur kurz vorgestellt werden sollen, da sie jeweils schon in anderen Arbeiten beschrieben wurden, unterscheiden sich grundsätzlich, hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten und im Messprinzip. Beide Methoden erlauben Messungen in ähnlichen Temperatur- und Druckbereichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Adsorptionsgleichgewichte zwischen 288,15 K und 338,15 K und Partialdrücken von 0,04 kPa bis 3,0 kPa aufgenommen. Mit der gravimetrischen Methode, die bereits von Köster beschrieben wurde [63], besteht nur die Möglichkeit, Reinstoffgleichgewichte zu messen. Die Strömungsapparatur, die von Sakuth beschrieben wurde [9], erlaubt die Messung von Reinstoff-, binären und ternären Adsorptionsgleichgewichten. Nach der Vorstellung der beiden Methoden wird noch kurz auf die jeweiligen Vor- und Nachteile der Apparaturen eingegangen.

4.2.1 Gravimetrische Methode

Die Messmethode beruht auf der gravimetrischen Erfassung der Gewichtszunahme eines Adsorbens durch die Adsorption eines Lösungsmitteldampfes bei konstanter Temperatur und konstantem Partialdruck des Lösungsmittels. Die Apparatur, die in Bild 4.2 schematisch dargestellt ist, ist eine Mikrowaage der Firma Sartorius (Modell M25V).

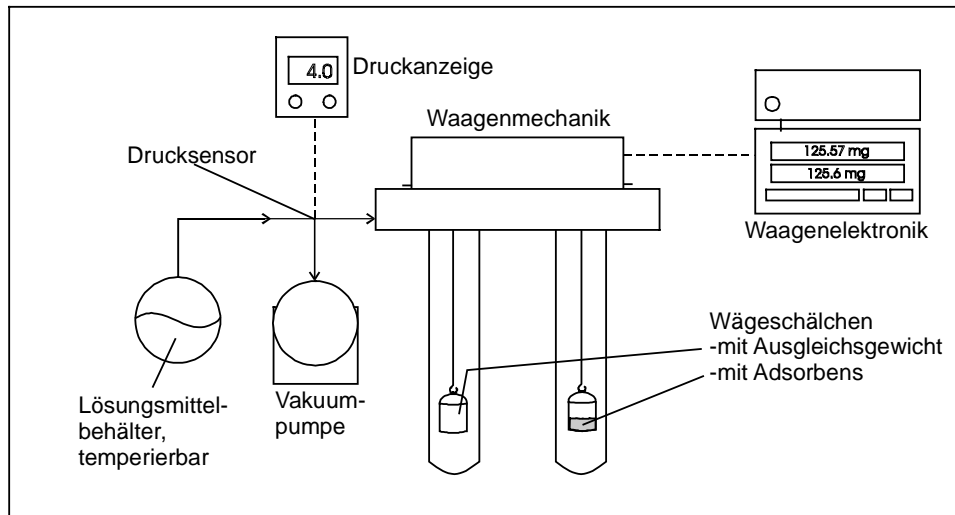


Bild 4.2 Schema der Adsorptionsbalkenwaage

Die Mikrowaage ist eine elektronisch geregelte, elektromagnetisch gewichtskompensierende Balkenwaage mit einer maximalen Belastung von 25 g. Sie arbeitet mit zwei Messbereichen, wobei der erste Bereich eine Belastung bis 1100 mg kompensieren kann (Genauigkeit: 10 μg), während der zweite Bereich eine Belastung bis 200 mg bei einer Genauigkeit von 1 μg kompensiert. Die Einstellung des Lösungsmitteldampfdruckes erfolgt über die Temperatur des Lösungsmittels, indem dieses mit Hilfe eines Kryostaten (Lauda RC 6) gekühlt wird. Zur Berechnung des Dampfdruckes bei der gewählten Temperatur wird die Dampfdruckgleichung nach Antoine herangezogen. Außerdem ist der durch das vorhandene Gas verursachte Auftrieb zu berücksichtigen. Hierzu wird in der Regel eine Auftriebskorrektur durchgeführt. Bei kleinen Drücken, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, kann darauf aber verzichtet werden, da bei diesen Bedingungen dieser Einfluss nur marginal ist.

In Bild 4.3 wird schematisch die Beladungszunahme im Verlauf von zwei Messungen dargestellt. Die senkrechte Gerade repräsentiert hierbei den Zeitpunkt der Dampfdruckerhöhung des Adsorptivs.

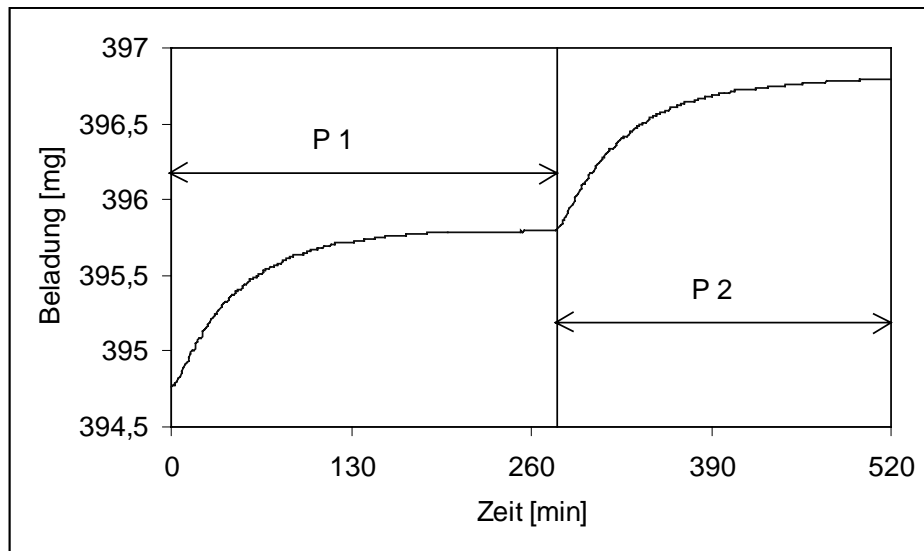


Bild 4.3 Schematische Darstellung der Beladungszunahme gegen die Zeit bei konstantem Druck; es sind zwei Messpunkte wiedergegeben, wobei $P 2 > P 1$

Aus der Graphik wird der steile Beladungsanstieg zu Beginn der Messung deutlich. Der wesentlich flachere Anstieg am Ende der Messung ist auf die Diffusion zu den Partikeln zurückzuführen, die hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Erfolgt kein Beladungsanstieg mehr, so hat sich das Adsorptionsgleichgewicht bei dem gegebenen Dampfdruck eingestellt und die Messung ist abgeschlossen.

4.2.2 Strömungsapparatur

Bei der verwendeten Strömungsapparatur, die nach dem Prinzip der Frontalanalyse arbeitet, wird ein Adsorbens von einem konstanten Adsorptivstrom durchströmt. Aufgrund der Änderung der Zusammensetzung dieses Adsorptivstromes nach der Adsorption können die Molenbrüche in der Adsorbatphase, sowie die Gesamtbeladung berechnet werden. Die verwendete Messapparatur ermöglicht die Bestimmung von Reinstoffisothermen und Reinstoffisobaren, sowie die isotherm-isobare Ermittlung von binären und ternären Adsorptionsgleichgewichten. In Bild 4.4 ist der prinzipielle Aufbau der Apparatur dargestellt.

Ein Trägergas nimmt in den Sättigern die gewünschte Menge des Lösungsmittels auf, wobei die Einstellung der gewünschten Partialdrücke durch die Variation der Sättigertemperaturen geregelt werden kann. Die Gasströme werden in einer Mischkammer gemischt und über den Adsorber geleitet. Der den Adsorber verlassene Gasstrom wird in bestimmten Zeitabständen analysiert, indem eine bestimmte Probenmenge mit Hilfe des Sechswegenventils und der darin

enthaltenen Probenschleife in den Gaschromatographen injiziert wird. Als Detektor kann ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) für nichtbrennbare Komponenten wie Wasser oder ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet werden. Die Signale des Gaschromatographen werden mit dem Integrator aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgt dann mit Hilfe eines Computers. Ein zweiter, im Schema nicht dargestellter Adsorber wird gleichzeitig desorbiert, indem er mit Hilfe eines Ofens schrittweise auf 300°C erhitzt und dabei von einem reinen Gasstrom durchspült wird. Als Trägergas für die Adsorption und als Spülgas für die Desorption wird Stickstoff bei der Verwendung des FID, und Wasserstoff bei der Verwendung des WLD verwendet.

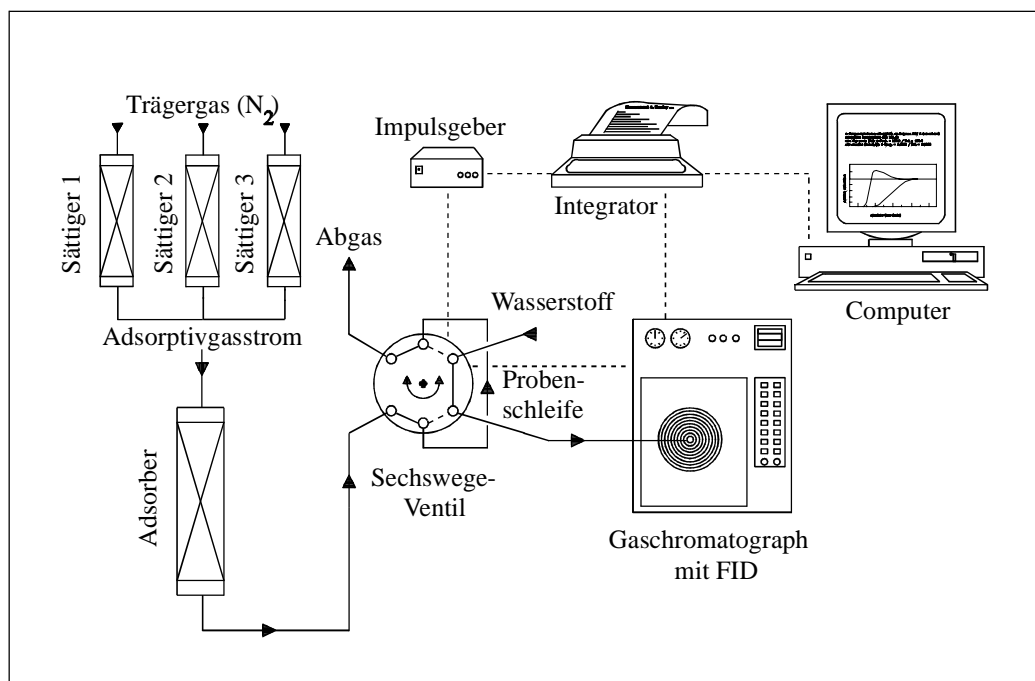


Bild 4.4 Schema der Strömungsapparatur zur Messung von Adsorptionsgleichgewichten

Als Resultat einer Messung ergeben sich Durchbruchskurven, aus denen die Berechnung der Beladungen möglich ist. Eine typische Durchbruchskurve für ein ternäres Gleichgewicht ist in Bild 4.5 dargestellt.

Bei der hier gewählten Darstellung wird die relative Sättigung des Adsorberaustrittsstromes mit den jeweiligen Komponenten gegen die Zeit aufgetragen, wobei sich die relative Sättigung aus der Konzentration am Adsorberausgang dividiert durch die Konzentration am Adsorbereingang ergibt.

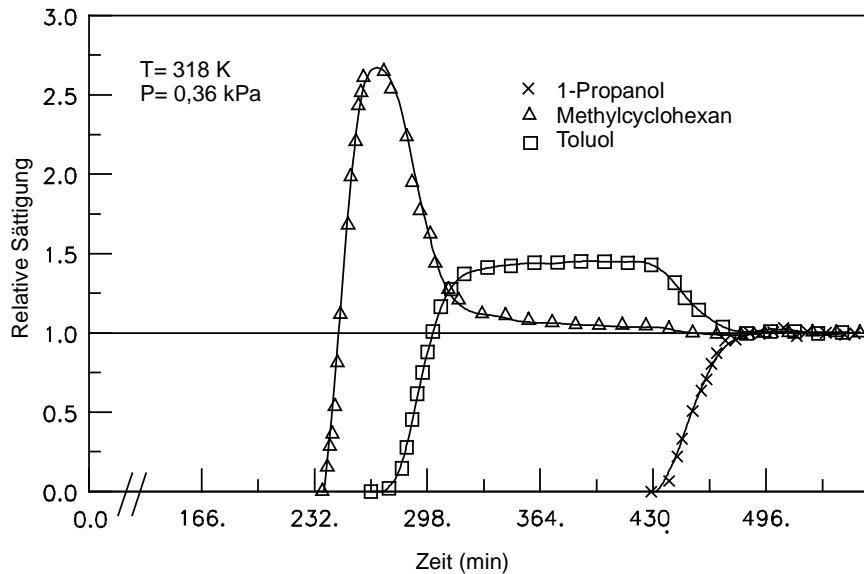


Bild 4.5 Durchbruchskurve eines ternären Adsorptionsgleichgewichtes am Zeolith DAY-13

Bei dieser Darstellung wird deutlich, dass die Konzentration der beiden weniger gut adsorbierbaren Komponenten (hier Toluol und Methylcyclohexan) am Ausgang des Adsorbers zeitweise deutlich höher ist als am Adsorbereingang. Dieses Phänomen lässt sich durch Verdrängungseffekte durch die besser adsorbierbaren Komponenten erklären. Dieses führt bei einem ternären Gleichgewicht zur Ausbildung von insgesamt drei Adsorptionsfronten, die nacheinander den Adsorber verlassen. Die erste Front enthält nur die Komponente mit der geringsten Adsorptionsneigung (hier Methylcyclohexan), während die zweite Front ein Gleichgewicht aus den beiden Komponenten mit den kleineren Adsorptionsneigungen enthält. Nach dem Durchbruch der dritten Adsorptionsfront hat sich das endgültige Adsorptionsgleichgewicht auf dem Zeolithen eingestellt. Aus den Flächen vor den Durchbruchskurven unterhalb der relativen Sättigungslinie von eins und den Flächen zwischen den Durchbruchskurven und der relativen Sättigungslinie von eins lassen sich unter Zuhilfenahme einer Dampfdruckgleichung (z.B. Antoine) und einer Zustandsgleichung (z.B. Soave-Redlich-Kwong) sowie experimentellen Parametern, wie Durchflussgeschwindigkeit, Druckverlust in der Apparatur, Messdauer usw. die jeweiligen Molenbrüche berechnen [64].

4.2.3 Vergleich der Methoden

Die beiden vorgestellten und im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden unterscheiden sich sowohl im Verfahrensprinzip, wie auch im Anwendungsbereich. Die Frontalanalyse unter Verwendung der Strömungsapparatur ist ein dynamisches Verfahren, während die gravi-

metrische Methode zu den statischen Verfahren zu rechnen ist. Die gravimetrische Methode eignet sich hier nur für die Ermittlung von Reinstoffadsorptionsgleichgewichten, da eine Analyse der Adsorbatphase nicht möglich ist. Diese Methode ermöglicht eine relativ schnelle Aufnahme der Gleichgewichte mit einem geringen Aufwand für die Auswertung. In der Literatur werden auch Möglichkeiten beschrieben, diese Methode auf die Ermittlung von höheren Gleichgewichten auszudehnen, wobei hier nur die Gesamtbeladung bei einer gegebenen Gas- oder Dampfphasenzusammensetzung und Temperatur ermittelt wird. Die Adsorbatphasenzusammensetzung wird dabei mit geeigneten Modellen unter Zuhilfenahme der Gesamtbeladung und der Reinstoffisothermen berechnet [65].

Die Vorteile der Strömungsapparatur liegen in der Ermittlung höherer Gleichgewichte ohne eine entscheidende Zunahme des experimentellen Aufwandes im Vergleich zu den Reinstoffmessungen mit dieser Apparatur. Der zeitlimitierende Faktor bei den Messungen ist in der Regel die zwischen der Aufnahme einzelner Messpunkte notwendige Desorption des Adsorbens, die etwa 8 h in Anspruch nimmt. Die im Rahmen der Messungen erhaltenen Durchbruchkurven erlauben neben der Berechnung der Adsorbatphasenmolenbrüche und der Gesamtbeladung erste Aussagen über das Vorliegen von für die technische Anwendung günstigen Durchbruchkurvenformen. Günstige Durchbruchkurvenformen wären zum Beispiel ein entsprechend später Durchbruch der Komponenten mit einer möglichst steilen Adsorptionsfront.

4.3 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen einige der ermittelten Adsorptionsgleichgewichte präsentiert werden. Eine vollständige Auflistung der Messergebnisse befindet sich im Anhang.

4.3.1 Reinstoffgleichgewichte

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 51 Reinstoffisothermen organischer Dämpfe an dealuminierten Y-Zeolithen ermittelt. Die im Folgenden vorgestellten Isothermen, bei denen die Beladung gegen den Partialdruck des Adsorptivs aufgetragen wurde, wurden jeweils mit der Isothermengleichung korreliert, die die besten Anpassungsergebnisse für dieses System liefert.

Alkohole und Wasser

Als erstes soll eine Gruppe von Reinstoffisothermen präsentiert werden, an der auch einige Probleme, vor allem bei der Anpassung dieser Ergebnisse, gezeigt werden können. Die Reinstoffisothermen der Komponenten Methanol, Ethanol, 1-Propanol [9] und 1-Butanol [21] am Zeolithen DAY-55 wurden mit der Strömungsapparatur aufgenommen. Des Weiteren wurde hier zur Ergänzung der Reihe auch die Isotherme von Wasser am DAY-55 dargestellt, da sich Wasser aufgrund der Möglichkeit ebenfalls wie die Alkohole Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, und aufgrund der Polarität (siehe Tabelle 4.1) als erstes Glied in diese Reihe einordnen lässt.

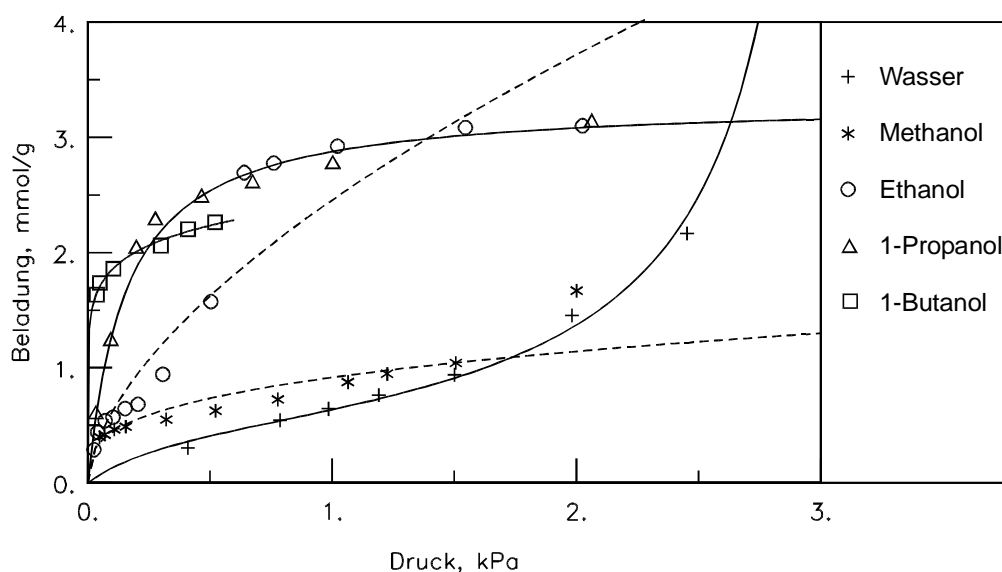


Bild 4.6 Reinstoffisothermen der Alkohole am Zeolithen DAY-55 bei 298,15 K

Die in Bild 4.6 dargestellten Reinstoffisothermen der Alkohole und Wasser wurden mit den Isothermengleichungen nach BET (Wasser), Freundlich (Methanol, Ethanol), Langmuir (1-Propanol) und Tóth (1-Butanol) angepasst. Der Graphik ist zu entnehmen, dass es nicht möglich ist, die experimentellen Ergebnisse von Methanol und Ethanol mit einer Isothermengleichung nach BET, Freundlich oder Langmuir zufriedenstellend zu korrelieren. Daher wurden die Isothermen hier gestrichelt dargestellt.

Die Isothermen zeigen, dass sich das Adsorptionsverhalten bei den einzelnen Alkoholen stark ändert. So wechselt die Isothermenform vom Typ II nach der BET-Klassifikation [14] beim Wasser über Typ IV bei den kurzkettigen Alkoholen Methanol und Ethanol zum Typ I (Langmuir-Form) beim 1-Butanol. Dieser Wechsel der Isothermenform zeigt den Wechsel von der Mehrschichtenadsorption beim Wasser über die Adsorption an energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen des Zeolithen bei den kurzkettigen Alkoholen zur Monoschichtadsorption

beim 1-Butanol an. Die aus dem Bild 4.6 ersichtlichen Phänomene werden durch die Betrachtung der Parameter der Reinstoffisothermengleichungen und den entsprechenden Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten noch mal verdeutlicht, die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Außerdem lässt sich aus Tabelle 4.2 die nicht zufriedenstellende Anpassung der Gleichgewichtsparameter für Methanol und Ethanol mit der Freundlich-Gleichung ablesen.

Adsorptiv	Isothermengleichung	Parameter der Isothermengleichung	Abweichung in n_i
Wasser	BET	$n_{mi} = 0,5333 \text{ mmol/g}$; $b_i = 9,4900 \text{ kPa}^{-1}$; $P_i^S = 3,1579 \text{ kPa}$	6,08 %
Methanol	Freundlich	$a_i = 0,9157 \text{ mmol/(g kPa)}$; $c = 3,1428$	10,74 %
Ethanol	Freundlich	$a_i = 2,4551 \text{ mmol/(g kPa)}$; $c = 1,6705$	17,76 %
1-Propanol	Langmuir	$n_{mi} = 3,3203 \text{ mmol/g}$; $b_i = 6,4571 \text{ kPa}^{-1}$	3,55 %
1-Butanol	Tóth	$n_{mi} = 2,3005 \text{ mmol/g}$; $b'_i = 0,0246 \text{ kPa}$; $c = 0,7647$	2,46 %

Tabelle 4.2 Parameter der Reinstoffisothermengleichungen für die Adsorption der entsprechenden Adsorptive am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K

Das Auftreten der Isothermenform des Typ IV ist nicht nur vom Adsorptiv/Adsorbens-System, sondern auch von der Adsorptionstemperatur abhängig. So folgt nach Bild 4.6 die Adsorption von 1-Propanols einer Langmuir-Isothermenform (Typ I), während dieses bei höheren Adsorptionstemperaturen nicht mehr der Fall ist, wie aus der folgenden Abbildung ersichtlich wird. Im Bild 4.7 sind sechs Reinstoffisothermen des 1-Propanols am Zeolith DAY-55 bei Temperaturen von 278,15 K bis 328,15 K dargestellt, die mit der Adsorptionsskalenwaage ermittelt wurden. Aufgrund der Messmethode konnten die Isothermen bei 278,15 K und 288,15 K nicht über den gesamten Druckbereich gemessen werden, da es bei höheren Drücken zu Kondensationseffekten an Teilen der Anlage gekommen wäre, die die Ergebnisse verfälscht hätten.

Die Isothermen weisen bei tieferen Adsorptionstemperaturen eine Typ I-Isothermenform auf, während sich bei 308,15 K der Wechsel zur Isothermenform des Typs IV andeutet, der bei den beiden hohen Temperaturen deutlich ausgeprägt vorliegt. Eine Anpassung dieser experimentellen Daten mit der Gleichung nach Tóth, die hier die besten Anpassungsergebnisse liefert, oder einer anderen Isothermengleichung ist hier nur unzureichend möglich.

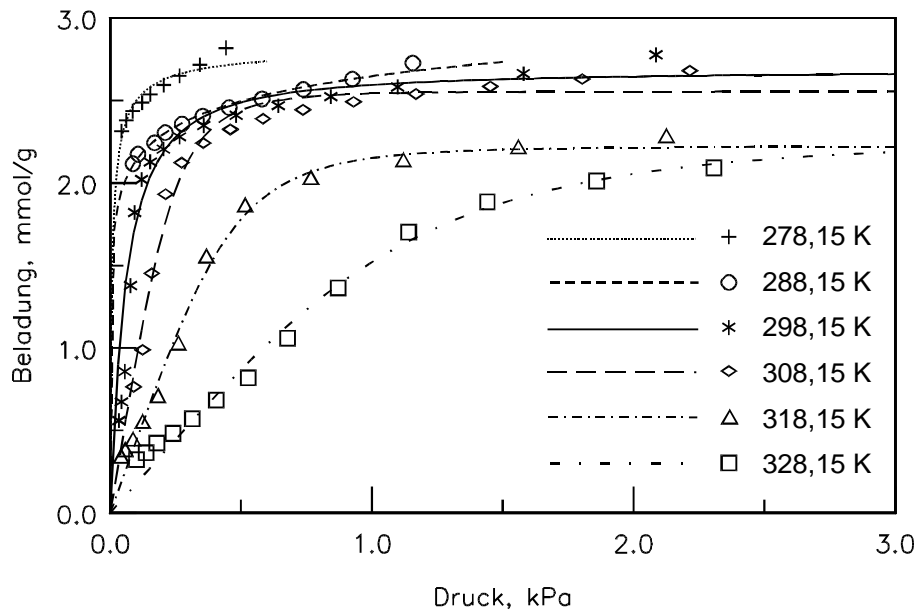


Bild 4.7 Reinstoffisothermen von 1-Propanol am Zeolith DAY-55 bei sechs Temperaturen und die Anpassungen mit der Tóth-Gleichung

Dieses wird auch bei der Betrachtung der in Tabelle 4.3 aufgelisteten Abweichungen zwischen den experimentellen und den mit den angebenen Parametern berechneten Werten deutlich. So liegen die Abweichungen für die Isothermen bei den höheren Temperaturen über 10 %.

Temperatur	n_{mi} [mmol/g]	b'_i [kPa]	c [-]	Abw. in n_i
278,15 K	2,8406	0,0185	0,7171	1,48 %
288,15 K	5,3160	0,0888	0,1220	0,62 %
298,15 K	2,5572	0,0067	2,4017	7,04 %
308,15 K	2,5566	0,0179	3,0706	4,50 %
318,15 K	2,2239	0,1128	3,2096	10,42 %
328,15 K	2,2749	0,6479	2,6166	11,24 %

Tabelle 4.3 Parameter der Tóth-Isothermen für die Adsorptiongleichgewichte von 1-Propanol am Zeolith DAY-55

Bei der Untersuchung der Parameter fällt auf, dass die mit der Tóth-Gleichung berechnete monomolekulare Endbeladung beim Adsorptiongleichgewicht bei 288,15 K deutlich von der sonst festzustellenden und zu erwartenden Tendenz, dass die monomolekulare Endbeladung mit steigender Adsorptionstemperatur fällt, abweicht. Dieses deutet darauf hin, dass bei den Messungen bei dieser Temperatur der Druck, bei der eine vollständige monomolekulare Beladung vorliegt, nicht erreicht wurde. Zwar geben die an diesen experimentellen Daten ange-

passten Parameter den Verlauf der Isotherme im gewählten Druckbereich sinnvoll wieder, aber eine physikalische Interpretation dieser Parameter ist aufgrund dessen nicht möglich.

Auch bei den höheren Adsorptionstemperaturen sind die Werte für die monomolekulare Endbeladung mit größerem Fehler behaftet, da hier, wie bereits erwähnt, Adsorption an energetisch unterschiedlichen Plätzen stattfindet und damit nicht mehr von einer monomolekularen Schicht gesprochen werden kann.

Eine Isothermenform des BET-Typs IV tritt in der Regel bei der Kapillarkondensation in Mesoporen auf [66]. Da bei den hier verwendeten Y-Zeolithen keine Mesoporen vorhanden sind kann diese Erklärung für das Phänomen nicht herangezogen werden. Verschiedene Untersuchungen von Adsorptionsgleichgewichten an Silicaliten machten deutlich, dass es weitere Ursachen für das Auftreten einer Typ-IV-Form geben muss [67] [68]. Silicalit ist ein aluminiumfreier ZSM-5-Zeolith, der Untersuchungen ohne den bei ZSM-Zeolithen ansonsten auftretenden Störungen durch vorhandene Kationen erlaubt. Die Adsorptionsgleichgewichte von p-Xylol und Benzol an Silicalit zeigen ebenfalls eine Typ-IV-Form, wobei ebenfalls keine Mesoporen zur Ausbildung der Kapillarkondensation vorhanden sind. Stattdessen wird die Heterogenität des Adsorbens für das Auftreten der BET-Form IV verantwortlich gemacht, wobei davon ausgegangen werden muss, dass nicht die Heterogenität des Adsorbens durch vorhandene Kationen, sondern eine strukturelle Heterogenität, verursacht durch die unterschiedlichen Porensysteme (größere gerade Poren und kleinere Zickzack-Poren) hierfür verantwortlich ist [69]. Im Gegensatz dazu muss bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zeolithen davon ausgegangen werden, dass aufgrund der nicht vollständigen Dealuminierung noch Kationen vorhanden sind, die die Heterogenität erzeugen und damit für die Typ-IV-Form verantwortlich sind.

Die im Folgenden zu behandelnden Gleichgewichte von Ethanol am Zeolith DAY-55 wurden bereits am Anfang dieses Kapitels vorgestellt. Hier sollen sie noch mal genauer untersucht werden, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Form der Durchbruchkurven dieser Gleichgewichte gelegt werden soll. In Bild 4.8 ist die entsprechende Reinstoffisotherme von Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K dargestellt, wobei hier auf den Versuch einer Beschreibung durch ein Isothermenmodell verzichtet wurde. Es handelt sich offensichtlich um eine zweistufige Isotherme. Bei der ersten Stufe kommt es nach einem steilen Anfangsanstieg bei einem Adsorptivdruck von etwa 200 Pa zu einem ersten Sättigungsphänomen, was sich durch das Abflachen der Kurve zeigt. Ab einem Adsorptivdruck von etwa 300 Pa steigt die Beladung mit der Zunahme des Druckes wieder stärker, wobei eine maximale Beladungs-

steigerung bei etwa 500 Pa erreicht wird. Das anschließende Abflachen der Kurve beruht wiederum auf der zunehmenden vollständigen Belegung der vorhandenen Adsorptionsplätze. Es tritt also wieder ein Sättigungsphänomen ein.

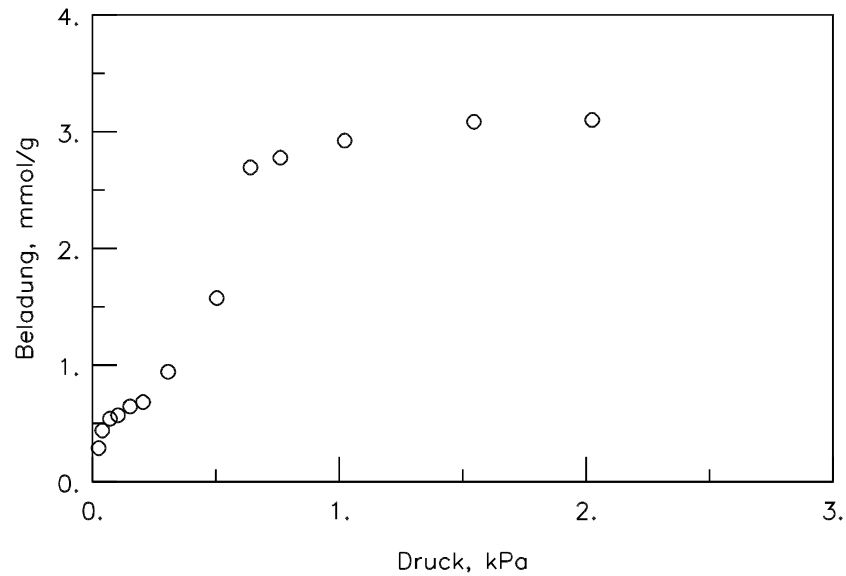


Bild 4.8 Reinstoffisotherme des Gleichgewichtes Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K

Dieses Verhalten der Reinstoffisothermen, welches eine Beschreibung mit einfachen Modellen annähernd unmöglich macht, zeigt sich auch bei der Untersuchung der Durchbruchkurven dieses Systems. In Bild 4.9 und Bild 4.10 ist eine Auswahl der Durchbruchkurven, die die Grundlage zur Berechnung der Reinstoffisotherme bei der Verwendung der Strömungsapparatur als experimentelle Methode bilden, wiedergegeben.

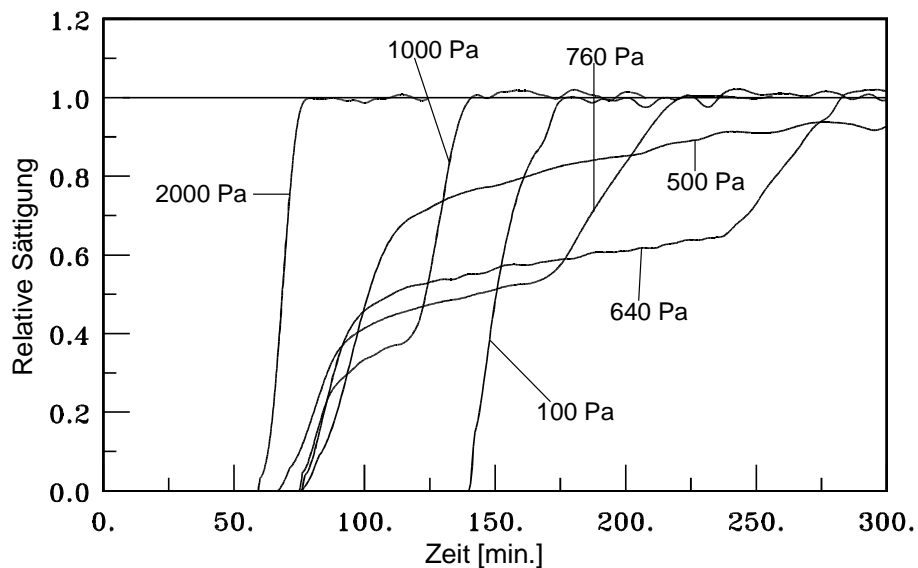


Bild 4.9 Durchbruchkurven für Ethanol-DAY-55-Gleichgewichte bei verschiedenen Drücken und einer Adsorptionstemperatur von 298,15 K

In der auf den ersten Blick recht unübersichtlichen Darstellung in Bild 4.9 sind die Durchbruchskurven der Ethanol-Gleichgewichte am Zeolith DAY-55 bei unterschiedlichen Drücken wiedergegeben. Dabei wird die relative Sättigung gegen die Zeit aufgetragen, wie es bereits in Kap. 4.2.2 erläutert wurde. Auf die Darstellung der experimentellen Werte wurde verzichtet, die Kurven geben die Spline-Interpolation dieser experimentellen Werte und damit das Aussehen der Durchbruchskurve wieder. Darüber hinaus wurde der zeitliche Rahmen bei dieser Darstellung auf 300 min. begrenzt, um die Darstellung zu erleichtern. Bei den Durchbruchskurven, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht die relative Sättigung von eins erreicht haben, wurde die Messung selbstverständlich fortgesetzt.

Der unterschiedliche Adsorptivdruck hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Durchbruchskurvenform und vor allem auf die Durchbruchzeit. Allerdings ist zu beachten, dass es aufgrund unterschiedlicher Durchflussmengen bei den Messungen zu leichten Verschiebungen der Kurven kommen kann. Die Durchflussmengen bei den einzelnen Messungen sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Adsorptivdruck [Pa]	100	500	640	760	1000	2000
Durchflussmenge [cm ³ /min]	62,85	42,68	43,26	47,01	47,48	41,78

Tabelle 4.4 Durchflussmenge des Gasgemisches bei den einzelnen Messungen

Die Ähnlichkeiten der Durchflussmengen, vor allem im Bereich mittlerer Drücke, erlauben hier jedoch den Vergleich der Durchbruchzeiten. Wie zu erwarten kommt es bei steigendem Adsorptivdruck zu einem früheren Durchbruch. So beginnt der Durchbruch der nicht dargestellten Gleichgewichte von 40 Pa nach 250 min., von 70 Pa nach 200 min. und von 200 Pa nach 100 min. Im mittleren Druckbereich von 500 bis 1000 Pa kommt es dagegen kaum zu einer Verschiebung des Durchbruchbeginns. Stattdessen kommt es zur Ausbildung einer weiteren Stufe in der Durchbruchskurve und zu einer starken Verzögerung des Erreichens der relativen Sättigung von eins. Der Übergang zwischen diesen beiden Formen wird durch die Kurve bei 500 Pa deutlich, die nach einem anfänglich steilen Anstieg einen nur geringen Anstieg der Beladung aufweist. Der Bereich der relativen Sättigung wird erst nach über 400 min. erreicht, ohne das sich eine zweite Stufe ausbildet, wie es bei den Durchbruchskurven bei leicht höherem Druck der Fall ist. Die Form der Durchbruchskurven ist gut in Bild 4.10 zu sehen, wo die einzelnen Durchbruchskurven nebeneinander dargestellt sind. Erst bei höheren Drücken zeigt sich wieder eine einstufige Durchbruchskurve mit einer Abhängigkeit des Durchbruchbeginns vom Adsorptivdruck.

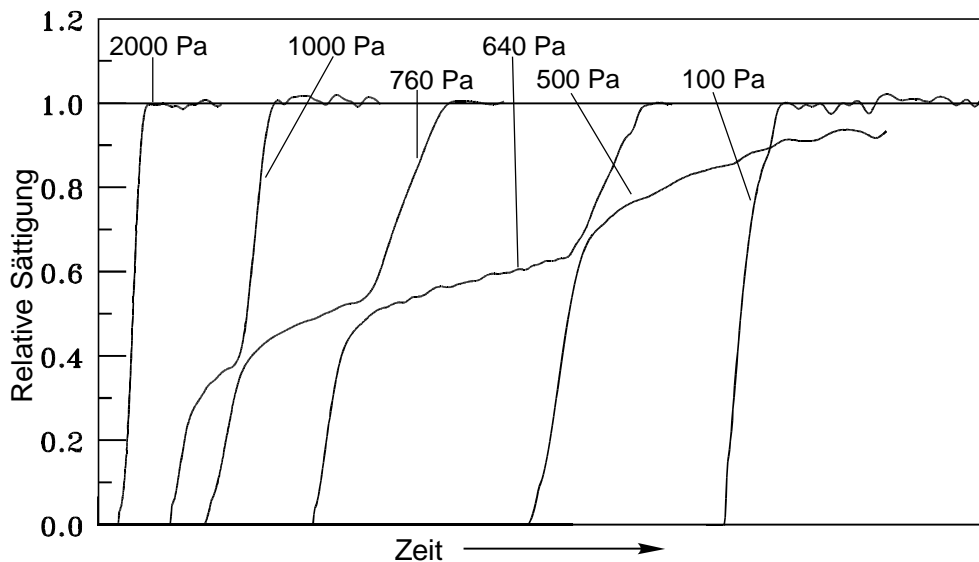


Bild 4.10 Durchbruchkurven für Ethanol DAY-55-Gleichgewichte bei 298,15 K

Das gezeigte Verhalten lässt den Schluss zu, dass es bei diesem Adsorptiv energetisch unterschiedliche Plätze gibt, die in Abhängigkeit vom Adsorptivdruck nacheinander besetzt werden. Dabei werden die Plätze mit einer geringeren Bindungsenergie erst ab einem Adsorptivdruck des Ethanols von ca. 350 bis 400 Pa besetzt. Dieser Wert ergibt sich, da es ab diesem Wert zur Ausbildung einer sehr breiten Durchbruchzone und bei noch höheren Drücken zur Ausbildung einer zweistufigen Durchbruchkurve kommt. Weiterhin lässt sich aus dem Beginn der zweiten Stufe der Durchbruchkurve bei Adsorptivdrücken von 640 bis 1000 Pa aus der relativen Sättigung zu diesem Zeitpunkt ein Druck von etwa 350 bis 400 Pa abschätzen.

