



Hanna Heimbürg, BSc

Untersuchung der adsorptiven Trennung der leichten Spaltgase aus der Ethylenherzeugung

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

Technische Universität Graz

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Thomas Wallek

Dipl.-Ing. Martin Schmid

Graz, Jänner 2013

Danksagung

An dieser Stelle will ich mich bei jenen Menschen bedanken, die maßgeblich am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren. Allen voran bedanke ich mich bei meinen Betreuern Dipl.-Ing. Dr. techn. Thomas Wallek und Dipl.-Ing. Martin Schmid, die mir stets mit Rat zur Seite gestanden sind. Ohne sie wäre die Fertigstellung der Arbeit in dieser Qualität und Zeit nicht möglich gewesen.

Des Weiteren gilt mein Dank jenen Studienkollegen, die in den letzten Jahren zu meinen Freunden wurden. Dank Ihnen werde ich meine Studienzeit immer in bester Erinnerung behalten.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Freunden, die mich zum Teil seit meinen jüngsten Kindheitstagen begleiten und mir immer zur Seite gestanden sind.

Der größte Dank gilt meiner Familie, allen voran meinen Eltern, die mir mein Studium in dieser Art und Weise erst ermöglicht haben, und meinem Freund, der mir immer eine große Unterstützung war.

Danke euch allen!

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources

.....
date

.....
(signature)

Kurzfassung

Ethylen ist eine der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie und wird üblicherweise durch thermisches Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf erzeugt. Die anschließende Gastrennung mittels Rektifikation ist sehr energieintensiv, weshalb in den letzten Jahren nach alternativen Verfahren gesucht wurde. Im Zuge dieser Arbeit soll die Eignung von adsorptiven Verfahren für die Trennung der leichten Spaltgase aus der Ethylenherzeugung (Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen) untersucht werden. Ziel ist eine möglichst genaue Berechnung von adsorptiven Mehrkomponenten-Gleichgewichten und die Modellierung eines Druckwechseladsorptions-Prozesses.

Für die Trennaufgabe wurden fünf geeignete Adsorbentien in einer Literaturstudie ermittelt und die Parameter der Langmuir- und der Tóth-Isotherme mittels Datenregression berechnet. Um das Gleichgewicht für beliebige Temperaturen berechnen zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter untersucht. Anschließend wurden drei Modelle (erweitertes Langmuir-, IAST-Langmuir-, IAST-Tóth-Modell) für die Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten verglichen. Zusätzlich wurde die Auswirkung der Nicht-Idealität der Gasphase auf das adsorptive Gleichgewicht untersucht. Abschließend wurde ein PSA-Prozess basierend auf dem Lokalen-Gleichgewichts-Modell in Matlab® modelliert und die Trennaufgabe einmal exemplarisch gelöst.

Es wurde gezeigt, dass die Gleichung von Tóth das Reinstoff-Gleichgewicht für alle untersuchten Adsorbentien genauer beschreibt als die Langmuir-Gleichung. Bei Mehrkomponenten-Gleichgewichten wurde festgestellt, dass die erweiterte Langmuir-Gleichung für alle Adsorbentien, außer ETS-10, die besten Ergebnisse liefert. Bei einer Adsorption mit ETS-10 ist das IAST-Tóth-Modell zu bevorzugen. Weiters ist festzuhalten, dass die Nicht-Idealität der Gasphase, im Vergleich zum Einfluss der Nicht-Idealität der Adsorbatphase, sehr gering ist. In einem Simulationsbeispiel wurde gezeigt, dass Wasserstoff wegen seiner geringen Affinität zur Oberfläche der Adsorbentien mit einer hohen Reinheit (95,56 %) gewonnen werden kann. Die erforderlichen Produktreinheiten der anderen Komponenten konnten nicht erreicht werden. Ein Problem ist der hohe Produktverlust durch den Spülvorgang und die daraus resultierende geringe Produktausbeute. Dieses Problem kann durch ein Recyceln des Abfallstromes vermieden werden.

Abstract

Ethylene is one of the most important base chemicals and is usually produced by thermal cracking of long-chained hydrocarbons with steam. This process is followed by a very energy-intensive gas separation done by rectification, and therefore the investigation on alternative processes increased during the last few years. In the course of this work the possibility of an adsorptive separation of the light crack gases (hydrogen, ethane, methane and ethylene) of an ethylene plant is examined. The aim is the calculation of multi-component adsorption equilibria and the modelling of a Pressure-Swing Adsorption process.

Five suitable adsorbents for the separation were identified in a literature study and the corresponding isotherms were described by the Langmuir and the Tóth equation. The parameters of the isotherm equations were determined by data regression. For calculating the adsorptive equilibrium for any arbitrary temperature, the temperature dependency of the isotherm parameters was examined. After that three models (extended Langmuir, IAST-Langmuir, IAST-Tóth) for the calculation of multi-component adsorption equilibria were compared. In addition the effect of the non-ideality of the gaseous phase on the equilibria was investigated. Finally a PSA process based on the local equilibrium model was modelled in Matlab®, and the separation task was solved once for illustration.

It was shown that the description of pure-component equilibria is more precise with the Tóth equation than with the Langmuir equation for all adsorbents that were investigated. For the description of multi-component equilibria, it turned out that the extended Langmuir equation fits best for all adsorbents except ETS-10. For ETS-10 the IAST-Tóth model provided the most accurate results. It also turned out that the influence of the non-ideality of the gaseous phase is marginal in comparison to the effect of the non-ideality of the adsorbed phase. The simulation example showed that hydrogen can be gained with high purity (95,56 %) by adsorptive separation due to its low affinity to the adsorbent's surfaces. The required product purities of the other components were not reached. One remaining challenge is the high product loss during the purging step, which leads to a low product yield. This problem can be met by recycling of the purge stream.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Aufgabenstellung.....	1
1.2	Ausgangssituation.....	2
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Allgemeine Grundlagen der Adsorption.....	4
2.2	Technische Adsorbentien [1] [2]	5
2.2.1	Aktivkohle.....	6
2.2.2	Kohlenstoff-Molekularsiebe.....	7
2.2.3	Kieselgel (Silicagel)	7
2.2.4	Zeolithische Molekularsiebe	8
2.3	Kriterien zur Auswahl geeigneter Adsorbentien [1] [4]	9
2.4	Klassifizierung von Adsorptionsverfahren nach ihrer Bindungsenthalpie [1].....	10
2.5	Gleichgewicht der Adsorption [1] [2] [8].....	11
2.5.1	Henry-Gleichung.....	13
2.5.2	Langmuir-Gleichung [10].....	14
2.5.3	Tóth-Isotherme.....	17
2.5.4	Theorie der ideal adsorbierten Lösung	18
2.5.5	Theorie der real adsorbierten Lösung [22]	21
2.6	Grundlagen der Druckwechseladsorption [1] [12].....	23
2.6.1	Verfahrensschritte einer Druckwechseladsorption	24
2.7	Auslegung eines PSA-Prozesses [1] [12] [26].....	28
2.7.1	Abschätzung der Prozessparameter [27].....	29
3	Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen	32
3.1	Aktivkohle.....	33
3.2	ETS-10.....	34

3.3	Zeolith 5A.....	35
3.4	Zeolith 13X.....	35
3.5	Silicalite-1.....	35
3.6	Wahl einer geeigneten Reinstoff-Isotherme.....	36
4	Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten	41
4.1	Temperaturabhängigkeit der Parameter der Isothermen-Gleichungen.....	41
4.1.1	Langmuir-Parameter	41
4.1.2	Tóth-Parameter	43
4.2	Berechnung des Mehrkomponenten-Gleichgewichts.....	46
4.2.1	Erweiterte Langmuir-Gleichung	46
4.2.2	IAST-Langmuir	47
4.2.3	IAST-Tóth	48
4.3	Berücksichtigung der Nicht-Idealität der Gasphase	48
4.4	Validierung der Modelle	50
4.4.1	Auswirkung der Berücksichtigung der Realität des Gases	51
4.4.2	Vergleich von erweitertem Langmuir-, IAST-Langmuir- und IAST-Tóth-Modell	52
5	Modellierung eines PSA-Prozesses	55
5.1	Hochdruckadsorption	57
5.2	Entspannung auf Desorptionsdruck	62
5.3	Spülvorgang	63
5.4	Druckaufbau	64
5.5	Simulation des gesamten PSA-Prozesses	66
5.6	Exemplarische Auslegung eines Adsorptionsprozesses für das betrachtete Einsatzgemisch	67
6	Zusammenfassung.....	74
7	Ausblick	76