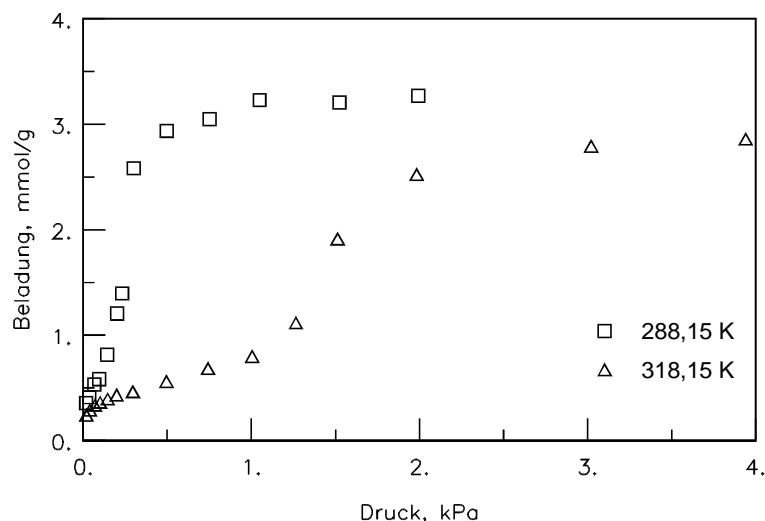


Bild 4.11 Reinstoffgleichgewichte von Ethanol an DAY-55 bei 288,15 K und 318,15 K

Wie schon bei der Untersuchung der 1-Propanol-Gleichgewichte (Bild 4.7) an diesem Zeolithen gezeigt wurde, ist dieses Adsorptionsverhalten stark temperaturabhängig. Dieses kann

auch anhand dieses Ethanolbeispiels gezeigt werden. Aus Bild 4.11 wird deutlich, dass es bei einer tiefen Adsorptionstemperatur bereits bei sehr kleinen Adsorptivdrücken zur Ausbildung einer zweiten Stufe in der Isotherme oder in der Durchbruchskurve kommt. Hier beginnt die Besetzung der energetisch tieferen Adsorptionsplätze schon bei Adsorptivdrücken von etwa 100 Pa. Bei der höheren Adsorptionstemperatur von 318,15 K zeigt sich erst bei einem Adsorptivdruck von 1200 bis 1500 Pa eine zweite Stufe in der Isotherme.

Als letztes werden im folgenden Bild 4.12 die Reinstoffisothermen von Wasser präsentiert, die erwartungsgemäß keine Langmuir-, sondern eine BET-II-Form zeigen.

Die entsprechenden Parameter der BET-Isothermen und die berechneten Abweichungen befinden sich in Tabelle 4.5.

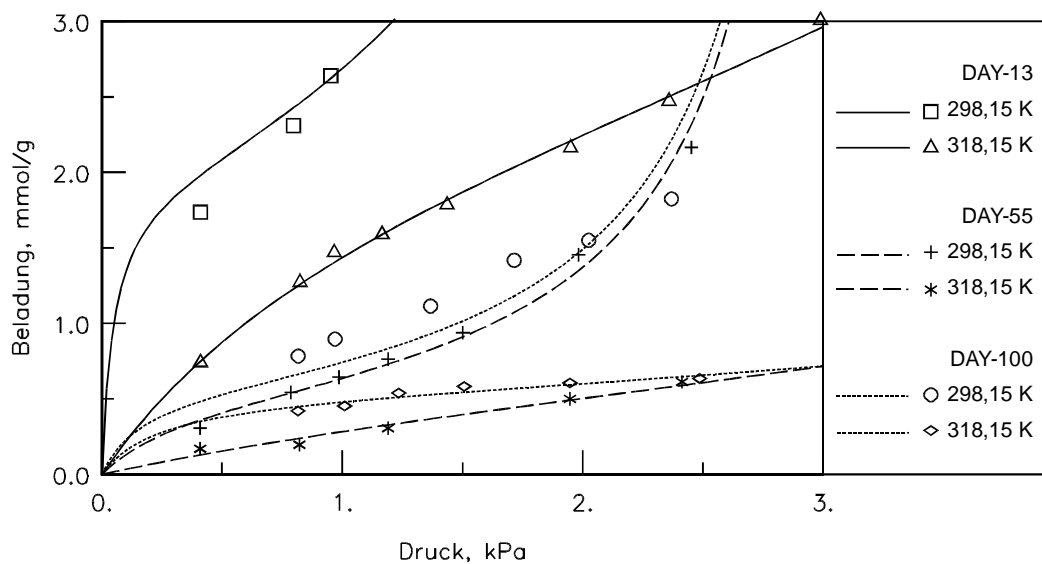


Bild 4.12 Reinstoffisothermen von Wasser an drei Zeolithen bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen

Zeolith	Temperatur [K]	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa]	P_i^S [kPa]	Abw. in n_i [%]
DAY-13	298,15	1,8956	66,6016	3,1579	14,61
	318,15	2,5406	8,7645	9,5598	1,71
DAY-55	298,15	0,5333	9,4900	3,1579	6,08
	318,15	0,7248	4,5910	9,5598	11,54
DAY-100	298,15	0,6748	20,3361	3,1579	16,31
	318,15	0,5186	40,5897	9,5598	4,91

Tabelle 4.5 Parameter der BET-Isotherme für die Adsorptionsgleichgewichte von Wasser an den drei Zeolithen

Der Grad der Dealuminierung des Zeolithen und der daraus resultierenden Zunahme der Hydrophobie hat nach Bild 4.12 einen großen Einfluss auf die Adsorptionsisotherme. So adsorbiert der hydrophilere Zeolith DAY-13 Wasser wesentlich besser als die beiden stärker dealuminierten Zeolithe DAY-55 und DAY-100.

Zwischen den Zeolithen DAY-55 und DAY-100 besteht kein entscheidender Unterschied in der Hydrophobie mehr, der durch die verstärkte Adsorption von Wasser zum Ausdruck kommen könnte. Vor allem im Bereich eines geringen Partialdruckes des Wassers adsorbiert der Zeolith DAY-100 Wasser nach diesen Messungen sogar besser, während bei höheren Partialdrücken der Zeolith DAY-55 eine leicht höhere Neigung zur Adsorption von Wasser aufweist, als der Zeolith DAY-100. Insgesamt sind die Anpassungsergebnisse für Reinstoffisothermen aber aufgrund der hohen Abweichungen unbefriedigend.

Tetrahydrofuran

Die in Bild 4.13 und Tabelle 4.6 dargestellten Reinstoffisothermen von Tetrahydrofuran (THF) an den drei Zeolithen bei einer Adsorptionstemperatur von 298,15 K zeigen den nur geringen Einfluss der unterschiedlichen Dealuminierung der Zeolithe auf diese Adsorptionsgleichgewichte. So liegen die mit Hilfe der Tóth-Gleichung ermittelten monomolekularen Endbeladungen der THF-Adsorption beim DAY-13 und DAY-55 bei einem fast identischen Wert, während die berechnete Endbeladung beim Zeolithen DAY-100 leicht höher liegt. Auch dieses lässt sich durch die Adsorption an der heterogenen Oberfläche erklären, das wiederum gleichzeitig zu einer schlechteren Beschreibung der experimentellen Werte durch eine Reinstoffisothermengleichung, wie der Tóth-Gleichung, führt. Bei höheren Adsorptionstemperaturen wird dieser Effekt ebenso wie beim 1-Propanol (siehe Bild 4.7) wesentlich ausgeprägter.

Zeolith	n_{mi} [mmol/g]	b'_i [kPa]	c [-]	Abw. in n_i [%]
DAY-13	2,1529	0,0743	0,7981	0,95
DAY-55	2,1153	0,1194	1,3962	3,67
DAY-100	2,2995	0,1014	1,6400	5,27

Tabelle 4.6 Parameter der Tóth-Isothermen für die Adsorptionsgleichgewichte von THF an den drei Zeolithen bei 298,15 K

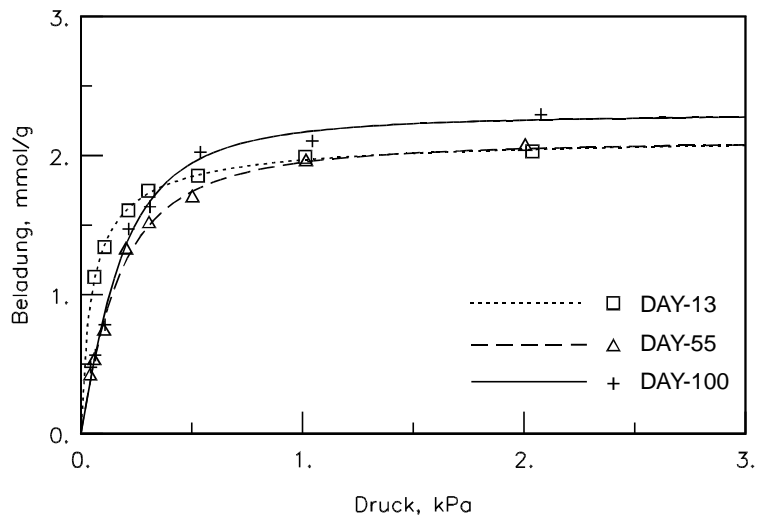


Bild 4.13 Reinstoffisothermen von THF an den drei Zeolithen bei 298,15 K; Anpassungen mit der Gleichung von Tóth

1,2-Dichlorethan

Auch die Adsorptionsgleichgewichte von 1,2-Dichlorethan am Y-Zeolithen zeigen bei höheren Adsorptionstemperaturen in Abhängigkeit vom Dealuminierungsgrad die Auswirkungen der unterschiedlichen Heterogenität des Adsorbens. Dieser Sachverhalt wird aus Bild 4.14 ersichtlich, in dem die Gleichgewichte bei der Adsorptionstemperatur von 318,15 K dargestellt sind. Die Heterogenität des Adsorbens führt gleichzeitig dazu, dass die Anpassungen mit den Reinstoffisothermenmodellen keine zufriedenstellenden Ergebnisse mehr liefern, was vor allem bei der Anpassung der Ergebnisse am Zeolith DAY-55 und DAY-100 (Tabelle 4.7) deutlich wird. Es fällt weiter auf, dass die Dealuminierung des Zeolithen bis auf den Wechsel zur Isothermenform des Typ IV keinen entscheidenden Einfluss auf die Adsorptionsgleichgewichte dieser Komponente hat.

Zeolith	n_{mi} [mmol/g]	b'_i [kPa]	c [-]	Abw. in n_i [%]
DAY-13	2,1306	0,0563	2,1728	4,70
DAY-55	2,0071	0,0448	4,0947	10,69
DAY-100	2,1491	0,0045	8,2310	12,35

Tabelle 4.7 Parameter der Tóth-Gleichung für die Adsorptionsgleichgewichte von 1,2-Dichlorethan an den drei Zeolithen bei 318,15 K

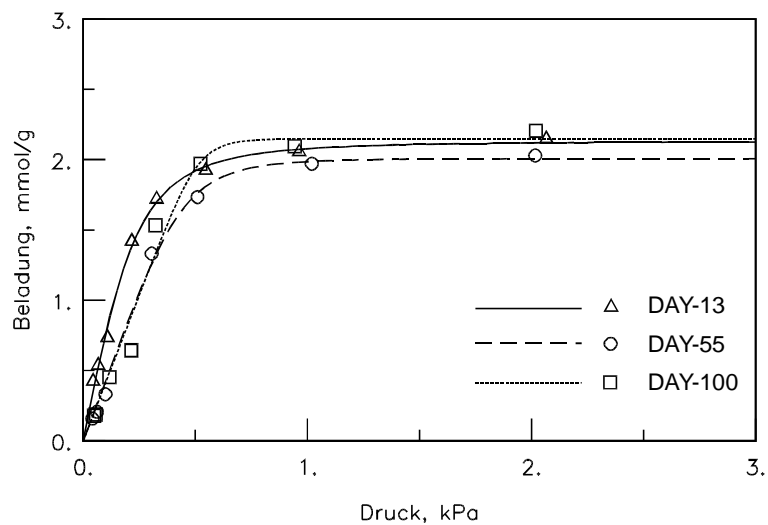


Bild 4.14 Reinstoffisothermen von 1,2-Dichlorethan an den drei Zeolithen bei 318,15 K, Anpassung mit der Gleichung von Tóth

Alkane

Aus der Gruppe der Alkane wurden die Adsorptionsgleichgewichte von Methylcyclohexan als cyclisches Alkan und n-Octan als aliphatischer Vertreter an den drei Zeolithen bestimmt. Die in Bild 4.15 dargestellten Isothermen des Methylcyclohexans am Zeolith DAY-55 bei vier Temperaturen zeigen, dass hier ein Adsorptionsverhalten nach Langmuir vorliegt. Auch bei höheren Temperaturen ist kein Wechsel zu einer anderen Isothermenform festzustellen, was auch durch frühere Untersuchungen am Zeolith DAY-100 bestätigt wird [64]. Die graphische Darstellung (Bild 4.15) und die in Tabelle 4.8 angegebenen berechneten Abweichungen für die Anpassung zeigen, dass die experimentellen Werte im gemessenen Bereich gut mit der gewählten Gleichung von Tóth wiedergegeben werden.

Temperatur [K]	n_{mi} [mmol/g]	b'_i [kPa]	c [-]	Abw. in n_i [%]
288,15	1,5769	0,0325	0,5703	2,25
298,15	1,6301	0,0489	0,3770	2,24
308,15	1,8449	0,0694	0,2305	0,54
318,15	1,4659	0,0506	0,4996	1,02

Tabelle 4.8 Parameter der Tóth-Isothermen für die Adsorptionsgleichgewichte von Methylcyclohexan am Zeolith DAY-55

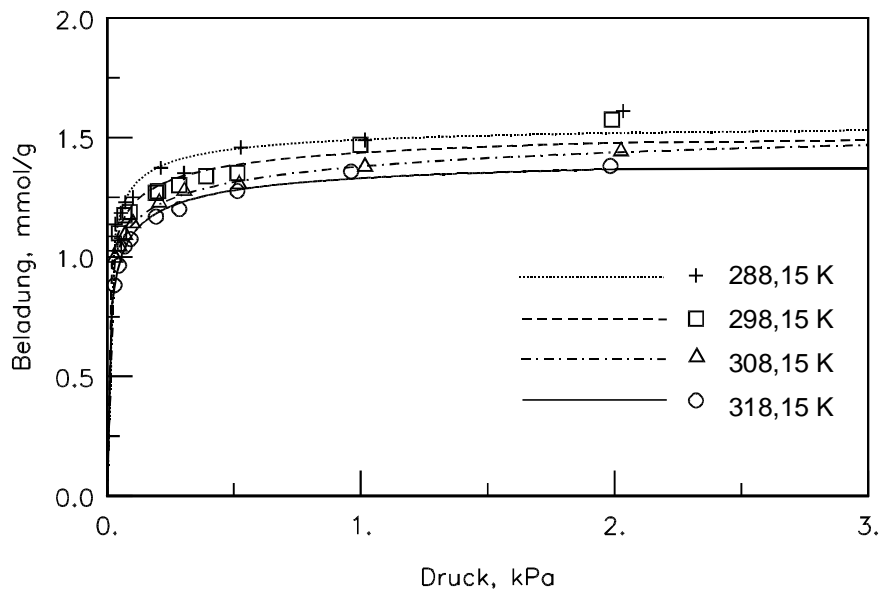


Bild 4.15 Reinstoffisothermen von Methylcyclohexan am Zeolith DAY-55 bei vier Temperaturen; Anpassung mit der Tóth-Gleichung

Die in Tabelle 4.8 angegebenen Isothermenparameter belegen allerdings, dass bei höheren Druckwerten Probleme bei der Korrelation auftreten. Die ermittelten monomolekularen Endbeladungen (n_{mi}) entsprechen nicht den Erwartungen für ein solches Gleichgewicht. Vielmehr ist bei diesen Bedingungen zu erwarten, dass die monomolekularen Endbeladungswerte mit steigender Temperatur fallen. Das dieses hier nicht beobachtet wird zeigt, dass bei den Messungen der waagerechte Isothermenverlauf bei höheren Drücken noch nicht erreicht wurde.

Bewertung der ermittelten Reinstoffisothermen

Die Ergebnisse der Reinstoffmessungen haben gezeigt, dass sich bei vielen Adsorptiven ein Wechsel in der Isothermenform von einer Langmuir-Form (BET-Typ I) zu einer Typ IV-Form ergibt. In diesen Fällen liegt hier keine monomolekulare Beladung an einer homogenen Oberflächen vor, sondern es kommt aufgrund der heterogenen Eigenschaften des Zeolithen zu einer ausgeprägten Differenzierung einzelner Adsorptionsplätze. Gleichzeitig zeigt sich ein entscheidender Unterschied zur Adsorption von Alkoholen an Aktivkohlen mit einer ebenfalls heterogenen Oberfläche. So kommt es bei der Adsorption der Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol an Aktivkohle zur Ausbildung einer Isothermenform des Typ I [70]. Solches Verhalten ist zu beachten, wenn über den Ersatz von Aktivkohlen durch dealuminierte Y-Zeolithe als Adsorbentien diskutiert wird [71]. Ein Ersatz der Aktivkohle durch partiell dealuminierte Y-Zeolithe (z.B. DAY-100) würde sich negativ auswirken, da der

Durchbruch bei diesen Komponenten und DAY-100 relativ früh beginnt, die Kapazität des DAY-100 aber erst sehr viel später vollständig ausgenutzt sein würde. Um geforderte Maximalkonzentrationen am Adsorberausgang nicht zu überschreiten ist also ein vorzeitiges Umschalten auf einen anderen Adsorber notwendig, wodurch ein Teil des Adsorbers ungenutzt bleibt.

Es hat sich herausgestellt, dass eine Beschreibung der Reinstoffisothermen der Alkohole an Y-Zeolithen mit den Modellen wie Langmuir, Tóth oder Freundlich aufgrund dieser Differenzierung zwischen einzelnen Adsorptionsplätzen nur sehr begrenzt und nur mit großen Abweichungen möglich ist.

Eine ausgeprägte Isothermenform des Typ IV tritt vor allem bei höheren Adsorptionstemperaturen bei polaren Adsorbentien wie kurzkettigen Alkoholen, Tetrahydrofuran oder 1,2-Dichlorethan am Zeolith DAY-100 und DAY-55 auf. In diesem Kontext stellt sich die Frage, warum der Zeolith DAY-13 eine Ausnahme bildet. Ein höherer Dealuminierungsgrad führt zu einer Homogenisierung der Oberfläche, gleichzeitig scheinen die noch vorhandenen Al-Positionen, auch der DAY-100 ist nicht vollständig dealuminiert, aber deutlich andere Bindungsenergien aufzuweisen, wie die homogene SiO₂-Oberfläche. An diesen polaren Positionen kommt es bevorzugt zu einer Adsorption von polaren Komponenten, wie kurzkettigen Alkoholen, Tetrahydrofuran oder 1,2-Dichlorethan.

Für unpolare Komponenten wie Alkane oder Toluol ist die Adsorption an diesen polaren Positionen nicht so ausgeprägt, so dass eine Auflösung einzelner Stufen in einer Durchbruchskurve oder direkt in der Isotherme nicht möglich ist. Auch bei der Adsorption am Zeolith DAY-13 ist eine Auflösung einzelner Stufen in der Durchbruchskurve nicht möglich. Die Oberfläche des DAY-13 ist deutlich heterogener als die Oberfläche der beiden anderen Zeolithe. Dieses führt zu einer großen Anzahl energetisch unterschiedlicher Zentren, die sich mit der hier verwendeten Ermittlung der Durchbruchskurven nicht auflösen lassen. Auch bei den Reinstoffisothermen lassen sich keine energetisch unterschiedlichen Zentren auflösen, da hier vermutlich ein enger Übergang zwischen den einzelnen Energiestufen besteht.

Solche Reinstoffisothermen, die nicht einer Form des Typ-I (Langmuir-Form) entsprechen, lassen sich nur sehr begrenzt mit den „üblichen“ Modellen korrelieren. Dieses führt gleichzeitig dazu, dass sie sich auch nur begrenzt als Grundlage für die Korrelation oder Vorhersage von höheren Gleichgewichten eignen.

4.3.2 Binäre Adsorptionsgleichgewichte

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Strömungsapparatur 41 binäre Gleichgewichte vermessen, von denen in diesem Kapitel einige exemplarisch vorgestellt werden sollen. Die Ergebnisse sämtlicher Messungen befinden sich in tabellarischer Form im Anhang.

Bei den gewählten Darstellungen werden im linken Diagramm die Adsorbatphasenmolenbrüche der besser adsorbierbaren Komponente gegen dessen Dampfphasenmolenbrüche aufgetragen. Die Diagonale in diesem Diagramm repräsentiert dabei den eingestellten Dampfphasenmolenbruch. Da sich ein Adsorptionsgleichgewicht aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrades nicht nur durch die Auftragung der Adsorbatphase gegen die Dampfphase beschreiben lässt, ist eine zusätzliche Darstellung einer weiteren zum Gleichgewicht gehörenden Größe notwendig. Dazu wird im rechten Diagramm die Gesamtbeladung gegen den Dampfphasenmolenbruch der besser adsorbierbaren Komponente aufgetragen.

Alle Gleichgewichte wurden nach einem isotherm-isobaren Verfahren mit der in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Strömungsapparatur ermittelt. Zur Verdeutlichung des Verlaufs des Adsorptionsgleichgewichtes wurden die Anpassungen mit dem Modell RAST ebenfalls in den Diagrammen dargestellt, wobei als Reinstoffisothermengleichung diejenige gewählt wurde, die das entsprechende Reinstoffadsorptionsgleichgewicht mit der geringsten Abweichung beschreibt.

Toluol / Methylcyclohexan

In Bild 4.16 ist das Adsorptionsgleichgewicht von Toluol und Methylcyclohexan am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K und 318,15 K dargestellt. Zur Anpassung der Reinstoffisothermen, wobei die Isotherme von Toluol aus [9] stammt, wurde für Toluol das Modell von Tóth und für Methylcyclohexan das SCL-Modell herangezogen. Bei diesem Beispiel wird der Einfluss der Temperatur auf das Adsorptionsgleichgewicht deutlich. Beide Gleichgewichtsverläufe liegen dicht an der Diagonalen. Bei 298,15 K zeigen die experimentellen Werte kein Azeotrop, stattdessen nähert sich die Kurve der Diagonalen asymptotisch an, was auch von RAST wiedergegeben wird. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei einer Adsorptionstemperatur von 318,15 K, wobei hier die Gleichgewichtskurve noch dichter an der Diagonalen verläuft. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch bei der Untersuchung der Gleichgewichte bei einem Adsorptivgesamtdruck von 0,36 kPa und, wie bereits in [64] gezeigt wurde, auch bei den Gleichgewichten am Zeolithen DAY-13 und DAY-100.

Die Gesamtbeladung nimmt mit steigender Temperatur erwartungsgemäß ab, was vom Modell RAST auch beschrieben wird.

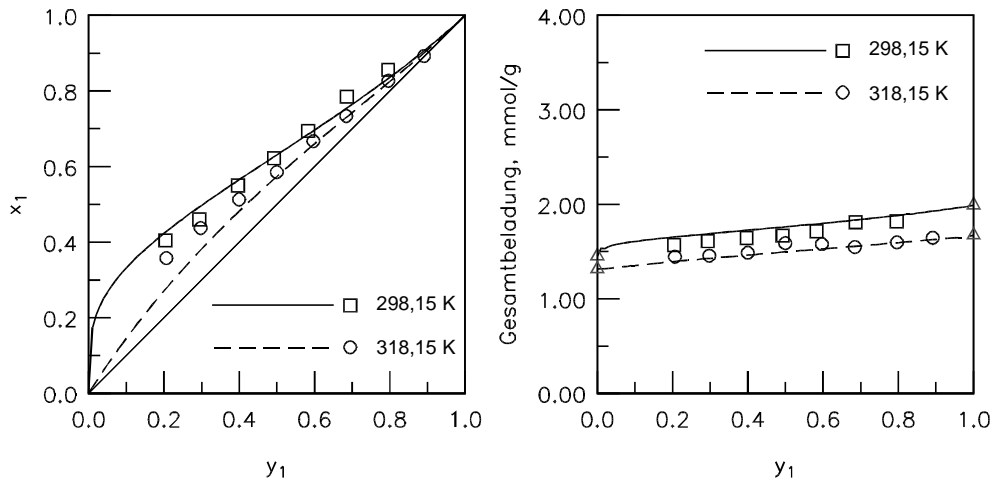


Bild 4.16 Adsorptionsgleichgewicht von Toluol (1) / Methylcyclohexan (2) am Zeolith DAY-55 bei einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa; Korrelation mit dem Modell RAST

Methylcyclohexan / 1-Propanol

Mit dem in Bild 4.17 abgebildeten Adsorptionsgleichgewicht von Methylcyclohexan und 1-Propanol am Zeolith DAY-55 bei einer Adsorptionstemperatur von 298,15 K soll der Einfluss des Adsorptivgesamtdruckes auf das Gleichgewicht demonstriert werden.

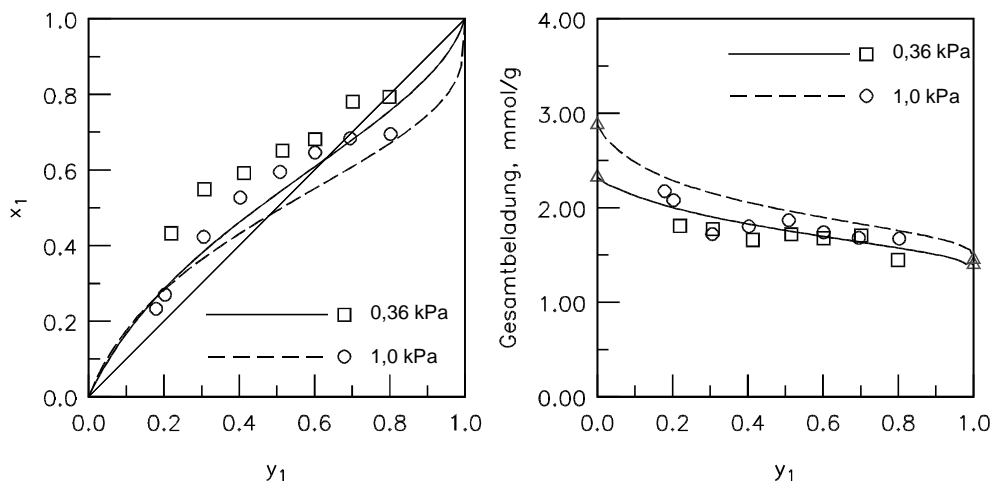


Bild 4.17 Adsorptionsgleichgewicht von Methylcyclohexan (1) / 1-Propanol (2) am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K; Korrelation mit dem Modell RAST

Die Gleichgewichte sind bei einem Adsorptivgesamtdruck von 0,36 kPa beziehungsweise von 1,0 kPa aufgenommen worden. Dieser Gleichgewichtsverlauf zeigt, dass sich das Adsorp-

tionsazeotrop bei höherem Druck zu kleineren Dampfphasenmolenbrüchen des Methylcyclohexans verschiebt, während kein signifikanter Einfluss des Gesamtdruckes auf die Gesamtbeladung festzustellen ist. Diese Darstellung zeigt auch, dass die Anpassungen mit dem Modell RAST, als Reinstoffisothermen wurden für 1-Propanol Langmuir und für Methylcyclohexan SCL verwendet, hier weniger gute Ergebnisse liefern wie bei dem ersten vorgestellten Beispiel. Die Adsorbatphasenmolenbrüche werden insgesamt zu niedrig beschrieben, die Tendenz des Verlaufs und auch die Abhängigkeit vom Adsorptivgesamtdruck werden aber korrekt wiedergegeben.

1-Propanol / Tetrahydrofuran

In Bild 4.18 sind die binären Adsorptionsegleichgewichte von 1-Propanol und Tetrahydrofuran bei 298,15 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa an zwei unterschiedlichen Zeolithen dargestellt. Zur Anpassung der Reinstoffisothermen wurde jeweils das Modell von Tóth verwendet.

Hier wird deutlich, dass sich die beiden Zeolithe DAY-55 und DAY-100 in ihren Adsorptionseigenschaften kaum noch unterscheiden. So scheinen beide Gleichgewichte ein annähernd ideales Verhalten zu zeigen und der Adsorbatphasenmolenbruchverlauf zeigt bei den beiden Zeolithen keinen entscheidenden Unterschied.

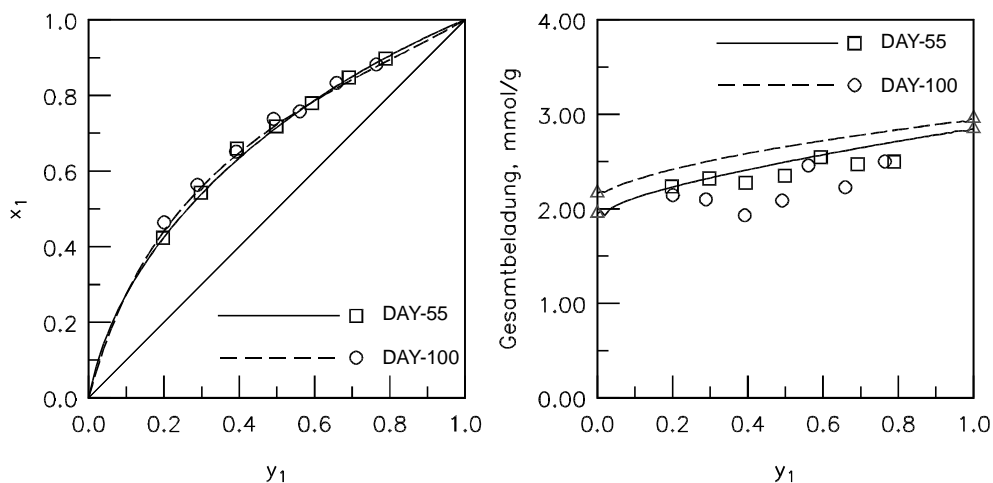


Bild 4.18 Adsorptionsegleichgewicht von 1-Propanol (1) / Tetrahydrofuran (2) bei 298,15 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa; Korrelation mit dem Modell RAST

Bei der Betrachtung des rechten Diagramms wird ersichtlich, dass für die Gleichgewichte an beiden Zeolithen im Vergleich zu den experimentellen Daten zu hohe Gesamtbelastungen berechnet werden.

Toluol / Tetrahydrofuran

Auch beim Adsorptionsgleichgewicht von Toluol und Tetrahydrofuran am Zeolith DAY-55 (Bild 4.19) kommt es zu Problemen bei der Anpassung mit dem Modell RAST.

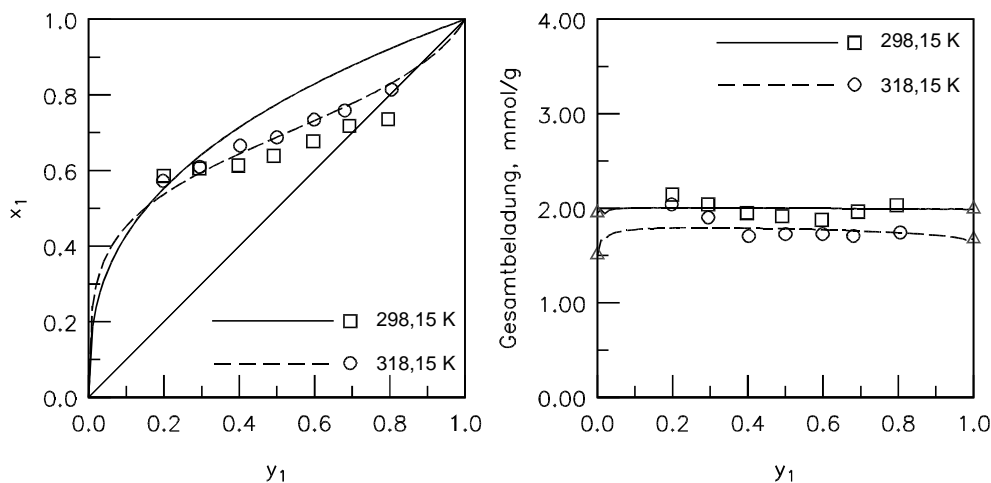


Bild 4.19 Adsorptionsgleichgewicht von Toluol (1) / THF (2) am Zeolith DAY-55 bei einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa; Korrelation mit dem Modell RAST

Das System zeigt bei beiden Adsorptionstemperaturen reales Verhalten, wobei sich das Adsorptionsazeotrop bei steigender Temperatur zu höheren Dampfphasenmolenbrüchen des Toluols verschiebt. Bei der Anpassung dieser experimentellen Werte mit dem Modell RAST unter Zuhilfenahme der Gleichung von Tóth für die Anpassung der Reinstoffisothermen wird für eine Adsorptionstemperatur von 318,15 K ein Azeotrop berechnet. Bei einer Adsorptionstemperatur von 298,15 K wird ein nahezu ideales Verhalten berechnet, was sich nicht durch die experimentellen Werte bestätigen lässt. Eine Begründung für einen derartigen Verlauf ist anhand der Berechnungen nicht festzustellen. Die Ursachen müssen in der Reinstoffisotherme von Tetrahydrofuran zu suchen sein. Hier kommt es, wie es schon bei der Vorstellung der Reinstoffisothermen erläutert wurde, zu einem Verlauf, der von den Reinstoffgleichungen nicht zufriedenstellend wiedergegeben wird. Dieses führt zu der unzureichenden Korrelation mit dem Modell RAST.

1-Propanol / 1,2-Dichlorethan

Bei dem Adsorptionsgleichgewicht von 1-Propanol und 1,2-Dichlorethan bei 298,15 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa (Bild 4.20) zeigt sich ein annähernd ideales Verhalten, sowohl beim Zeolith DAY-55, wie auch beim polareren Zeolith DAY-13, wobei beim Zeolith DAY-13 das Gleichgewicht deutlich in Richtung des 1-Propanols verschoben ist. Ein vergleichbares Ergebnis zeigt sich auch bei der Untersuchung der entsprechenden Gleichgewichte bei einer höheren Adsorptionstemperatur von 318,15 K oder bei der Untersuchung der Gleichgewichte bei einem Gesamtdruck von 0,36 kPa.

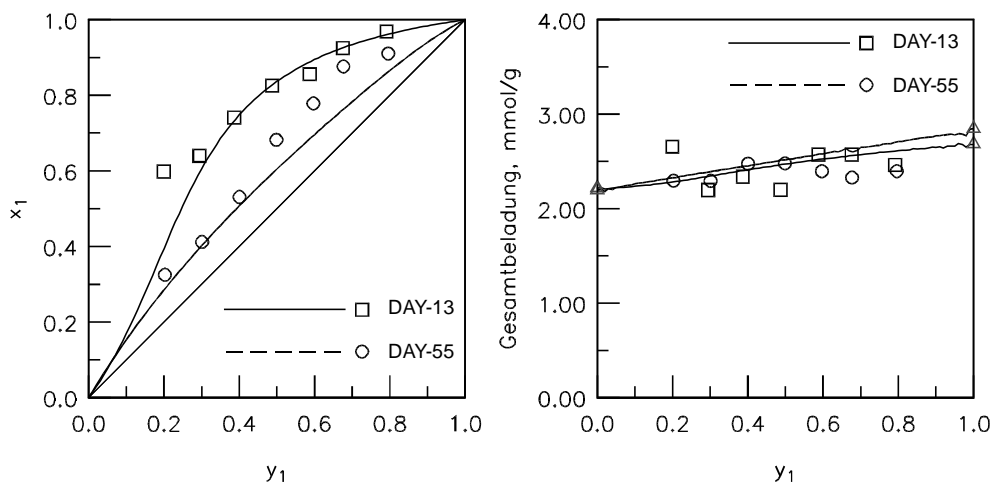


Bild 4.20 Adsorptionsgleichgewicht von 1-Propanol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) bei 298,15 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa; Korrelation mit dem Modell RAST

Bei der Anpassung dieser experimentellen Werte mit dem Modell RAST unter Verwendung der Reinstoffisotherme von Tóth lässt sich bei allen Gleichgewichten am Zeolith DAY-13 beobachten, dass die relativ hohen Adsorbatphasenmolenbrüche, die sich bei kleinem Dampfphasenmolenbruch des 1-Propanols ergeben, nur schlecht vorausberechnet werden. Zu beachten ist jedoch, dass die Reinstoffisothermen von 1,2-Dichlorethan vor allem bei höheren Adsorptionstemperaturen nicht mehr die typische Langmuir-Form (Typ I) aufweisen, sondern sich ein Typ IV der BET-Klassifikation ausbildet, womit eine Anpassung mit den gewählten Modellen fehleranfälliger wird.

Toluol / 1,2-Dichlorethan

Bei den in Bild 4.21 dargestellten Adsorptionsgleichgewichten von Toluol und 1,2-Dichlorethan am Zeolith DAY-55 bei einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa zeigt sich, dass eine

Temperaturerhöhung zu einer leicht verbesserten Adsorption des Toluols führt, während erwartungsgemäß gleichzeitig die Gesamtbeladung abnimmt. Unter Zuhilfenahme der Reinstoffisothermen von Tóth werden die experimentellen Werte mit dem Modell RAST sehr gut korreliert. Bei der Untersuchung der Adsorptionsgleichgewichte dieses Systems bei einem höheren Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die Trennung ist jedoch nicht so ausgeprägt, das heißt, die Gleichgewichtskurven liegen jeweils etwas dichter an der Diagonalen.

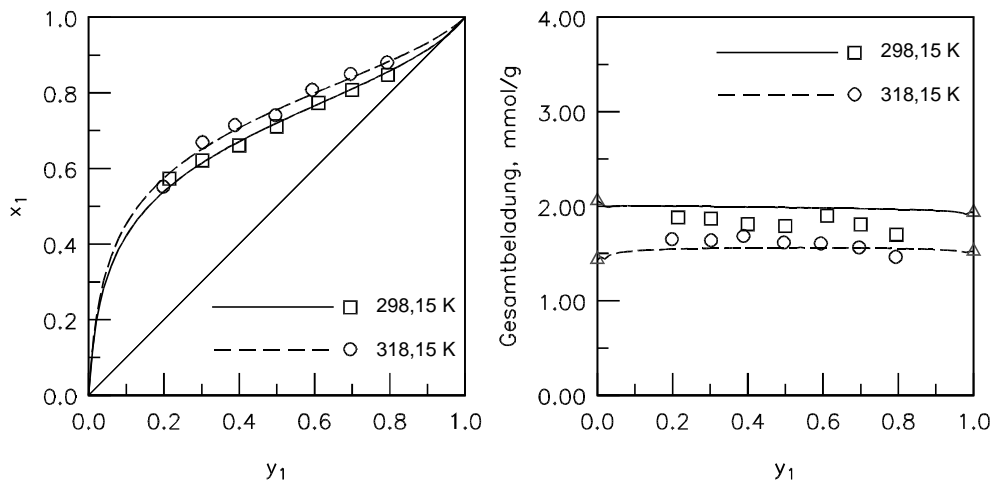


Bild 4.21 Adsorptionsgleichgewicht von Toluol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) am Zeolith DAY-55 bei einem Adsorptivgesamtdruck von 0,36 kPa; Korrelation mit dem Modell RAST

Toluol / Ethanol

Das in Bild 4.22 dargestellte Adsorptionsgleichgewicht von Toluol und Ethanol am Zeolith DAY-55 und einem Adsorptivgesamtdruck von 0,36 kPa zeigt, dass dieses Gleichgewicht mit dem Modell RAST zufriedenstellend angepasst wird, obwohl die Anpassung der Reinstoffisotherme von Ethanol mit dem Modell von Freundlich, das hier die besten Anpassungsergebnisse liefert, mit einem Fehler von 17,76 % nur unzureichend gelingt. Die Reinstoffisotherme von Toluol wurde wiederum mit dem Modell von Tóth angepasst.

Toluol wird hier vor allem bei kleinen Dampfphasenmolenbrüchen wesentlich stärker als Ethanol adsorbiert, wobei es bei beiden Adsorptionstemperaturen bei einem Molenbruch von etwa 0,81 – 0,83 zu einem Adsorptionsazeotrop kommt. Dieses wird vom Modell RAST bei 298,15 K tendenziell richtig berechnet, bei 318,15 K aber nicht wiedergegeben. Auffallend ist auch, dass sich der Adsorbatphasenmolenbruch vor allem im Bereich kleinerer Dampfanteile des Ethanols kaum ändert. Besonders stark tritt dieser Effekt bei der höheren Adsorptions-

temperatur auf, bei der der Adsorbatphasenmolenbruch über den gesamten Messbereich nahezu konstant bleibt.

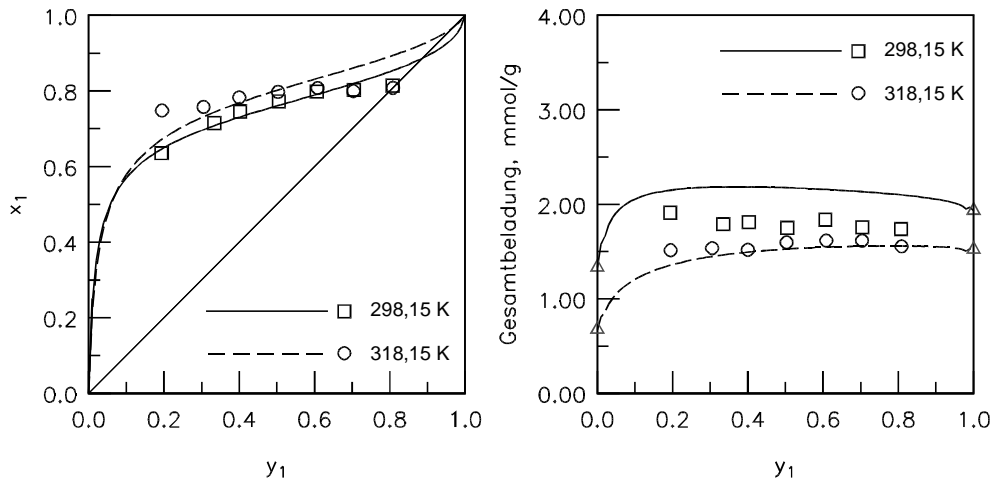


Bild 4.22 Adsorptionsgleichgewicht von Toluol (1) / Ethanol (2) am Zeolith DAY-55 bei einem Adsorptivgesamtdruck von 0,36 kPa; Korrelation mit dem Modell RAST

Laut Myers werden bei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen die energetisch höheren Plätze zuerst von der stärker adsorbierbaren Komponente besetzt, sie weist eine höhere Selektivität für diese Komponente, in diesem Fall Toluol, auf. Mit zunehmenden Druck werden auch die energetisch tieferen Plätze besetzt, wobei gleichzeitig die Selektivität für die besser adsorbierbare Komponente abnimmt [72].

Bei der Vorstellung der Reinstoffisothermen von Ethanol wurde bereits auf das Problem einer Adsorption an energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen und auf die Auswirkungen dieses Phänomens auf die Durchbruchskurven aufmerksam gemacht. Hier soll nun untersucht werden, ob es auch bei der Adsorption eines binären Gemisches zu Auswirkungen kommt, die sich auf eine Adsorption an energetisch unterschiedlichen Plätzen zurückführen lassen. Analog dem Reinstoffverhalten müsste es dann bei der Durchbruchskurve des Ethanols zum Auftreten einer weiteren Stufe kommen. In Bild 4.23 ist eine Durchbruchskurve des Adsorptionsgleichgewichtes Toluol / Ethanol am Zeolith DAY-55 abgebildet. Hier ist wieder die relative Sättigung der beiden Komponenten, also die Konzentration am Adsorberausgang dividiert durch die Konzentration am Adsorbereingang, gegen die Zeit aufgetragen. Die Adsorptivpartialdrücke sind ebenfalls im Diagramm angegeben.

Bei dieser Durchbruchskurve zeigt sich, wie auch schon im Bild 4.22 zu sehen ist, dass Toluol die besser adsorbierbare Komponente ist. Aufgrund der Gleichgewichtseinstellung auf dem Adsorbens kommt es zu Verdrängungseffekten, die dazu führen, dass die relative Konzentra-

tion des Ethanols am Adsorberausgang zeitweise deutlich über eins liegt. Nach ca. 75 min. und einer relativen Konzentration des Ethanols von ca. 0,5 bildet sich eine leichte Stufe in der Durchbruchskurve aus, wie sie auch bei den Reinstoffdurchbruchskurven beobachtet wurden. Dieses deutet daraufhin, dass es auch bei der Adsorption des binären Gemisches zur Adsorption an energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen kommt.

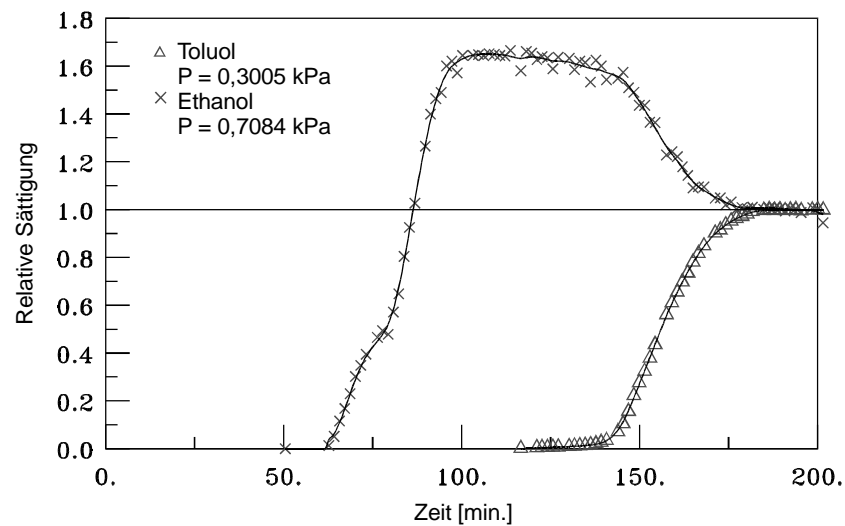


Bild 4.23 Durchbruchskurve des Gleichgewichtes Toluol / Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K

Das Auftreten einer zweiten Stufe in der Durchbruchskurve sollte sich besser demonstrieren lassen, wenn die beiden Komponenten vergleichbar stark adsorbiert werden. Dieses führt zu einer weniger starken Verdrängung des Ethanols und damit zu flacheren Durchbruchskurven. Damit sollte sich eine zweistufige Durchbruchskurve besser darstellen lassen. Dieses zeigt sich am folgenden Beispiel bei der Adsorption des binären Gemisches aus 1-Propanol und Ethanol.

1-Propanol / Ethanol

Das in Bild 4.24 dargestellte Adsorptionsgleichgewicht von 1-Propanol und Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K zeigt einen idealen Verlauf, welcher vom Modell RAST auch wiedergegeben wird. Dagegen wird die Gesamtbeladung nur unzureichend beschrieben.

Bei diesem System tritt ebenfalls das Problem auf, dass sich die Reinstoffisotherme von Ethanol nur sehr unzureichend anpassen lässt, da keine Langmuir-Form, sondern eine BET-

Form IV vorliegt. Zur Anpassung der 1-Propanol-Isotherme wurde das Modell von Tóth verwendet, zur Anpassung der Ethanol-Isotherme das Modell von Freundlich.

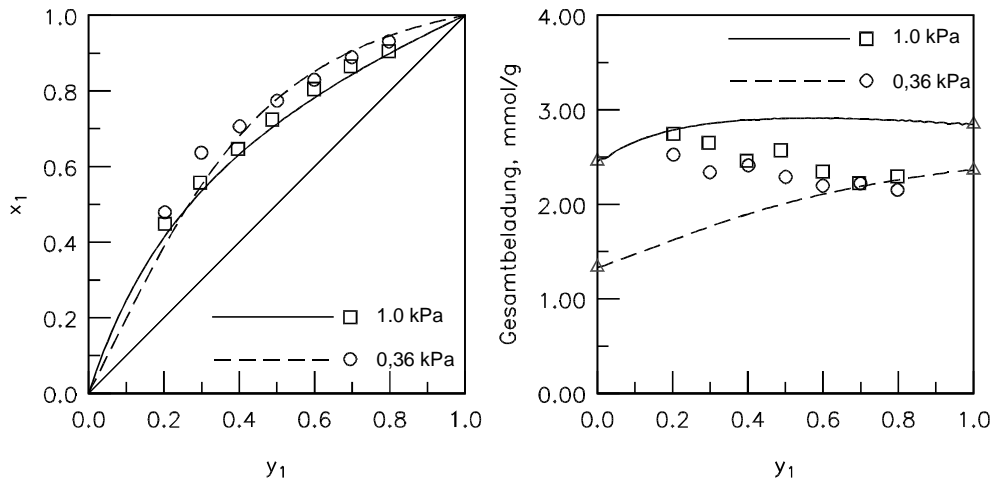


Bild 4.24 Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Ethanol (2) am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K; Korrelation mit dem Modell RAST

An diesem Gleichgewicht lässt sich, wie oben schon erwähnt, das Auftreten einer zweistufigen Durchbruchskurve besser zeigen. Aufgrund der vergleichbaren Adsorbierbarkeit der beiden Komponenten ergeben sich flachere Durchbruchskurven des Ethanols, so dass die Detektion einer zweiten Stufe erleichtert wird. In Bild 4.25 sind drei Durchbruchskurven des binären Gleichgewichtes 1-Propanol / Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K dargestellt. Zusätzlich sind die Adsorptivpartialdrücke im Diagramm angegeben.

Anhand der beiden ersten Diagramme wird die ausgeprägten Ausbildung einer zweiten Stufe in der Durchbruchskurve des Ethanols deutlich. Eine Abschätzung des Partialdruckes des Ethanols zu Beginn der zweiten Stufe ergibt, dass wieder ein Partialdruck des Ethanols von etwa 350 bis 450 Pa vorliegt.

Die im dritten Diagramm dargestellte Durchbruchskurve weist keine Stufenbildung des Ethanols auf. Der dafür notwendige Druck des Ethanols wird erst bei einer relativen Sättigung von etwa zwei erreicht. Des Weiteren liegen die Durchbruchskurven der beiden Komponenten sehr dicht beieinander, so dass analog zum Toluol im vorherigen Beispiel die Verdrängungseffekte zu einem sehr steilen Anstieg der Kurve des Ethanols führen. Damit würde sich eine zweite Stufe hier nicht darstellen lassen.

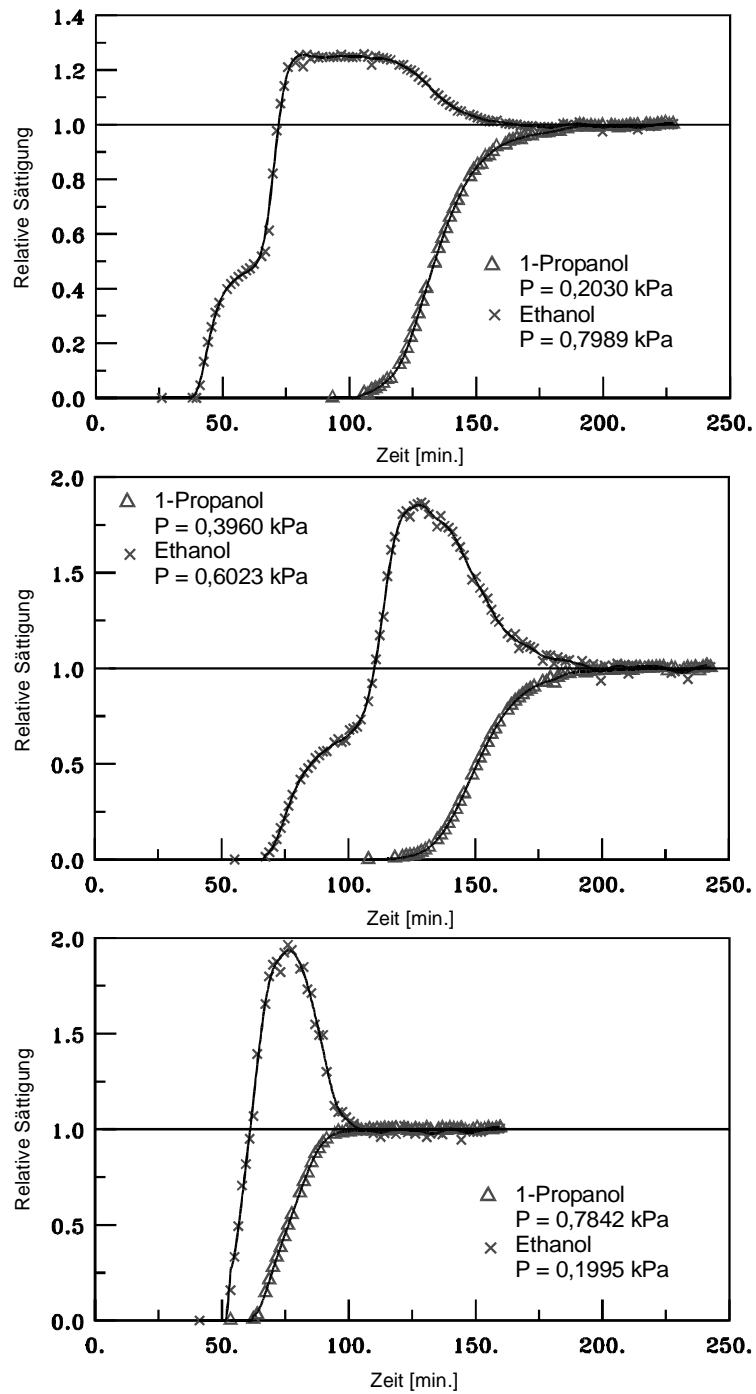


Bild 4.25 Durchbruchkurven des Adsorptionsgleichgewichtes 1-Propanol / Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K und drei unterschiedlichen Dampfphasenmolenbruchverhältnissen

4.3.3 Ternäre Adsorptionsgleichgewichte

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei ternäre Adsorptionsgleichgewichte der Komponenten Toluol, Methylcyclohexan und 1-Propanol am Zeolith DAY-55 ermittelt, von denen eins hier exemplarisch vorgestellt werden soll (Bild 4.26).

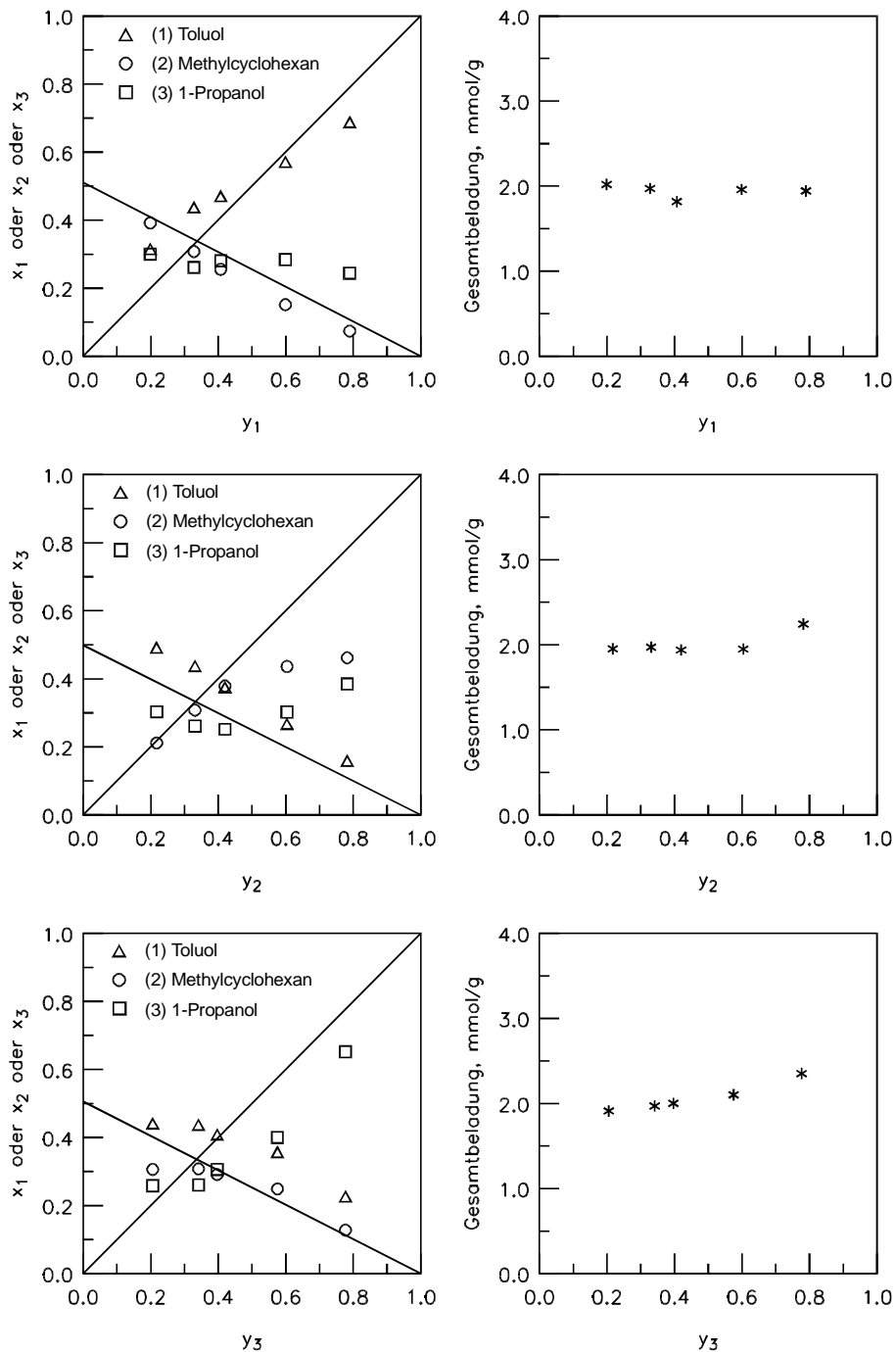


Bild 4.26 Ternäres Adsorptionsgleichgewicht von Toluol (1) / Methylcyclohexan (2) / 1-Propanol (3) am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa

Da sich bei der Darstellung ternärer Adsorptionsgleichgewichte das Problem ergibt, wie sich zwei Adsorbatphasenmolenbrüche gegen zwei Dampfphasenmolenbrüche auftragen lassen, ohne eine in der Regel sehr unübersichtliche dreidimensionale Form zu verwenden, wurde bei dieser Darstellung eine pseudobinäre Form der Darstellung gewählt. Diese Darstellungsform, die in der Literatur allgemein üblich ist [33] [73], bedingt bei der Messung, dass das Verhältnis der Dampfphasenmolenbrüche von zwei Komponenten konstant gehalten wird, während der Dampfphasenmolenbruch der dritten Komponente frei variiert wird. In der graphischen Darstellung werden die Adsorbatphasenmolenbrüche und die Gesamtbeladung gegen den Dampfphasenmolenbruch der frei variierten Komponente aufgetragen. Damit ergibt sich eine ähnliche graphische Darstellung wie sie von den binären Gleichgewichten bekannt ist. Wenn die Dampfphasenmolenbrüche aller drei Komponenten frei variiert werden sollen ergeben sich insgesamt drei pseudobinäre Gleichgewichtsdiagramme, in denen sowohl der Adsorbatphasenmolenbruch der drei Komponenten, wie auch die Gesamtbeladung dargestellt ist.

Bei den in Bild 4.26 dargestellten ternären Gleichgewichte wurde ein Dampfphasenmolenbruchverhältnis von 1:1 für die nicht frei variierbaren Komponenten gewählt. Toluol ist die am besten adsorbierbare Komponente, nur bei sehr hohen Dampfphasenmolenbrüchen von über 0,6 kommt es nicht mehr zu einer Anreicherung des Toluols in der Adsorbatphase. Bei allen Komponenten kommt es bei sehr kleinen Dampfphasenmolenbrüchen zu einer Anreicherung in der Adsorbatphase, die sich aber bei Methylcyclohexan und 1-Propanol nicht zu hohen Dampfphasenmolenbrüchen fortsetzt, es kommt also bei diesen Komponenten schon bei Molenbrüchen von 0,2 (Methylcyclohexan) beziehungsweise 0,25 (1-Propanol) zu einer Selektivitätsumkehr.

4.3.4 Bewertung der ermittelten binären und ternären Gleichgewichte

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten binären Gleichgewichte zeigen das sehr unterschiedliche Verhalten bei der Adsorption organischer Dämpfe an Y-Zeolithen. So treten neben den zu erwartenden realen Adsorptionsverhalten auch Gleichgewichte auf, die einen annähernd idealen Verlauf der Gleichgewichtskurve aufweisen. Da größere Moleküle bei der Adsorption in der Regel größere Anfangssteigungen der Isotherme aufweisen, kleiner Moleküle aber eine höhere Sättigungskapazität bei der Adsorption haben (Gurvitsch-Regel [74]), kommt es bei der Adsorption zweier unterschiedlich großer Komponenten zum Auftreten eines Adsorptionsazeotropes. Dieses wird vor allem bei den Gleichgewichten mit Toluol als Adsorptiv be-

stätigt. Als weitere Ursache für das Auftreten von Adsorptionsazeotropen wird eine heterogene Oberfläche des Adsorbens angenommen [58]. Dieses konnte nur in einigen Fällen bestätigt werden. Es wurde aber deutlich, dass die heterogene Oberfläche, und hier insbesondere das Vorliegen weniger polarer Position, wie es bei den Zeolithen DAY-55 und DAY-100 angenommen werden kann, einen entscheidenden Einfluss auf das Gleichgewicht und die Form der Durchbruchkurven hat. Auch bei binären Gleichgewichten kommt es beim Vorliegen einer polaren Komponente als weniger gut adsorbierbares Adsorptiv am Zeolith DAY-55 und DAY-100 zur Ausbildung einer zweistufigen Durchbruchkurve, wie es auch bei der Adsorption der reinen Komponente beobachtet wurde.

Insgesamt zeigen die experimentell ermittelten binären Adsorptionsgleichgewichte, dass bei der Adsorption organischer Komponenten an dealuminierten oder partiell dealuminierten Zeolithen sehr unterschiedliche Einflüsse auf das Gleichgewicht existieren, die grundlegende Aussagen nicht möglich machen. Es hat sich aber auch gezeigt, dass eine Korrelation dieser Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Qualität der Beschreibung der Reinstoffisothermen mit dem Modell RAST in der Regel zufriedenstellend gelingt.

Die ternären Gleichgewichte der Komponenten Toluol, Methylcyclohexan und 1-Propanol am Zeolith DAY-55 zeigen ein ausgeprägt reales Verhalten, wie es aufgrund der bereits vorher ermittelten Gleichgewichte dieser Komponenten an den Zeolithen DAY-13 und DAY-100 [64] zu erwarten war. Des Weiteren lassen sich die Aussagen, die bereits bei den binären Gleichgewichten getroffen wurden, bei den ternären Gleichgewichten bestätigen, wobei eine Zuordnung des Adsorptionsverhaltens zur Variation eines experimentellen Parameters wie Druck- oder Temperaturerhöhung, aufgrund der Komplexität der Adsorption ternärer Gleichgewichte häufig nur unbefriedigend gelingt.

5 Modellvergleich

5.1 Ziel des Modellvergleichs

In diesem Modellvergleich sollen verschiedene, häufig verwendete Modelle zur Vorhersage von binären Gleichgewichten auf der Grundlage von Reinstoffisothermen untersucht werden. Ein Schwerpunkt dieser Untersuchungen stellt die Anwendbarkeit des Modells PRAST, das im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit entwickelt wurde [9], dar.

Von einem Vorhersagemodell muss erwartet werden, dass es ein binäres Gleichgewicht auf der Grundlage von zuverlässig korrelierten Reinstoffisothermen berechnen kann. Ein entscheidendes Kriterium ist dabei die richtige Vorhersage des Vorliegens eines idealen oder realen Verlauf des Gas- oder Dampf-Adsorptionsgleichgewichts. Auch die durch die Variation des Gesamtdruckes oder der Adsorptionstemperatur verursachte Tendenz im binären Gleichgewicht sollte von einem solchen Modell zuverlässig vorausberechnet werden. Gleichzeitig sollte die Anzahl der Parameter auf ein mögliches Minimum beschränkt werden, um den mathematischen Aufwand klein zu halten und eine Anwendung in Simulationsprogrammen oder Expertensystemen zu ermöglichen [75] [76]. Es ist allerdings zu beachten, dass nicht alle Modelle aufgrund ihres Konzeptes alle Anforderungen erfüllen können. So wurde zum Beispiel das Modell IAST nur zur Vorhersage von idealen Gleichgewichten oder die Modelle MIAST und MRAST nur zur Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten mit unterkritischen Komponenten entwickelt. Dadurch ist die Anwendung dieser Modelle nur eingeschränkt möglich. Diese Einschränkungen müssen natürlich im Modellvergleich berücksichtigt werden.

Bei der Auswahl der Modelle wurde vor allem darauf Wert gelegt, einen umfangreichen Überblick über die verschiedenen Ansätze zu liefern. Das Modell RAST ist in diesem Modellvergleich das einzige Korrelationsmodell, so dass die Berechnungen mit dem Modell RAST zeigen, mit welchen Abweichungen sich ein binäres Gleichgewicht prinzipiell berechnen lässt. In Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Modelle und ihre grundlegenden Ansätze noch einmal zusammengefasst. Die Grundlagen der Modelle wurden bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt.

Die Grundlage der Berechnung eines binären Gleichgewichtes bildet immer die Beschreibung der Reinstoffisothermen der beiden Komponenten mit einem geeigneten Modell. Bei den Modellen RAST, IAST, PRAST und SBM werden die Reinstoffisothermenmodelle von Langmuir oder Tóth sowie das SCL-Modell verwendet. Diese Modelle eignen sich zur Beschrei-

bung von Reinstoffgleichgewichten mit Langmuir-Form (BET-I-Form) und sie definieren einen Henry-Bereich mit einer konstanten Anfangssteigung, dem sogenannten Henry-Koeffizienten (H_{e_i}). Auch eine Extrapolationsfähigkeit zu höheren Drücken, was für die Berechnung des Spreizdruckes notwendig ist, ist bei diesen Modellen gegeben. Als Auswahlkriterium für diese drei Modelle wird die zuverlässige Beschreibung der jeweiligen Reinstoffisothermen herangezogen. Im Rahmen der VSM-Theorie wurde ein Ansatz zur Beschreibung der Reinstoffisothermen und darauf aufbauend zur Beschreibung der höheren Gleichgewichte entwickelt. Es besteht also nicht die Möglichkeit zwischen unterschiedlichen Reinstoffansätzen zu wählen. Bei der Entwicklung der Modelle MIAST und MRAST wurde zur Beschreibung der Reinstoffgleichgewichte die Dubinin-Astakhov-Theorie herangezogen. Dieses Konzept soll auch im Rahmen dieser Untersuchung verfolgt werden.

Modell	Ansatz / Grundlagen
RAST	Korrelationsmodell; binäre Gleichgewichte werden in die Berechnung einbezogen, Phasengleichgewichtsbeziehung, Adsorbatphase als zweidimensionaler flüssigkeitsähnlicher Film
IAST	Vorhersagemodell zur Beschreibung idealer Gleichgewichte; Phasengleichgewichtsbeziehung; Adsorbatphase als zweidimensionaler flüssigkeitsähnlicher Film
PRAST	Vorhersagemodell zur Beschreibung idealer und realer Gleichgewichte; Phasengleichgewichtsbeziehung, Adsorbatphase als zweidimensionaler flüssigkeitsähnlicher Film; Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung werden über die Henry-Koeffizienten der Reinstoffisothermen berechnet
VSM	Vorhersagemodell zur Beschreibung idealer und realer Gleichgewichte; nicht besetzte Stellen werden mit in die Gleichgewichtsbeziehung einbezogen; binäres Gleichgewicht = Mischung aus drei „Komponenten“ (2 Adsorptive, Leerstellen); eigenes Modell zur Korrelation der Reinstoffisothermen
MRAST	Vorhersagemodell zur Beschreibung idealer und realer Gleichgewichte, Adsorbens wird in Unteradsorbentien unterteilt, für die das Gleichgewicht einzeln berechnet wird; Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen werden über g^E -Wechselwirkungsparametern aus Dampf-Flüssig-Gleichgewichten berechnet; Dubinin-Astakhov-Isotherme zur Korrelation der Reinstoffisothermen
MIAST	Vorhersagemodell zur Beschreibung idealer und realer Gleichgewichte, Adsorbens wird in Unteradsorbentien unterteilt, für die das Gleichgewicht einzeln berechnet wird; Dubinin-Astakhov-Isotherme zur Korrelation der Reinstoffisothermen
SBM	Vorhersagemodell zur Beschreibung idealer und realer Gleichgewichte; Reinstoffisothermenparameter werden geeignet kombiniert

Tabelle 5.1 Modelle zur Beschreibung der binären Gleichgewichte

Bevor die Ergebnisse des Modellvergleichs dargestellt werden, soll im Anschluss an dieses Kapitel noch kurz auf die Qualität und Auswahl der Literaturdaten eingegangen werden.

Beim Modellvergleich soll zuerst ein allgemeiner Vergleich der Vorhersageergebnisse der Modelle für alle Gleichgewichte dargestellt werden. Im Anschluss daran werden die Gleichgewichte in Gruppen unterteilt und die Berechnungsergebnisse verglichen. Hierbei soll insbesondere untersucht werden, ob sich Modelle für bestimmte Gruppen von Gleichgewichten, zum Beispiel ideale oder reale Gleichgewichte oder Gleichgewichte von Dämpfen oder Gasen besonders gut eignen. Im Anschluss daran werden einzelne Gleichgewichte untersucht, um hier noch einmal besondere Probleme oder Vorteile bei den Berechnungen herauszuarbeiten.

Beim Modellvergleich wurden die Gleichgewichte jeweils einzeln mit den genannten Modellen berechnet. Dann wird die Gesamtabweichung nach den Formeln

$$\text{Abw. in } x = \frac{\sum_{\text{Anz}} \left| \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{ber}}}{x_{\text{exp}}} \right| \times 100}{\text{Anz}} \quad \text{Abw. in } n = \frac{\sum_{\text{Anz}} \left| \frac{n_{\text{exp}} - n_{\text{ber}}}{n_{\text{exp}}} \right| \times 100}{\text{Anz}} \quad (5.1)$$

berechnet, wobei Anz. die Anzahl der Datenpunkte darstellt. Hierbei ergibt sich eine relative Abweichung in Prozent als Durchschnitt der Einzelabweichungen.

Bei der Auswahl der Reinstoffisothermenmodelle als Grundlage der Vorhersage mit den oben genannten Modellen wurde, wie oben schon erwähnt, das Modell verwendet, dass das jeweilige Reinstoffgleichgewicht mit den geringsten Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten korreliert. Dieses kann unter Umständen dazu führen, dass die Vorhersage eines binären Gleichgewichtes schlechter gelingt, als wenn ein anderes Reinstoffisothermenmodell verwendet wird, was bei der Korrelation zu höheren Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten des Reinstoffgleichgewichtes führt. Dieses erscheint auf dem ersten Blick als nicht sinnvoll, es muss aber immer das Konzept der Vorhersagemodelle im Auge behalten werden. Vorhersagemodelle werden entwickelt und angewendet, um den experimentellen Aufwand der Bestimmung höherer Gleichgewichte zu vermeiden. Das bedeutet, dass ein Anwender eines Vorhersagemodells keine binären Daten zur Verfügung hat. Er ist demzufolge auf ein Auswahlkriterium angewiesen, welches Reinstoffisothermenmodell er als Grundlage seiner Binärvorhersage verwenden soll. Und dieses Auswahlkriterium kann bei prinzipiell geeigneten Reinstoffisothermenmodellen nur die Qualität der Korrelation sein. Müsste der Anwender dagegen erst binäre Daten und die entsprechende Vorausberechnung mit dem jeweiligen Modell heranziehen, um ein sinnvolles Reinstoffisothermenmodell auszuwählen, so könnte er die binären Daten auch zur Korrelation ver-

wenden und die Anwendung eines Vorhersagemodells wäre sinnlos. Dieses bedeutet natürlich auch, dass für ein Reinstoffgleichgewicht einmal ein Isothermenmodell zur Korrelation ausgewählt wird und die so berechneten Parameter als Grundlage für die Vorhersage mit allen Binärvorhersagemodellen verwendet werden. Hiervon ausgenommen sind die Modelle VSM, MIAST und MRAST, die spezifische Reinstoffisothermenmodelle heranziehen.

5.2 Literatúrauswahl und Datenqualität

Aus der Literatur wurden insgesamt 610 Datensätze entnommen. Bei der Untersuchung dieser Datensätze zeigt sich, dass von diesen Datensätzen 167 nicht zum Modellvergleich herangezogen werden können. Hierfür gibt es unterschiedliche Gründe.

Für eine große Anzahl der Datensätze wurden nur sehr wenige Datenpunkte pro Gleichgewicht vermessen. Als minimale Zahl wurden drei Punkten festgesetzt, da ein Vergleich von Berechnung und Experiment bei weniger als drei Punkten nicht sinnvoll erscheint. Beim Anpassungsmodell RAST, bei dem binäre Daten mit in die Berechnung einfließen, wurde eine untere Grenze von 5 Punkten für die Korrelation gewählt.

Des Weiteren konnten viele Gleichgewichte nicht zur Untersuchung herangezogen werden, da in der Literatur keine entsprechenden Reinstoffgleichgewichte, die als Grundlage der Berechnung benötigt werden, veröffentlicht wurden oder die veröffentlichten Reinstoffisothermen eine mangelhafte Qualität aufweisen, so dass hier eine Anwendung dieser Isothermen zur Berechnung nicht sinnvoll erscheint. Die verwendeten Modelle ergeben in der Regel nur sinnvolle Ergebnisse, wenn die Reinstoffisothermen eine Langmuir-Form aufweisen. Dieses ist bei manchen Reinstoffgleichgewichten nicht der Fall, so dass diese ebenfalls nicht zur Berechnung herangezogen werden können, obwohl sie von der Qualität der Daten durchaus verwendbar wären. Diese Einschränkung führt ebenfalls zu einer Verringerung der verwendbaren Datenbasis.

Damit konnten für den Modellvergleich 443 Datensätze aus der Literatur und den im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Gleichgewichte herangezogen werden. Aufgrund der Tatsache, dass die binären Modelle auf unterschiedlichen Konzepten beruhen, ergibt sich für jedes eine individuelle Datenbasis. Dieses wird aus Tabelle 5.2 ersichtlich, in der die Anzahl der mit den einzelnen Modellen berechenbaren Datensätze aufgeführt ist.

	RAST	IAST	PRAST	VSM	MRAST	MIAST	SBM
Anzahl der Datensätze	307	440	433	336	128	133	440

Tabelle 5.2 Anzahl der berechenbaren Datensätze mit den unterschiedlichen Modellen (Literatur und eigene Messungen)

Demnach können die Modelle PRAST, IAST und SBM annähernd jeden Datensatz berechnen, während beim Modell VSM ein viertel der Berechnungen hauptsächlich aufgrund einer mangelhaften Anpassung der Reinstoffisothermen mit dem Modell VSM scheitern. Die geringe Anzahl beim Modell RAST lässt sich einerseits auf das Scheitern der Anpassungen bei einigen Datensätzen, andererseits aber auch auf die nicht ausreichende Anzahl an Datenpunkten zurückführen. Wie oben schon erläutert wurde, sollten mindestens 5 Datenpunkte vorhanden sein, um eine erfolgreiche Anpassung durchzuführen, was aber häufig nicht der Fall ist. Bei den Modellen MIAST und MRAST kommt es zu der geringen Anzahl an möglichen Vorhersagen, da diese Modelle für die Vorhersage von Gleichgewichten konzipiert wurden, bei denen die Adsorptionstemperatur unterhalb der Siedetemperaturen der Komponenten liegt. Dieses ist bei den häufig in der Literatur veröffentlichten Adsorptionsgleichgewichten von Gasen wie Sauerstoff, Stickstoff, Methan usw. nicht der Fall. Die Modelle werden trotzdem im Modellvergleich berücksichtigt, da sie insbesondere für Gleichgewichte von Dämpfen, wie sie auch in dieser Arbeit vermessen wurden, geeignet sind.

5.3 Gesamtvergleich

In Bild 5.1 und Tabelle 5.3 ist der Gesamtvergleich aller Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten dargestellt, die einerseits die Abweichungen bei der Berechnung der Adsorbatphasenmolenbrüche, andererseits die Abweichungen bei der Berechnung der Gesamtbeladung beinhalten. Als Datenbasis wird jeweils die in der Tabelle 5.2 angegebene Anzahl an Datensätzen verwendet.

	RAST	IAST	PRAST	VSM	MRAST	MIAST	SBM
Abweichung in x [%]	8,48	12,54	16,14	15,80	22,29	19,21	21,73
Abweichung in n [%]	7,34	7,20	8,99	12,19	11,46	12,00	46,74
Anzahl der berechenbaren Datensätze	307	440	433	336	128	133	440

Tabelle 5.3 Prozentuale durchschnittliche Abweichung bei der Berechnung aller binären Gleichgewichte

Das Anpassungsmodell RAST liefert erwartungsgemäß die besten Ergebnisse mit den geringsten Abweichungen. Nur bei den Abweichungen in der Gesamtbeladung zeigt das Modell IAST ein leicht besseres Ergebnis mit einer durchschnittlichen Abweichung von 7,20%. Weiterhin lässt sich aus Tabelle 5.3 entnehmen, dass bei den meisten Modellen die Berechnung der Beladungen mit einem geringeren Fehler gelingt, als die Berechnung der Adsorbatphasenmolenbrüche. Auffällig hoch mit einer Abweichung von über 46 % fällt die Berechnung der Beladung mit dem Modell SBM im Vergleich zu den anderen Modellen (7 – 12%) aus. Die Abweichungen, die bei der Berechnung des Adsorbatphasenmolenbruches mit den Modellen PRAST, IAST und VSM entstehen, liegen in einer vergleichbaren Größenordnung um die 15 %, während die Modelle MIAST und MRAST die Gleichgewichte mit einem Fehler von ca. 20 % berechnen.