8	Literaturverzeichnis.....	77
9	Abkürzungsverzeichnis.....	81
10	Glossar.....	84
11	Anhang.....	86
11.1	Physikalische Eigenschaften und Isothermen der Adsorbentien	86
11.2	Herleitung der Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Konstanten b	89
11.3	Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter.....	91
11.4	Verfahren zur numerischen Integration	92
11.4.1	Trapez-Regel.....	92
11.4.2	Simpson-Regel.....	93
11.5	Mathcad® Programme.....	95
11.5.1	Gleichgewichtsberechnung Erweitertes Langmuir-Modell.....	95
11.5.2	Gleichgewichtsberechnung IAST-Langmuir-Modell.....	96
11.5.3	Gleichgewichtsberechnung IAST-Tóth-Modell.....	97
11.5.4	Gleichgewichtsberechnung IAST-Tóth- φ -Modell	100
11.5.5	Berechnung des Fugazitätskoeffizienten φ	102
11.5.6	Berechnung der Fugazitätskoeffizienten φ_i einer Komponente in einer Mischung	104
11.6	Gleichgewichtsdaten.....	106
11.7	Matlab® Programm für die Simulation eines PSA-Prozesses	107

1 Einleitung

Ethylen ist mit einer weltweiten Produktion von 141 Millionen Tonnen im Jahr 2011 eine der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Die Erzeugung von Ethylen erfolgt üblicherweise durch thermisches Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf. Dabei entsteht ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Methan, Ethan und Ethylen, welches durch einen mehrstufigen destillativen Prozess in die einzelnen Komponenten aufgetrennt wird. Derartige Prozesse sind sehr zuverlässig, gelten jedoch aufgrund der tiefen Siedepunkte der Komponenten als sehr energieintensiv. Ungefähr 3 % des Weltenergiebedarfs werden für Destillationsprozesse aufgebracht. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren zunehmend nach alternativen, energiesparenden Verfahren für die Auftrennung von schwersiedenden Komponenten gesucht.

Die Adsorption gilt heutzutage in vielen Bereichen als energiesparende Alternative zu traditionellen Trennprozessen. Adsorptionsprozesse haben besonders dort Anwendung gefunden, wo hohe Produktreinheiten gefordert sind, wie z.B. in der pharmazeutischen und der Lebensmittel-Industrie. Mittlerweile gibt es auch in der chemischen Industrie großtechnische Druckwechseladsorptionsanlagen, z.B. zur Luftzerlegung und Wasserstoffaufbereitung. In den letzten Jahren ging die Entwicklung zunehmend in Richtung der selektiven Trennung von Leichtgasen, wie z.B. der von Ethan und Ethylen.

In den nächsten Abschnitten wird die Aufgabenstellung der Arbeit beschrieben und die Ausgangssituation erklärt.

1.1 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit soll die Möglichkeit der adsorptiven Trennung eines Gemisches leichter Spaltgase aus der Ethylenanlage der OMV Wien Schwechat bestehend aus Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethylen untersucht werden.

Die experimentelle Untersuchung von Mehrkomponenten-Adsorptionsprozessen ist sehr aufwendig, daher ist es notwendig die Möglichkeit der Trennung zuerst mit einem Berechnungsmodell abzuschätzen. Für die Abschätzung von Gleichgewichten und für die Modellierung von Adsorptionsprozessen wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene

Einleitung

Ansätze entwickelt. Im ersten Teil der Arbeit sollen für die Trennung geeignete Adsorbentien in einer Literaturstudie ermittelt werden und ein geeignetes Modell zur Berechnung von Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichten ausgewählt werden. Dieses Modell soll eine Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten, basierend auf Daten von Reinstoff-Gleichgewichten, ermöglichen. Damit das Gleichgewicht bei jeder beliebigen Temperatur berechnet werden kann, ist zusätzlich eine Studie über die Temperaturabhängigkeit aller Modell-Parameter notwendig. Das Modell soll im Anschluss mit Daten aus der Literatur auf seine Zuverlässigkeit untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit soll eine Druckwechseladsorption modelliert und in Matlab® simuliert werden. Für eine erste Abschätzung soll dieses Modell möglichst einfach sein und mit wenigen Modellparametern erste Anhaltspunkte für die erzielbaren Produktreinheiten und den Trennaufwand liefern.

In Abschnitt 2 sind die theoretischen Grundlagen der Adsorption, der Methoden zur Berechnung von Ein- und Mehrkomponenten-Gleichgewichten und der Druckwechseladsorption zusammengefasst. Im Anschluss wird eine Vorauswahl von für die Trennaufgabe in Frage kommenden Adsorbentien getroffen, und es werden Isothermen-Gleichungen für die Beschreibung von Reinstoff-Gleichgewichten gewählt. Im ersten Teil von Abschnitt 4 wird die Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter untersucht, danach wird die Wahl eines Modells für die Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten beschrieben. In Abschnitt 5 wird die Vorgangsweise bei der Modellierung der Druckwechseladsorption beschrieben und die Ergebnisse der Simulation dargestellt. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Abschnitt 6 zusammengefasst und in Abschnitt 7 ein Ausblick für die zukünftige Vorgangsweise gegeben. Sämtliche Rechenergebnisse und Daten, die im Hauptteil der Arbeit keinen Platz finden, befinden sich im Anhang.

1.2 Ausgangssituation

In Tabelle 1-1 sind die Zusammensetzung des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gasgemisches und die Molenströme der einzelnen Komponenten angegeben. Das aufzutrennende Gemisch liegt bei einer Temperatur von $-39,05\text{ °C}$ und einem Druck von $32,53\text{ bar}$ vor.

Einleitung

		Wasserstoff	Methan	Ethan	Ethylen	Rest ¹
Molenstrom	[kmol/h]	1164,98	1971,3	467,62	2166,63	19,31
Molanteil	[%]	20,12	34,05	8,08	37,42	0,33

Tabelle 1-1: Zusammensetzung des Einsatzstromes

In einem traditionellen Verfahren, wie es in der Ethylenanlage der OMV umgesetzt ist, wird das Gemisch in einem mehrstufigen Prozess mittels Tiefsiededestillation aufgetrennt. In Abbildung 1-1 ist der für diese Arbeit relevante Teil der Ethylenanlage schematisch dargestellt. Die Trennung des Gasgemisches findet im Anlagenteil „Tieftemperaturteil + Entmethaner“ statt, der Einsatzstrom kommt von der C₂ Hydrierung und ist rot umrahmt.

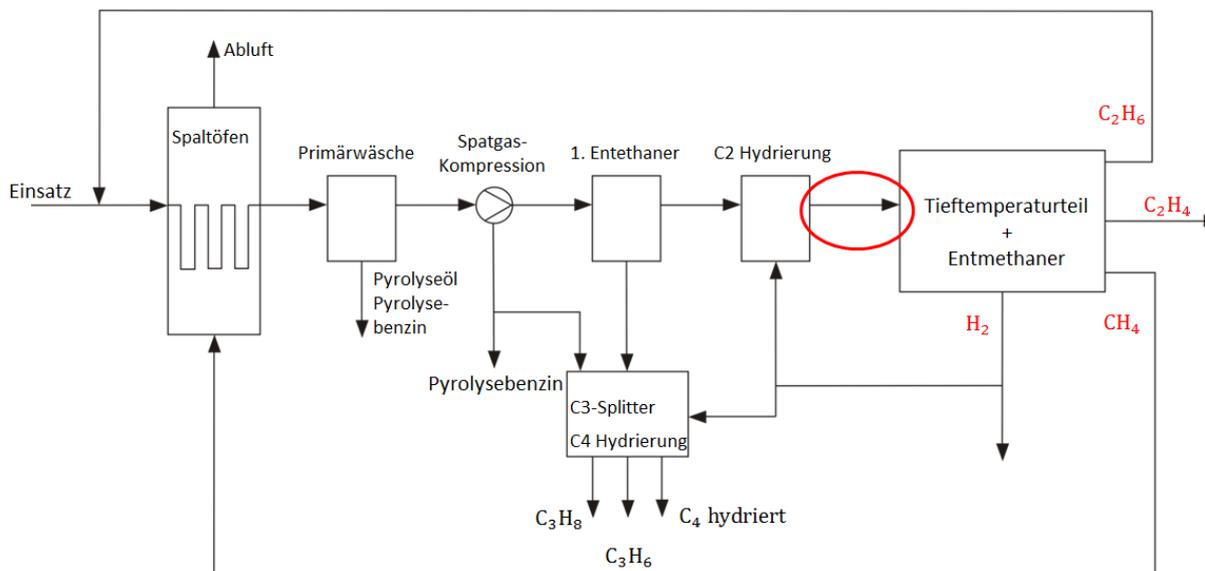


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des für diese Arbeit relevanten Teils der Ethylenanlage

Ein Teil des produzierten Ethylens wird in einem offenen Kreislauf zur Kälteerzeugung genutzt, der Rest verlässt die Anlage und wird verkauft. Die erforderliche Reinheit des Ethylenstromes ist mit 98 vol% angegeben. Wasserstoff wird hauptsächlich innerhalb der Anlage für verschiedene Hydrierungsprozesse verwendet und muss mit einer Reinheit von mindestens 85 vol% vorliegen. Das erzeugte Methan wird für die Befeuerung der Spaltgasöfen verwendet. Die Reinheit spielt keine große Rolle, jedoch gelten sämtliche Verunreinigungen als Verlust. Der Ethanstrom wird wieder dem Spaltofen zugeführt, Verunreinigungen werden folglich im Kreis geführt und mindern den Wirkungsgrad des Prozesses. Die restlichen Komponenten im Einsatzstrom ergeben ca. 0,33 mol% und werden bei dieser Arbeit vernachlässigt.

¹ Spuren von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Propen und Propan

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden alle für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen dargelegt. Im ersten Abschnitt werden allgemeine Grundlagen der Adsorption und der unterschiedlichen Modelle zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten erläutert. Im Anschluss werden die Druckwechseladsorption, die Kriterien für die Auswahl geeigneter Adsorbentien und Grundlagen zur Modellierung von PSA-Prozessen behandelt.

2.1 Allgemeine Grundlagen der Adsorption

Als Adsorption wird die Anlagerung von Molekülen aus einer fluiden Phase an der Phasengrenzfläche eines Feststoffes bezeichnet. Die Umkehrung dieses Vorgangs wird Desorption genannt. Der Feststoff, der die Moleküle an der Oberfläche bindet wird als Adsorbens (pl. Adsorbentien) bezeichnet. Zu den wichtigsten technischen Adsorbentien zählen u.a. die Aktivkohle, das Kieselgel², das Zeolithische Molekularsieb und das Kohlenstoff-Molekularsieb. Die Eigenschaften dieser Adsorbentien werden in Abschnitt 2.2 detaillierter beschrieben. Die adsorbierte Phase wird Adsorbat genannt und das in der fluiden Phase, nicht-adsorbierte Molekül Adsorptiv.

Die adsorbierte Masse wird häufig auf die Masse des Adsorbens ohne Beladung bezogen. Bei gravimetrischen Messungen wird die adsorbierte Menge als Volumen angegeben.

Die Adsorption eines Moleküls kann auf unterschiedlichen Mechanismen beruhen. Vom statischen Kapazitätseffekt spricht man, wenn die Komponente mit dem niedrigeren Dampfdruck bevorzugt adsorbiert wird. Dieser Mechanismus beruht auf der Proportionalität der Desorptionsgeschwindigkeit zum Dampfdruck. Unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten können eine Trennung durch einen kinetischen Effekt ermöglichen. Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Moleküls ist im Allgemeinen eine Funktion seiner Größe und Form. Als sterischer Effekt wird der Effekt bezeichnet, der dann auftritt, wenn die Moleküle einer Komponente wegen ihrer Größe nicht in die Poren des Adsorbens eindringen können. Letztlich kann ein Gleichgewichtseffekt

² Kieselgel ist unter dem Handelsnamen Silicagel bekannt.

auftreten, der auf der bevorzugten Adsorption des Adsorptivs mit der höheren Bindungsenthalpie beruht.

Obwohl die Grundlagen für die Adsorption aus der flüssigen und gasförmigen Phase die gleichen sind, haben die unterschiedlichen Aggregatzustände einen erheblichen Einfluss auf den Adsorptionsprozess [1]. In dieser Arbeit wird nur auf die Mechanismen der Gasphasenadsorption eingegangen.

2.2 Technische Adsorbentien [1] [2]

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Adsorbentien und deren Eigenschaften beschrieben. Je nachdem welche Anforderungen an den Prozess gestellt werden kann ein Adsorbens geeigneter sein als die anderen. Auf die Kriterien bei der Auswahl des Adsorbens wird in Abschnitt 2.3 eingegangen.

In Tabelle 2-1 sind die wichtigsten industriellen Adsorbentien zusammengefasst.

Adsorbens	Porenvolumen [cm ³ /g]	innere Oberfläche [m ² /g]	spez. Wärmekapazität [J/(kg K)]	Porosität [-]	scheinbare Dichte [kg/m ³]
Aktivkohle	0,7-0,85	500-1800	0,76-0,92	0,45-0,77	440-850
Kohlenstoff-Molekularsieb	0,2-0,6	100-1500	0,84-1,00	0,37-0,57	900-1290
Kieselgel	0,35-0,95	100-850	0,92-1,00	0,45-0,65	750-1250
Zeolith	0,2-0,7	350-1100	0,8-1,05	0,5-0,6	1100-1500

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der wichtigsten industriellen Adsorbentien und ihrer physikalischen Eigenschaften [1]

Poröse Feststoffe werden nach ihren Porendurchmessern in drei Klassen eingeteilt (IUPAC³):

- Mikroporen: $d_p \leq 2 \text{ nm}$
- Mesoporen: $2 < d_p \leq 50 \text{ nm}$
- Makroporen: $d_p \geq 50 \text{ nm}$

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften und Anwendungsbereiche der wichtigsten Adsorbentien beschrieben.

³ International Union of Pure and Applied Chemistry

2.2.1 Aktivkohle

Ausgangsmaterialien für Aktivkohle sind verschiedene kohlenstoffhaltige Materialien, wie z.B. Torf, Holz, Holzkohle, Steinkohle und Nussschalen. Die für die Adsorption notwendigen Mikro- und Makroporen können nach zwei unterschiedlichen Verfahren erzeugt werden:

- Bei der chemischen Aktivierung wird das Ausgangsmaterial getrocknet und anschließend mit einer wasserentziehenden Chemikalie (z.B. Phosphorsäure oder Magnesiumchlorid) gemischt. Bei der anschließenden Calcinierung wird die Salzlösung oder Säure wieder extrahiert. Abschließend wird die entstandene poröse Kohle gewaschen und getrocknet. Mit diesem Verfahren wird hauptsächlich pulverförmige, grobporige Aktivkohle für die Adsorption aus der Flüssigphase hergestellt.
- Bei der Gasaktivierung wird zunächst aus einem kohlenstoffhaltigen Rohstoff ein Formkörper hergestellt, der im Anschluss in einer Wasserdampf- oder CO₂-Atmosphäre auf 800 bis 1000 °C erhitzt wird. Bei diesem Prozess vergast ein Teil des Kohlenstoffs. Der durch die partielle Vergasung entstehende Gewichtsverlust wird als Aktivierungsgrad bezeichnet. Nach der Aktivierung wird das Material bei 800 bis 900 °C unter einer Inertgasatmosphäre pyrolysiert. Die Porengrößen und Porenverteilungen können durch das Ausgangsmaterial und die Dauer der Dampf- bzw. Gaseinwirkung eingestellt werden.

Aktivkohle besteht aus über 95 % Kohlenstoff, der in Form von Graphitkristallen in ungeordneten Sechsring-Flächen vorliegt. Wichtig für die Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle sind die Oberflächeneigenschaften. Durch unterschiedliche Verfahrensschritte können sowohl hydrophobe als auch hydrophile Oberflächen eingestellt werden [3]. Durch den geringen Preis und die leichte Beeinflussbarkeit der Porenstruktur hat Aktivkohle ein sehr breites Anwendungsgebiet erschlossen.

Zwei für Aktivkohle charakteristische Gefahrenpotentiale sind die Versottung durch Schwefelsäure und durch Sauerstoff im Abgasstrom hervorgerufene Adsorberbrände. Außerdem bringen die geringe Abriebfestigkeit und die teilweise noch vorhandenen Verschmutzungen der Partikel in einigen Anwendungsfeldern Probleme mit sich [1].