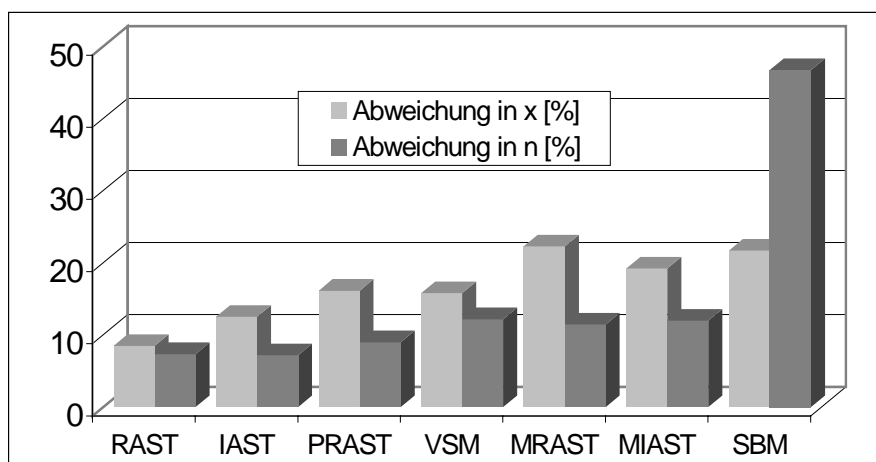


Bild 5.1 Gesamtvergleich der Modelle zur Berechnung von binären Adsorptionsgleichgewichten

Dieser erste umfassende Modellvergleich zeigt, dass das Modell PRAST durchaus mit Modellen wie IAST oder VSM konkurrieren kann. Da beim Vergleich der Modelle MIAST und MRAST kein entscheidender Unterschied festzustellen ist, scheint eine Einführung von an Dampf-Füssig-Gleichgewichtsdaten angepassten Wechselwirkungsparametern zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten bei MRAST keinen Vorteil gegenüber dem Modell MIAST zu bringen.

Allgemein lässt sich aus dem Gesamtvergleich ableiten, dass von keinem Vorhersagemodell eine zuverlässige Berechnung eines beliebigen Adsorptionsgleichgewichtes erwartet werden kann. Eine Korrelation des Gleichgewichtes mit dem Modell RAST ist aber durchaus möglich, sofern binäre Gleichgewichtsdaten zur Verfügung stehen. Obwohl bei diesem Gesamtvergleich nicht zwischen realen und idealen Gleichgewichten unterschieden wurde, liefert das

Modell IAST, ein Modell ausschließlich zur Berechnung idealer Gleichgewichte die besten Ergebnisse. Im Vergleich zu MIAST, MRAST und SBM fallen die Abweichungen sogar deutlich geringer aus. Dieser Sachverhalt soll hier weiter untersucht werden, indem die Gleichgewichte in reale und ideale Gleichgewichte unterteilt werden.

5.4 Vergleich der Berechnung idealer Gleichgewichte

In der Literatur werden zum großen Teil Adsorptionsgleichgewichte von Gasen (z.B. O₂, N₂, CH₄, CO₂) veröffentlicht. Diese Gleichgewichte verhalten sich über einen sehr großen Druckbereich ideal. Demzufolge tritt bei etwa 75 % aller untersuchten Gleichgewichte ideales Adsorptionsverhalten auf. Diese große Anzahl idealer Gleichgewichte macht deutlich, dass ein zuverlässiges Modell diese Gleichgewichte beschreiben können sollte, wenn es umfassend Anwendung finden soll.

Nahezu alle idealen Gleichgewichte können von den Modellen IAST, PRAST und SBM berechnet werden, während es bei den anderen Modellen zu einer Verringerung der Anzahl berechenbarer Datensätze aufgrund der oben gegebenen Einschränkungen ergibt. In Bild 5.2 sind die ermittelten durchschnittlichen Abweichungen dargestellt, die sich bei der Berechnung der idealen Gleichgewichte mit den einzelnen Modellen ergeben.

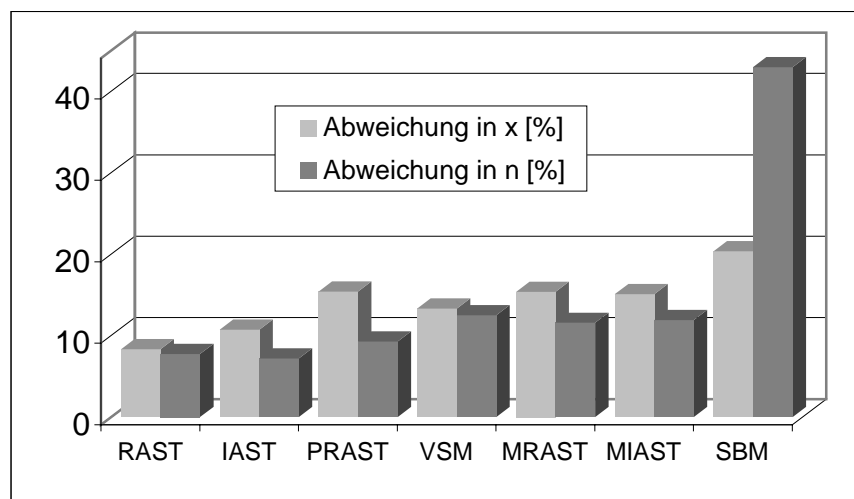


Bild 5.2 Vergleich der Adsorptionsgleichgewichtsmodelle bei der Beschreibung idealer Gleichgewichte

Die dazugehörigen Werte in Tabelle 5.4 ähneln in der Größenordnung dem Ergebnis bei der Betrachtung der gesamten Datenbasis. Die Beschreibung idealer Gleichgewichte gelingt somit nur unbedeutend besser.

Das Modell IAST schneidet auch in diesem Fall am besten ab, während das Modell SBM wieder die höchsten Abweichungen aufweist.

	RAST	IAST	PRAST	VSM	MRAST	MIAST	SBM
Abweichung in x [%]	8,31	10,72	15,39	13,32	15,34	15,06	20,34
Abweichung in n [%]	7,74	7,18	9,25	12,47	11,56	11,89	42,95
Anzahl der berechnbaren Datensätze	223	337	331	263	67	69	337

Tabelle 5.4 Prozentuale durchschnittliche Abweichung bei der Berechnung der idealen Gleichgewichte

5.5 Reale Adsorptionsgleichgewichte

Bei Adsorptionsgleichgewichten, die eindeutig reales Verhalten zum Beispiel in Form eines Adsorptionsazeotropes zeigen, kommt es zu größeren Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten, als bei idealen Gleichgewichten, was auch in Tabelle 5.5 und Bild 5.3 deutlich wird.

	RAST	IAST	PRAST	VSM	MRAST	MIAST	SBM
Abweichung in x [%]	8,85	19,32	19,29	25,13	29,92	23,74	26,53
Abweichung in n [%]	6,67	8,36	8,72	11,72	11,85	12,57	58,46
Anzahl der berechnbaren Datensätze	84	103	102	73	61	64	103

Tabelle 5.5 Prozentuale durchschnittliche Abweichung bei der Berechnung der realen Gleichgewichte

Bei den Ergebnissen ist zu beachten, dass das Modell IAST nur zur Beschreibung idealer Gleichgewichte konzipiert wurde. Daher sollte es bei den hier untersuchten realen Gleichgewichten keine zuverlässigen Ergebnisse liefern. So kann von diesem Modell das bei den realen Gleichgewichten auftretende Adsorptionsazeotrop nicht wiedergegeben werden. Es wird bei den weiteren Modellen zur Vorhersage auch deutlich, dass es bei realen Gleichgewichten zu deutlich größeren Unterschieden bei den Abweichungen in der Adsorbatphasenberechnung und der Gesamtbeladungsberechnung kommt, wie bei den idealen Gleichgewichten. Die im Vergleich zu den idealen Gleichgewichten größeren Abweichungen in der Adsorbatphasen- und Gesamtbeladungsberechnung deuten darauf hin, dass sich die Berechnung realer

Gleichgewichte mit den vorhandene Vorhersagemodellen weitaus schwieriger und unzuverlässiger gestaltet.

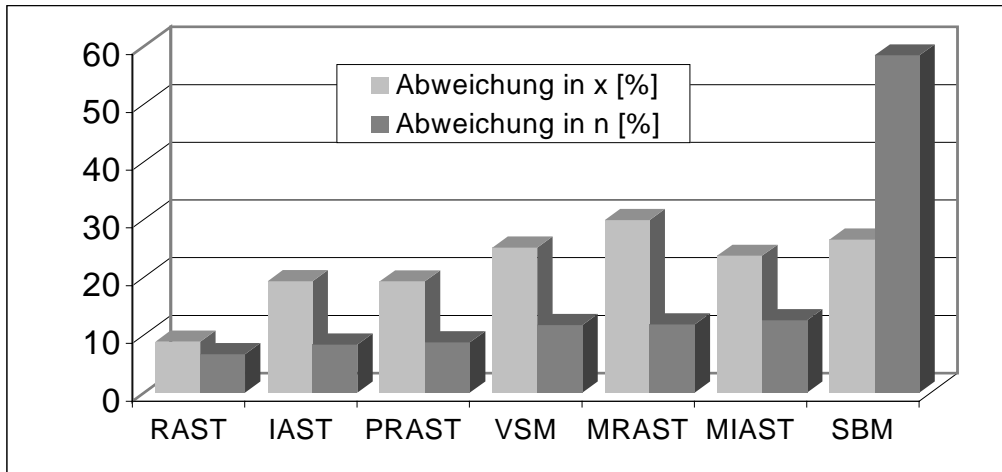


Bild 5.3 Abweichungen bei der Berechnung der realen Adsorptionsgleichgewichte

5.6 Adsorptionsgleichgewichte von Dämpfen an DAY-Zeolithen

Das Adsorbens hat einen entscheidenden Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht. Daher liegt es nahe, den Einfluss des Adsorbens auf das Adsorptionsgleichgewicht zu untersuchen. Hierzu wurden die Adsorptionsgleichgewichte der sogenannten DAY-Zeolithe herangezogen. Die Grundlage bildet eine umfangreiche Datenbasis, die im Rahmen dieser Arbeit, der Arbeit von Sakuth [9], Sander [64] und Mönnich [21] geschaffen wurde. Es wurden die Adsorptionsgleichgewichte organischer Dämpfe an drei Y-Zeolithen mit unterschiedlichem Dealuminierungsgrad untersucht. Dieser unterschiedliche Dealuminierungsgrad besitzt einen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht und sollte sich daher auch in den Berechnungen mit den einzelnen Modellen widerspiegeln. In Bild 5.4 sind die berechneten Abweichungen dargestellt.

Beim Modell SBM ließ sich die Gesamtbeladung nur mit einem sehr großen Fehler von 72 % berechnen (vgl. Tabelle 5.6). Bei der Betrachtung von Bild 5.4 ist daher zu beachten, dass auf die Darstellung dieser hohen Abweichung verzichtet wurde (gestrichelter Balken) um eine unnötigen Zusammenstauchung der anderen Balken zu vermeiden. Mit dem Modell SBM ist es also praktisch nicht möglich die Beladung eines binären Gleichgewichtes organischer Dämpfe an DAY-Zeolithen vorzuberechnen.

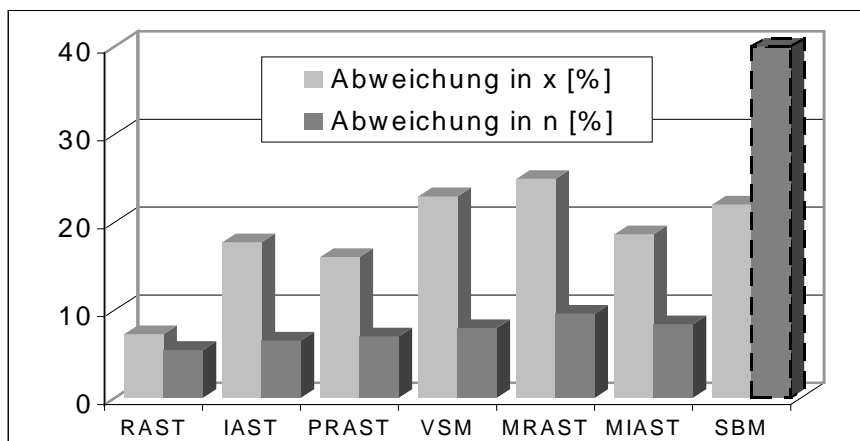


Bild 5.4 Abweichung bei der Berechnung der Adsorptionsgleichgewichte organischer Dämpfe an DAY-Zeolithen

	RAST	IAST	PRAST	VSM	MRAST	MIAST	SBM
Abweichung in x [%]	7,27	17,74	16,05	22,94	24,94	18,64	22,01
Abweichung in n [%]	5,47	6,53	7,03	7,97	9,60	8,41	72,30
Anzahl der berechenbaren Datensätze	77	84	84	68	83	83	84

Tabelle 5.6 Prozentuale durchschnittliche Abweichung bei der Berechnung der Gleichgewichte organischer Dämpfe an DAY-Zeolithen

Des Weiteren lässt sich feststellen, dass fast alle Gleichgewichte von allen Modellen berechnet werden können. Das Modell PRAST mit einer durchschnittlichen Abweichung von 16 % bei der Berechnung des Adsorbatphasenmolenbruches ist demnach das zuverlässigste Vorhersagemodell.

Nun soll genauer untersucht werden, ob die unterschiedliche Dealuminierung und die dadurch verursachte veränderte Adsorptionswirkung auch Auswirkungen auf die Qualität der Berechnungen hat. Im Folgenden soll aber nur noch das Modell PRAST und im Vergleich dazu das Vorhersagemodell IAST und das Korrelationsmodell RAST untersucht werden.

Die ermittelten Abweichungen in der Berechnung der Gesamtbeladung und des Adsorbatphasenmolenbruches sind in Bild 5.5 und in Tabelle 5.7 dargestellt, wobei die Gleichgewichte nach den jeweils verwendeten Zeolithen unterteilt wurden.

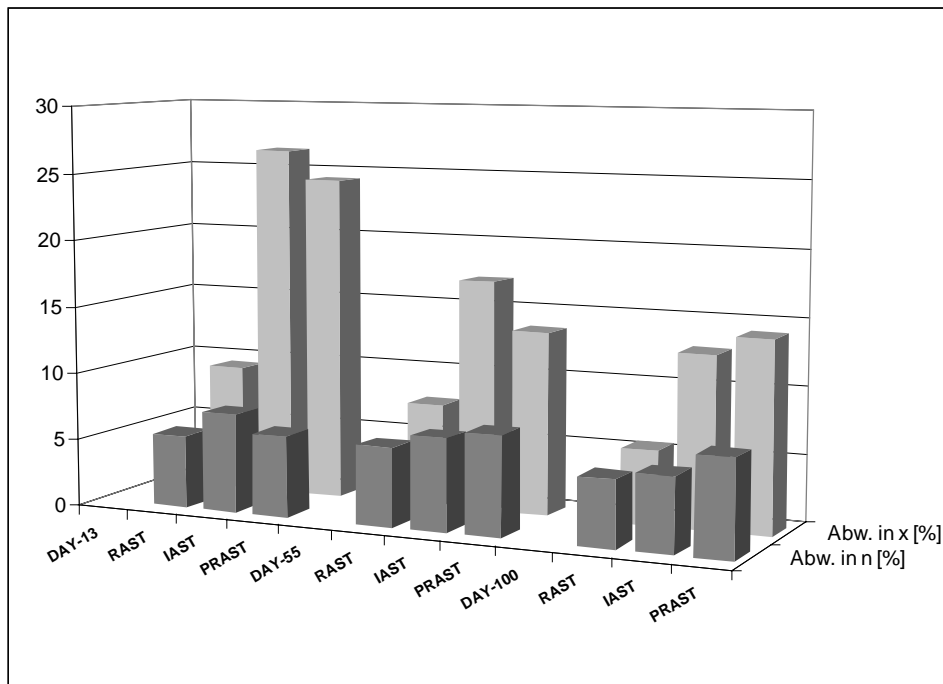


Bild 5.5 Abweichungen bei der Berechnung der Adsorptiongleichgewichte organischer Dämpfe an drei DAY-Zeolithen

Es zeigt sich, dass mit der Zunahme der Dealuminierung, und der damit verbundenen Abnahme der Heterogenität, eine verbesserte Vorausberechnung der Gleichgewichte auf der Grundlage der entsprechenden Reinstoffisothermen möglich ist. Die Abnahme der Heterogenität führt in der Regel zu idealeren Gleichgewichten, das, wie schon oben gezeigt wurde, geringere Abweichungen bei der Berechnung zur Folge hat.

Zeolith	Modell	Abweichung in x [%]	Abweichung in n [%]	Anzahl der ber. Datensätze
DAY-13	RAST	9,43	5,42	15
	IAST	26,45	7,37	18
	PRAST	24,23	6,05	18
DAY-55	RAST	7,62	5,85	36
	IAST	17,16	6,85	39
	PRAST	13,60	7,40	39
DAY-100	RAST	5,54	4,96	26
	IAST	12,77	5,50	27
	PRAST	14,14	7,16	27

Tabelle 5.7 Prozentuale durchschnittliche Abweichung bei der Berechnung der Gleichgewichte organischer Dämpfe an drei DAY-Zeolithen

5.7 Zusammenfassung und Bewertung des Vergleichs

In diesem allgemeinen Vergleich der einzelnen Modelle wurde deutlich, dass es bei allen Vorhersagemodellen größere Abweichungen zwischen den Berechnungen und den experimentellen Resultaten gibt. Werden nur die Abweichungen betrachtet, so sind die Modelle PRAST und IAST die zuverlässigsten Modelle, wobei beim Modell IAST die Einschränkung zu beachten ist, dass es nur für die Vorhersage idealer Gleichgewichte konzipiert wurde. Dieses macht dann auch das Manko dieses Modellvergleichs deutlich. Bisher wurden nur Abweichungen zwischen Experiment und Berechnung betrachtet. Es wurde nicht untersucht, wie die berechneten Abweichungen zu handhaben sind und ob sich die ermittelten Abweichungen in Regeln für die technische Anwendung fassen lassen. Sollen diese Modelle verwendet werden um Gleichgewichte für eine technische Anwendung zu ermitteln, stellt sich nicht nur die Frage, welche Abweichungen bei einem berechneten Ergebnis zu berücksichtigen sind, sondern auch, welche Tendenzen sich durch die Berechnungen ergeben und ob diese mit der Realität im Einklang stehen. So stellt sich zum Beispiel die Frage nach einem Adsorptionsazeotrop in einem Gleichgewicht. Dieses kann vom Modell IAST nicht berechnet werden, während alle anderen Modelle zumindest prinzipiell in der Lage sind dieses zu berechnen. Werden also die Abweichungen bei der Berechnung eines realen Gleichgewichtes betrachtet (Bild 5.3, Tabelle 5.5), so kann ein Anwender die Berechnungen für die IAS-Theorie nur sehr begrenzt nutzen, da ein Adsorptionsazeotrop auf keinen Fall berechnet wird. Für eine Trennaufgabe ist die Kenntnis eines Adsorptionsazeotropes aber von herausragender Bedeutung. Daher soll im Folgenden anhand ausgewählter Beispiele untersucht werden, ob die Modelle Berechnungen von Adsorptionsgleichgewichten unter Berücksichtigung der oben ermittelten Abweichungen zuverlässig durchführen. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die PRAS-Theorie gelegt werden.

5.8 Untersuchung der Modelle anhand ausgewählter Beispiele

5.8.1 Die Beschreibung idealer Gleichgewichte am Beispiel der Stickstoff-Sauerstoff-Trennung

Ein wichtiges Einsatzgebiet der Adsorption ist die Zerlegung von Luft in Stickstoff und Sauerstoff. Vor allem bei der Auftrennung der Luft in Produktgase mittlerer und höherer Reinheit bei geringen Durchsätzen stellt die Adsorption, und hier insbesondere die Druckwechselad-

sorption mit Zeolithen als Adsorbentien, eine wirtschaftliche Alternative zur Tieftemperaturrektifikation dar [5]. Aufgrund der gewünschten Anwendungen werden Gleichgewichte bei unterschiedlichen Drücken benötigt, aber auch die Änderung des Adsorptionsgleichgewichtes als Funktion der Temperatur sollte von einem zuverlässigen Modell beschrieben werden. Eine umfangreiche Arbeit zu diesem Thema wurde von Sorial veröffentlicht [76], aus der die hier vorgestellten Gleichgewichte entnommen wurden.

Das Adsorptionsgleichgewicht von Stickstoff und Sauerstoff am Zeolith 4A (Laporte Molecular Sieve Type 4A) bei einer Adsorptionstemperatur von 278,15 K wird mit den hierzu geeigneten Modellen berechnet. Als Grundlage dienen die in Bild 5.6 dargestellten Reinstoffisothermen, die mit der Gleichung von Langmuir korreliert wurden.

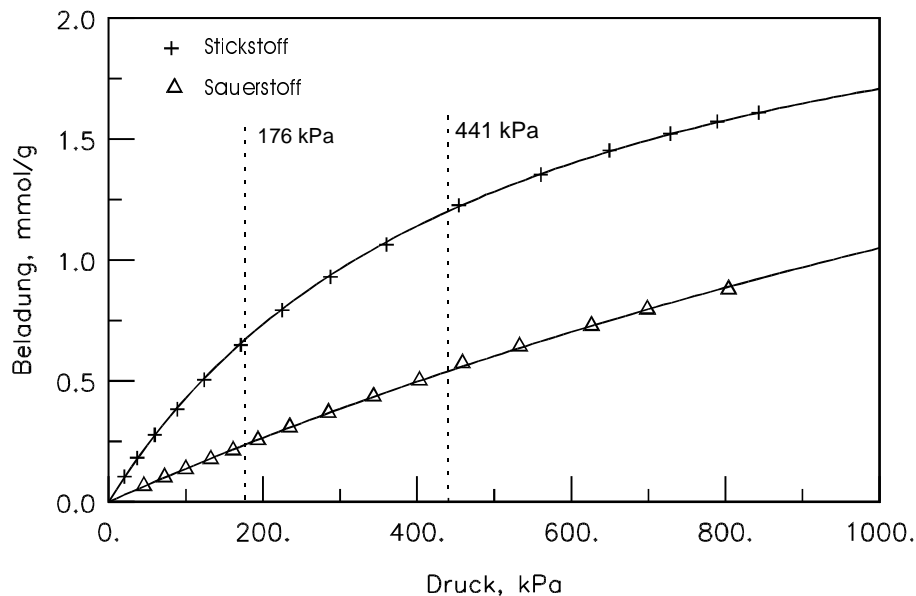


Bild 5.6 Reinstoffadsorptionsgleichgewichte von Stickstoff und Sauerstoff am Zeolithen 4A bei 278,15 K [76]

Bei der Darstellung wurden die für die binären Gleichgewichte gewählten Gesamtdrücke durch gestrichelte Linien in Bild 5.6 wiedergegeben. Die entsprechenden Parameter der Reinstoffisothermen sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ⁻¹]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
Stickstoff	2,5561	0,0020	0,0051	0,91
Sauerstoff	4,0727	0,0003	0,0014	1,00

Tabelle 5.8 Parameter der Langmuir-Isotherme für die Reinstoffgleichgewichte von N₂ und O₂ bei 278,15 K

Beide Reinstoffgleichgewichte werden mit dem Ansatz von Langmuir sehr gut beschrieben, so dass auf dieser Grundlage auch eine gute Beschreibung der binären Gleichgewichte zu erwarten ist. Allerdings erreichen die experimentellen Werte vor allem beim Sauerstoff noch nicht den Bereich der monomolekularen Endbeladung, die nach dieser Berechnung bei 4,07 mmol/g liegt. Ohne die Parameteranpassung absichernde Stützstellen bei hohen Drücken kann diese Extrapolation über einen großen Bereich zu hohen Abweichungen führen. Die Berechnung der binären Gleichgewichte auf der Grundlage dieser Reinstoffisothermen mit der sehr hoch berechneten monomolekularen Endbeladung beim Sauerstoff liefert daher auch beim binären Gleichgewicht eine zu hoch berechnete Gleichgewichtskurve bei hohen Sauerstoffmolenbrüchen. Damit ergeben sich höhere Abweichungen in diesem Bereich der Kurve, wie auch aus Bild 5.7 deutlich wird. Die durchschnittlichen Abweichungen bei der Berechnung mit den einzelnen Modellen sind in Tabelle 5.9 dargestellt.

Bei der graphischen Darstellung wurde auf die Berechnung mit dem Modell IAST und SBM verzichtet, da sie ein vergleichbares Aussehen aufweisen wie die Berechnungen mit den dargestellten Modellen.

	176 kPa		440 kPa	
	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]
RAST	9,62	16,79	4,45	4,49
PRAST	10,10	8,10	6,61	5,68
VSM	12,83	12,05	2,95	3,10
IAST	9,21	5,20	5,80	2,30
SBM	8,98	9,21	5,56	10,72

Tabelle 5.9 Prozentuale Abweichung bei der Berechnung des Stickstoff / Sauerstoff-Adsorptionsgleichgewichtes am Zeolith 4A bei 278,15 K

Alle fünf möglichen Modelle beschreiben die Gleichgewichte mit vergleichbaren Abweichungen, wobei die Gleichgewichte beim höheren Adsorptivgesamtdruck mit etwa halb so großen Abweichungen beschrieben werden wie das Gleichgewicht beim Adsorptivgesamtdruck von 176 kPa. Die Modelle MIAST und MRAST können nicht angewendet werden, da beide Komponenten bei diesen Adsorptionstemperaturen überkritisch sind.

Anhand der graphischen Darstellung wird deutlich, dass es sich hierbei um ein ideales Gleichgewicht handelt und dass der Adsorbatphasenmolenbruch kaum druckabhängig ist, was auch von allen Modellen wiedergegeben wird. Die Gesamteladung nimmt mit der Zunahme des Adsorptivgesamtdruckes zu, was ebenfalls von allen Modellen zuverlässig beschrieben wird.

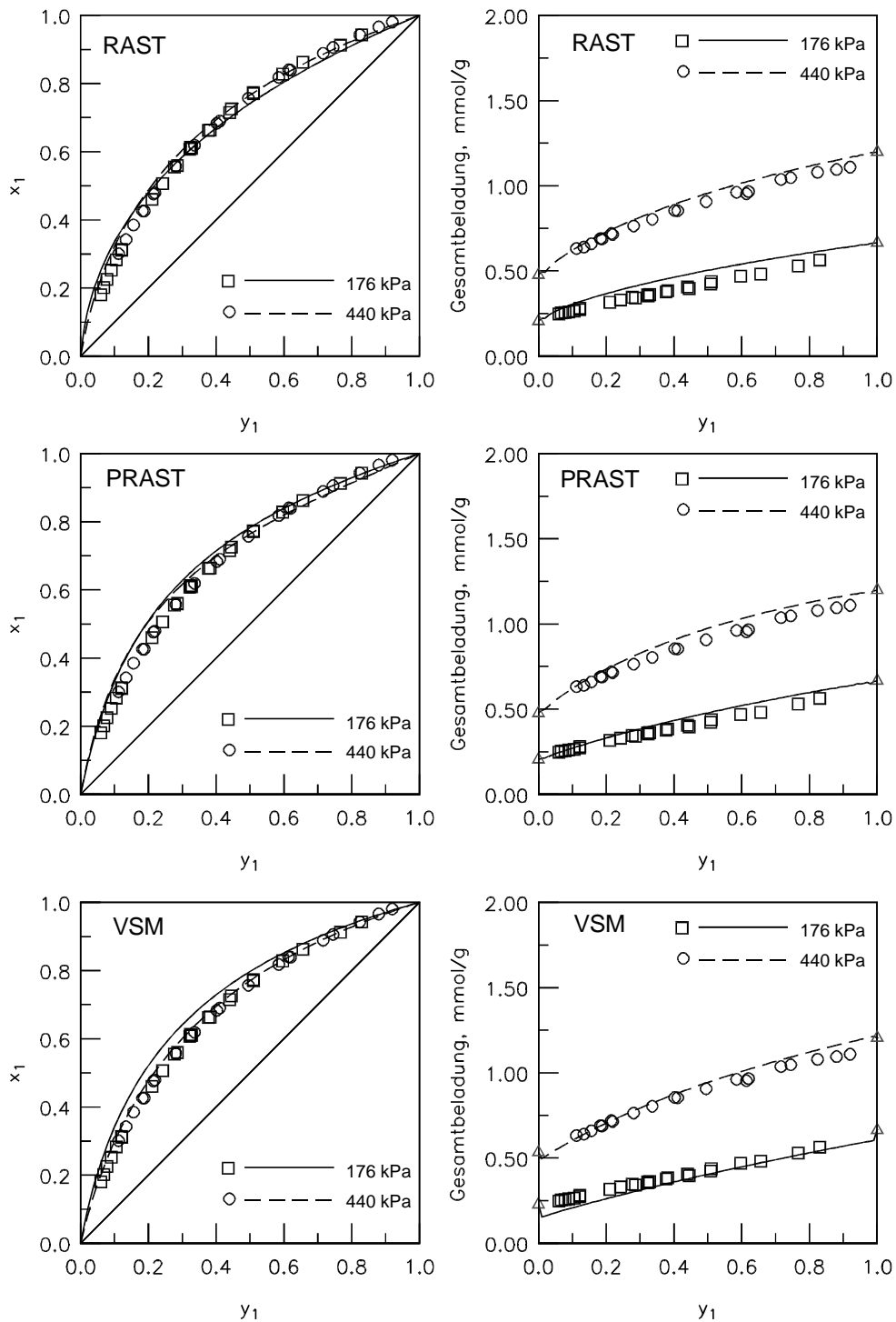


Bild 5.7 Adsorptionsgleichgewicht von Stickstoff (1) / Sauerstoff (2) am Zeolith 4 A bei 278,15 K und zwei Drücken [76] sowie die Beschreibung mit drei Modellen

Zusammenfassend lässt sich für dieses Gleichgewicht sagen, dass alle Modelle dieses mit vergleichbarer Genauigkeit beschreiben. Die Begründungen für die entstehenden Abweichungen sind in der Qualität der Reinstoffisothermen zu suchen. Liegen keine experimentellen Werte im ausreichend hohen Druckbereich vor, so sind zuverlässige Extrapolationen bis in den Bereich der monomolekularen Endbeladung nicht zuverlässig möglich.

Neben der Druckabhängigkeit eines Gleichgewichtes kann die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Gleichgewicht ausüben. Sorial [76] hat hierzu das Stickstoff-Sauerstoff-Gleichgewicht am Zeolith 5A (Laporte Molecular Sieve Type 5A) bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Als Grundlage für die Berechnung der binären Gleichgewichte werden die in Bild 5.8 dargestellten Reinstoffisothermen herangezogen. Diese wurden mit der Isothermengleichung von Langmuir korreliert. Die Parameter dieser Korrelationen befinden sich in Tabelle 5.10.

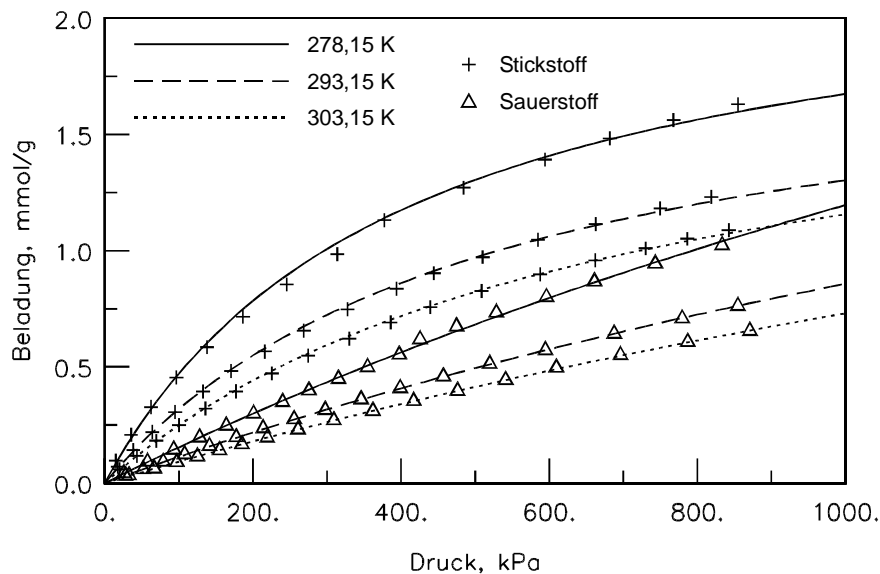


Bild 5.8 Reinstoffadsorptionsgleichgewichte von Stickstoff und Sauerstoff am Zeolith 5 A bei drei Temperaturen; Korrelation mit dem Modell von Langmuir [76]

Temperatur		n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ⁻¹]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
278,15 K	Stickstoff	2,3387	0,0025	0,0059	3,28
	Sauerstoff	4,8014	0,0003	0,0016	1,41
293,15 K	Stickstoff	1,9834	0,0019	0,0038	2,00
	Sauerstoff	3,2277	0,0004	0,0012	0,69
303,15 K	Stickstoff	1,9450	0,0015	0,0028	1,46
	Sauerstoff	3,1419	0,0003	0,0010	0,62

Tabelle 5.10 Parameter der Langmuir-Isothermen für die Stickstoff- und Sauerstoff-Gleichgewichte am Zeolith 5A

Auch hierbei ist wieder, wie bei dem vorherigen Beispiel, zu beachten, dass die experimentellen Werte nicht bis zum Bereich der monomolekularen Endbeladung ermittelt wurden, so dass ebenfalls eine Extrapolation über einen größeren Bereich notwendig ist. Dieses wirkt sich besonders nachteilig bei tieferen Adsorptionstemperaturen beim Sauerstoff-Gleichgewicht aus.

Die auf der Grundlage dieser experimentellen Werte mit den Modellen RAST, PRAST und VSM berechneten binären Adsorptionsgleichgewichte sind in Bild 5.9 dargestellt, während die Tabelle 5.11 zusätzlich die Abweichungen bei den Berechnungen mit der IAS-Theorie und dem Modell SBM zeigt.

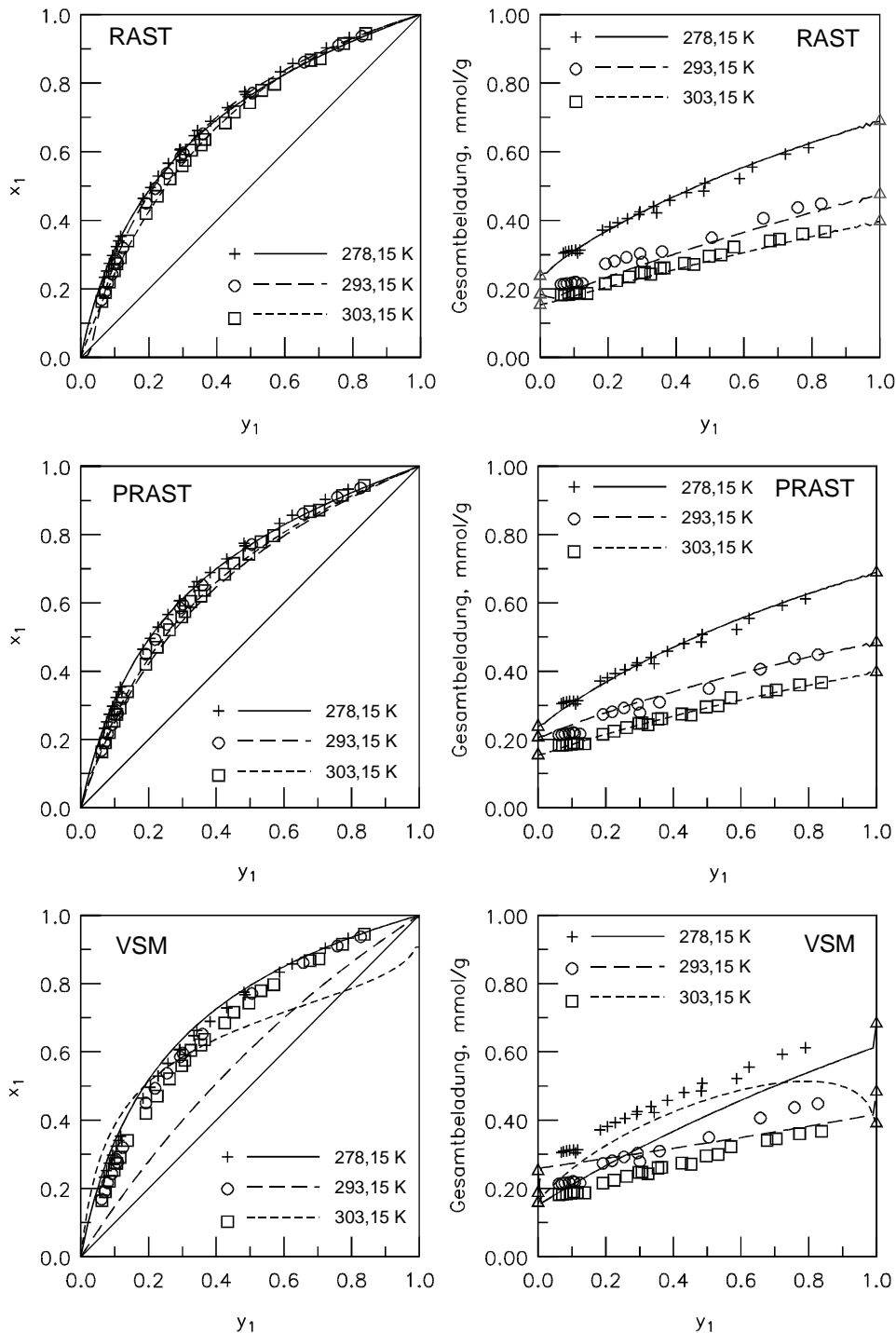


Bild 5.9 Adsorptionsgleichgewicht von Stickstoff (1) / Sauerstoff (2) am Zeolith 5A bei 171 kPa und drei Temperaturen [76] sowie die Beschreibung mit den Modellen RAST, PRAST und VSM

	278,15 K		293,15 K		303,15 K	
	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]
RAST	1,34	2,97	2,44	9,17	1,88	4,42
PRAST	1,05	3,21	5,31	5,71	1,87	1,02
VSM	4,57	25,66	33,65	13,69	22,31	46,93
IAST	1,90	4,98	7,10	3,74	1,01	3,13
SBM	1,39	4,00	5,88	8,40	1,59	1,08

Tabelle 5.11 Prozentuale Abweichung bei der Berechnung des Stickstoff / Sauerstoff-Adsorptionsgleichgewichtes am Zeolith 5A bei einem Adsorptivgesamtdruck von 171 kPa

Alle Modelle, die die oben angegebenen Parameter der Reinstoffisothermen zur Berechnung heranziehen, zeigen vergleichbar gute Ergebnisse bei der Vorausberechnung oder Korrelation dieser idealen Gleichgewichte. Der geringere Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Adsorbatphasenmolenbruches wird von den Modellen korrekt wiedergegeben, und die Gesamtbeladung nimmt mit steigender Temperatur erwartungsgemäß ab, was auch vorausgerechnet wird.

Beim Modell VSM kommt es dagegen zu größeren Abweichungen bei den Vorausberechnungen der Gleichgewichte. Die graphische Darstellung macht deutlich, dass dieses Modell zudem die Tendenzen bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen nicht richtig wiedergibt. So wird das Gleichgewicht bei 278,15 K noch korrekt vorausberechnet, während das Gleichgewicht bei 293,15 K mit einem zu tiefen Adsorbatphasenmolenbruch berechnet wird. Das Gleichgewicht bei 303,15 K weist nach der Berechnung mit dem Modell VSM entgegen dem Experiment sogar ein Adsorptionsazeotrop auf. Darüber hinaus wird auch die Gesamtbeladung deutlich zu hoch beschrieben. Die Ursachen sind hierfür in einer mangelhaften Beschreibung der Reinstoffisothermen durch das Modell VSM zu suchen. Diesen Umstand belegt die Tabelle 5.12, in der die Parameter der Reinstoffisothermenanpassung für die einzelnen Reinstoffgleichgewichte aufgelistet sind.

Anhand der Tabelle wird deutlich, warum eine Berechnung der binären Gleichgewichte mit dem Modell VSM scheitern muss. So nimmt die monomolekulare Endbeladung beim Stickstoff erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ab, beim Sauerstoff hingegen steigt sie an. Zu erwarten wäre dagegen eine Endbeladung, die mit steigender Temperatur fällt. Dieser Fehler in der Berechnung bei höheren Temperaturen wird durch den annähernd linearen Verlauf der Reinstoffisothermen des Sauerstoffs im gewählten Druckbereich hervorgerufen. Die

notwendige Extrapolation über einen großen Druckbereich führt zu einer falschen Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der monomolekularen Endbeladung.

		n_i^∞ [mmol/g]	b_i [kPa]	Λ_{1V}	Λ_{V1}	Abw. in n [%]
278,15 K	Stickstoff	2,4309	0,0036	0,5006	1,2700	0,51
	Sauerstoff	1,4554	0,0007	0,4352	0,5217	0,88
293,15 K	Stickstoff	2,0135	0,0025	0,5761	1,1380	0,31
	Sauerstoff	2,8005	0,0018	1,5759	1,0107	0,69
303,15 K	Stickstoff	1,7611	0,0017	0,5286	1,0188	0,39
	Sauerstoff	23,5130	0,0010	1,0260	2,9775	0,64

Tabelle 5.12 Parameter der VSM-Isothermen für die Stickstoff- und Sauerstoff-Gleichgewichte

Zusammenfassend betrachtet können die Modelle diese idealen Gleichgewichte und die Temperaturabhängigkeit der binären Gleichgewichte auf der Grundlage der Reinstoffisothermen bei den entsprechenden Temperaturen zuverlässig vorausberechnen. Voraussetzung ist allerdings eine zuverlässige Beschreibung der Reinstoffisothermen und eine sinnvolle Extrapolation zur monomolekularen Endbeladung, Dieses ist für das gewählte Beispiel mit dem Modell VSM nicht gegeben.

5.8.2 Adsorption bei hohen Drücken

Bei der Aufarbeitung des Erdgases werden störende Komponenten wie Schwefelverbindungen, die sehr korrosiv sind, oder Wasser, welches bei kalter Witterung zu Verstopfungen der Rohrleitungen durch Eis- oder Gashydratbildung führen kann, entfernt [6]. Hierbei liegt das Erdgas bei hohen Drücken vor, mit denen es auch in die Pipelines gespeist wird. Daher wäre eine Druckabsenkung für die Reinigungsschritte kostenaufwendig und wird daher nicht durchgeführt. Zur Entfernung störender Komponenten bei diesen Drücken haben sich Adsorptionsverfahren bewährt. Zur Auslegung solcher Verfahren ist demzufolge die Kenntnis der Gleichgewichte bei den im Verfahren genutzten hohen Drücken notwendig. Nun soll untersucht werden, ob die vorgestellten Modelle diese Gleichgewichte bei hohen Drücken beschreiben können. Hierzu werden Methan / Stickstoff-Gleichgewichte am Zeolith 5A (Union Carbide Co.) bei 293,15 K und vier unterschiedlichen Drücken aus der Arbeit von Busch untersucht [77]. Die für die Berechnung der binären Gleichgewichte zugrunde liegenden Reinstoffisothermen, die mit der Gleichung von Langmuir korreliert wurden, sind in Bild 5.10

dargestellt. Anhand dieser Darstellung und den in Tabelle 5.13 aufgelisteten Parametern und Abweichungen zeigt sich die gute Anpassung mit diesem Modell.

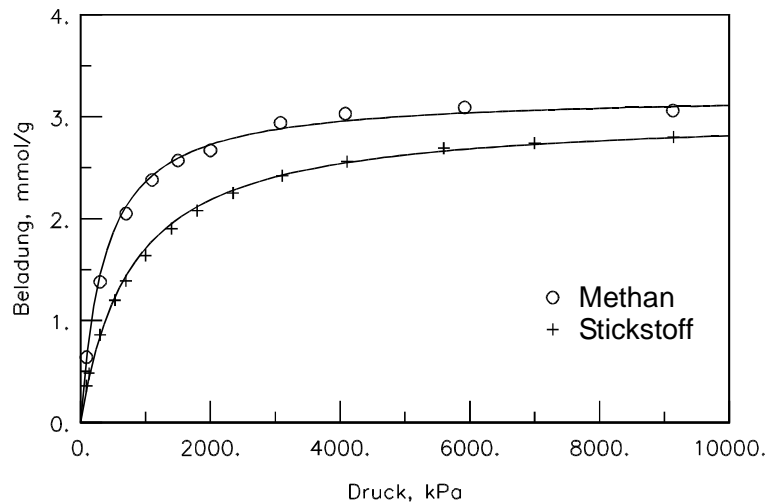


Bild 5.10 Reinstoffisothermen von Methan und Stickstoff am Zeolith 5A bei 293,15 K [77]; Korrelation mit der Isothermengleichung von Langmuir

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ⁻¹]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
Methan	3,2226	0,0027	0,0088	2,12
Stickstoff	3,0308	0,0013	0,0039	2,81

Tabelle 5.13 Parameter der Langmuir-Isotherme für die Reinstoffgleichgewichte der beiden Komponenten bei 293,15 K

Wird die empirische Regel, dass es bei realen binären Gleichgewichten zur Überschneidung der beiden zugrunde liegenden Reinstoffisothermen kommt [78] [79], berücksichtigt, so ist hier ein ideales binäres Gleichgewicht zu erwarten. Die graphischen Darstellung in Bild 5.11 belegt dieses Erwartung für alle untersuchten Drücke. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass der Adsorbatphasenmolenbruch kaum druckabhängig ist und auch die Gesamtbeladung mit steigendem Druck nur noch geringfügig zunimmt. Dieses wird durch das Modell RAST auch zuverlässig wiedergegeben.

Bei der Berechnung dieser Gleichgewichte mit den Vorhersagemodellen zeigt sich eine sehr unterschiedliche Qualität. So werden diese Gleichgewichte von den Modellen IAST und VSM zuverlässig vorausberechnet, während die Modelle PRAST und SBM diese Gleichgewichte nur mit größeren Abweichungen wiedergeben. Alle berechneten Abweichungen dieser Gleichgewichte sind in Tabelle 5.14 aufgelistet.

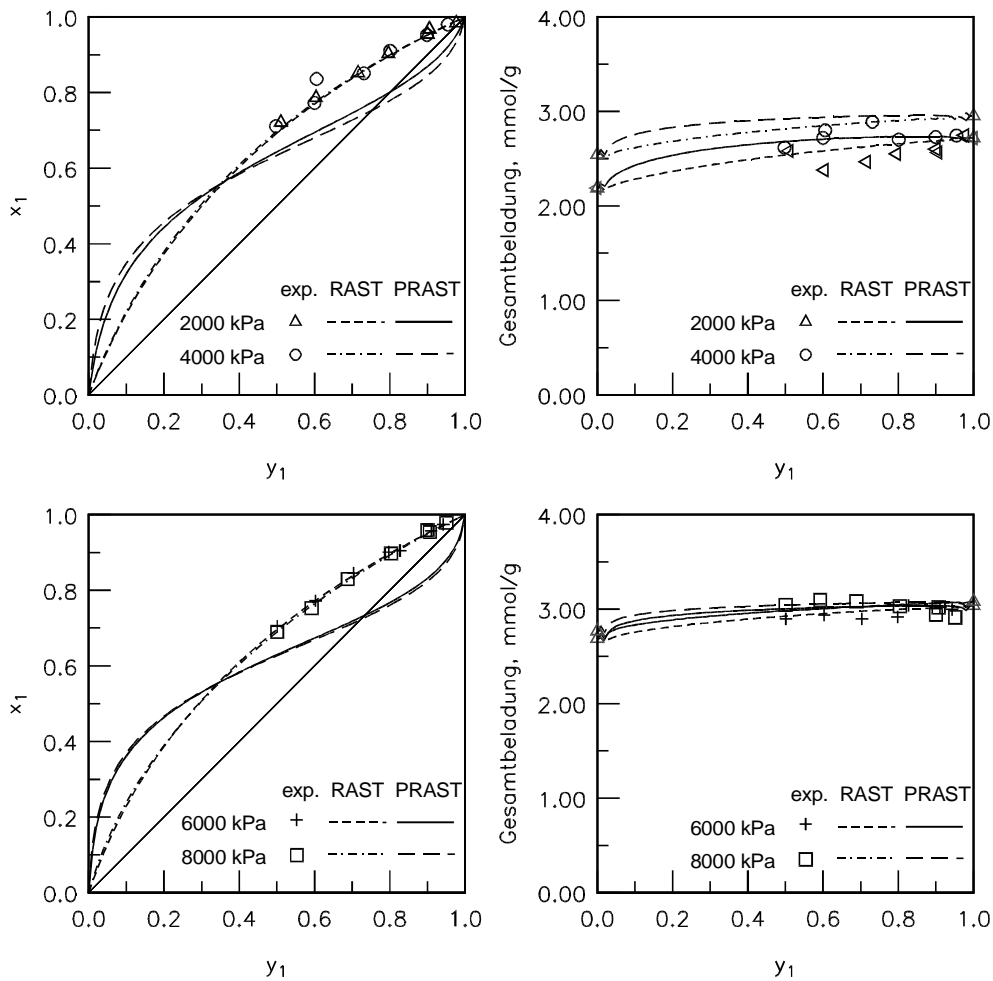


Bild 5.11 Adsorptionsgleichgewichte von Methan (1) / Stickstoff (2) am Zeolith 5A bei 293,15 K und unterschiedlichen Drücken [77]

	2000 kPa		4000 kPa		6000 kPa		8000 kPa	
	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]
RAST	1,10	4,33	1,66	5,18	0,50	1,28	0,49	2,64
PRAST	9,42	6,89	12,60	7,52	12,75	2,39	12,65	2,22
VSM	0,73	4,89	1,58	6,64	1,02	2,47	1,73	3,08
IAST	0,63	4,29	1,55	5,11	1,17	1,22	1,82	2,69
SBM	16,92	40,67	24,49	62,24	27,21	61,46	28,25	63,62

Tabelle 5.14 Prozentuale Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichte von Methan und Stickstoff am Zeolith 5A bei 293,15 K mit den einzelnen Modellen

Das Modell SBM kann dieses Gleichgewicht nicht beschreiben. Die sehr vereinfachten Annahmen dieses Modells, die Kombination der Reinstoffisothermenparameter, sind hier also

nicht zutreffend. Auch die Berechnungen mit dem Modell PRAST zeigen für das ideale System größere Abweichungen, und in allen Fällen wird ein Adsorptionsazeotrop berechnet. In diesem Fall kann der Fehler nicht wie im vorherigen Beispiel in der Beschreibung der Reinstoffisotherme gesucht werden. Die Reinstoffisothermen werden von dem gewählten Modell zuverlässig beschrieben, und die Extrapolation zur monomolekularen Endbeladung gelingt hier ohne größere Abweichungen, da die experimentellen Werte diesen Bereich annähernd erreichen. Zudem liegt der zweite, die PRAS-Theorie auszeichnende Parameter, der Henry-Koeffizient der Reinstoffisothermen, also die Anfangssteigung, im erwarteten Rahmen.

Da das reale Verhalten eines Gleichgewichtes durch die Aktivitätskoeffizienten beschrieben wird muss hier nach den Ursachen für die falsche Beschreibung des Gleichgewichtes mit dem Modell PRAST gesucht werden. Beim Modell PRAST werden die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung aus den Henry-Koeffizienten berechnet. Aus diesen Grenzaktivitätskoeffizienten werden dann g^E -Wechselwirkungsparameter ermittelt, aus denen die Aktivitätskoeffizienten beim jeweiligen Adsorbatphasenmolenbruch ermittelt werden. Werden die mit Hilfe des Anpassungsmodells RAST und dem Vorhersagemodell PRAST ermittelten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, die in Tabelle 5.15 aufgelistet sind, verglichen, so zeigen sich entscheidende Unterschiede.

	RAST		PRAST	
	γ_1^∞	γ_2^∞	γ_1^∞	γ_2^∞
2000 kPa	0,882	0,912	0,288	0,146
4000 kPa	0,868	0,903	0,171	0,077
6000 kPa	0,812	0,847	0,122	0,052
8000 kPa	0,682	0,794	0,096	0,039

Tabelle 5.15 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für die Methan / Stickstoff-Gleichgewichte am Zeolith 5A und 293,15 K bei unterschiedlichen Drücken

Mit dem Modell RAST ergeben sich Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zwischen 0,682 und 0,912, also relativ nah an eins, was einem idealen Gleichgewicht entsprechen würde, während mit PRAST Werte zwischen 0,039 und 0,288 ermittelt werden, die damit ein ausgeprägt reales Gleichgewichtsverhalten wiedergeben. Bei der PRAS-Theorie werden die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung über die Gleichungen

$$\gamma_1^\infty = \frac{n_2}{He_1 P_1^0(\pi^*)} \quad \gamma_2^\infty = \frac{n_1}{He_2 P_2^0(\pi^*)} \quad (5.2)$$

berechnet. Demnach führen kleinere Henry-Koeffizienten zu höheren Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und damit zu einem idealeren Verlauf der Gleichgewichtskurve. Es muss anhand weiterer Beispiele geklärt werden, ob es sich in diesem Fall um einen, durch das Reinstoffmodell zu hoch ermittelten Henry-Koeffizienten handelt, oder ob der so ermittelte Henry-Koeffizient nicht zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten herangezogen werden kann.

5.8.3 Adsorptionsgleichgewichte bei tiefen Temperaturen

In diesem Beispiel soll auf Stickstoff-Sauerstoff-Gleichgewichte bei sehr tiefen Adsorptionstemperaturen von 144,26 K eingegangen werden. Solche Gleichgewichte wurden von Danner und Wenzel veröffentlicht [80]. Aufgrund dieser tiefen Temperaturen ist hier ein völlig anderes Adsorptionsverhalten wie bei dem oben gezeigten Beispiel (Kap. 5.8.1) zu erwarten. Die den Berechnungen der binären Gleichgewichte zugrunde liegenden Reinstoffisothermen, die mit dem Modell von Langmuir korreliert wurden, sind in Bild 5.12 dargestellt. Die Parameter dieser Gleichgewichte befinden sich in Tabelle 5.16.

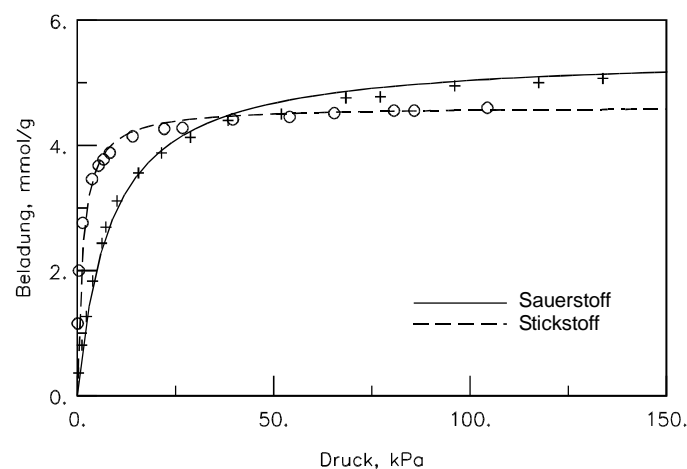


Bild 5.12 Reinstoffadsorptionsgleichgewichte von Stickstoff und Sauerstoff am Zeolith 5A bei 144,26 K [80]; Korrelation der Isotherme mit dem Modell von Langmuir

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ⁻¹]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
Stickstoff	4,6215	0,7441	3,4390	9,44
Sauerstoff	5,4603	0,1189	0,6494	5,35

Tabelle 5.16 Parameter der Langmuir-Gleichung für die Adsorptionsgleichgewichte von Stickstoff und Sauerstoff am Zeolith 5A bei 144,26 K

Die Werte für die monomolekulare Endbeladung und die energetischen Faktoren beider Komponenten liegen weit höher als bei den Gleichgewichten bei höherer Adsorptionstemperatur an einem vergleichbaren Zeolithen. Dieses sollte auch Auswirkungen auf das binäre Gleichgewicht haben, was von den Berechnungsmodellen wiedergegeben werden muss. Das Stickstoff / Sauerstoff-Adsorptionsgleichgewicht am Zeolith 5A (Linde Molecular Sieve Type 5A) bei 144,26 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 101,3 kPa, sowie die entsprechenden Berechnungen mit den einzelnen Modellen, sind in Bild 5.13 abgebildet. Die berechneten Abweichungen können der Tabelle 5.17 entnommen werden.

	RAST	PRAST	VSM	IAST	SBM
Abw. in x [%]	6,61	42,39	7,81	9,94	31,91
Abw. in n [%]	2,05	9,04	1,14	1,91	90,58

Tabelle 5.17 Prozentuale Abweichungen bei der Berechnung des Adsorptionsgleichgewichtes Stickstoff / Sauerstoff am Zeolithen 5A bei 144,26 K

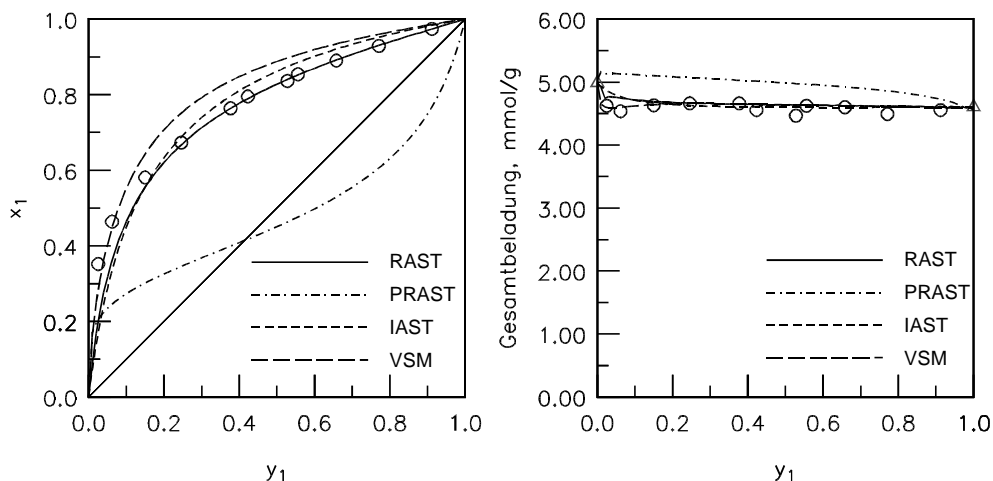


Bild 5.13 Adsorptionsgleichgewicht von Stickstoff (1) / Sauerstoff (2) am Zeolith 5A bei 144,26 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 101,3 kPa [80]

Das Modell IAST berechnet das ideale Gleichgewicht zuverlässig voraus, während das Modell VSM den Verlauf des Adsorbatphasenmolenbruches leicht zu hoch berechnet, aber insgesamt eine zufriedenstellende Berechnung des Gleichgewichtes erlaubt. Gleichzeitig zeigt sich, dass das Modell RAST zur Korrelation des Gleichgewichtes gut geeignet ist und dass das Modell PRAST dieses Gleichgewicht nicht zutreffend berechnet. Von diesem Modell wird ein Adsorptionsazeotrop vorausberechnet, also ein ausgeprägt realer Verlauf. Auch das Modell SBM ist nicht zur Beschreibung dieses Gleichgewichtes geeignet.

Die Ursachen für die nicht zutreffende Berechnung des Gleichgewichtes mit dem Modell PRAST liegen ebenfalls in der falschen Berechnung der Aktivitätskoeffizienten begründet. Beim Modell RAST werden Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von $\gamma_1^\infty = 0,751$ und $\gamma_2^\infty = 0,601$ berechnet, während sich bei der Berechnung mit dem Modell PRAST Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von $\gamma_1^\infty = 0,055$ und $\gamma_2^\infty = 0,022$ ergeben. Es ist davon auszugehen, dass die Henry-Koeffizienten, die die Grundlage beim Modell PRAST bilden, mit $He_1 = 3,4390$ mmol/g kPa und $He_2 = 0,6494$ mmol/g kPa für die Berechnung eines idealen Gleichgewichtes in diesem Fall zu hoch ausfallen.

5.8.4 Die Propen-Propan-Trennung

Die Trennung von Propen-Propan-Gemischen mit Hilfe eines Destillationsverfahrens ist ein sehr energieintensiver Prozess. Je nach Ausgangsgemisch und geforderter Reinheit sind in der Regel über hundert theoretische Böden und hohe Rücklaufverhältnisse notwendig. Neben verschiedenen Verfahrensvarianten bietet sich die Anwendung eines kombinierten Destillations-Adsorptionsverfahrens an. Dabei wird Propen mittels Rektifikation bis zu ca. 80 % aufkonzentriert, und die weitere Trennung erfolgt dann mittels Adsorption. Zur Auslegung eines solchen Verfahrens sind für den Bereich der Adsorption zuverlässige Kenntnisse über das binäre Adsorptionsgleichgewicht über einen großen Druckbereich notwendig. Solche Gleichgewichte wurden unter anderem von Ghosh et.al. [81] und Järvelin et.al. [82] untersucht.

Die im Folgenden untersuchten Gleichgewichte von Propen und Propan an Silicagel wurden von Ghosh et.al. veröffentlicht. Die Grundlage der Korrelation und Vorausberechnungen der binären Gleichgewichte bilden die in Bild 5.14 dargestellten Reinstoffisothermen, die mit dem SCL-Modell korreliert wurden (Tabelle 5.18).

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa]	σ [-]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
Propen	5,8077	0,0060	1,1657	0,0585	2,29
Propan	4,8640	0,0054	0,0002	0,0262	2,15

Tabelle 5.18 Reinstoffparameter der SCL-Isotherme für Propen und Propan an Silicagel bei 298 K

Die Reinstoffisothermen der beiden Komponenten überschneiden sich im dargestellten Druckbereich nicht, so dass für die binären Gleichgewichte ideales Verhalten zu erwarten ist. Die beiden Isothermen werden mit dem gewählten Modell zuverlässig wiedergegeben.

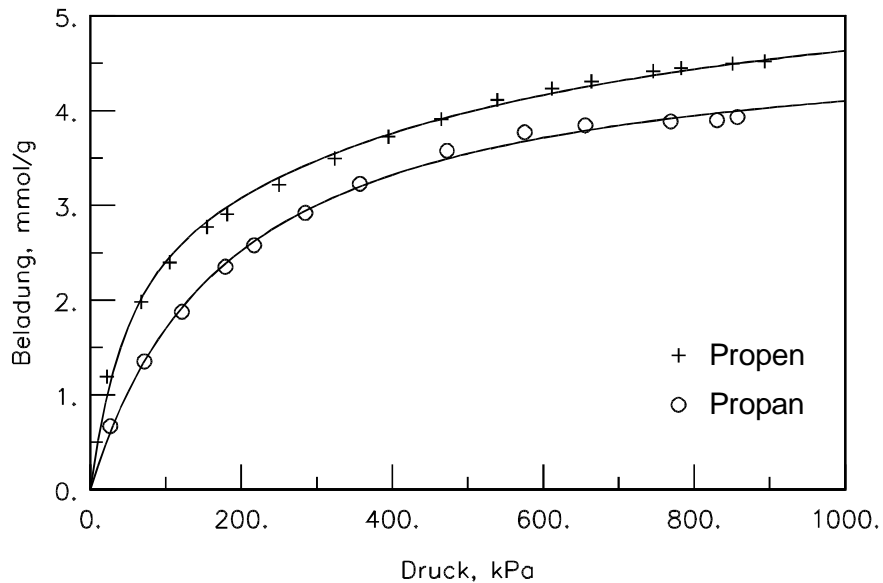


Bild 5.14 Reinstoffisothermen von Propen und Propan an Silicagel bei 298 K [81];
Korrelation mit dem SCL-Modell

Die binären Gleichgewichte zeigen erwartungsgemäß ein annähernd ideales Verhalten (Bild 5.15). Der Adsorbatphasenmolenbruch ist kaum vom Adsorptivgesamtdruck abhängig, während die Gesamtbeladung mit steigendem Adsorptivgesamtdruck zunimmt.

Die Vorhersage der Gleichgewichte auf der Grundlage der oben angegebenen Reinstoffisothermen gelingt mit dem Modell VSM zufriedenstellend. Der ideale Verlauf des Adsorbatphasenmolenbruchs in Abhängigkeit vom Dampfphasenmolenbruch wird tendenziell korrekt beschrieben, die Werte werden aber leicht zu hoch vorausberechnet. Auch die Druckabhängigkeit der Gesamtbeladung wird wiedergegeben. Im Gegensatz dazu zeigen die Vorausberechnungen mit dem Modell PRAST keine zufriedenstellende Beschreibung. Von dem Modell wird ein Adsorptionsazeotrop vorausberechnet, dass sich bei steigendem Adsorptivgesamtdruck zu kleineren Dampfphasenmolenbrüchen des Propens verschiebt. Die Beschreibung des Verlaufs der Gesamtbeladung in Abhängigkeit vom Dampfphasenmolenbruch ist dagegen zufriedenstellend, die berechneten Werte liegen aber leicht zu hoch.

Alle weiteren Modelle, bis auf das Modell SBM, beschreiben diese Gleichgewichte mit zufriedenstellender Genauigkeit. Das ideale Verhalten des Gleichgewichtes wird wiedergegeben, während die prozentualen Abweichungen bei der Beschreibung des Adsorbatphasenmolenbruchs größere Abweichungen aufweisen. In Tabelle 5.19 und Tabelle 5.20 sind auch die Abweichungen für die Propen-Propan-Gleichgewichte bei einem Adsorptivgesamtdruck von 400 kPa und 600 kPa wiedergegeben, auf deren Darstellung in Bild 5.15 aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wurde.

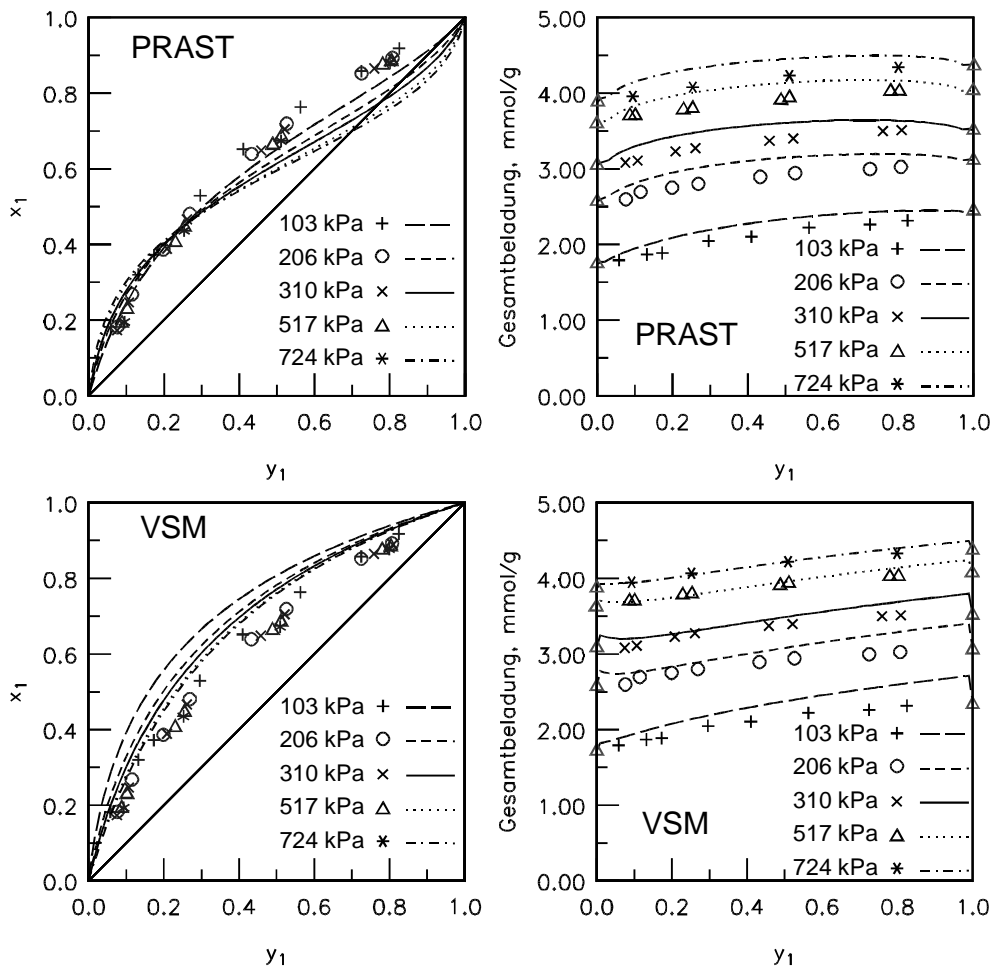


Bild 5.15 Adsorptionsgleichgewichte von Propen (1) / Propan (2) an Silicagel bei 298 K und unterschiedlichen Drücken [81]

	Abweichung in x [%]						
Druck [kPa]	103,421	206,842	310,264	413,685	517,106	620,527	723,948
RAST	10,47	4,31	3,34	3,70	2,50	7,21	*
PRAST	7,76	9,49	12,88	17,57	16,06	18,11	19,96
VSM	24,80	21,62	18,76	17,51	16,91	17,69	17,77
MRAST	8,12	8,63	9,22	8,97	9,60	9,20	8,07
MIAST	8,29	8,75	9,31	8,41	9,03	8,56	7,47
IAST	12,83	9,45	9,121	8,61	8,26	7,23	7,07
SBM	9,79	14,02	19,80	22,84	25,97	29,18	32,25

Tabelle 5.19 Prozentuale Abweichungen in x bei der Berechnung der Propen-Propan-Gleichgewichte an Silicagel bei 298 K (* Gleichgewicht enthält nur vier Punkte, daher ist eine Korrelation mit RAST nicht möglich)

	Abweichung in n [%]						
Druck [kPa]	103,421	206,842	310,264	413,685	517,106	620,527	723,948
RAST	3,07	2,81	3,23	3,13	3,15	2,82	*
PRAST	6,94	6,78	5,65	7,10	4,99	4,23	4,92
VSM	8,75	5,14	3,11	2,06	1,09	1,34	0,59
MRAST	5,98	3,65	4,34	4,65	4,86	3,87	2,55
MIAST	6,58	4,08	4,65	5,11	5,25	4,08	2,58
IAST	1,14	0,87	1,76	1,94	2,26	2,83	1,92
SBM	23,03	34,76	40,14	45,18	48,50	50,87	54,34

Tabelle 5.20 Prozentuale Abweichungen in n bei der Berechnung der Propen-Propan-Gleichgewichte an Silicagel bei 298 K (* Gleichgewicht enthält nur vier Punkte, daher ist eine Korrelation mit RAST nicht möglich)

Die fehlerhafte Berechnung der Adsorptionsazeotrope mit dem Modell PRAST folgt aus zu tief berechneten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, wie der Vergleich mit den mit Hilfe des Modells RAST korrelierten Werten zeigt (Tabelle 5.21).

Druck [kPa]	RAST		PRAST	
	γ_1^∞	γ_2^∞	γ_1^∞	γ_2^∞
103,421	0,437	0,666	0,620	0,436
206,842	0,489	0,693	0,440	0,291
310,264	0,545	0,722	0,338	0,225
413,685	0,541	0,720	0,274	0,185
517,106	0,546	0,723	0,230	0,157
620,527	0,540	0,720	0,198	0,137
723,948	*	*	0,174	0,122

Tabelle 5.21 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für die Propen / Propan-Gleichgewichte an Silicagel bei 298 K (* Gleichgewicht enthält nur vier Punkte, daher ist eine Korrelation mit RAST nicht möglich)

Die mit dem Modell PRAST berechneten Werte sind deutlich kleiner als die mit RAST korrelierten Werte. Die leichte Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, die vom Modell PRAST berechnet wird, wird durch die Einbeziehung des Adsorptivsättigungsdampfdruckes in die Berechnung des Koeffizienten verursacht.

Eine interessante Größe zum Vergleich verschiedenen Adsorbentien oder Verfahrensvarianten (z.B. Druck, Temperatur) ist die Selektivität, die sich nach

$$S_{12} = \frac{x_1/y_1}{x_2/y_2} \quad (5.3)$$

berechnet. Die mit den vier wichtigsten Modellen berechneten Selektivitäten sowie die aus den experimentellen Werten berechneten Selektivitäten für das Propen-Propan-Gleichgewicht bei 298 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 310 kPa sind in Bild 5.16 dargestellt. Die mit dem Modell RAST berechnete Selektivität zeigt nur bei sehr kleinen Dampfphasenmolenbrüchen des Propens deutlichen Abweichungen zu den experimentellen Werten, während der Bereich ab einem Dampfphasenmolenbruch von etwa 0,2 an sehr gut übereinstimmt. Das Modell VSM berechnet eine zu hohe Selektivität, während IAST diese leicht zu tief berechnet. Die durch die experimentellen Werte vorgegebene Tendenz wird aber korrekt wiedergegeben. Beim Modell PRAST wird dagegen der Bereich kleiner Propen-Dampfphasenmolenbrüche zu hoch berechnet. Des Weiteren wird bei einem Dampfphasenmolenbruch von etwa 0,75 eine Umkehr der Selektivität berechnet, d.h. der Wert der Selektivität sinkt unter eins, es wird ein Adsorptionsazeotrop vorausgesagt, d.h. Propan ist nach PRAST bei noch höheren Dampfphasenmolenbrüchen des Propens die besser adsorbierbare Komponente. Diese Selektivitätsumkehr lässt sich durch die experimentellen Werte nicht bestätigen.

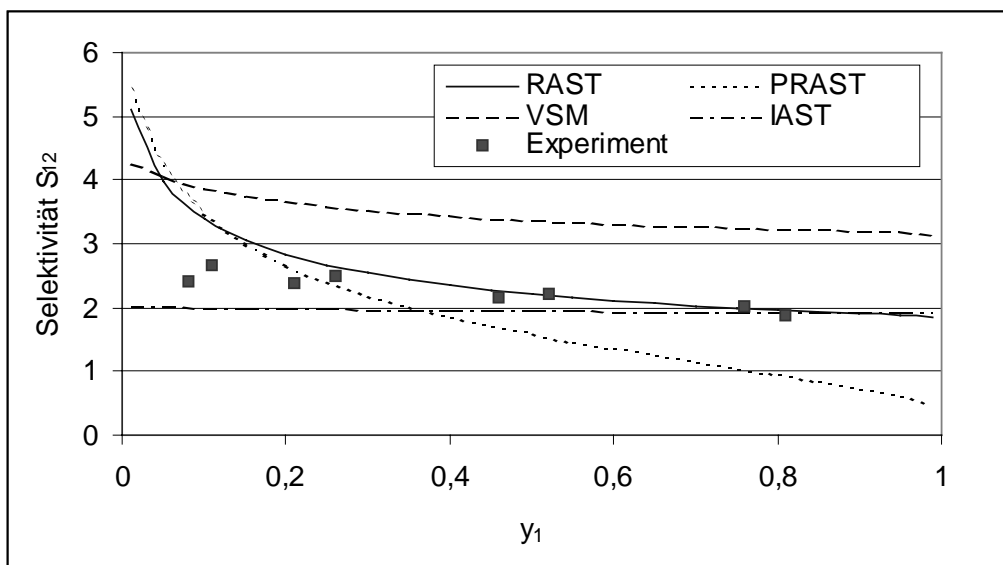


Bild 5.16 Berechnete und experimentelle Selektivität der Propen-Propan-Trennung an Silicagel bei 298 K und 310 kPa

5.8.5 Adsorptionsgleichgewichte organischer Dämpfe

Ein Schwerpunkt bei der Entwicklung der Modelle PRAST, aber auch MIAST und MRAST war die Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten organischer Dämpfe. Solche Gleichgewichte treten sehr häufig bei der Abluftreinigung auf. Daher ist die Kenntnis der Gleichgewichte bei der Auslegung von Abluftreinigungsanlagen von entscheidender Bedeutung und damit auch die Zuverlässigkeit der Modelle bei der Beschreibung und Vorhersage solcher Gleichgewichte.

Zunächst sollen die Gleichgewichte von 1-Propanol und Toluol an DAY-Zeolithen untersucht werden, die im Rahmen der Entwicklung des Modells PRAST von Sakuth veröffentlicht wurden [9]. Als Beispiel sei das Gleichgewicht Toluol / 1-Propanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K und verschiedenen Adsorptivgesamtdrücken betrachtet. Als Grundlage der Berechnung werden die Reinstoffisothermen mit dem Modell von Langmuir korreliert (Bild 5.17 und Tabelle 5.22).

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa^{-1}]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
Toluol	2,0472	48,5897	99,4717	2,47
1-Propanol	3,3203	6,4571	21,4394	3,55

Tabelle 5.22 Parameter der Langmuir-Isotherme für die Reinstoffgleichgewichte der beiden Komponenten bei 298,15 K

In der graphischen Darstellung werden die bei den binären Gleichgewichten eingestellten Drücke durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

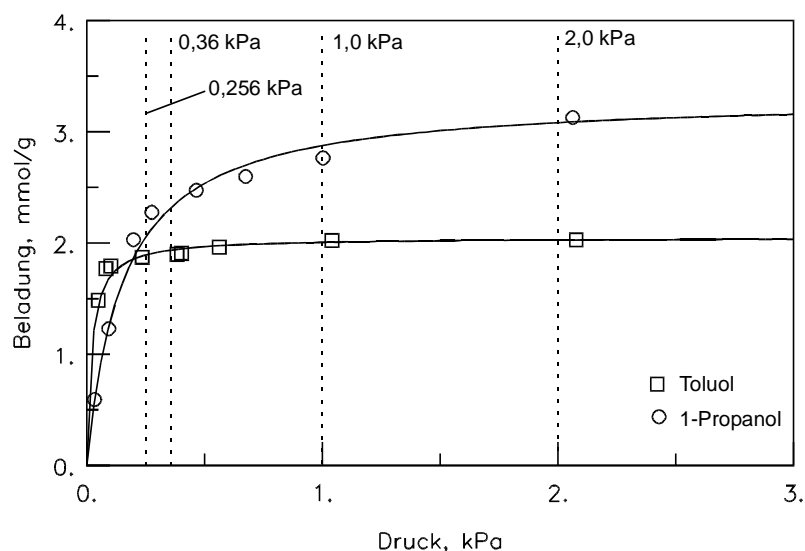


Bild 5.17 Reinstoffisothermen von Toluol und 1-Propanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K [9]

Das Gleichgewicht von Toluol / 1-Propanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K wird bei insgesamt vier Adsorptivgesamtdrücken untersucht. Eine Erhöhung des Adsorptivgesamtdruckes führt gemäß Bild 5.18 zu einer weniger ausgeprägten Adsorption des Toluols bei kleinen Dampfphasenmolenbrüchen. Das Adsorptionsazeotrop dieses realen Gleichgewichtes verschiebt sich nur unwesentlich zu tieferen Dampfphasenmolenbrüchen des Toluols, während die Gesamtbeladung bei der Steigerung des Adsorptivgesamtdruckes leicht steigt.