2.2.2 Kohlenstoff-Molekularsiebe

Kohlenstoff-Molekularsiebe⁴ werden aus den gleichen Ausgangsmaterialien wie Aktivkohle hergestellt. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, wird Aktivkohle in zwei Schritten durch Pyrolyse und anschließende Aktivierung erzeugt. Oxidiert man das Ausgangsmaterial hingegen vor der Pyrolyse, so entstehen Kokse mit einer wesentlich größeren Oberfläche als die der Aktivkohle. Die innere Oberfläche nimmt mit steigendem Oxidationsgrad zu. Bei der anschließenden Teilvergasung erhält man eine Kohlenstoffstruktur mit genau definierten Mikroporen.

Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von Kohlenstoff-Molekularsieben ist das Imprägnieren von Aktivkohle mit Organika wie z.B. Polyethylenglykol oder die nachträgliche Behandlung der Aktivkohle durch Crackreaktionen mit Methan, Acetylen, Benzol oder Toluol. Hierbei lagert sich Kohlenstoff an den Porenöffnungen und den Porenwänden an, wodurch sehr gleichmäßige Mikroporen mit einem Porenradius zwischen 0,15 und 6 nm entstehen.

Kohlenstoff-Molekularsiebe werden hauptsächlich zur Trennung von kleinen Gasmolekülen wie Sauerstoff von Stickstoff, Kohlendioxid von Methan oder Ethylen von Ethan verwendet. Dabei werden Adsorbentien eingesetzt, deren Porendurchmesser zwischen dem kinetischen Moleküldurchmesser der zu trennenden Moleküle liegt. Dadurch werden kleinere Moleküle, die in die Poren des Feststoffes diffundieren können, adsorbiert und größere Moleküle nicht (sterischer Effekt).

2.2.3 Kieselgel (Silicagel)

Kieselgel (auch unter dem Handelsnamen Silicagel bekannt) besteht im Wesentlichen aus amorphem Siliciumdioxid (> 99 %), das einen porösen Feststoff mit glasartigem Aussehen bildet. Die Porendurchmesser befinden sich im Bereich zwischen 2 und 12,5 nm.

Die Herstellung von Kieselgel erfolgt durch eine Reaktion gelöster Alkalisilicate mit Mineralsäuren. Dabei entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit hohem Molekulargewicht, das sogenannte Hydrogel. Im anschließenden Wasch- und Trocknungsschritt werden die Kationen entfernt und das Kieselgel gebildet. Durch Variation des Waschprozesses können unterschiedliche Porenstrukturen erzeugt werden.

⁴ englischer Fachausdruck: CMS – Carbon Molecular Sieves

Kieselgel ist ausgesprochen hydrophil, weswegen es in erster Linie für die Trocknung von Luft und anderen Gasen eingesetzt wird.

2.2.4 Zeolithische Molekularsiebe

Zeolithische Molekularsiebe (ZMS) sind natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Alumosilicate mit der allgemeinen Summenformel $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$. Die Herstellung synthetischer Zeolithe erfolgt über Kristallisation aus basischen Lösungen bei Temperaturen von bis zu 200 °C. Als Silicatkomponente wird dabei häufig Wasserglas und als Aluminiumquelle in der Regel Aluminiumhydroxid verwendet.

Zeolithe zeichnen sich durch definierte Porenabmessungen aus, die sich je nach Sorte zwischen 0,3 und 1 nm bewegen. Die Öffnungsweite der Poren nimmt im Allgemeinen mit der Temperatur ab und beeinflusst unter anderem die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle [4]. Ihre primären Bauelemente sind kristalline AlO_4^- und SiO_4^- -Tetraeder, welche auf unterschiedliche Weise zu sekundären Bausteinen verknüpft sein können. Die durch AlO_4^- -Tetraeder entstehende negative Gerüstladung wird durch Einlagerung von Alkali- und Erdalkalitionen (z.B. Ca, Na, K) kompensiert. Diese sind in der Regel durch andere Kationen austauschbar. Diese Bausteine schließen sich zu Kuboktaedern zusammen, die wiederum eine Vielzahl von verschiedenen Strukturen aufbauen können. Die Strukturtypen werden mit unterschiedlichen Abkürzungen gekennzeichnet. Beim Zeolith vom Typ A werden z.B. acht Kuboktaeder über die quadratischen Flächen durch Kuben zu einem Würfel verbunden. Die Zeolithe vom Typ X und Typ Y entstehen durch eine Verbindung der sechseckigen Flächen über Prismen. In Abbildung 2-1 sind ein Kuboktaeder und die Struktur eines Zeolith A und eines Zeolith X dargestellt.

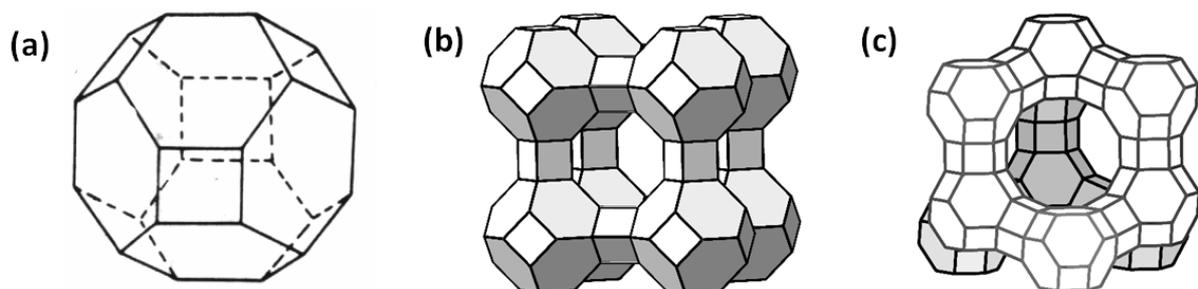


Abbildung 2-1: (a) Kuboktaeder aus [2]; (b) Struktur des Bausteins von Zeolith A aus [5]; (c) Struktur des Bausteins von Zeolith X aus [5]

Theoretische Grundlagen

Für den industriellen Gebrauch werden die Zeolith-Kristalle mit Hilfe eines Bindemittels (z.B. Lehm, Aluminium oder Polymere) in die gewünschte Form (Kugeln, Pellets, etc.) gebracht. Die Partikelform soll dazu beitragen, den Druckverlust im Adsorber möglichst gering zu halten. Bindemittel enthalten Netzwerke von Makro- und Mesoporen, die einen leichten Transport der Gasmoleküle an die aktiven Adsorptionszentren ermöglichen. Eine Adsorption am Bindemittel ist im Allgemeinen vernachlässigbar. [6]

Die Vorteile von Zeolithen liegen im Allgemeinen in der guten thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität [1].

2.3 Kriterien zur Auswahl geeigneter Adsorbentien [1] [4]

Die Wahl des Adsorbens ist ein komplexer Prozess und kritisch bei der Entwicklung eines Adsorptionsverfahrens. Es hat erheblichen Einfluss sowohl auf die Investitionskosten als auch auf die laufenden Prozesskosten.

Die Basis für die Wahl des Adsorbens ist die in Abschnitt 2.5 näher beschriebene Adsorptionsisotherme. Die Gleichgewichtsisothermen aller Komponenten bei entsprechenden Temperaturen und Drücken müssen hierbei berücksichtigt werden. Bei Gemischen kann aus den Reinstoffisothermen mit Hilfe verschiedener Ansätze (z.B. IAST, siehe Abschnitt 2.5.4) das Gleichgewicht für die Adsorption berechnet werden.

Weitere wichtige Kriterien für die Auswahl des Adsorbens sind [4]:

1. Kapazität des Adsorbens bei entsprechenden Arbeitsbedingungen
2. die Möglichkeit und Methode der Regenerierung
3. die Länge des ungenutzten Bettes des Adsorbers (LUB⁵)
4. die erzielbare Produktreinheit

Die Kapazität ist wichtig, da von ihr die benötigte Menge an Adsorbens abhängt und in der Folge auch die Größe des Adsorbers. Die Kapazität hängt von der spezifischen Oberfläche des Feststoffes und der Porenverteilung ab. Die LUB entspricht ungefähr der Hälfte der Länge der Massen-Transfer-Zone (siehe Abbildung 2-6). Eine kurze LUB führt zu einer hohen Produktivität des Adsorbens und einer hohen Produktreinheit. Um für die wirtschaftliche

⁵ englisch: Length of Unused Bed

Theoretische Grundlagen

Trennung der Komponenten eines Gemisches geeignet zu sein, müssen außerdem genügend Makroporen für einen schnellen Transport an die Adsorptionszentren vorhanden sein.

Das Hohlraumvolumen im Adsorber ist ebenfalls abhängig vom Adsorbens und dessen Form und hat einen Einfluss auf die Höhe der Produktausbeute. Weitere Kriterien für die Wahl eines geeigneten Adsorbens sind u.a. die Regenerierbarkeit, die Art der Prozessführung, die Kinetik und die Kosten.

Für eine endgültige Auswahl des Adsorbens sind Laborversuche oder zumindest eine Simulation des Adsorptionsprozesses notwendig.

2.4 Klassifizierung von Adsorptionsverfahren nach ihrer Bindungsenthalpie [1]

Bei der Adsorption kann grundsätzlich zwischen der chemischen Adsorption (Chemisorption) und der physikalischen Adsorption (Physisorption) unterschieden werden. In der Gasphasenadsorption kann außerdem die Kapillarkondensation als dritter möglicher Bindungsmechanismus auftreten.

Bei der chemischen Adsorption beruht die Bindung zwischen Adsorbens und adsorbiertem Molekül auf den gleichen Valenzkräften wie bei der Bildung von chemischen Verbindungen. Dementsprechend liegen die Bindungsenergien in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien. Für eine Abschätzung der Adsorptionenthalpie Δh_{ads} für Gasphasenprozesse kann nach Ruthven folgende Beziehung verwendet werden [7]:

$$\text{Adsorptionenthalpie} > 2 - 3 \cdot \text{Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs}$$

Durch die große Adsorptionenthalpie ist die Regeneration des Adsorbens bei technischen Anwendungen sehr energieaufwändig, weswegen die Chemisorption hauptsächlich im Bereich der „Polizeifilter“ zur Entfernung problematischer Stoffe eingesetzt wird.

Im Gegensatz zur Chemisorption beruht die Physisorption auf intermolekularen Kräften ohne Elektronenübergang. Für die Bindungsenergie der Gasphasenadsorption gibt Ruthven folgende Größenordnung an:

$$\text{Adsorptionenthalpie} \approx 1,5 - 2 \cdot \text{Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs}$$

Theoretische Grundlagen

Durch die geringere Bindungsenergie ist eine Regeneration des Adsorbens unter wirtschaftlich sinnvollen Bedingungen möglich, und damit sind zyklische Prozesse mit abwechselnden Adsorptions- und Desorptionsprozessen durchführbar.

Die oben angeführten Abschätzungen sind jedoch mit Vorsicht zu verwenden, da die Verdampfungsenthalpie nur Wechselwirkungen der Adsorptivmoleküle untereinander berücksichtigt. Die Adsorptionseenthalpie eines Adsorptivs kann bei unterschiedlichen Adsorbentien erheblich schwanken.

Die Kapillarkondensation kann bei der Gasphasenadsorption bei hohen Drücken bzw. Konzentrationen auftreten, wenn bereits alle Adsorptionsplätze belegt sind. Dabei bildet sich in den Poren ein Flüssigkeitsmeniskus aus. Kräfte zwischen Adsorbens und Adsorbat spielen bei der Kapillarkondensation nur eine untergeordnete Rolle gegenüber den Kräften, die zwischen den adsorbierten Molekülen wirken. Dementsprechend sind die Bindungsenergien etwa gleich den Verdampfungsenthalpien:

$$\text{Bindungsenergie} \approx \text{Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs}$$

Als Folge der Kapillarkondensation bildet sich zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen eine Hysterese. Dieser Effekt wird zum einen durch die kleineren Krümmungsradien bei der Desorption gegenüber jenen bei der Adsorption hervorgerufen. Zum anderen liegt es daran, dass größere Poren, die hinter der durch Kapillarkondensation gefüllten Pore liegen, am Stoffaustausch nicht teilnehmen können (Flaschenhals-Effekt).

2.5 Gleichgewicht der Adsorption [1] [2] [8]

Das Adsorptionsgleichgewicht gibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration c_i bzw. dem Partialdruck P_i einer Komponente i in der fluiden Phase und seiner Beladung q_i auf dem Adsorbens wieder. Man kann das thermodynamische Gleichgewicht mit Hilfe von Adsorptionsisothermen, Adsorptionsisosteren⁶ und Adsorptionsisobaren beschreiben. Am häufigsten ist die Beschreibung mit Hilfe von Adsorptionsisothermen. Hierbei wird auf der Abszisse der Partialdruck P_i des Adsorptivs in der Gasphase und auf der Ordinate die Beladung q_i des Adsorbens aufgetragen.

⁶ Eine Adsorptionsisostere gibt die Konzentration c_i an, die bei verschiedenen Temperaturen zur selben Beladung q führen.

Theoretische Grundlagen

Bei Reinstoffisothermen besteht die Möglichkeit die Systeme aufgrund der unterschiedlichen Isothermenformen einzuteilen. In der Praxis wird eine Klassifizierung nach Brunauer, Emmet und Teller in fünf Standardtypen vorgenommen (BET-Klassifizierung). Diese Einteilung wurde von der IUPAC um eine sechste Isothermenform ergänzt. Die verschiedenen Isothermentypen sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

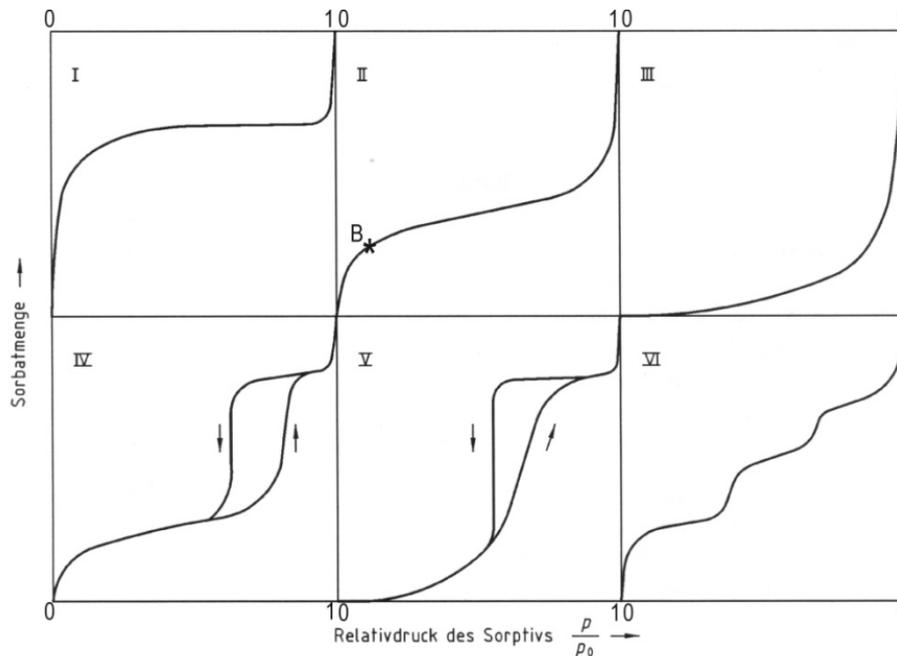


Abbildung 2-2: Klassifizierung der Isothermentypen [9]

Typ I gibt das Adsorptionsverhalten von mikroporösen Substanzen wie Aktivkohlen oder Zeolithischen Molekularsieben wieder. Sie stellt das typische Aussehen einer Isotherme bei der Ausbildung einer monomolekularen Belegung dar und kann z.B. durch die Isothermengleichungen nach Langmuir und Tóth beschrieben werden. Typ II beschreibt ein System, das nach dem Erreichen der monomolekularen Belegung im Punkt B in eine mehrschichtige Adsorption übergeht. Eine mathemische Formulierung dieses Isothermentyps ist z.B. die BET-Gleichung. Eine Isotherme des Typs III wird bei der Adsorption einer polaren Substanz an einem unpolaren Adsorbens erhalten. Die Adsorption erfolgt zu Beginn sehr langsam, die Anwesenheit einer Adsorbatphase erleichtert dann die weitere Adsorption. Zur mathematischen Beschreibung bietet sich die Freundlich-Gleichung an. Typ IV zeigt bei geringen Partialdrücken einen Verlauf wie Typ II, bei großen Partialdrücken kommt es in den Mesoporen zur Kapillarkondensation. Eine Möglichkeit der mathematischen Beschreibung stellt die BET-Gleichung dar. Der Verlauf der Isothermen des

Theoretische Grundlagen

Typs V entspricht bei geringen Konzentrationen dem der Isotherme des Typs III, bei steigenden Konzentrationen bzw. Drücken setzt eine Kapillarkondensation ein. Der Verlauf einer Isotherme des Typs VI resultiert aus einer stufenweisen Ausbildung einzelner Adsorbatschichten und wird bei Feststoffen mit multimodaler⁷ Porenverteilung beobachtet.