Im Gegensatz hierzu zeigt sich bei den Vorausberechnungen dieser Gleichgewichte mit dem Modell PRAST aber ein wesentlich stärkerer Einfluss des Adsorptivgesamtdruckes auf das Gleichgewicht. So werden die Gleichgewichte beim tieferen Adsorptivgesamtdruck von 0,256 kPa und 0,36 kPa noch sehr gut wiedergegeben, während es bei der Vorausberechnung bei den höheren Adsorptivgesamtdrücken zu einer deutlichen Verschiebung des Adsorptionsazeotropes zu kleineren Toluol-Dampfphasenmolenbrüchen kommt, so dass 1-Propanol über den größten Bereich des Gleichgewichtes die besser adsorbierbare Komponente ist. Auch die Berechnung der Gesamtbeladung führt zu höheren Werten, als die experimentellen Werte zeigen.

Mit dem Modell RAST werden diese Gleichgewichte auf der Grundlage der gleichen Reinstoffisothermen sehr gut korreliert, wobei hier auf eine graphische Darstellung verzichtet wird.

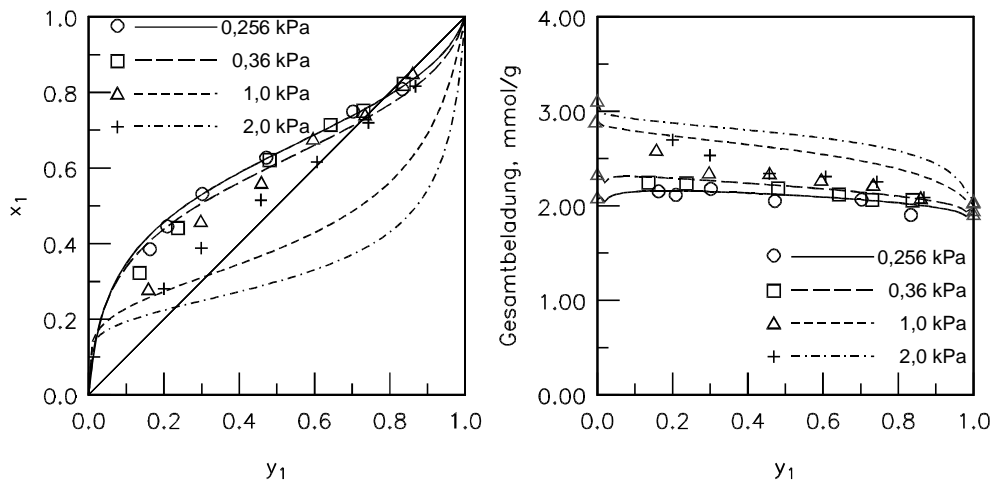


Bild 5.18 Adsorptionsgleichgewicht von Toluol (1) / 1-Propanol (2) am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K und verschiedenen Drücken [9] sowie die Vorhersagen mit dem Modell PRAST

Auch die vorhandenen Adsorptionsazeotrope werden von diesem Modell sehr gut wiedergegeben, so dass die mit dem Modell RAST erhaltenen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als zuverlässig angenommen werden können und hier sicher ein Vergleich der

Aktivitätskoeffizienten Aufschluss über die fehlerhafte Berechnung beim Modell PRAST geben kann. In Tabelle 5.23 sind neben den Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichte auch die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung angegeben.

Druck [kPa]	RAST				PRAST			
	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	γ_1^∞	γ_2^∞	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	γ_1^∞	γ_2^∞
0,256	2,06	2,02	0,2789	0,2610	2,84	2,21	0,2613	0,1440
0,360	2,62	1,23	0,2150	0,3203	6,44	2,10	0,1901	0,1163
1,0	3,19	2,07	0,5238	0,4257	27,61	12,33	0,0532	0,0583
2,0	1,40	2,03	0,5569	0,4124	38,49	15,56	0,0200	0,0373

Tabelle 5.23 Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichte mit dem angegebenen Modell und die im Rahmen der Berechnung ermittelten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Nach dieser Tabelle liegen die Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichte mit dem Modell RAST bei allen Gleichgewichten unter 4 %. Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung steigen beim Modell RAST mit der Erhöhung des Druckes, d.h. das Gleichgewichtsverhalten wird mit steigendem Druck idealer. Beim Modell PRAST werden dagegen mit steigendem Adsorptivgesamtdruck kleinere Aktivitätskoeffizienten berechnet, es kommt also zu einem realerem Gleichgewichtsverhalten.

Da in diesem Beispiel bei allen Gleichgewichten die gleichen Henry-Koeffizienten zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten herangezogen werden, wird durch den ebenfalls in die Berechnung mit Gleichung (5.2) einfließenden Adsorptivsättigungsdampfdruck die falsche Tendenz der Berechnung beim Modell PRAST hervorgerufen. Der Adsorptivsättigungsdampfdruck ist derjenige Gleichgewichtsdruck der reinen Komponente, der zum Spreizdruck in der adsorbierten Phase führt, wenn diese Komponente allein in der Gasphase wäre. In diesem Zusammenhang ist entscheidend, dass der Adsorptivsättigungsdampfdruck bei einer Steigerung des Adsorptivgesamtdruckes stärker steigt als die Beladung der jeweiligen anderen Komponente. Dieses bedeutet, dass in diesem vorgestellten Druckbereich der Nenner bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei der Adsorptivgesamtdruckerhöhung stärker steigt als der Zähler und somit der Aktivitätskoeffizient immer kleiner wird. In Tabelle 5.24 sind die Werte für den Adsorptivsättigungsdampfdruck und die Beladung beim angegebenen Druck aufgelistet.

Druck [kPa]	$P_{\text{Tol}}^0(\pi^*)$ [kPa]	$P_{\text{Prop}}^0(\pi^*)$ [kPa]	n_{Tol} [mmol/g]	n_{Prop} [mmol/g]
0,256	0,0796	0,6137	1,8949	2,0688
0,360	0,1228	0,7766	1,9365	2,3216
1,00	0,5433	1,6048	2,0059	2,8750
2,00	1,5490	2,5339	2,0264	3,0817

Tabelle 5.24 Adsorptivsättigungsdampfdruck und Beladung von Toluol bzw. 1-Propanol

Aus Tabelle 5.24 geht hervor, dass der Adsorptivsättigungsdampfdruck deutlich stärker steigt als die Beladung, vor allem weil beim Toluol im gewählten Druckbereich die monomolekulare Endbeladung bereits annähernd erreicht ist.

Auf die weiteren Modelle soll hier nicht eingegangen werden, da sich kein Modell durch eine besonders zuverlässige Beschreibung der Gleichgewichte auszeichnet. So liegen alle berechneten Abweichungen bei der Vorhersage der Adsorbatphasenmolenbrüche deutlich über 15 %, oder es wird wie beim Modell IAST kein Azeotrop berechnet.

Bei den Adsorptionsgleichgewichten von Toluol / 1-Propanol kommt es unabhängig vom gewählten Typ des DAY-Zeolithen zur Ausbildung von Adsorptionsazeotropen, wobei sich dieses mit zunehmender Dealuminierung des Zeolithen zu höheren Dampfphasenmolenbrüchen des Toluols verschiebt.

Bei Betrachtung des Adsorptionsgleichgewichts des um ein C-Atom verlängerten Alkohols 1-Butanol mit Toluol zeigt sich ein gänzlich anderes Bild. In diesem System ist 1-Butanol bei allen verwendeten Zeolithen die besser adsorbierbare Komponente, allerdings nimmt die Selektivität zum 1-Butanol bei zunehmender Dealuminierung des Zeolithen ab. Im Folgenden sollen als Beispiele Gleichgewichte von 1-Butanol / Toluol am DAY-100 bei 318,15 K präsentiert werden, die von Mönnich veröffentlicht wurden [21]. Die zugrunde liegenden Reinstoffgleichgewichte wurden mit der Langmuir-Gleichung korreliert (Tabelle 5.25 und Bild 5.19). Die bei den binären Messungen angewendeten Adsorptivgesamtdrucke wurden wiederum durch gestrichelte Linien wiedergegeben.

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ⁻¹]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
1-Butanol	2,5715	12,5242	32,2059	4,96
Toluol	1,8718	18,7663	35,1258	4,20

Tabelle 5.25 Parameter der Langmuir-Isotherme für die Reinstoffgleichgewichte der beiden Komponenten bei 318,15 K

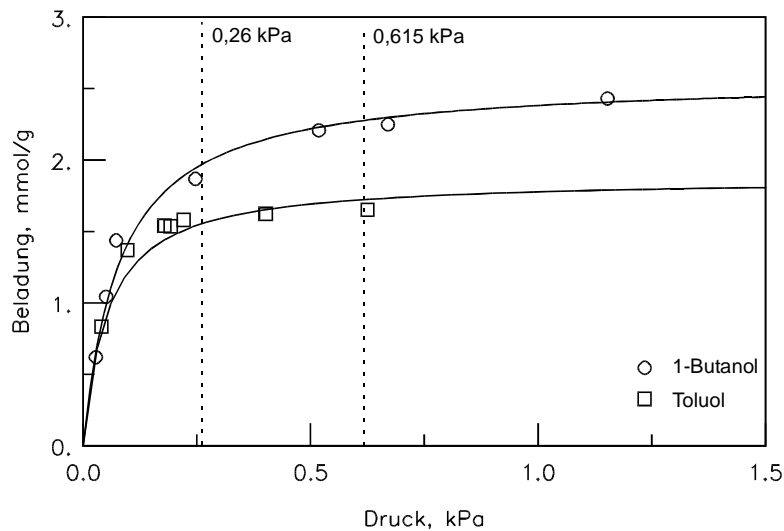


Bild 5.19 Reinstoffisothermen von 1-Butanol [21] und Toluol [9] am Zeolith DAY-100 bei 318,15 K; Korrelation mit der Gleichung von Langmuir

In Bild 5.20 sind die binären Adsorptionsgleichgewichte dieser beiden Komponenten am Zeolith DAY-100 bei 318,15 K dargestellt. Diese Gleichgewichte zeigen einen idealen Verlauf, wobei 1-Butanol, wie zuvor beschrieben, die besser adsorbierbare Komponente ist.

Die Gleichgewichte weisen nur eine geringe Druckabhängigkeit auf, sowohl bei der Gesamtbeladung wie auch beim Adsorbatphasenmolenbruch, der bei steigendem Adsorptivgesamt-druck leicht höher liegt.

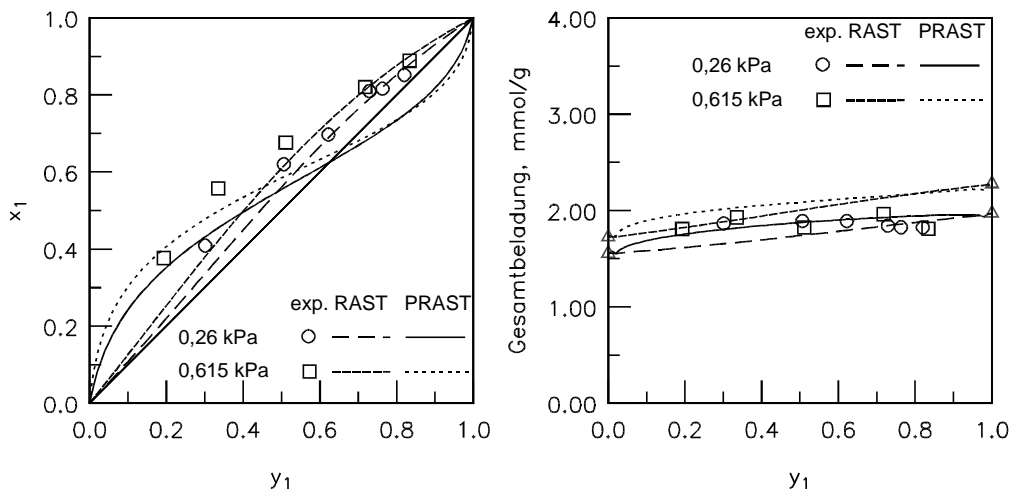


Bild 5.20 Adsorptionsgleichgewichte von 1-Butanol (1) / Toluol (2) am Zeolith DAY-100 bei 318,15 K und zwei Drücken [21]

Die Beschreibung dieser Gleichgewichte mit dem Modell RAST entspricht zwar dem idealen Verlauf, das Modell vermag aber nicht den Bereich kleiner Dampfphasenmolenbrüche des

1-Butanols zufriedenstellend wiedergeben. Die Berechnung des Adsorbatphasenmolenbruchs fällt bei beiden Adsorptivgesamtdrücken zu tief aus.

Die Vorhersage dieser Gleichgewichte mit dem Modell PRAST gelingt dagegen nicht. Bei beiden Drücken wird ein Adsorptionsazeotrop vorausberechnet, welches sich nicht durch die experimentellen Werte bestätigen lässt. Die Ursache ist auch in diesem Beispiel in der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zu suchen.

Die berechneten Abweichungen sind für alle Modelle in Tabelle 5.26 aufgeführt.

	0,260 kPa		0,615 kPa	
	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]
RAST	5,54	4,99	14,01	8,41
PRAST	11,08	3,77	12,03	11,66
VSM	75,37	5,97	75,48	3,30
MRAST	11,70	5,23	20,58	4,51
MIAST	6,60	3,94	14,89	3,55
IAST	5,40	4,76	13,20	8,41
SBM	17,50	52,84	20,41	86,99

Tabelle 5.26 Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichte 1-Butanol / Toluol am Zeolith DAY-100 bei 318,15 K mit den angegebenen Modellen

Die Beschreibungen dieser Gleichgewichte mit einem der weiteren Vorhersagemodelle zeigen ebenfalls unbefriedigende Ergebnisse. So wird vom Modell VSM für beide Adsorptivgesamtdrücke Toluol als besser adsorbierbare Komponente angegeben, und die weiteren Modelle bis auf das Modell IAST berechnen ebenfalls ein nichtzutreffendes Adsorptionsazeotrop.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei dem Gleichgewicht 1-Propanol / Tetrahydrofuran am Zeolith DAY-100, welches im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurde. Als Beispiel soll hier die Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichtes und die Beschreibung durch die einzelnen Modelle untersucht werden. In Bild 5.21 sind die entsprechenden Reinstoffisothermen der beiden Komponenten bei 298,15 K und 318,15 K dargestellt. Die Korrelation der experimentellen Werte wurde mit dem Modell von Tóth durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass das Gleichgewicht von THF am Zeolith DAY-100 mit keinem Reinstoffmodell zuverlässig beschrieben werden konnte und die monomolekulare Endbeladung für Tetrahydrofuran bei 318,15 K einen höheren Wert ausweist, als die bei 298,15 K, was nicht zu begründen ist.

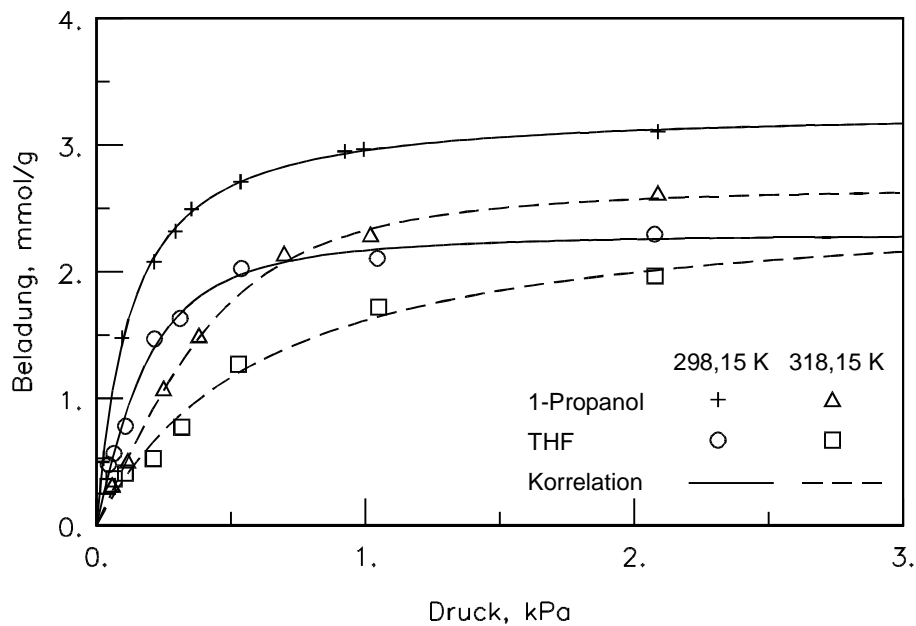


Bild 5.21 Reinstoffgleichgewichte von 1-Propanol [9] und Tetrahydrofuran am Zeolith DAY-100 bei 298,15 K und 318,15 K, Anpassung mit der Tóth-Gleichung

Die Parameter der Tóth-Isothermen für die einzelnen Gleichgewichte befinden sich in Tabelle 5.27.

		n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ^c]	c [-]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
298,15 K	1-Propanol	3,2741	0,1153	1,0685	24,7335	1,49
	THF	2,2995	0,1014	1,6400	9,2816	5,27
318,15 K	1-Propanol	2,6646	0,3242	2,0721	4,5888	3,35
	THF	2,5644	0,6189	1,0432	4,0621	17,30

Tabelle 5.27 Reinstoffparameter der Tóth-Isothermen für 1-Propanol und Tetrahydrofuran

Trotz dieser hohen Abweichungen bei der Beschreibung der Reinstoffisothermen zeigen die auf diesen Ergebnissen beruhende Berechnungen der binären Gleichgewichte nur geringe Abweichungen von den experimentellen Werten. Die Ergebnisse für die Berechnungen mit dem Modell PRAST und RAST sind in Bild 5.22 dargestellt.

Die Gleichgewichte zeigen bei beiden Adsorptionstemperaturen und einem Adsorptivgesamt-druck von 1,0 kPa einen idealen Verlauf, was bei der Korrelation mit dem Modell RAST gut wiedergegeben wird. Auch die Modelle IAST und VSM berechnen diese Gleichgewichte zufriedenstellend. Die Modelle MIAST, MRAST, SBM und PRAST berechnen dagegen bei beiden Temperaturen ein Adsorptionsazeotrop.

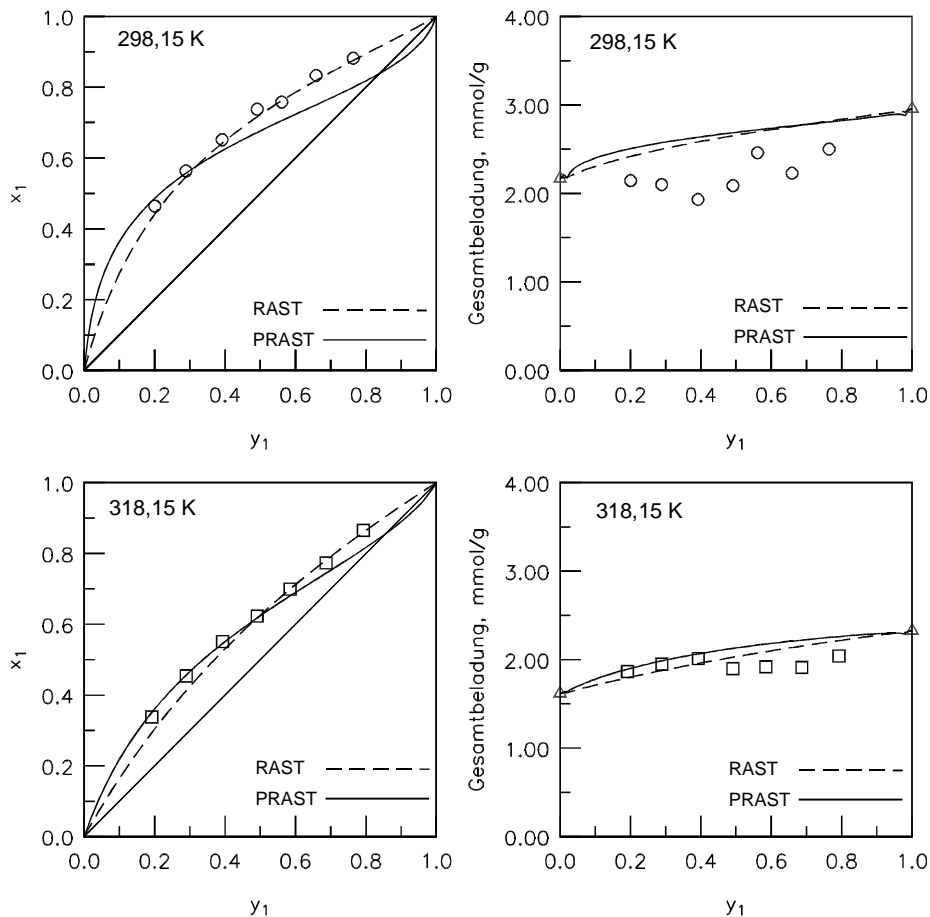


Bild 5.22 Binäre Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Tetrahydrofuran (2) am Zeolith DAY-100 bei 298,15 K und 318,15 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa

Das Modell PRAST sagt ein Adsorptionsazeotrop vorher, welches sich mit steigender Temperatur zu höheren Dampfphasenmolenbrüchen des 1-Propanols verschiebt. Verursacht wird diese Tendenz durch die Henry-Koeffizienten der beiden Komponenten, die mit steigender Temperatur kleiner werden, was zu höheren Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und damit zu idealerem Gleichgewichtsverhalten führt, wie sich aus Tabelle 5.28 ergibt.

	PRAST				RAST	
	He ₁	He ₂	γ_1^∞	γ_2^∞	γ_1^∞	γ_2^∞
298,15 K	24,7335	9,2816	0,2312	0,0964	0,7100	0,5218
318,15 K	4,5888	4,0621	0,5678	0,3211	0,8980	0,8692

Tabelle 5.28 Henry-Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zur Berechnung der 1-Propanol (1) / Tetrahydrofuran (2)-Gleichgewichte am Zeolith DAY-100

Dieses Beispiel eignet sich sehr gut, um noch einmal darauf hinzuweisen, dass sich die Qualität einer Berechnung nicht nur durch die Abweichungen, sondern auch durch die Wiedergabe

des Verlaufs der Gleichgewichtskurven auszeichnet und dass ein Gleichgewicht trotz geringer Abweichungen unzureichend beschrieben werden kann. Daher enthält Tabelle 5.29 neben den Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten auch die Angabe, ob das jeweilige Modell entgegen dem Experiment ein Adsorptionsazeotrop berechnet.

	298,15 K			318,15 K		
	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Az.	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Az.
RAST	2,07	19,84	Nein	4,20	6,21	Nein
PRAST	6,47	20,81	Ja	2,74	7,25	Ja
VSM	3,60	22,90	Nein	14,57	6,82	Nein
MRAST	8,66	20,80	Ja	5,60	9,17	Ja
MAST	4,62	20,86	Ja	2,05	7,71	Ja
IAST	4,01	19,94	Nein	5,26	6,47	Nein
SBM	17,52	105,23	Ja	6,36	43,39	Ja

Tabelle 5.29 Abweichungen bei der Berechnung der 1-Propanol / Tetrahydrofuran-Gleichgewichte am Zeolith DAY-100 (Az. = berechnetes Azeotrop)

5.8.6 Binäre Adsorptionsgleichgewichte beim Auftreten einer Reinstoffisothermenform des Typ IV

Auf das Auftreten von Reinstoffisothermen des BET-Typs IV wurde schon bei der Beschreibung der Reinstoffisothermen, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden, eingegangen. Solche Reinstoffisothermen lassen sich mit Modellen wie Langmuir, Tóth oder SCL nicht beschreiben. Im Modellvergleich wurden die Gleichgewichte, die bei allen Adsorptionstemperaturen eine Isothermenform des Typ IV zeigen, vernachlässigt. Eine visuelle Zuordnung der Isothermen zu einem definierten BET-Typ ist oft nur schwer möglich, da dieses das Vorliegen von experimentellen Werten in einem weiten Druckbereich notwendig macht, was häufig nicht der Fall ist. Dieses wirft die Frage auf, inwieweit sich binäre oder höhere Gleichgewichte, bei denen eine oder mehrere Reinstoffisothermen eine BET-IV-Form aufweisen, mit den hier vorgestellten Modellen trotz unzureichender Korrelation der Reinstoffisothermen beschreiben lassen.

Dazu sollen die Gleichgewichte Ethanol / Toluol und Ethanol / 1-Propanol untersucht werden. Ethanol zeigt bei allen Adsorptionstemperaturen eine Reinstoffisothermenform des Typs IV, Toluol hat die typische Langmuir-Form (Typ I), und bei 1-Propanol ist eine genaue Festle-

gung nicht möglich. Bei letzterem ist bei tiefen Temperaturen von einer Form des Typ I auszugehen, während bei hohen Temperaturen auch eine Form des Typs IV angenommen werden kann (Kap. 4.3.1). In Bild 5.23 ist die Reinstoffisotherme des Ethanol am Zeolith DAY-100 bei 298,15 K dargestellt. Es wird deutlich, dass keines der Modelle dieses Gleichgewicht zufriedenstellend korreliert.

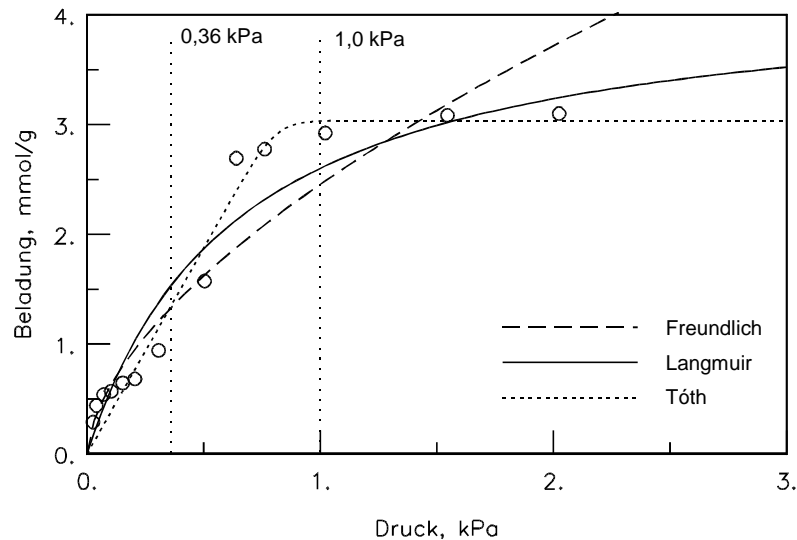


Bild 5.23 Reinstoffisotherme von Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K; Beschreibung mit verschiedenen Modellen

Trotz dieser schlechten Korrelation sollen diese ermittelten Parameter als Grundlage zur Korrelation und Vorhersage der binären Gleichgewichte herangezogen werden. Für die Komponente Toluol wird als Gleichung zur Korrelation das Modell von Tóth angewendet (Tabelle 5.30).

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ^c]	c [-]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
Toluol	2,0278	0,0172	0,9382	153,8989	1,99

Tabelle 5.30 Reinstoffparameter der Tóth-Isotherme für Toluol

Die Parameter für die Berechnung der Ethanol-Reinstoffisotherme mit den drei Modellen, sowie die durchschnittlichen Abweichungen zwischen experimentellen und berechnete Werten sind in Tabelle 5.31 aufgeführt.

Tóth	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ^c]	c [-]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
	3,8187	0,5377	1,2219	6,3448	24,97
Langmuir	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa]	-	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
	4,2788	1,5510	-	6,6364	23,89
Freundlich	a [-]	-	c [-]	-	Abw. in n [%]
	2,4551	-	1,6705	-	17,76

Tabelle 5.31 Parameter für die Berechnung des Reinstoffgleichgewichts von Ethanol am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K

Anhand der Tabelle 5.32 wird deutlich, dass die Korrelation dieser Gleichgewichte mit dem Modell RAST trotz der unzureichend angepassten Reinstoffisotherme von Ethanol teilweise gute Ergebnisse bei den Adsorbatphasenmolenbrüchen zeigt, während die Berechnung der Gesamtbeladung nicht zufriedenstellend gelingt.

Reinstoffisothermenmodelle		0,36 kPa		1,0 kPa	
Toluol	Ethanol	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]
Tóth	Tóth	1,98	17,24	2,39	12,22
Tóth	Langmuir	15,89	24,37	2,27	13,28
Tóth	Freundlich	1,99	19,43	2,69	18,27

Tabelle 5.32 Abweichungen bei der Berechnung der Toluol / Ethanol-Gleichgewichte am Zeolith DAY-55 mit dem Modell RAST unter Berücksichtigung unterschiedlicher Modelle zur Korrelation der Reinstoffisotherme des Ethanols

Im Weiteren soll aufgrund dieser Ergebnisse als Reinstoffisothermengleichung für Ethanol nur das Modell von Tóth verwendet werden. In dem folgenden Bild 5.24 werden die binären Gleichgewichte Toluol / Ethanol am Zeolith DAY-55 bei zwei Adsorptivgesamtdrücken dargestellt.

Beim Adsorptivgesamtdruck von 0,36 kPa gelingt sowohl die Korrelation mit dem Modell RAST wie auch die Vorhersage mit dem Modell PRAST zufriedenstellend, wobei der Verlauf der Gesamtbeladung zu hoch beschrieben wird. Außerdem wird vom Modell PRAST das Adsorptionsazeotrop nicht wiedergegeben. Bei einem Adsorptivgesamtdruck von 1,0 kPa zeigt die Vorhersage mit dem Modell PRAST größere Abweichungen von den experimentellen Werten, und auch das Azeotrop wird nicht berechnet. Trotz dieser Einschränkungen ist her-

vorzuheben, dass mit dem Modell RAST eine zuverlässige Anpassung dieser Gleichgewichte trotz der unzureichend korrelierten Reinstoffisotherme gelingt.

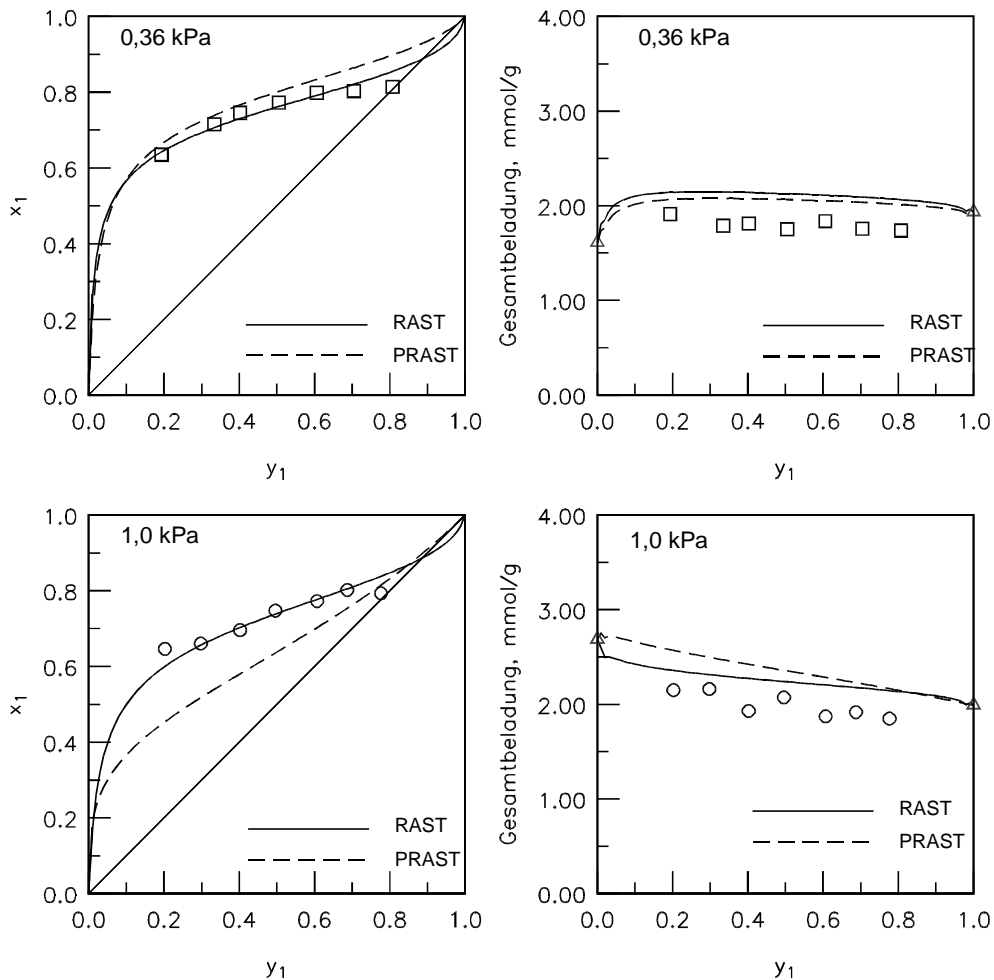


Bild 5.24 Binäres Gleichgewicht Toluol (1) / Ethanol (2) am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K

Es ist möglich, den Anfangsbereich der Ethanol-Isotherme besser zu korrelieren, indem der Bereich der Adsorption bei höheren Adsorptivdrücken unberücksichtigt bleibt. Dieses führt zu einer präziseren Berechnung des Henry-Koeffizienten. In diesem Fall wurden aus den ersten sechs Werten die Parameter der Tóth-Gleichung ermittelt und damit ein Henry-Koeffizient berechnet. Dieser so berechnete Henry-Koeffizient ist in die Vorhersage des binären Gleichgewichtes mit der PRAS-Theorie eingeflossen. Wie Bild 5.25 zeigt, führt dieses zu einer entscheidenden Verbesserung der Vorhersage.

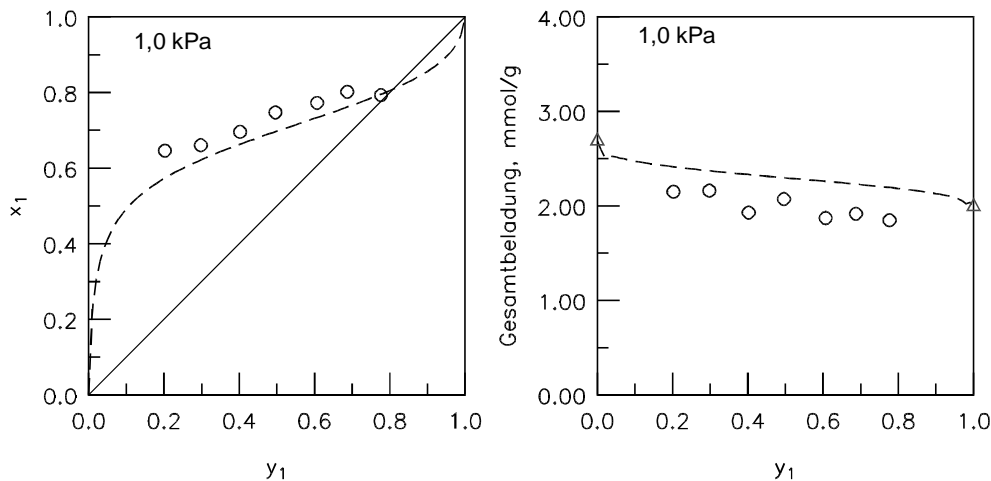


Bild 5.25 Binäres Gleichgewicht Toluol (1) / Ethanol (2) am Zeolith DAY-55 bei 298,15 K; Vorhersage mit PRAST unter Verwendung eines modifizierten Henry-Koeffizienten

Diese positive Aussage muss allerdings relativiert werden, da durch die Anpassung der Reinstoffisotherme nur an diese sechs Punkte ein Henry-Koeffizient ermittelt wurde, der deutlich höher ist, als der, der bei der Isotherme unter Berücksichtigung aller Punkte ermittelt wurde ($He_i = 20,8815 \text{ mmol/g kPa}$ bei 6 Punkten, $He_i = 6,3448 \text{ mmol/g kPa}$ bei vollständiger Isotherme). Analog zu den vorherigen Beispielen hat sich gezeigt, dass ein höherer Henry-Koeffizient zu einem realeren Verlauf der Gleichgewichtskurve führt, der hier auch erforderlich war.

5.9 Ternäre Adsorptionsgleichgewichte

Zum Abschluss des Modellvergleichs soll noch kurz auf die Beschreibung ternärer Adsorptionsgleichgewichte eingegangen werden. Aufgrund einer zu geringen Datenbasis scheint ein Modellvergleich hier nicht sehr aussagekräftig. Des Weiteren ist zu erwarten, dass sich Tendenzen, die sich bei der Beschreibung der binären Gleichgewichte gezeigt haben, bei den ternären Gleichgewichten fortsetzen. Es ist nicht zu erwarten, dass ein ternäres Gleichgewicht gut beschrieben wird, wenn die binären Randsysteme von den Modellen nur unbefriedigend wiedergegeben werden.

Daher soll hier nur das ternäre Gleichgewicht von Kohlenmonoxid, Methan und Stickstoff am Zeolith 5A mit den entsprechenden binären Randsystemen und den Reinstoffisothermen, die die Grundlage für die Korrelation oder Vorhersage darstellen, präsentiert werden. Die Gleichgewichte wurden von Sievers veröffentlicht [33]. Die experimentellen Werte sollen mit den Vorhersagen des Modells PRAST verglichen werden.

Die den Berechnungen der binären und ternären Gleichgewichte zugrunde liegenden Reinstoffisothermen wurden mit dem Modell von Tóth korreliert (Tabelle 5.33, Bild 5.26). Die Korrelation der Isothermen gelingt mit zufriedenstellender Genauigkeit. Aufgrund der Reinstoffisothermen ist ein ideales Verhalten bei den binären und ternären Gleichgewichten zu erwarten.

	n_{mi} [mmol/g]	b_i [kPa ^c]	c [-]	He_i [mmol/g kPa]	Abw. in n [%]
Kohlenmonoxid	5,0266	8,7482	0,4707	0,0501	8,79
Methan	3,8375	513,6880	0,9998	0,0075	2,80
Stickstoff	3,5071	300,4876	0,8611	0,0047	9,68

Tabelle 5.33 Reinstoffparameter der Tóth-Isothermen für Kohlenmonoxid, Methan und Stickstoff am Zeolith 5A bei 303,15 K

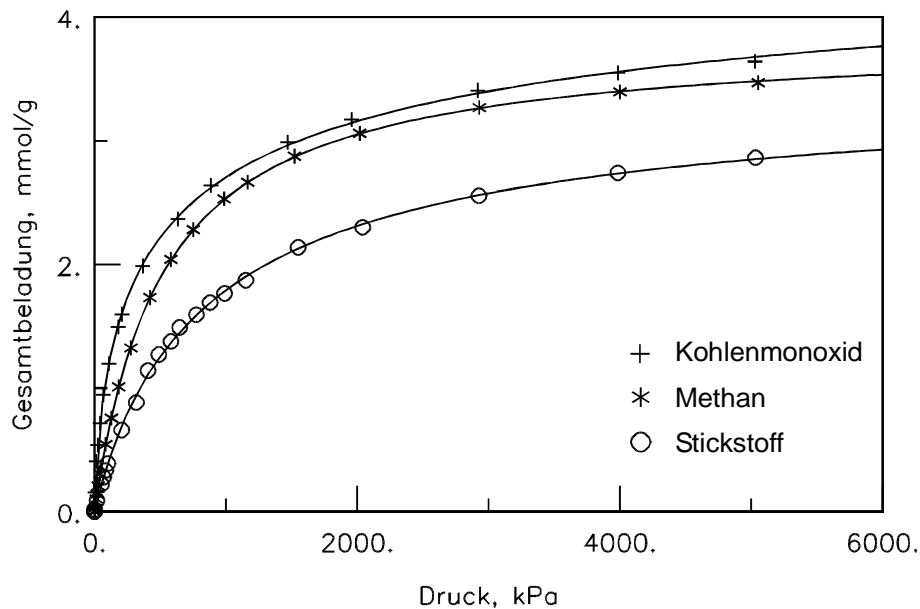


Bild 5.26 Reinstoffisothermen von Kohlenmonoxid, Methan und Stickstoff am Zeolith 5A bei 303,15 K [33]; Korrelation mit dem Modell von Tóth

Bei der Auftragung (Bild 5.27) der binären Randsysteme wurden die Komponenten entsprechend des ternären Gleichgewichtes nummeriert, um den Vergleich mit diesen zu erleichtern. Die Vorhersage mit dem Modell PRAST gelingt in allen Fällen nur unbefriedigend. Die Berechnungen ergeben für alle drei Gleichgewichte ein Adsorptionsazeotrop, welches sich nicht durch die experimentellen Werte bestätigen lässt. Auf die Ursachen für diese fehlerhafte Berechnung mit dem Modell PRAST wurde schon in den vorherigen Beispielen eingegangen.

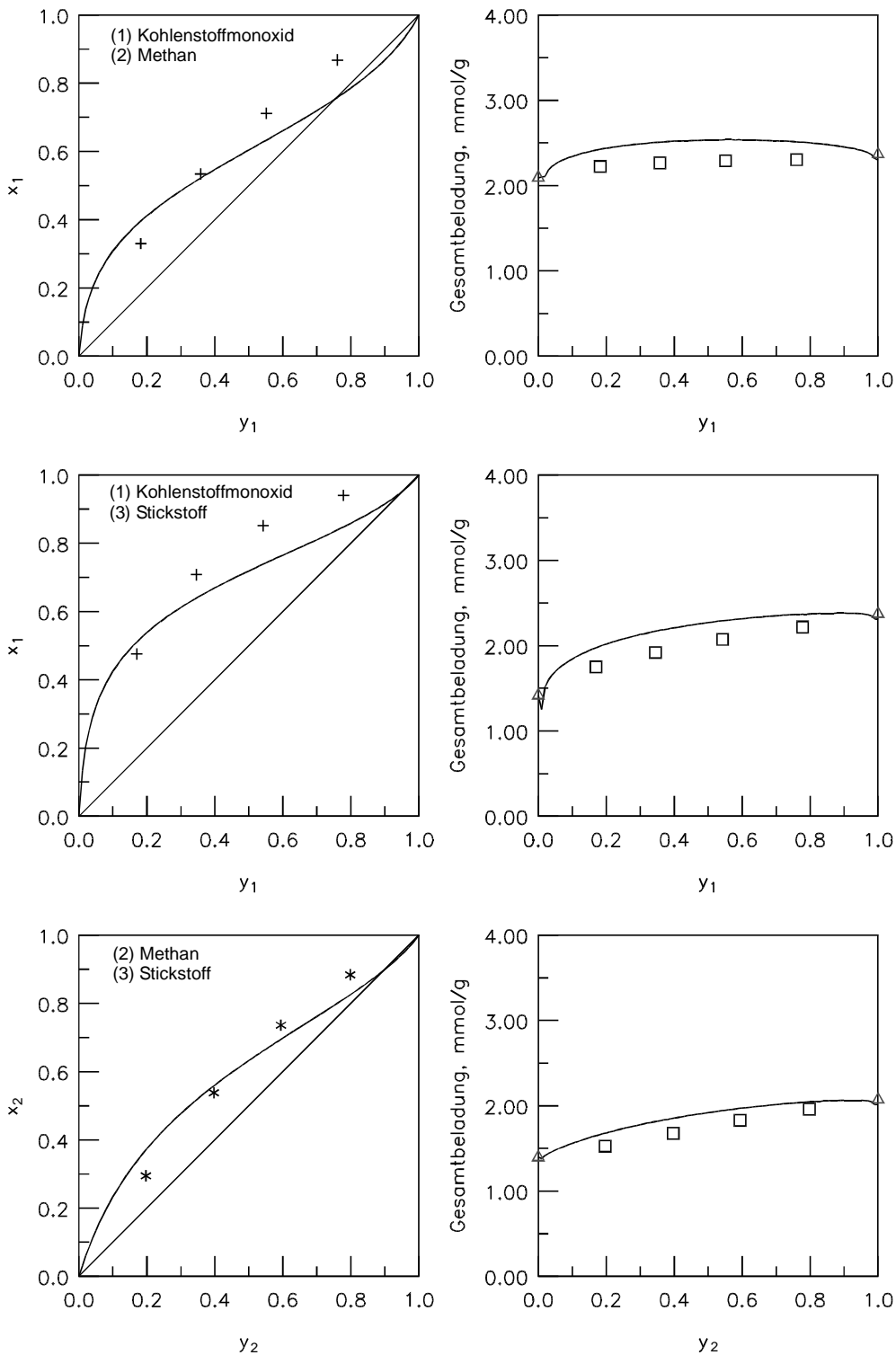


Bild 5.27 Binäre Randsysteme des Gleichgewichtes Kohlenmonoxid (1), Methan (2) und Stickstoff (3) am Zeolith 5A bei 303,15 K und einem Adsorptivgesamtdruck von 620 kPa [33]; Vorhersage mit dem Modell PRAST

Der Vergleich der Abweichungen zwischen Vorhersage und Experiment bei der Berechnung mit den Modellen PRAST und IAST zeigt, dass das Modell IAST die Gleichgewichte in allen Fällen besser vorhersagt (Tabelle 5.34). Auf eine graphische Darstellung der Vorhersage der

Gleichgewichte mit dem Modell IAST soll hier verzichtet werden. Sie zeigen das zu erwartende Verhalten.

	PRAST		IAST	
	Abw. in x [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x [%]	Abw. in n [n]
Kohlenmonoxid / Methan	11,49	5,50	4,66	1,97
Kohlenmonoxid / Stickstoff	10,02	10,10	2,36	0,99
Methan / Stickstoff	10,45	6,99	2,27	0,89

Tabelle 5.34 Abweichung bei der Vorhersage der binären Gleichgewichte am Zeolith 5A bei 303,15 K und 620 kPa Adsorptivgesamtdruck

Bei den ternären Gleichgewichten der Komponenten Kohlenmonoxid, Methan und Stickstoff am Zeolith 5A zeigt sich das aufgrund der Reinstoffisothermen und der binären Randsysteme zu erwartende ideale Verhalten. Zur Darstellung der ternären Gleichgewichte wurde wieder die pseudobinäre Form, wie sie bereits in Kap. 4.3.3 vorgestellt wurde, gewählt.

Bei den Vorhersagen dieser ternären Gleichgewichte setzt sich ebenfalls die Tendenz fort, die sich schon bei den binären Gleichgewichten zeigte. Auch hier gelingt die Beschreibung der Gleichgewichte mit dem Modell IAST in zufriedenstellender Weise, wie sich anhand der Abweichungen, die in Tabelle 5.35 aufgelistet sind, ergibt. Die Vorhersagen der ternären Gleichgewichte mit dem Modell PRAST gelingt dagegen, wie auch bei den binären Gleichgewichten, nur unbefriedigend. Es kommt nicht nur zu deutlich größeren Abweichungen zwischen den experimentellen Werten und der Vorhersage, sondern es zeigen sich auch Adsorptionsazeotrope, die sich nicht durch die experimentellen Werten verifizieren lassen. Auch hier sind die Ursachen wie bei den binären Gleichgewichten in der nicht korrekten Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten auf der Grundlage der Henry-Koeffizienten und der Adsorptiv-sättigungsdampfdrücke zu suchen

Varierte Komp.	PRAST			IAST		
	Abw. in x_1 [%]	Abw. in x_2 [%]	Abw. in n [%]	Abw. in x_1 [%]	Abw. in x_2 [%]	Abw. in n [%]
(1)	11,59	33,81	18,47	1,04	9,85	3,20
(2)	15,27	34,71	12,35	2,05	11,50	2,08
(3)	10,43	67,44	11,16	2,23	15,63	1,44

Tabelle 5.35 Abweichung bei der Vorhersage der ternären Gleichgewichte von Kohlenmonoxid (1), Methan (2) und Stickstoff (3) am Zeolith 5A bei 303,15 K und 627 kPa Adsorptivgesamtdruck

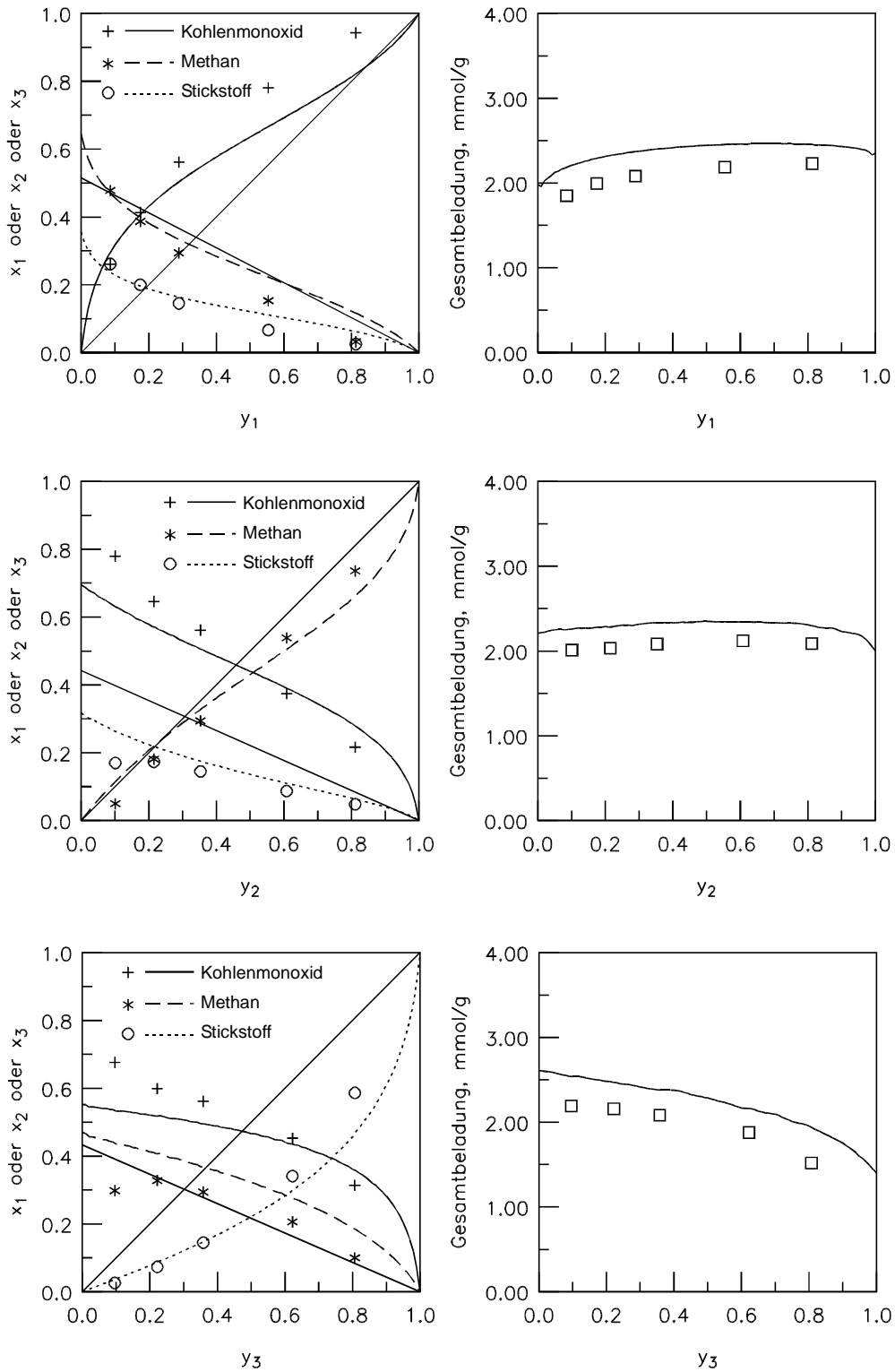


Bild 5.28 Ternäres Adsorptionsgleichgewicht Kohlenmonoxid (1), Methan (2) und Stickstoff (3) am Zeolith 5A bei 303,15 K und 627 kPa Adsorptivgesamtdruck [33]; Vorhersage mit dem Modell PRAST

5.10 Zusammenfassung des Modellvergleichs

Im Modellvergleich wurden die Modelle IAST, PRAST, VSM, MIAST, MRAST und SBM untersucht. Die auf der Grundlage der Reinstoffisothermen mit diesen Modellen ermittelten Vorhersagen für ein binäres Gleichgewicht wurden mit dem experimentellen Binärgleichgewicht und der Korrelation dieses Gleichgewichtes mit dem Modell RAST verglichen und bewertet. Hierbei hat sich gezeigt, dass das Modell PRAST, sowie die Modelle IAST und SBM annähernd jedes der 443 binären Gleichgewichte berechnen können, während es bei den weiteren Modellen jeweils eine größere Anzahl an Datensätze gibt, die sich nicht berechnen lassen. Auf die Ursachen wurde bei der Vorstellung des Gesamtvergleiches eingegangen.

Werden nur die durchschnittlichen Gesamtabweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichte betrachtet, so zeigt sich, dass die Berechnungen mit dem Korrelationsmodell RAST erwartungsgemäß zu den geringsten Abweichungen führen, während die Modelle PRAST, IAST und VSM die binären Gleichgewichte mit einer durchschnittlichen Abweichung des Adsorbatphasenmolenbruches von 12 bis 16 % berechnen. Die drei weiteren Modelle MIAST, MRAST und SBM berechnen die Gleichgewichte mit einer durchschnittlichen Abweichung von etwa 20 %, wobei bei MIAST und MRAST die Anzahl der berechenbaren Datensätze aufgrund des Modellansatzes wesentlich kleiner ist.

Die weiteren Untersuchungen haben aber gezeigt, dass das Modell PRAST trotz der zufriedenstellenden Ergebnisse im ersten Teil des Modellvergleichs nicht zuverlässig angewendet werden kann. Beim Modell PRAST werden, wie bei der Darstellung der Modelle erläutert, Grenzaktivitätskoeffizienten aus den Henry-Koeffizienten der Reinstoffisothermen der entsprechenden Komponenten und dem Adsorptivsättigungsdampfdruck ermittelt, mit denen dann unter Verwendung eines g^E -Modells die Aktivitätskoeffizienten bei dem entsprechenden Adsorbatphasenmolenbruch berechnet werden. Im Rahmen der weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass dieser von dem Modell PRAST angenommene Zusammenhang zwischen dem Henry-Koeffizienten und dem Aktivitätskoeffizienten nicht besteht. Dieses wurde insbesondere beim Vergleich von Adsorptionsgleichgewichten der gleichen Komponenten bei unterschiedlichen Drücken oder unterschiedlichen Temperaturen deutlich. Wird ein Adsorptionsgleichgewicht bei einem konstanten Adsorptivgesamtdruck und unterschiedlichen Temperaturen ermittelt, so führen steigende Adsorptionstemperaturen bei den Reinstoffisothermen in der Regel zu kleiner werdenden Henry-Koeffizienten. Da bei konstantem Adsorptivgesamtdruck der Adsorptivsättigungsdampfdruck ebenfalls konstant ist, führen die kleiner werdenden Henry-Koeffizienten zu größeren Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher

Verdünnung und damit zu einem realeren Verhalten des Gleichgewichtes. Dieser Zusammenhang konnte aber nicht bestätigt werden.

Werden dagegen Gleichgewichte bei gleicher Adsorptionstemperatur, aber unterschiedlichen Drücken betrachtet, so ist der Henry-Koeffizient bei allen Gleichgewichten der gleichen Komponenten konstant. Da der Henry-Koeffizient nur den Anfangsbereich einer Isotherme, also beim Druck null, darstellt, wird der Verlauf des Grenzaktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Druck beim Modell PRAST nur durch den Adsorptivsättigungsdampfdruck bestimmt. Da dieser, wie der Henry-Koeffizient auch, bei der Grenzaktivitätsbestimmung mit dem Modell PRAST im Nenner steht, führen steigende Adsorptivdrücke zu fallenden Grenzaktivitätskoeffizienten. Daher zeigt das Gleichgewicht bei steigendem Druck ein realeres Verhalten. Dieses ist zwar bei einem experimentellen Adsorptionsgleichgewicht auch zu erwarten, nur ist der Effekt bei der Berechnung mit dem Modell PRAST wesentlich stärker als es die experimentellen Gleichgewichte zeigen. Dieses konnte auch anhand des Vergleiches der mit den Modellen RAST und PRAST ermittelten Grenzaktivitätskoeffizienten gezeigt werden.

Auch bei der Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Adsorptionsgleichgewichte organischer Dämpfe an dealuminierten Y-Zeolithen zeigte sich, dass hier aufgrund der starken Adsorptionsneigung dieser Komponenten an den Zeolithen hohe Henry-Koeffizienten vorliegen. Diese führen aufgrund des Berechnungsansatzes mit der PRAS-Theorie zu sehr kleinen Grenzaktivitätskoeffizienten und damit zur Berechnung eines realen Gleichgewichtsverlaufes mit der Ausbildung eines Adsorptionsazeotropes. Die Experimente zeigen aber, wie zum Beispiel beim Gleichgewicht von 1-Propanol und Tetrahydrofuran, das auch annähernd ideale Gleichgewichtsverläufe ohne Ausbildung eines Azeotropes auftreten können. Insgesamt wurden von den 337 Gleichgewichten mit idealem Verlauf 113 mit einem Adsorptionsazeotrop berechnet.

Zu den weiteren Modellen lässt sich sagen, dass das Modell IAST ideale Gleichgewichte, für dessen Berechnung es konzipiert wurde, sehr zuverlässig berechnet. Aufgrund des Konzeptes und der Nichtberücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten können reale Gleichgewichte nicht vorausgesagt werden. Wenn sich abschätzen lässt, dass ein gewähltes Gleichgewicht einen idealen Verlauf zeigen wird, zur Abschätzung kann die empirische Regel, dass sich die Reinstoffisotherme der beiden Komponenten bei der gewählten Adsorptionstemperatur nicht überschneiden, von Nutzen sein, ist das Modell IAST gut zur Vorausberechnung dieses Gleichgewichtes geeignet.

Das Modell SBM ist aufgrund des einfachen Ansatzes einer Kombination der Reinstoffisothermenparameter nicht geeignet, die Gleichgewichte zuverlässig vorzuberechnen.

Bei den Modellen MRAST und MIAST zeigte sich, dass das Konzept nur für Adsorptionsgleichgewichte eingesetzt werden kann, deren Adsorptionstemperatur unterhalb der kritischen Temperaturen der Komponenten liegt. Daher eignen sie sich für einen Großteil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gleichgewichte nicht. Sie wurden trotzdem mit in den Modellvergleich aufgenommen, da sie vom Konzept her sehr gut für die im Rahmen der experimentellen Arbeiten ermittelten Gleichgewichte geeignet sind. Es hat sich aber gezeigt, dass die Gleichgewichte mit relativ hohen Abweichungen berechnet werden, so dass bei einem Einsatz dieser Modelle auf eine experimentelle Überprüfung der Vorhersageergebnisse nicht verzichtet werden kann. Des Weiteren hat sich ergeben, dass die Einführung von Wechselwirkungsparametern aus Dampf-Flüssig-Gleichgewichten (VLE) zur Berücksichtigung der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen im Modell MRAST keine Verbesserung brachte, so dass auf diesen zusätzlichen Rechenaufwand und die Ermittlung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten, wenn die Daten nicht aus der Literatur entnommen werden können, verzichtet werden kann.

Bei dem Vacancy-Solution-Modell zeigten sich zwar deutlich geringere Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichte als bei den Modellen MIAST und MRAST. Die durchschnittlichen Abweichungen bei der Berechnung der binären Gleichgewichte mit 15,8 % bei der Betrachtung der Adsorbatphasenmolenbrüche und 12,19 % bei der Betrachtung der Gesamtbeladung, die damit mit Ausnahme des Modells SBM die höchste Abweichung ist, sind aber sehr hoch, so dass auch hier nicht auf eine experimentelle Überprüfung der Vorhersageergebnisse verzichtet werden kann.

Bei der Untersuchung der ternären Gleichgewichte zeigt sich, dass sich die Tendenzen bei der Beschreibung mit den Modellen IAST und PRAST, die sich bei den binären Gleichgewichten zeigen, fortsetzen. So beschreibt IAST die idealen ternären Gleichgewichte mit zufriedenstellender Genauigkeit, während eine Beschreibung der realen Gleichgewichte aufgrund des Konzeptes dieses Modelles nicht möglich ist. Das Modell PRAST berechnet auch bei den ternären Gleichgewichten in einigen Fällen nicht vorhandene Adsorptionsazeotrope, was auch hier auf die nicht korrekte Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten auf der Grundlage der Henry-Koeffizienten und des Adsorptivsättigungsdampfdruckes zurückzuführen ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden 51 Reinstoffgleichgewichte mit 484 einzelnen Datenpunkten, 40 binäre Gleichgewichte mit 284 Datenpunkten und 3 ternäre Gleichgewichte mit insgesamt 39 Datenpunkten ermittelt. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Messverfahren, ein frontalanalytisches Verfahren unter Verwendung einer Strömungsapparatur und ein gravimetrisches Verfahren, verwendet. Das frontalanalytische Verfahren eignet sich sowohl zur Bestimmung von Reinstoffadsorptionsgleichgewichten, als auch zur Ermittlung von binären und ternären Gleichgewichten, während sich das gravimetrische Verfahren in der hier verwendeten Form nur zur Ermittlung von Reinstoffgleichgewichten eignet.

Zusammen mit den 98 Reinstoffisothermen, binären und ternären Gleichgewichten aus drei vorangegangenen Arbeiten stehen mit den in dieser Arbeit ermittelten Gleichgewichten 192 Adsorptionsgleichgewichte an diesen drei dealuminierten Y-Zeolithen zur Verfügung. Damit dürften diese experimentellen Gleichgewichte an definierten Adsorbentien eine der größten frei zugänglichen Sammlung bilden, die damit eine ideale Grundlage zur Überprüfung und Weiterentwicklung von Modellen darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezielt der Einfluss der Polarität der Komponenten bei der Adsorption an nicht vollständig dealuminierten Zeolithen, wie sie durch die drei Zeolithe DAY-13, DAY-55 und DAY-100 repräsentiert werden, untersucht. Hierbei hat sich herausgestellt, dass es vor allem bei den stärker dealuminierten Zeolithen DAY-55 und DAY-100 einen starken Einfluss auf das Gleichgewicht, und vor allem auf die Isothermenform und die Form der Durchbruchkurven gibt. So kommt es bei der Adsorption polarer Komponenten an diesen beiden Zeolithen in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur und dem Adsorptivdruck zur Ausbildung einer Isothermenform des BET-Typs IV. Eine mögliche Begründung für dieses, auf den ersten Blick ungewöhnliche Verhalten, kann in dem Vorliegen von polaren Zentren, verursacht durch AlO_4^- -Einheiten im Gitter, gefunden werden. An diesen Zentren erfolgt eine bevorzugte Adsorption der polaren Komponenten, wobei Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen, während erst nach einer Absättigung dieser Zentren eine Adsorption aufgrund der van der Waals-Wechselwirkungen erfolgt. Beim DAY-13 sind dagegen sehr viele dieser polaren Zentren vorhanden, so dass nicht mehr zwischen der Adsorption an einzelnen polaren Zentren und damit dem Vorliegen von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen unterschieden werden kann. Daher zeigt sich eine Isothermenform des BET-Typ I.

Das Auftreten der Isothermenform des BET-Typs IV führt bei einer Korrelation dieser Gleichgewichte mit den häufig angewendeten Reinstoffmodellen wie Langmuir, SCL oder Tóth zu sehr großen Abweichungen. Damit können diese Reinstoffisothermen nicht als Grundlage für die Berechnung von binären oder höheren Gleichgewichten verwendet werden, da hierzu eine zuverlässige Korrelation mit den genannten Modellen notwendig ist.

Gleichzeitig wurde deutlich, dass dieses Adsorptionsverhalten auch Auswirkungen auf die Durchbruchkurven dieser Systeme hat. So kommt es bei den Durchbruchkurven dieser Reinstoffsysteme zur Ausbildung einer zweiten Stufe. Anhand dieser Stufen lässt sich abschätzen, bei welchem Adsorptivdruck es zur Besetzung der energetisch tieferen Plätze kommt. Es zeigt sich, dass aufgrund solcher Durchbruchformen die Anwendung der Adsorption als Trennverfahren für solche Adsorptiv/Adsorbens-Systeme nur bedingt geeignet ist. Diese breiten Durchbruchkurven führen in einem üblicherweise verwendeten Festbettadsorber zu einer großen Adsorbensmenge, die nicht genutzt wird, da am Adsorberausgang eine definierte Konzentration bereits überschritten wird und ein Umschalten des Adsorbers zur Desorption notwendig ist. Diese Adsorbensmenge wird bei der Adsorberauslegung als Länge des unbenutzten Bettes bezeichnet und sollte im idealen Fall annähernd null sein. Hier müsste für eine technische Anwendung nach alternativen Adsorbentien gesucht werden.

Auch bei den binären Gleichgewichten zeigt sich dass durch die polaren Zentren im Zeolith verursachte Verhalten. Deutlich wird dieses aber nur bei der Betrachtung der Durchbruchkurven. Hier kann es bei der Durchbruchkurve der polaren Komponente zur Ausbildung einer zweiten Stufe kommen. Um diese mit dem verwendeten Messverfahren auflösen zu können, ist es aber notwendig, dass die Gasgeschwindigkeiten, sowie die Adsorptivdrücke entsprechend günstig gewählt werden, da sich sonst die zweite Stufe aufgrund eines zu schnellen Durchbruches nicht auflösen lässt. Bei der Betrachtung der Gleichgewichtskurven ist kein außergewöhnliches Verhalten, was sich auf die Adsorption an energetisch unterschiedlichen Zentren zurückführen lässt, festzustellen, da hier auch die zweite Komponente Auswirkungen auf das Gleichgewicht hat.

Der Schwerpunkt der theoretischen Arbeiten lag auf einem Modellvergleich. Hier sollte untersucht werden, ob sich das Modell PRAST zur Vorhersage von binären Gleichgewichten auf der Grundlage von Reinstoffisothermen eignet. Es wurden eine große Anzahl an Adsorptionsgleichgewichten, sowohl aus der Literatur, wie auch die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Gleichgewichte untersucht. Zum Vergleich wurden weitere Vorhersagemodelle und ein Korrelationsmodell aus der Literatur herangezogen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde

festgestellt, dass viele der Literaturdaten oft nicht für einen umfassenden Modellvergleich geeignet sind. Neben der Tatsache, dass verhältnismäßig wenig Gleichgewichte veröffentlicht werden, ist häufig eine mangelhafte Qualität der Daten festzustellen. Des Weiteren liegen für viele veröffentlichte binäre Gleichgewichte keine Reinstoffgleichgewichte in ausreichender Qualität, also mit experimentellen Werten vom Anfangsbereich der Isotherme bis in den Bereich der monomolekularen Endbeladung, vor. So zeigt sich, dass von über 600 in einer Datenbank gesammelten binären Gleichgewichten nur 443 von zumindest einem, der im Rahmen dieses Modellvergleichs verwendeten Modelle, berechnet werden können. Daran wird noch einmal deutlich, dass im Bereich der experimentellen Ermittlung von Gleichgewichten, insbesondere von höheren Gleichgewichten noch ein großer Entwicklungsbedarf besteht.

Der Modellvergleich hat ergeben, dass das Konzept des Modells PRAST sich als nicht geeignet zur Vorausberechnung der Adsorptionsgleichgewichte erwiesen hat. Der Henry-Koeffizient ist eine Reinstoffgröße, die zwar die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen enthält, aus denen aber nicht auf das Verhalten im binären Fall geschlossen werden kann. Die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen sind zwar deutlich stärker als die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, so dass die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, entscheidend ist aber die Frage, wie sich die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen im Vergleich zu den Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen der zweiten Komponente verhalten. Dieser Vergleich ist aufgrund der Reinstoffisothermen oder Parameter aus der Reinstoffisotherme nicht möglich.

Eine entscheidende Verbesserungsmöglichkeit besteht, wenn die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen bei der Anwesenheit einer zweiten Komponente berücksichtigt werden können. Es stellt sich also die Frage, wie eine Komponente im extrem verdünnten Zustand adsorbiert wird, wenn die Adsorbensoberfläche bereits bis zur Gleichgewichtsbeladung mit einer anderen Komponente belegt ist. Eine Berechnung dieser Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen nur aus Reinstoffgrößen erscheint demzufolge nicht möglich zu sein. Zur experimentellen Bestimmung dieser Wechselwirkungen kann neben der üblichen Bestimmung der binären Gleichgewichte, zum Beispiel mit einer Strömungsapparatur, über eine Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes mittels der Gas-Feststoff-Chromatographie diskutiert werden. Ein solches Verfahren wurde von Mönnich [21] zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten erprobt (Kap. 2.2). Es sollte aber auch möglich sein, in einen Adsorptivstrom einen Puls einer weiteren Komponente einzubringen, der dann auf das von der ersten Komponente vollständig beladenen Adsorbens trifft und hier das Gleichgewicht kurzfristig stört. Aus dem Signal auf diese Störung können dann die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen dieser

Komponente berechnet werden, wenn dieses Adsorptiv auf eine vollständig beladene Oberfläche trifft. Es ist aber der experimentelle Mehraufwand im Vergleich zur ausschließlichen Bestimmung der Reinstoffisothermen zu beachten, der entsteht, da die Wechselwirkungen bei allen benötigten Adsorptivgesamtdrücken und Adsorptionstemperaturen bestimmt werden müssen. Der Aufwand wäre bei einem funktionierenden Verfahren aber trotzdem geringer, als die vollständige Ermittlung des binären Gleichgewichtes.

Aus der Untersuchung der weiteren Modelle folgt, dass die vorgestellten Modelle nur sehr eingeschränkt zur Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten geeignet sind. Wenn ein ideales Gleichgewicht vorliegt, kann das Modell IAST angewandt werden, das in solchen Fällen relativ zuverlässige Vorhersagen erlaubt. Ansonsten ist das Modell VSM am besten anwendbar, wobei auch hier bei einer Abschätzung eines Adsorptionsgleichgewichtes nicht auf die experimentelle Überprüfung dieser Ergebnisse verzichtet werden kann. Wenn aber eine experimentelle Überprüfung notwendig ist, kann auf ein Vorhersagemodell verzichtet werden, da dann auch auf ein Korrelationsmodell wie das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modell RAST zurückgegriffen werden kann. Hier sind die Abweichungen zwischen den experimentellen Werten und den Berechnungen mit dem Modell um 4 bis 12 % geringer. Gleichzeitig besteht hier natürlich auch die Möglichkeit, die experimentellen Werte und Berechnungen visuell zu vergleichen und damit Berechnungs- oder Messfehler auszuschließen.

Eine Erweiterung der Vorhersagen auf ternäre Adsorptionsgleichgewichte scheint nur in Ausnahmefällen sinnvoll, da sich die unzureichenden Ergebnisse bei der Vorhersage der binären Randsysteme auch in den ternären Gleichgewichten zeigen werden. So setzt sich zum Beispiel die fehlerhafte Beschreibung von Gleichgewichten durch das Modell PRAST, welches bei vielen Gleichgewichten ein nicht zu verifizierendes Adsorptionsazeotrop vorhersagt, auch bei den ternären Gleichgewichten fort. Um bei der Vorhersage von ternären Gleichgewichten zu zufriedenstellenden Ergebnissen zu kommen, müssen die Modelle die binären Randsysteme zuverlässig beschreiben. Dieser Erfolg kann beim Modell IAST beobachtet werden, dass sowohl die binären wie auch die ternären Gleichgewichte von idealen Systemen zuverlässig beschreibt, wie anhand eines Beispiels gezeigt wurde.

Auch das Auftreten von ungewöhnlichen Isothermenformen, wie die BET IV-Form bei der Adsorption polarer Komponenten am Zeolith DAY-55 oder DAY-100 muss umfangreicher untersucht werden, um Möglichkeiten zu schaffen, dieses Auftreten mit geeigneten Modellen zu berechnen oder sogar vorherzusagen.

Die Modellentwicklung muss verstärkt fortgesetzt werden, wobei die Schwerpunkte auf die Erfassung der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen bei Anwesenheit einer vollständig beladenen Adsorbensoberfläche gelegt werden sollten. Zur Erfassung dieser Wechselwirkungen müssen neue Messverfahren entwickelt werden.

Damit müssen die Schwerpunkte der weiteren Arbeiten auf die umfangreiche Ermittlung von Gleichgewichten und der Entwicklung neuer Messverfahren, die eine schnelle und zuverlässige Bestimmung von binären und höheren Gleichgewichten erlauben, liegen. Damit könnte dann auch für andere Adsorbentien eine ähnlich große Datenbasis geschaffen werden, wie sie für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zeolithe vorliegen. Auf der Grundlage einer sehr großen Datenbasis, deutlich größer als die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Datenbasis, könnte dann versucht werden, die oben erwähnten Wechselwirkungen abzuschätzen, um dann daraus zuverlässige Vorhersagemodelle zu entwickeln. Aber heute muss konstatiert werden, dass es keine zuverlässige Möglichkeit der Vorhersage eines beliebigen Adsorptionsgleichgewichtes nur auf der Grundlage der Reinstoffisothermen gibt.

7 Anhang

I. Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Parameter der Freundlich-Isotherme	-
A	Adsorbensoberfläche	m ² /g
A	Adsorptionspotential in der Dubin-Astakhov-Gleichung	kJ/mmol
A _{Gr}	Grenzpotential in der Dubinin-Astakhov-Isotherme	kJ/mmol
\bar{a}	partielle molare Fläche für VSM	m ² /mol
b _i	energetischer Faktor in der Langmuir-Gleichung	kPa ⁻¹
b _i ^c	energetischer Faktor in der Tóth-Gleichung	kPa ^c
B _{Ads,i}	zweiter Virialkoeffizient der Adsorption der Komponente i	m ³ /g
C	adsorbensspezifischer Parameter für das SPD-Modell	-
c	Heterogenitätsparameter	-
E ₀	charakteristische Energie	kJ/mol
G	Gibbssche Enthalpie	J/mol
H _i	Adsorptionsenthalpie	J
He _i	Henry-Koeffizient der Adsorption	mmol/(g kPa)
k _{i, ads/des}	Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption / Desorption	mmol/s
n _i	Beladung der Komponente i	mmol/g
n _{mi}	monomolekulare Endbeladung	mmol/g
n _i [∞]	monomolekulare Endbeladung für VSM	mmol/g
n	Exponent	-
P	Druck	kPa
p _i	Partialdruck der Komponente i	kPa
P ^s	Sättigungsdampfdruck	kPa
P _i ⁰	Adsorptivsättigungsdampfdruck der Komponente i	kPa
q _{st}	isosterische Wärme der Adsorption	kJ/mol
q _{st} ⁰	Isosterische Wärme bei Nullbeladung	kJ/mol
R	allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
S	Entropie	J/K
S ₁₂	Selektivität	-
T	Temperatur	K

Symbol	Bezeichnung	Einheit
V_{ads}	ads. Volumen in der Dubinin-Astakhov-Gleichung	cm^3/mmol
V^{S}	Sättigungsvolumen	cm^3/mmol
v	molares Volumen in der Dubinin-Astakhov-Gleichung	cm^3
x_i	Adsorbatphasenmolenbruch der Komponente i	-
$x_i^{\text{A,E}}$	Exzessmolanteil der Adsorbatphase für VSM	-
y_i	Dampf / Gasphasenmolenbruch der Komponente i	-

Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
β	Affinitätskoeffizient in der Dubinin-Astakhov-Gleichung	-
Φ_i	Spreizdruck bei MIAST und MRAST	J/g
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
φ_i	Fugazitätskoeffizient in der Gasphase	-
$\Lambda_{iV}, \Lambda_{Vi}$	Wilson-Parameter für VSM	-
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	J/mol
μ_i^0	chemisches Potential der Komponente i im Standardzustand	J/mol
Θ	partielle Beladung	-
π	Spreizdruck	J/m^2
π^*	modifizierter Spreizdruck	mmol/g
σ	Standardabweichung der Energieverteilung in der SCL-Gleichung	-

Hochgestellte Indizes

A	Adsorbatphase
E	Exzessanteil
G	Gasphase
0	Standardzustand

Tiefgestellte Indizes

i, j	Komponente i, Komponente j
V	Vakanz
t	total

II. Literatur

- [1] Robens E.; *VDI-Fortschr.-Berichte*, Reihe 3, 554 (1998) 1 – 18
- [2] Die Bibel, Buch der Richter 6.36 – 40
- [3] Giles C.H.; *J. Chem. Educ.* **39**, 11 (1962) 584 – 585
- [4] Scheele C.W.; Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 58, Engelmann Leipzig (1894) 100
- [5] Kast W.; *Adsorption aus der Gasphase*, VCH-Verlag (1988) Weinheim
- [6] Burkert J.; Dissertation, Universität Karlsruhe (1979)
- [7] Gmehling J., Brehm A.; *Grundoperationen*, Thieme Verlag, Stuttgart (1996)
- [8] Scholl S., Schachtl M., Sievers W., Schweighart P., Mersmann A.; *Chem. Eng. Technol.* **14** (1991) 311 – 324
- [9] Sakuth M.; Dissertation, Universität Oldenburg (1993)
- [10] Quesel U.; Dissertation, TH Darmstadt (1994)
- [11] Langmuir I.; *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918) 1361 – 1402
- [12] Gibbs J.W.; *Trans. Com. Acad. Sci.* **2** (1873) 309 – 382
- [13] Gibbs J.W.; *Trans. Com. Acad. Sci.* **3** (1875) 108 – 343
- [14] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.; *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1732 – 1746
- [15] Myers A.L., Prausnitz J.M.; *AIChE J.* **11**, 1 (1965) 121 – 127
- [16] Sircar S., Myers A.L. *AIChE Symp. Series* **80** (1984) 55 – 61
- [17] Ruthven D.M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York (1984)
- [18] Valenzuela D.P., Myers A.L.; *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall, London (1989)

- [19] Yang R.T.; *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth, Boston (1987)
- [20] Stach H., Sigrist K. Rüdiger S., Groß U.; *Chem. Tech.* **45**, 5 (1994) 278 – 284
- [21] Mönnich I.; Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1995)
- [22] Maurer S., Markmann B., Mersmann A., et.al.; *Chem. Ing. Tech.* **70**, 9 (1998) 1104 – 1105 Vortrag im GVC-Fachausschuss, „Thermodynamik“ am 5.10.1998 in Leipzig
- [23] Dortmunder Datenbank (DDB)
- [24] von Gemmingen U.; *VDI-Fortschr.-Berichte*, Reihe 3, 554 (1998) 53 – 66
- [25] Malek A., Farooq S.; *AIChE J.* **42**, 11 (1996) 3191 – 3201
- [26] Talu O., Myers A.L.; *AIChE J.* **34**, 11 (1988) 1887 – 1893
- [27] Tóth J.; *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **30** (1962) 415 – 430
- [28] Tóth J.; *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **31** (1962) 393 – 405
- [29] Tóth J.; *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **32** (1962) 39 – 57
- [30] Tóth J.; *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **33** (1962) 153 – 163
- [31] Tóth J.; *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **38** (1963) 233 – 248
- [32] Tóth J.; *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **39** (1963) 331 – 355
- [33] Sievers W.; Dissertation, Technische Universität München (1993)
- [34] O’Brien J.A.O., Myers A.L.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **80** (1984) 1467 – 1477
- [35] Suwanayuen S., Danner R.P.; *AIChE J.* **26** (1980) 68 – 76
- [36] Suwanayuen S., Danner R.P.; *AIChE J.* **26** (1980) 76 – 83
- [37] Meyer J.; Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1993)
- [38] Lucassen-Reynders E.H.; *J. Colloid and Interface Sci.* **41** (1972) 156

- [39] Lucassen-Reynders E.H.; *J. Colloid and Interface Sci.* **42** (1972) 554
- [40] Wilson G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **86** (1964) 127 –130
- [41] Cochran T.W., Kabel R.L., Danner R.P.; *AIChE J.* **31**, 2 (1985) 268 –277
- [42] Polanyi M.; *Trans. Faraday Soc.* **28** (1932) 316 – 333
- [43] Dubinin M.M.; *Chem. Rev.* **60** (1960) 234 –241
- [44] Lewis W.K., Gilliland E.R., Chertow B., Cadogan W.P.; *Ind. Eng. Chem.* **42**, 7 (1950) 1326 – 1331
- [45] Dubinin M.M., Astakhov V.A.; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khim.* (1971) 3 – 7
- [46] Freundlich H.; *Z. Phys. Chem.* **A57** (1906) 385
- [47] Sips R.; *J. Chem. Phys.* **16**, 5 (1948) 490 – 495
- [48] Maurer R.T.; *AIChE J.*, **43**, 2 (1997) 388 – 397
- [49] Staudt R., Dreisbach F., Keller J.U.; *Proceed. of the V. Int. Conf. on Fund. of Ads.* Kluwer Academic Publishers (1996) 865 – 872
- [50] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.; *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309 – 319
- [51] Costa E., Sotelo J.L., et.al.; *AIChE J.* **27**, 1 (1981) 5 – 12
- [52] Abrams D.S., Prausnitz J.M.; *AIChE J.* **21**, 1 (1975) 116 – 128
- [53] Costa E., Calleja G., Cabra L.; *Fund. of Adsorption; First Conf.*, Hrsg. Myers A.L. u. Belfort G.T. (1984) 175 – 184
- [54] Talu O., Zwiebel I.; *AIChE J.* **32** (1986) 1263 – 1276
- [55] Myers A.L.; *Proceedings of the NATO ASI: Adsorption Science and Technology*, Portugal 1988
- [56] Sakuth M., Meyer J., Gmehling J.; *Chem. Eng. Process.* **37** (1998) 267 – 277
- [57] Peuker S.; *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg (1998)

- [58] Myers A.L.; *AIChE J.* **29**, 4 (1983) 691 – 693
- [59] Markham E.C., Benton A.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 497 – 507
- [60] Eiden U., Schlünder E.U.; *Chem. Eng. Process.* **28** (1990) 1 – 11
- [61] Eiden U., Schlünder E.U.; *Chem. Eng. Process.* **28** (1990) 13 – 22
- [62] Beyer H.K., Belenykaja I.; in B. Imelik (Hrsg.) *Catalysis by Zeolites*, Elsevier, Amsterdam (1980) 203 – 210
- [63] Köster A.; Dissertation, Universität Oldenburg (1993)
- [64] Sander S.; Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1996)
- [65] Karavias F., Myers A.L.; *Chem. Eng. Sci.* **47**, 6 (1992) 1441 – 1451
- [66] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T.; *Pure Appl. Chem.* **57**, 4 (1985) 603 – 619
- [67] Guo C.-J., Talu O., Hayhurst D.T.; *AIChE J.* **35**, 4 (1989) 573 – 578
- [68] Talu O., Guo C.-J., Hayhurst D.T.; *J. Phys. Chem.* **93**, 21 (1989) 7294 – 7298
- [69] Li J., Talu O.; *Chem. Eng. Sci.* **49**, 7 (1994) 189 – 197
- [70] Taqvi S.M., Appel W.S., LeVan M.D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1 (1999) 240 – 250
- [71] Otten W., Gail E., Frey T.; *Chem.-Ing.-Tech.* **64**, 10 (1992) 915 – 925
- [72] Myers A.L., Ou J.D.Y.; *AIChE Symp. Ser.* **79**, 230 (1983) 1 – 6
- [73] Schweighart P.J.; Dissertation, Technische Universität München (1994)
- [74] Gurvitsch L.; *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* **47** (1915) 805
- [75] Sircar S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 5 (1991) 1032 – 1039
- [76] Mielke B., Dederichs A., Röhm H.-J.; Vortrag auf der GVC Fachauschußtagung Adsorption vom 5. – 7. April 2000 in Wernigerode
- [77] Sorial G.A.; Dissertation, Universität Bradford (1982)

- [78] Busch M.; Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe (1984)
- [79] Cook W.H., Basmadjian D.; *Can. J. Chem. Eng.* **43** (1965) 78 – 83
- [80] Martinez G.M., Basmadjian D.; *Chem. Eng. Sci.* **51**, 7 (1996) 1043 – 1054
- [81] Danner R.P., Wenzel L.A.; *AIChE J.* **15** (1969) 515 – 520
- [82] Ghosh T.K., Lin H.-D., Hines A.L.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 10 (1993) 2390 – 2399
- [83] Järvelin H., Fair J.R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 10 (1993) 2201 – 2207

III. Experimentelle Daten

Reinstoffadsorptionsgleichgewichte

Alle Gleichgewichte wurden in einem isothermen Verfahren ermittelt, wobei eine gravimetrische (statische) und eine frontalanalytische (dynamische) Methode angewandt wurde. In den Tabellen wird jeweils die Adsorptionstemperatur, der Adsorptivdruck bei der Messung und die entsprechende Beladung angegeben. Des Weiteren werden die Ergebnisse anhand der Adsorbentien unterteilt. Hierbei wurden die Y-Zeolithe der Degussa AG mit dem Si/Al-Verhältnis 13 (DAY-13), dem Si/Al-Verhältnis 55 (DAY-55) und dem Si/Al-Verhältnis 100 (DAY-100) verwendet.