In dieser Arbeit können alle Adsorptionsgleichgewichte mit einer Isotherme des Typs I beschrieben werden. Dementsprechend werden in der Folge nur Reinstoff-Isothermengleichungen behandelt, die eine Isotherme des Typs I beschreiben.

In den folgenden Abschnitten werden die für diese Arbeit relevanten Gleichungen zur Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten für Ein- und Mehrkomponentensysteme beschrieben.

2.5.1 Henry-Gleichung

Die Henry-Gleichung stellt mit einem Parameter die einfachste Isothermengleichung dar. Sie hat ihre Gültigkeit im Bereich sehr kleiner Konzentrationen bzw. Drücke, ist jedoch thermodynamisch nicht ableitbar. Das Gleichgewicht der Adsorption wird in einer linearen Form beschrieben:

$$q = K \cdot P \quad 2-1$$

Die Beladung q der Komponente am Adsorbens ist proportional zum Druck P . Der Proportionalitätsfaktor K wird als Henry-Konstante bezeichnet und ist von der Temperatur T abhängig. Der Zusammenhang zwischen K und der Temperatur kann mit Hilfe der Beziehung von Arrhenius beschrieben werden:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{ads}}{R \cdot T}\right) \quad 2-2$$

Hierin steht K_0 für die Henry-Konstante bei einer Referenztemperatur, R ist die Allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und Δh_{ads} ist die Enthalpieänderung während der Adsorption, auch Adsorptionswärme genannt.

Formt man Gleichung 2-2 um erhält man folgende Geradengleichung:

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{-\Delta h_{ads}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 2-3$$

⁷ Ein Feststoff mit multimodaler Porenverteilung besitzt Poren mit unterschiedlichen Durchmessern.

In der Regel wird die Henry-Konstante K mit Hilfe der Reinstoffisothermen ermittelt, indem die Anfangssteigung der Isotherme berechnet wird. Hierfür sind Messungen des adsorptiven Gleichgewichts bei sehr niedrigen Drücken bzw. Gasphasenkonzentrationen notwendig. Die Messung der Beladung q ist bei derartigen Bedingungen sehr schwierig, weshalb der Fehler bei der Bestimmung der Henry-Konstanten oft beträchtlich ist. Eine Voraussetzung für die Bestimmung der Henry-Konstanten aus einer Isothermen-Gleichung ist, dass die Isothermenfunktion beim Druck gegen null stetig und differenzierbar ist. Reinstoffisothermen-Gleichungen von Langmuir und Tóth erfüllen diese Bedingungen, während eine Berechnung mit der Gleichung von Freundlich nicht möglich ist.

2.5.2 Langmuir-Gleichung [10]

Die Isothermengleichung nach Langmuir ist die am weitesten verbreitete Gleichung zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts. Sie wurde 1916 aufgestellt und beruht auf folgenden Annahmen [1]:

- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig und können besetzt werden
- es treten keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auf
- die Gasphase gehorcht dem idealen Gasgesetz
- es findet eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche statt

Ausgegangen wird von einem Gleichgewicht zwischen Gasphase und Adsorbatphase. Dabei wird die gleiche Menge an Molekülen aus der Gasphase an die Oberfläche des Adsorbens gebunden (\dot{n}_{ads}) wie auch wieder aus der Adsorbatphase in das Gas übertritt (\dot{n}_{des}).

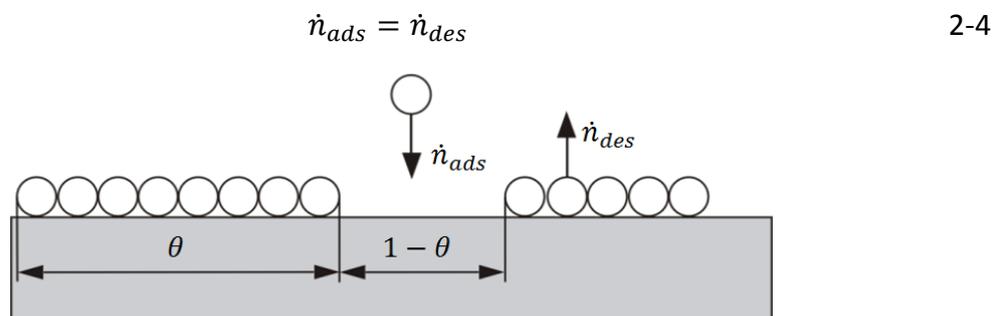


Abbildung 2-3: Dynamisches Adsorptionsgleichgewicht nach Langmuir

Bei der Langmuir-Gleichung wird davon ausgegangen, dass die maximale Beladung des Adsorbens der monomolekularen Beladung entspricht. Bei vollständiger Bedeckung ist der

Theoretische Grundlagen

Beladungsanteil θ gleich eins. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional zum Druck P in der Gasphase, zum freien Flächenanteil $(1 - \theta)$ des Adsorbens und zu einer Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} .

$$\dot{n}_{ads} = k_{ads} \cdot (1 - \theta) \cdot P \quad 2-5$$

Die Desorption ist direkt proportional zum belegten Flächenanteil θ , zur Anzahl der adsorbierten Moleküle, die bei einem hypothetischen Druck P_{ads} in der Adsorbatphase die Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} aufbringen können, und der Geschwindigkeitskonstanten k_{des} .

$$\dot{n}_{des} = k_{des} \cdot \theta \cdot P_{ads} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{ads}}{R \cdot T}\right) \quad 2-6$$

Die Adsorptionsenthalpie Δh_{ads} ist jene Energie, die die Moleküle aufbringen müssen um wieder in die Gasphase zu gelangen, bzw. die bei der Adsorption vom System abzuführen ist. Setzt man die Formeln für die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit aus Gleichung 2-5 und 2-6 in Gleichung 2-4 ein, kann der belegte Flächenanteil θ bei Gleichgewichtsbeladung berechnet werden:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad 2-7$$

mit:

$$b = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta h_{ads}}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{1}{P_{ads}} \quad 2-8$$

Die Konstante b wird als Langmuir-Konstante bezeichnet, q ist die Gleichgewichtsbeladung und q_m die monomolekulare Beladung (auch Sättigungbeladung). Die Parameter b und q_m sind Funktionen von der Temperatur T . Gleichung 2-7 wird als Langmuirsche Sorptionsisotherme oder Langmuir-Isotherme bezeichnet. In der Literatur wird oft die in Gleichung 2-9 dargestellte Schreibweise gefunden.

$$q = q_m \cdot \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad 2-9$$

Für $P \rightarrow \infty$ geht die Beladung q gegen q_m . Berechnet man die Steigung der Isothermen in dimensionsloser Form für $P = 0$, so erhält man:

$$\frac{d\theta}{dP} = b \quad 2-10$$

Theoretische Grundlagen

Die Steigung der Isothermen ist nur von der Langmuir-Konstanten b und damit von der Adsorptionsenergie Δh_{ads} abhängig. Folglich ist Δh_{ads} nach Langmuir eine Konstante, was in der Realität jedoch nur bei vollkommen homogenen Oberflächen zutrifft, d.h. wenn alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind. In den meisten Fällen nehmen die Werte für b und Δh_{ads} mit zunehmender Beladung ab. Die isostere Adsorptionsenergie Δh_{ads} kann aus der partiellen Ableitung bei konstanter Beladung bestimmt werden:

$$\left[\frac{d \ln(P)}{d(1/T)} \right]_{\theta=konst.} = - \frac{\Delta h_{ads}}{R} \quad 2-11$$

Dass die Steigung der Isothermen für sehr kleine Drücke P konstant ist, bedeutet dass die Langmuir-Isotherme in diesem Bereich in eine Isotherme nach dem Henry-Gesetz übergeht. Die Henry-Konstante K ergibt sich dann aus dem Produkt aus der Sättigungsbeladung q_m und der Langmuir-Konstanten b .

$$K = q_m \cdot b \quad 2-12$$

Eine wesentliche Einschränkung der Langmuir-Gleichung ist, dass alle Adsorptionsplätze als energetisch gleichwertig betrachtet werden und eine Heterogenität des Adsorbens folglich nicht berücksichtigt werden kann.