Adsorptionsgleichgewichte von Wasser bei 298,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13		DAY-55		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,4103	1,7346	0,4089	0,3046	0,8166	0,7832
0,7967	2,3082	0,7866	0,5444	0,9698	0,8961
0,9518	2,6381	0,9860	0,6434	1,3671	1,1139
1,1688	3,1828	1,1904	0,7626	1,7150	1,4177
1,4385	3,7681	1,5013	0,9385	2,0250	1,5491
1,9458	4,5932	1,9819	1,4538	2,3692	1,8238
2,3662	4,7361	2,4526	2,1654		

Adsorptionsgleichgewichte von Wasser bei 318,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13		DAY-55		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,4104	0,7389	0,4095	0,1696	0,8155	0,4198
0,8241	1,2699	0,8214	0,1969	1,0094	0,4530
0,9664	1,4675	1,1904	0,3061	1,2352	0,5382
1,1657	1,5876	1,9471	0,5002	1,5072	0,5826
1,4357	1,7837	2,4135	0,6129	1,9470	0,6054
1,9495	2,1616			2,4860	0,6349
2,3589	2,4706				
2,9890	3,0054				

Adsorptionsgleichgewichte von Methanol bei 288,15 K (frontalanalytisch)

DAY-55	
P [kPa]	n [mmol/g]
0,0793	0,4002
0,1112	0,4603
0,2062	0,5441
0,5507	0,8340
1,0526	1,6110
1,9667	4,4280

Adsorptionsgleichgewichte von Methanol bei 298,15 K

DAY-13 (frontalanalytisch)		DAY-55 (frontalanalytisch)		DAY-55 (gravimetrisch)	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,4714	3,3067	0,0488	0,3983	0,5963	0,6120
2,5232	5,7552	0,0689	0,4185	0,7006	0,6693
4,9254	7,1458	0,1078	0,4646	0,8209	0,7340
9,9557	9,5054	0,1551	0,4885	0,9561	0,8180
15,6086	11,7507	0,3216	0,5503	1,1009	0,8887
		0,5232	0,6262	1,2790	1,0627
		0,7781	0,7254	1,4555	1,2471
		1,0645	0,8756	1,6798	1,5654
		1,2251	0,9481	2,0134	2,2049
		1,5065	1,0421		
		2,0011	1,6685		

Adsorptionsgleichgewichte von Ethanol an DAY-55 bei 288,15 K und 318,15 K

(frontalanalytisch)

DAY-55 (288,15 K)			DAY-55 (318,15 K)	
P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]
0,0179	0,3563		0,0185	0,2212
0,0361	0,4102		0,0398	0,2678
0,0657	0,5330		0,0693	0,3161
0,0949	0,5828		0,1008	0,3419
0,1425	0,8161		0,1456	0,3737
0,2017	1,2042		0,1984	0,4118
0,2308	1,3950		0,2959	0,4432
0,3000	2,5828		0,4950	0,5410
0,4963	2,9375		0,7426	0,6637
0,7521	3,0482		1,0049	0,7774
1,0489	3,2297		1,2652	1,0969
1,5244	3,2081		1,5128	1,8918
1,9932	3,2716		1,9829	2,5030
			3,0216	2,7714
			3,9402	2,8379

Adsorptionsgleichgewichte von Ethanol bei 298,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13			DAY-55			DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]
0,0400	1,2131		0,0253	0,2889		0,0333	0,3635
0,0923	1,5180		0,0399	0,4399		0,0793	0,4821
0,2449	2,6045		0,0709	0,5398		0,1072	0,4932
0,4278	2,9566		0,1038	0,5705		0,2080	0,7158
1,1022	3,4027		0,1527	0,6461		0,3240	1,1178
1,5949	3,6047		0,2049	0,6820		0,5145	2,4253
2,1128	3,8455		0,3068	0,9419		1,0285	3,4887
3,1581	4,1594		0,5040	1,5728		2,0765	4,1002
			0,6400	2,6932			
			0,7613	2,7772			
			1,0217	2,9237			
			1,5456	3,0846			
			2,0245	3,0998			

Adsorptionsgleichgewichte von 1,2-Dichlorethan bei 288,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13			DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]
0,0416	1,3848		0,0415	0,7977
0,0652	1,3551		0,0516	0,8983
0,1128	1,8641		0,2156	2,1441
0,2106	2,2600		0,3146	2,1995
0,3332	2,3615		0,5184	2,3732
0,5088	2,2670		0,9688	2,5291
0,9359	2,5013		2,0418	2,6413
2,0749	2,6032			

Adsorptionsgleichgewichte von 1,2-Dichlorethan bei 298,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13			DAY-55			DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]
0,0432	1,0029		0,0412	0,3798		0,0423	0,3827
0,0710	1,4035		0,0639	0,6124		0,0618	0,5677
0,1021	1,6743		0,1010	1,5314		0,1054	0,9752
0,2134	1,9134		0,2026	1,7452		0,2107	2,0453
0,3093	1,9777		0,3046	1,9691		0,3111	2,0921
0,5134	2,1536		0,5103	1,9797		0,5905	2,2534
0,9347	2,2220		1,0047	2,1924		0,9123	2,2338
2,0470	2,2788		2,0167	2,3601		2,0633	2,3885

Adsorptionsgleichgewichte von 1,2-Dichlorethan bei 308,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13			DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]
0,0435	0,4377		0,0440	0,2399
0,0659	0,7432		0,0530	0,2908
0,1099	1,3029		0,1086	0,5419
0,2091	1,7509		0,2151	1,8047
0,3146	1,8820		0,3187	2,0047
0,5239	1,9652		0,5177	2,0553
0,9484	2,1467		0,9302	2,2455
2,0469	2,1775		2,0368	2,3764

Adsorptionsgleichgewichte von 1,2-Dichlorethan bei 318,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13		DAY-55		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0449	0,4227	0,0412	0,1581	0,0482	0,1804
0,0667	0,5361	0,0610	0,2069	0,0557	0,1865
0,1087	0,7326	0,0990	0,3319	0,1175	0,4522
0,2165	1,4184	0,3054	1,3314	0,2144	0,6434
0,3272	1,7175	0,5103	1,7344	0,3225	1,5328
0,5463	1,9209	1,0199	1,9712	0,5235	1,9697
0,9635	2,0540	2,0166	2,0290	0,9432	2,0943
2,0659	2,1461			2,0193	2,2060

Adsorptionsgleichgewichte von Tetrahydrofuran bei 288,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0427	1,0736	0,0444	0,7729
0,0648	1,3933	0,0668	0,9638
0,1053	1,5178	0,1076	1,3605
0,2139	1,8336	0,2233	1,7999
0,3151	1,9042	0,3176	1,9087
0,5227	1,9517	0,5377	2,0591
1,1133	2,1780	1,0370	2,0727
2,0668	2,1903	2,0483	2,1120

Adsorptionsgleichgewichte von Tetrahydrofuran bei 298,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13		DAY-55		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0610	1,1264	0,0418	0,4133	0,0448	0,4776
0,1066	1,3424	0,0606	0,5228	0,0651	0,5662
0,2137	1,6056	0,1041	0,7341	0,1083	0,7827
0,3040	1,7477	0,2041	1,3200	0,2160	1,4700
0,5281	1,8538	0,3076	1,5063	0,3115	1,6312
1,0121	1,9904	0,5033	1,6939	0,5394	2,0253
2,0377	2,0288	1,0157	1,9536	1,0451	2,1052
		2,0051	2,0634	2,0760	2,2953

Adsorptionsgleichgewichte von Tetrahydrofuran bei 308,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0416	0,7330	0,0412	0,3645
0,0616	0,9502	0,0633	0,4074
0,1031	1,0280	0,1043	0,5251
0,2114	1,3217	0,2094	0,8249
0,3091	1,5026	0,3123	1,3526
0,5014	1,6250	0,5457	1,6188
1,0171	1,8579	1,0296	1,8702
1,9983	1,9904	2,0655	2,1042

Adsorptionsgleichgewichte von Tetrahydrofuran bei 318,15 K (frontalanalytisch)

DAY-13		DAY-55		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0428	0,5926	0,0417	0,2754	0,0420	0,3052
0,0485	0,7811	0,0616	0,3235	0,0661	0,3675
0,0607	0,8484	0,1035	0,3836	0,1077	0,4114
0,1022	0,8575	0,2094	0,5555	0,2116	0,5272
0,2034	1,1209	0,3024	0,6712	0,3180	0,7746
0,3032	1,3477	0,5050	1,0836	0,5289	1,2689
0,5026	1,5005	1,0319	1,6117	1,0496	1,7220
1,0092	1,5802	2,0089	1,8134	2,0777	1,9671
1,9688	1,6860				

Adsorptionsgleichgewichte von Methylcyclohexan am Zeolith DAY-55 (frontalanalytisch)

288,15 K			298,15 K	
P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]
0,0327	1,1377		0,0285	1,0563
0,0545	1,1842		0,0474	1,0997
0,0718	1,2293		0,0678	1,1748
0,1024	1,2494		0,0898	1,1881
0,2113	1,3728		0,1926	1,2690
0,3035	1,3517		0,2013	1,2762
0,5267	1,4585		0,2848	1,3006
1,0169	1,4894		0,3903	1,3385
2,0339	1,6113		0,5139	1,3507
			0,9983	1,4702
			1,9898	1,5744

308,15 K			318,15 K	
P [kPa]	n [mmol/g]		P [kPa]	n [mmol/g]
0,0314	0,9962		0,0294	0,8816
0,0497	1,0417		0,0473	0,9647
0,0714	1,0915		0,0692	1,0441
0,1020	1,1398		0,0927	1,0750
0,2062	1,2266		0,1931	1,1687
0,3049	1,2751		0,2850	1,2000
0,5208	1,3041		0,5139	1,2757
1,0170	1,3766		0,9617	1,3580
2,0258	1,4422		1,9841	1,3813

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol am Zeolith DAY-55 (gravimetrisch)

278,15 K		288,15 K		298,15 K	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0443	2,3141	0,0870	2,1165	0,0334	0,5597
0,0615	2,3780	0,1066	2,1749	0,0434	0,6740
0,0866	2,4354	0,1696	2,2433	0,0772	1,3780
0,1222	2,4872	0,2105	2,3056	0,0936	1,8208
0,1537	2,5366	0,2751	2,3583	0,1205	2,0210
0,2049	2,5950	0,3537	2,4058	0,1530	2,1279
0,2647	2,6489	0,4550	2,4572	0,2031	2,2058
0,3438	2,7167	0,5805	2,5094	0,2651	2,2796
0,4424	2,8180	0,7383	2,5679	0,3576	2,3485
		0,9259	2,6301	0,4816	2,4104
		1,1562	2,7275	0,6424	2,4686
				0,8434	2,5236
				1,0986	2,5829
				1,5796	2,6630
				2,0852	2,7763

308,15 K		318,15 K		328,15 K	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0898	0,7642	0,0419	0,3294	0,0668	0,3233
0,1240	0,9893	0,0575	0,3684	0,0916	0,3640
0,1589	1,4528	0,0875	0,4334	0,1189	0,4231
0,2117	1,9326	0,1242	0,5399	0,1605	0,4827
0,2733	2,1236	0,1829	0,6948	0,2092	0,5715
0,3554	2,2424	0,2606	1,0152	0,2707	0,6833
0,4590	2,3247	0,3683	1,5426	0,3517	0,8180
0,5835	2,3889	0,5160	1,8515	0,4523	1,0600
0,7365	2,4430	0,7671	2,0179	0,5812	1,3649
0,9301	2,4928	1,1206	2,1259	0,7603	1,7020
1,1688	2,5402	1,5601	2,2044	0,9609	1,8855
1,4525	2,5847	2,1256	2,2719	1,2389	2,0116
1,8039	2,6312			1,5383	2,0918
2,2156	2,6805				

Adsorptionsgleichgewichte von n-Octan bei 298,15 K (gravimetrisch)

DAY-13		DAY-55		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0363	0,9493	0,0434	1,0973	0,0435	1,1883
0,0476	0,9751	0,0623	1,1200	0,0626	1,2013
0,0622	0,9968	0,0882	1,1429	0,0881	1,2215
0,0810	1,0049	0,1225	1,1639	0,1230	1,2414
0,1045	1,0193	0,1688	1,1946	0,1686	1,2618
0,1339	1,0366	0,2283	1,2165	0,2295	1,2779
0,1701	1,0587	0,3039	1,2406	0,3079	1,3008
0,2140	1,1011	0,5000	1,2731	0,4153	1,3254
0,2687	1,1107	0,6513	1,3001	0,5521	1,3530
0,3331	1,1239	0,8593	1,3357	0,7224	1,3776
0,4160	1,1436	1,1057	1,3699	0,9265	1,4172
0,5106	1,1695	1,3974	1,4086	1,1916	1,4517
0,6218	1,1917	1,7657	1,4486	1,5104	1,4943
0,7563	1,2170				
0,9167	1,2449				
1,1018	1,2818				
1,3178	1,3153				
1,5746	1,3709				

Adsorptionsgleichgewichte von n-Octan bei 318,15 K (gravimetrisch)

DAY-13		DAY-55		DAY-100	
P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]	P [kPa]	n [mmol/g]
0,0387	0,8114	0,0588	0,9921	0,0353	1,0508
0,0555	0,9090	0,0766	1,0099	0,0511	1,0752
0,0788	0,9244	0,0995	1,0268	0,0731	1,0945
0,1102	0,9357	0,1266	1,0526	0,1028	1,1058
0,1531	0,9598	0,1487	1,0668	0,1431	1,1236
0,2082	0,9771	0,1858	1,0816	0,1952	1,1417
0,2795	0,9909	0,2490	1,1050	0,2638	1,1638
0,3766	1,0067	0,3110	1,1179	0,3528	1,1828
0,4989	1,0305	0,3876	1,1329	0,4704	1,2020
0,6499	1,0429	0,5150	1,1574	0,6148	1,2218
0,8604	1,0675	0,6292	1,1698	0,7979	1,2442
1,1006	1,0888	0,7678	1,1848	1,0248	1,2638
1,4040	1,1197	0,9865	1,2101	1,2258	1,2801
1,6682	1,1375	1,1935	1,2257	1,4619	1,2979
		1,5023	1,2555		

Binäre Gleichgewichte

Alle binären Gleichgewichte wurden mit der frontalanalytischen Methode ermittelt. In den Tabellen wird jeweils die Adsorptionstemperatur, der Adsorptivgesamtdruck (ohne den Druck des Trägergases!), die Gesamtbeladung sowie der Dampfphasenmolenbruch und der Adsorbatphasenmolenbruch der besser adsorbierbaren Komponente (die mit (1) bezeichnet wird) und der verwendete Zeolith (siehe hierzu die Erläuterung bei den Reinstofftabellen) wiedergegeben.

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Ethanol (2) an DAY-55 bei P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3608	1,9113	0,1936	0,6353	0,3627	1,5136	0,1948	0,7480
0,3642	1,7891	0,3342	0,7151	0,3622	1,5371	0,3052	0,7577
0,3599	1,8113	0,4025	0,7456	0,3638	1,5191	0,4000	0,7829
0,3624	1,7513	0,5048	0,7725	0,3595	1,5975	0,5031	0,7975
0,3647	1,8386	0,6060	0,7989	0,3641	1,6168	0,6084	0,8078
0,3639	1,7581	0,7045	0,8031	0,3616	1,6166	0,7035	0,7996
0,3644	1,7378	0,8072	0,8144	0,3658	1,5545	0,8084	0,8084

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Ethanol (2) an DAY-55 bei P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
1,0046	2,1498	0,2025	0,6462	1,0016	1,7517	0,1981	0,7144
1,0089	2,1617	0,2978	0,6604	1,0091	1,5454	0,3017	0,7836
1,0043	1,9293	0,4022	0,6960	1,0081	1,7846	0,4000	0,7845
1,0063	2,0725	0,4960	0,7476	1,0055	1,6818	0,5033	0,7314
0,9967	1,8714	0,6068	0,7727	1,0110	1,8692	0,6010	0,7824
0,9988	1,9178	0,6871	0,8020	1,0053	1,6972	0,6999	0,8128
1,0065	1,8480	0,7765	0,7932	1,0091	1,6785	0,8120	0,8007

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Ethanol (2) an DAY-55 bei P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3683	2,5247	0,2024	0,4792	0,3717	0,5785	0,2037	0,5495
0,3690	2,3394	0,2991	0,6366	0,3680	0,7147	0,3115	0,6109
0,3685	2,4124	0,4014	0,7065	0,3739	0,6897	0,4061	0,7297
0,3703	2,2901	0,5005	0,7741	0,3712	0,7931	0,4999	0,7873
0,3701	2,1970	0,5993	0,8297	0,3716	0,9027	0,6006	0,8295
0,3705	2,2226	0,6990	0,8892	0,3713	0,9251	0,6957	0,8949
0,3718	2,1534	0,7977	0,9314	0,3713	1,1466	0,7977	0,9369

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Ethanol (2) an DAY-55 bei P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
1,0018	2,7455	0,2026	0,4481	1,0139	1,7429	0,1924	0,4865
1,0006	2,6518	0,2960	0,5576	1,0107	2,0855	0,3140	0,6667
0,9982	2,4617	0,3967	0,6465	1,0116	2,0306	0,3961	0,7149
0,9944	2,5703	0,4876	0,7240	1,0059	2,1040	0,4952	0,7896
0,9923	2,3475	0,5988	0,8054	1,0076	2,2376	0,5945	0,8400
0,9894	2,2229	0,6958	0,8653	1,0035	2,1231	0,6946	0,8841
0,9837	2,2957	0,7972	0,9054	1,0031	2,0781	0,7958	0,9293

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) an DAY-55 bei

P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3634	1,8799	0,2145	0,5732	0,3605	1,6523	0,1982	0,5519
0,3654	1,8686	0,3017	0,6212	0,3613	1,6397	0,3024	0,6694
0,3566	1,8095	0,3998	0,6610	0,3558	1,6854	0,3884	0,7148
0,3585	1,7900	0,4995	0,7115	0,3591	1,6171	0,4957	0,7410
0,3602	1,9000	0,6106	0,7735	0,3545	1,6068	0,5939	0,8083
0,3621	1,8062	0,6999	0,8081	0,3527	1,5651	0,6958	0,8502
0,3589	1,7001	0,7947	0,8474	0,3564	1,4639	0,7929	0,8805

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) an DAY-55 bei

P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
1,0137	1,9710	0,2162	0,5488	1,0076	1,8504	0,2120	0,5503
1,0020	1,9057	0,3016	0,6166	1,0192	1,7915	0,2972	0,6258
1,0137	1,9229	0,3971	0,6392	1,0072	1,7790	0,4002	0,6770
1,0047	2,0795	0,5052	0,7197	1,0121	1,7490	0,5011	0,7198
1,0154	1,9938	0,5992	0,7492	1,0195	1,7419	0,5969	0,7761
1,0061	1,9583	0,7165	0,8140	1,0129	1,7005	0,6987	0,8265
1,0177	1,8809	0,7998	0,8288	1,0134	1,6637	0,8001	0,8686

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) an DAY-13 bei

P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3699	2,2795	0,1944	0,5292	0,3825	2,1174	0,1843	0,6017
0,3668	2,2187	0,2915	0,6495	0,3800	2,2869	0,2667	0,6745
0,3664	1,9462	0,3883	0,7316	0,3729	1,8853	0,3811	0,7134
0,3674	1,9807	0,4854	0,8066	0,3716	1,9070	0,4774	0,7758
0,3654	2,0943	0,5729	0,8678	0,3680	1,8661	0,5856	0,8305
0,3634	2,2000	0,6815	0,9076	0,3623	1,5544	0,6890	0,8886
0,3615	2,3807	0,7857	0,9488	0,3609	1,5138	0,7869	0,9328

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) an DAY-13 bei

P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
1,0123	2,6572	0,1995	0,5978	1,0134	2,0264	0,1977	0,5656
1,0080	2,1977	0,2943	0,6402	1,0213	2,0336	0,2938	0,6563
1,0066	2,3383	0,3865	0,7414	1,0128	2,1137	0,3973	0,7133
1,0067	2,1986	0,4868	0,8256	1,0047	2,0359	0,4931	0,7709
1,0018	2,5710	0,5874	0,8555	0,9999	2,1163	0,5816	0,8297
1,0078	2,5721	0,6758	0,9248	0,9973	2,0713	0,6862	0,8795
1,0015	2,4632	0,7914	0,9691	0,9971	2,1968	0,7916	0,9305

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) an DAY-55 bei

P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3624	2,0090	0,2022	0,3612	0,3657	1,5282	0,1990	0,3547
0,3681	2,0253	0,2989	0,4036	0,3660	1,4631	0,2992	0,4034
0,3602	2,0625	0,3986	0,4998	0,3639	1,2771	0,3986	0,4943
0,3607	2,0193	0,4993	0,6257	0,3646	1,1844	0,4975	0,5930
0,3589	1,9607	0,5960	0,7407	0,3643	1,1875	0,6000	0,7016
0,3613	2,0492	0,6919	0,8454	0,3652	1,2292	0,6973	0,7859
0,3603	2,1810	0,7971	0,9145	0,3685	1,1971	0,8037	0,8709

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / 1,2-Dichlorethan (2) an DAY-55 bei

P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,9977	2,2947	0,2025	0,3251	1,0091	1,6880	0,1922	0,2891
0,9956	2,2937	0,3010	0,4118	1,0031	1,5259	0,3006	0,4122
0,9971	2,4753	0,4007	0,5310	0,9996	1,4660	0,3984	0,4576
0,9965	2,4792	0,4986	0,6821	1,0030	1,8973	0,4981	0,5601
0,9959	2,3966	0,5969	0,7785	0,9989	2,0014	0,5965	0,6997
0,9974	2,3287	0,6769	0,8763	0,9965	1,9840	0,6931	0,7682
0,9983	2,3971	0,7956	0,9106	0,9962	1,9453	0,7928	0,8896

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Tetrahydrofuran (2) an DAY-55 bei P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3590	1,7083	0,1935	0,4910	0,3689	1,8555	0,1874	0,5750
0,3569	1,7819	0,2915	0,5747	0,3660	1,4975	0,3018	0,5842
0,3597	1,7659	0,3847	0,6200	0,3689	1,5528	0,4059	0,6423
0,3533	1,7322	0,4899	0,6485	0,3708	1,5705	0,5068	0,7125
0,3640	1,8264	0,5842	0,7176	0,3642	1,5967	0,5981	0,7308
0,3607	1,8078	0,6858	0,7208	0,3638	1,6247	0,7015	0,7726
0,3587	1,8264	0,7886	0,7868	0,3631	1,5993	0,7971	0,8287
0,3572	1,7883	0,8213	0,7887				

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Tetrahydrofuran (2) an DAY-55 bei P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
1,0319	2,1470	0,1995	0,5859	1,0313	2,0421	0,1974	0,5724
1,0337	2,0404	0,2943	0,6049	1,0283	1,9042	0,2949	0,6094
1,0123	1,9512	0,3977	0,6134	1,0077	1,7067	0,4025	0,6657
1,0163	1,9161	0,4912	0,6385	1,0095	1,7271	0,4999	0,6878
1,0096	1,8775	0,5965	0,6773	1,0152	1,7290	0,5987	0,7347
1,0150	1,9645	0,6927	0,7181	1,0138	1,7070	0,6804	0,7588
1,0086	2,0326	0,7955	0,7360	1,0378	1,7444	0,8050	0,8144

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Tetrahydrofuran (2) an DAY-55 bei

P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3678	2,0052	0,1967	0,3819	0,3711	0,9995	0,1937	0,3350
0,3687	1,7537	0,2882	0,4816	0,3723	1,1157	0,2881	0,4125
0,3664	1,8794	0,3902	0,5961	0,3660	1,0805	0,3916	0,4978
0,3664	1,8352	0,4824	0,6610	0,3654	1,1157	0,4844	0,5812
0,3633	2,1113	0,5900	0,7445	0,3639	1,1568	0,5873	0,6694
0,3655	2,3047	0,6900	0,8331	0,3616	1,2242	0,6844	0,7804
0,3614	2,2082	0,7895	0,8810	0,3647	1,2648	0,7902	0,8266

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Tetrahydrofuran (2) an DAY-55 bei

P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
1,0190	2,2361	0,1975	0,4233	0,9969	1,6680	0,1939	0,3370
1,0145	2,3223	0,2980	0,3942	0,9923	1,7519	0,2968	0,4304
1,0222	2,2762	0,3942	0,6600	0,9938	1,8238	0,4018	0,5348
1,0109	2,3505	0,4983	0,7185	0,9950	1,9220	0,5005	0,6170
1,0193	2,5458	0,5934	0,7793	0,9924	1,8879	0,5933	0,6882
1,0105	2,4702	0,6915	0,8478	0,9956	2,0852	0,6944	0,7830
1,0099	2,4990	0,7888	0,8977	0,9905	2,0530	0,7985	0,8499

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Tetrahydrofuran (2) an DAY-100 bei

P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3705	2,1790	0,1944	0,3859	0,3713	1,0995	0,1994	0,3171
0,3721	1,9179	0,2972	0,5262	0,3667	1,1424	0,3005	0,4330
0,3762	2,3718	0,3823	0,5876	0,3669	1,2134	0,3983	0,5209
0,3701	1,9216	0,4897	0,6917	0,3695	1,1997	0,4947	0,6023
0,3705	2,3409	0,5887	0,7462	0,3640	1,2224	0,6087	0,7462
0,3691	2,0081	0,6928	0,8192	0,3649	1,2667	0,6917	0,7927
0,3677	2,3572	0,7967	0,8819	0,3661	1,4495	0,7942	0,8505

Adsorptionsgleichgewichte von 1-Propanol (1) / Tetrahydrofuran (2) an DAY-100 bei

P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
1,0315	2,1444	0,2005	0,4641	1,0384	1,8647	0,1919	0,3381
1,0271	2,0999	0,2888	0,5635	1,0272	1,9490	0,2895	0,4542
1,0176	1,9313	0,3919	0,6516	1,0221	2,0116	0,3928	0,5513
1,0129	2,0871	0,4913	0,7379	1,0072	1,9000	0,4911	0,6231
1,0506	2,4589	0,5610	0,7581	0,9990	1,9183	0,5846	0,6992
1,0431	2,2288	0,6588	0,8332	0,9983	1,9101	0,6869	0,7731
1,0316	2,5007	0,7640	0,8821	0,9943	2,0416	0,7928	0,8653

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Methylcyclohexan (2) an DAY-55 bei

P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3530	1,5311	0,1878	0,3631	0,3646	1,3808	0,1358	0,2629
0,3552	1,5257	0,2944	0,4465	0,3655	1,3748	0,2017	0,3161
0,3594	1,4898	0,3785	0,4921	0,3610	1,3684	0,3007	0,4096
0,3588	1,5434	0,5005	0,5780	0,3636	1,4191	0,3974	0,4863
0,3596	1,5190	0,5968	0,6454	0,3600	1,4139	0,4997	0,5477
0,3591	1,6151	0,6908	0,7170	0,3597	1,4088	0,5938	0,6095
0,3588	1,6197	0,7933	0,7957	0,3586	1,4585	0,6938	0,6904
				0,3615	1,4981	0,8022	0,7736

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Methylcyclohexan (2) an DAY-55 bei

P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,9982	1,5681	0,2039	0,4046	0,9981	1,4458	0,2063	0,3577
0,9920	1,6112	0,2937	0,4601	0,9961	1,4567	0,2976	0,4374
0,9884	1,6429	0,3967	0,5497	0,9965	1,4876	0,3997	0,5130
0,9892	1,6688	0,4925	0,6218	0,9980	1,5889	0,4997	0,5854
1,0038	1,7165	0,5828	0,6943	0,9969	1,5799	0,5968	0,6673
0,9925	1,8100	0,6861	0,7852	0,9890	1,5485	0,6843	0,7338
1,0124	1,8192	0,7954	0,8561	0,9822	1,5974	0,7961	0,8267
				0,9868	1,6462	0,8913	0,8926

Adsorptionsgleichgewichte von Methylcyclohexan (1) / 1-Propanol (2) an DAY-55 bei

P = 0,36 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,3534	1,8086	0,2196	0,4325	0,3521	1,6366	0,2053	0,5853
0,3545	1,7724	0,3076	0,5490	0,3533	1,5218	0,3131	0,6454
0,3583	1,6590	0,4129	0,5919	0,3567	1,6233	0,3987	0,6600
0,3612	1,7175	0,5153	0,6511	0,3595	1,4323	0,4994	0,6992
0,3614	1,6775	0,6015	0,6813	0,3553	1,4623	0,6061	0,7294
0,3586	1,7060	0,7015	0,7810	0,3563	1,3472	0,7050	0,7576
0,3586	1,4465	0,7988	0,7931	0,3603	1,3273	0,8209	0,7748

Adsorptionsgleichgewichte von Methylcyclohexan (1) / 1-Propanol (2) an DAY-55 bei

P = 1,0 kPa

298,15 K				318,15 K			
P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁
0,9654	2,1764	0,1789	0,2326	1,0013	1,7548	0,2093	0,5332
0,9871	2,0804	0,2027	0,2701	0,9992	1,7458	0,3008	0,6177
1,0025	1,7209	0,3056	0,4232	0,9975	1,6718	0,4046	0,6450
0,9883	1,8030	0,4027	0,5270	1,0263	1,6355	0,4914	0,6939
0,9749	1,8675	0,5086	0,5949	0,9972	1,5778	0,6043	0,7102
0,9949	1,7409	0,6014	0,6462	1,0005	1,5112	0,6979	0,7416
1,0025	1,6814	0,6949	0,6840	1,0137	1,4980	0,7924	0,7271
1,0011	1,6729	0,8023	0,6951				

Ternäre Adsorptionsgleichgewichte

Bei den ternären Adsorptionsgleichgewichten wird in den Tabellen zusätzlich zu den bereits im Abschnitt der binären Gleichgewichte erläuterten Werte noch der Dampfphasenmolenbruch und der Adsorbatphasenmolenbruch einer weiteren Komponente, die mit (2) bezeichnet ist, angegeben.

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Methylcyclohexan (2) / 1-Propanol (3) an DAY-55 bei P = 0,36 kPa und 298,15 K

P [kPa]	n_t [mmol/g]	y_1	x_1	y_2	x_2
0,3635	1,6653	0,3269	0,3793	0,3382	0,3291
0,3794	1,8248	0,4230	0,4393	0,3884	0,3267
0,3622	1,7729	0,2988	0,3713	0,3072	0,3286
0,3570	1,7910	0,2039	0,3303	0,2076	0,2745
0,3553	2,0533	0,1073	0,2585	0,1103	0,2139
0,3588	1,6109	0,4038	0,4538	0,2047	0,2185
0,3608	1,6954	0,3025	0,3616	0,4059	0,3757
0,3646	1,5818	0,1996	0,2276	0,6107	0,4985
0,3653	1,8106	0,1054	0,1453	0,7916	0,5725
0,3611	1,7062	0,2020	0,2984	0,4083	0,4282
0,3617	1,7625	0,3974	0,4544	0,3087	0,3077
0,3597	1,7857	0,5985	0,5550	0,2054	0,1924
0,3609	1,8906	0,7923	0,6431	0,1060	0,0951

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Methylcyclohexan (2) / 1-Propanol (3) an

DAY-55 bei P = 0,36 kPa und 318,15 K

P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	y ₂	x ₂
0,3597	1,6099	0,1968	0,3418	0,2076	0,3688
0,3594	1,6622	0,3943	0,3610	0,4078	0,3457
0,3549	1,7508	0,1074	0,2812	0,1124	0,3262
0,3607	0,5660	0,2902	0,3561	0,2993	0,3674
0,3645	1,5888	0,3295	0,3896	0,3405	0,3986
0,3623	1,7378	0,4017	0,4997	0,2037	0,2928
0,3675	0,5768	0,2857	0,3409	0,4248	0,4671
0,3650	1,4986	0,1055	0,1158	0,7892	0,6373
0,3611	1,4540	0,1995	0,2266	0,6026	0,5501
0,3611	1,6791	0,7762	0,6277	0,1160	0,1230
0,3605	1,6217	0,5970	0,5708	0,2045	0,2290
0,3627	1,4934	0,3909	0,4277	0,3115	0,3591
0,3626	1,6447	0,2023	0,2783	0,3986	0,5017

Adsorptionsgleichgewichte von Toluol (1) / Methylcyclohexan (2) / 1-Propanol (3) an

DAY-55 bei P = 1,0 kPa und 298,15 K

P [kPa]	n _t [mmol/g]	y ₁	x ₁	y ₂	x ₂
1,0134	1,9536	0,3925	0,4855	0,2173	0,2113
1,0312	1,9391	0,2903	0,3694	0,4199	0,3791
1,0153	1,9496	0,1991	0,2613	0,6036	0,4361
1,0031	2,2433	0,1099	0,1534	0,7819	0,4618
0,9981	1,9711	0,3278	0,4316	0,3308	0,3077
0,9990	1,8167	0,4070	0,4642	0,2979	0,2553
1,0097	1,9607	0,5989	0,5647	0,2060	0,1513
1,0014	1,9433	0,7894	0,6822	0,1062	0,0738
1,0066	2,0184	0,1985	0,3088	0,4109	0,3916
1,0039	1,9122	0,3965	0,4356	0,3977	0,3063
0,9984	2,0007	0,3013	0,4028	0,3020	0,2909
1,0078	2,1023	0,2069	0,3508	0,2177	0,2488
1,0066	2,3522	0,1181	0,2206	0,1052	0,1275

Lebenslauf

Name: Stefan Sander
Geburtsort: Oldenburg
Geburtsdatum: 16. Sep. 1970
Familienstand: ledig

Schulbildung:

Aug. 1977 – Juli 1981	Grundschule Metjendorf
Aug. 1981 – Juli 1983	Orientierungsstufe Wiefelstede
Aug. 1983 – Mai 1990	Neues Gymnasium Oldenburg

Studium:

Okt. 1990 – Nov. 1996	Diplom-Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Juli 1993	Vordiplom
Nov. 1996	Dipom
Jan. 1997 – Juni 2000	Promotion an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Berufstätigkeit:

Feb. 1995 – Dez. 1995	Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Gmehling an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Juli 1997 – Dez. 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Gmehling an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 29. Juni 2000