1931 wurde die Langmuir-Gleichung von Markham und Benton auf Mehrkomponentensysteme erweitert [11]. Die Beladung q_i der Komponente i am Adsorbens kann wie folgt berechnet werden:

$$q_i = q_{m,i} \cdot \frac{b_i \cdot P_i}{1 + \sum_j b_j \cdot P_j} \quad 2-13$$

Für $b_{i(j)}$ und $q_{m,i}$ können die Werte der Reinstoff-Isothermen der jeweiligen Komponente i eingesetzt werden. Streng genommen gilt Gleichung 2-13 nur für Systeme deren Komponenten dieselbe monomolekulare Belegung $q_{m,i}$ aufweisen. Für geringe Beladungen ist jedoch eine gute Beschreibung des realen Verhaltens möglich. Da bei vielen Druckwechseladsorptions-Prozessen⁸ die relative Beladung $q_i/q_{m,i}$ den Wert 0,5 nicht überschreitet wird die erweiterte Langmuir-Gleichung oft für die Modellierung solcher Prozesse verwendet [12].

⁸ Auf die Druckwechseladsorption wird in Abschnitt 2.6 näher eingegangen.

2.5.2.1 Abschätzung der monomolekularen Beladung q_m für Zeolithe

Lässt man den Druck bei der Adsorption gegen unendlich gehen, nähert sich die Beladung der Sättigungsbeladung q_m an. Hierbei liegen die Moleküle in den Poren des Adsorbens in ihrer dichtesten Packung vor. Für mikroporöse Zeolithe kann die theoretische Sättigungsbeladung $q_{m,th}$ wie folgt berechnet werden:

$$q_{m,th} = \frac{\varepsilon}{v^*} \quad 2-14$$

Hierin ist ε das spezifische Porenvolumen des Adsorbens, und v^* ist das molekulare Volumen der Komponente bei der jeweiligen Systemtemperatur T . Das molekulare Volumen v^* im Temperaturintervall zwischen Siedetemperatur T_s und kritischer Temperatur T_c kann nach Dubinin folgendermaßen abgeschätzt werden [13]:

$$v^* = v_s + \left[\frac{T - T_s}{T_c - T_s} \right] (b - v_s) \quad 2-15$$

v_s ist das molare Volumen bei Siedetemperatur und b ist das Van-der-Waals-Volumen. Für Systemtemperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_k wird angenommen, dass das molekulare Volumen v^* gleich dem Van-der-Waals Volumen b ist.

Diese Methode zur Abschätzung der monomolekularen Belegung q_m wurde für mikroporöse Zeolithe erfolgreich angewendet [14, 15]. Der berechnete Wert $q_{m,th}$ ist die maximal mögliche Beladung und kann somit als Randbedingung für die Datenregression zur Bestimmung der Isothermen-Parameter verwendet werden. Die theoretische Sättigungsbeladung $q_{m,th}$ kennzeichnet jene Beladung, die erreicht wird, wenn alle Adsorptionsplätze belegt sind. Da aufgrund von kinetischer und sterischer Effekte die maximale Beladung kaum erreicht werden kann ist zu erwarten, dass die reale Sättigungsbeladung q_m kleiner ist als die theoretisch berechnete Beladung $q_{m,th}$.

2.5.3 Tóth-Isotherme

Die Tóth-Isotherme wurde 1971 veröffentlicht und basiert auf der Langmuir-Gleichung. Sie ist eine halbempirische Gleichung, die für die Beschreibung einer monomolekularen Adsorption des Typs I und V nach der BET-Klassifizierung geeignet ist. Im Unterschied zur Langmuir-Gleichung wird jedoch auch die heterogene Natur des Adsorbens berücksichtigt.

$$q = q_m \cdot \frac{b \cdot P}{[1 + (b \cdot P)^t]^{\frac{1}{t}}} \quad 2-16$$

Die Parameter q_m und b sind dieselben wie bei der Langmuir-Isothermengleichung, und t ist der Heterogenitätsparameter. Führt man für

$$b^* = \left(\frac{1}{b}\right)^t \quad 2-17$$

ein und formt Gleichung 2-16 um, so erhält man:

$$q = q_m \cdot \frac{P}{[b^* + P^t]^{\frac{1}{t}}} \quad 2-18$$

Die Henry-Konstante K kann aus den Parametern der Tóth-Gleichung folgendermaßen berechnet werden:

$$K = q_m \cdot b^* \left(\frac{1}{t}\right) \quad 2-19$$

Die Tóth-Isothermengleichung wurde in vielen Arbeiten erfolgreich zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts an homogenen und heterogenen Adsorbentien verwendet [14, 16, 17, 18, 19, 20].

2.5.4 Theorie der ideal adsorbierten Lösung

Myers und Prausnitz veröffentlichten 1965 die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAST⁹) [21]. Die IAST ist eine Methode zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten für Mehrkomponentensysteme aus Reinstoffdaten. Sie basiert auf der Vorstellung einer ideal adsorbierten Lösung und einem Gleichgewicht zwischen Adsorbat- und Gasphase ähnlich dem eines idealen Dampf-Flüssig-Gleichgewichts. Diese Analogie führt zu denselben thermodynamischen Ansätzen wie bei einem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, abgesehen davon dass die Adsorbatphase als zweidimensionaler Molekülfilm betrachtet wird. Dementsprechend wird der Druck P durch einen hypothetischen Spreizdruck π ersetzt, und das Volumen V durch die Adsorbensoberfläche A . Der Spreizdruck entspricht der Differenz zwischen der Grenzflächenspannung σ_0 des Lösemittels und jener der adsorbierten Phase σ_{ads} und hat die Einheit [N/m].

$$\pi = \sigma_{ads} - \sigma_0 \quad 2-20$$

⁹ englisch: Ideal Adsorption Solution Theory

Theoretische Grundlagen

Nach Einführung des Spreizdruckes lässt sich die adsorbierte Phase wie jede andere beschreiben. Hierzu wird die freie Enthalpie G der Adsorbatphase angeschrieben:

$$dG = -S dT + A d\pi + \sum_i \mu_i dq_i \quad 2-21$$

Für die freie Enthalpie gilt zudem:

$$G = \sum_i \mu_i q_i \quad 2-22$$

Bildet man hiervon das totale Differential erhält man:

$$dG = \sum_i \mu_i dq_i + \sum_i q_i d\mu_i \quad 2-23$$

Kombiniert man die Gleichungen 2-21 und 2-23 erhält man die Gibbs-Duhemsche Gleichung der adsorbierten Phase:

$$S dT - A d\pi + \sum_i q_i d\mu_i = 0 \quad 2-24$$

Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale der Komponenten in der Gasphase identisch mit denen in der Fluidphase.

$$\mu_{i,ads} = \mu_{i,gas} \quad 2-25$$

Das chemische Potential der ideal adsorbierten Phase kann wie folgt beschrieben werden:

$$\mu_{i,ads} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad 2-26$$

Hierin steht μ_i^0 für das chemische Potential der Komponente i , wenn sie alleine die adsorbierte Phase bilden würde ($\gamma_i = 1$). R ist die allgemeine Gaskonstante, γ_i der Aktivitätskoeffizient und x_i der Anteil der Komponente in der adsorbierten Phase.

μ_i^0 ist eine Funktion der Temperatur T und des Spreizdruckes π und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\mu_i^0(T, \pi) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(P_i^0(\pi)) \quad 2-27$$

$\mu_i^0(T)$ ist das chemische Potential der Komponente i unter Annahme eines idealen Gases und bei einem Druck P von 1 bar. $P_i^0(\pi)$ steht für den Gleichgewichtsdruck der reinen Komponente i , der zum selben Spreizdruck π führt wie in der Mischung.

Theoretische Grundlagen

Setzt man den Ausdruck für μ_i^0 aus Gleichung 2-27 in Gleichung 2-26 ein, erhält man für das chemische Potential der adsorbierten Phase:

$$\mu_{i,ads} = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(P_i^0(\pi)) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad 2-28$$

Die Gasphase wird als ideal angenommen und somit gilt für das chemische Potential:

$$\mu_{i,gas} = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(y_i \cdot P) \quad 2-29$$

Das Produkt aus dem Druck P und dem molaren Anteil y_i der Komponente i in der Gasphase ergibt den Partialdruck P_i . Bei hohen Drücken bzw. stark polaren Komponenten ist die Annahme eines idealen Gases nicht mehr gültig, und der Partialdruck P_i wird durch die Fugazität f_i ersetzt.

Setzt man die Ausdrücke für die chemischen Potentiale aus Gleichung 2-28 und 2-29 in Gleichung 2-25 ein erhält man:

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^0(\pi) \quad 2-30$$

bzw. für den Fall einer idealen Lösung ($\gamma_i = 1$):

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^0(\pi) \quad 2-31$$

Der Partialdruck einer Komponente i in einer ideal adsorbierten Lösung ergibt sich dementsprechend aus dem Produkt aus Molanteil x_i und jenem Gleichgewichtsdruck P_i^0 , der bei einer Reinstoffadsorption, bei derselben Temperatur, denselben Spreizdruck π hervorruft wie bei der Mischung.

Der Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdruck P_i^0 und dem Spreizdruck π kann aus der Gleichung 2-24 für $T = konst.$ ermittelt werden.

$$A \, d\pi = \sum_i q_i \, d\mu_i \quad 2-32$$

Diese Beziehung wird als Gibbssche Adsorptionsisotherme bezeichnet. Für einen Reinstoff i , der bei derselben Temperatur und demselben Spreizdruck adsorbiert wird gilt:

$$A \, d\pi = \int q_i^0 \cdot d\mu_i^0 \quad 2-33$$

Differenziert man das chemische Potential μ_i^0 aus Gleichung 2-27 bei konstanter Temperatur und setzt für $d\mu_i^0$ ein, erhält man nach weiterem Umformen:

$$\frac{A \cdot \pi}{R \cdot T} = \int_0^{P_i^0} q_i^0 \cdot d(\ln P_i) \quad 2-34$$

Der linke Term in Gleichung 2-34 wird auch als reduzierter Spreizdruck π_{red} bezeichnet, q_i^0 steht für die Beladung des Reinstoffes i und kann mit Hilfe einer Reinstoffisotherme berechnet werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Reinstoffisotherme eine endliche Steigung für verschwindend kleine Drücke bzw. Konzentrationen besitzt. Diese Bedingung wird z.B. von den Isothermengleichungen nach Henry, Langmuir und BET erfüllt.

2.5.5 Theorie der real adsorbierten Lösung [22]

Bei der RAST¹⁰ wird die Nicht-Idealität der Adsorbat-Phase und damit die Wechselwirkungen der Adsorbat-Moleküle untereinander berücksichtigt. In diesem Fall wird für die Gleichgewichtsberechnung Gleichung 2-30 verwendet. Will man zusätzlich die Nicht-Idealität der Gasphase berücksichtigen, wird Gleichung 2-30 um den Fugazitätskoeffizienten φ_i erweitert:

$$y_i \cdot \varphi_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^0(\pi) \quad 2-35$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_i kann u.a. unter Verwendung der Wilson-Gleichung [23] berechnet werden, welche ursprünglich für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte entwickelt wurde. Nach Wilson gilt folgender Ansatz für γ_i :

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j x_j \cdot \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \cdot \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \cdot \Lambda_{kj}} \quad 2-36$$

Hierin ist x_i der Molanteil der Komponente i und Λ_{ij} Wechselwirkungsparameter der Komponenten i und j , wobei $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$ gilt. Die Wechselwirkungsparameter können aus Gleichgewichtsdaten für binäre Mischungen berechnet werden. In dieser Arbeit wird die Nicht-Idealität der Adsorbatphase nicht berücksichtigt und damit γ_i für alle Systeme gleich 1 gesetzt.

Der Fugazitätskoeffizient φ_i kann mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnet werden. In dem vorliegenden Fall wird hierfür die Peng-Robinson-Gleichung [24] verwendet, da diese speziell für unpolare Stoffe, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, entwickelt wurde:

¹⁰ englisch: Real Adsorption Solution Theory

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2 \cdot b \cdot v - b^2} \quad 2-37$$

mit:

$$a(T) = a_{c,i} \cdot \alpha_i(T) \quad 2-38$$

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i \cdot (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad 2-39$$

$$m = [0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2] \quad 2-40$$

$$a_{c,i} = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad 2-41$$

$$b_i = 0,077796 \cdot \frac{R \cdot T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad 2-42$$

P , T und v sind der Druck, die Temperatur und das molare Volumen, R steht für die allgemeine Gaskonstante, ω ist der azentrische Faktor nach Pitzer. $P_{c,i}$ und $T_{c,i}$ sind der kritische Druck und die kritische Temperatur der Komponente i und die reduzierte Temperatur $T_{r,i}$ ist der Quotient aus den Temperaturen T und $T_{c,i}$. Für eine Mischung mit N Komponenten wird eine einfache Van-der-Waals-Mischungsregel verwendet:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i \cdot y_j \cdot \sqrt{a_{i,j}} \quad 2-43$$

$$a_{i,i} = a_i \quad ; \quad a_{i,j} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{i,j}) \quad 2-44$$

$$b = \sum_{i=1}^N y_i \cdot b_i \quad 2-45$$

Für den Fugazitätskoeffizienten φ_i einer Komponente i in einer Mischung ergibt sich für die Peng-Robinson-Gleichung folgender Zusammenhang:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} \cdot (Z - 1) - \ln \left[Z \cdot \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] + \frac{1}{b \cdot R \cdot T} \cdot \left[\frac{a \cdot b_i}{b} - 2 \cdot \sqrt{a \cdot a_i} \right] \cdot \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \quad 2-46$$

Neben den bereits erläuterten Parametern kommt in Gleichung 2-46 zusätzlich der Realgasfaktor Z vor, der die Abweichung eines realen Gases vom idealen Verhalten beschreibt:

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad 2-47$$

Berücksichtigt man die Nicht-Idealität des Gases ist darauf zu achten, dass dies bereits bei der Datenregression zur Bestimmung der Isothermen-Parametern geschehen muss.

2.6 Grundlagen der Druckwechseladsorption [1] [12]

Bei einem adsorptiven Trennprozess kann man es sich zunutze machen, dass das Adsorptionsgleichgewicht von Druck und Temperatur abhängt. Prinzipiell gilt, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur, desto höher die Kapazität des Adsorbens. Nachdem das Adsorptionsvermögen ausgeschöpft wurde, muss das Adsorbens regeneriert werden. Die Regeneration kann entweder durch Erhöhen der Temperatur, durch Absenken des Druckes oder durch eine Kombination dieser beiden Maßnahmen erfolgen. Bei einem zyklischen Prozess, bei dem das Adsorbens durch Druckabsenkung regeneriert wird spricht man von einer Druckwechseladsorption bzw. PSA¹¹, erfolgt die Regenerierung mittels Temperaturerhöhung, ist es eine Temperaturwechseladsorption bzw. TSA¹². Der Vollständigkeit halber ist hier noch zu erwähnen, dass eine Desorption auch durch eine Verschiebung der Feed-Konzentration (CSA¹³) erreicht werden kann. Diese Variante findet jedoch i.A. nur bei Flüssigphasen-Adsorption Anwendung. Der Unterschied zwischen der Prozessführung einer PSA und einer TSA wird in Abbildung 2-4 dargestellt.

Bei der „idealen“ PSA handelt es sich um einen isothermen Prozess, das heißt man bewegt sich von der Ausgangsbeladung q_{ads} entlang der Isothermen bis zur gewünschten Restbeladung q_{des} . Je rechteckiger die Form der Isothermen ist, desto weiter muss der Druck i.A. abgesenkt werden um das Adsorbens zu regenerieren. Im Gegensatz dazu wird bei der TSA die Temperatur bei annähernd isobaren Bedingungen erhöht bis die gewünschte Restbeladung erreicht wird. Der größte Vorteil einer PSA gegenüber einer TSA ist, dass die Regeneration weniger Zeit beansprucht. Die Druckabsenkung bzw. die anschließende Erhöhung auf den gewünschten Adsorptionsdruck ist wesentlich schneller realisierbar als eine Temperaturabsenkung und Temperaturerhöhung.

¹¹ englisch: Pressure Swing Adsorption

¹² englisch: Temperature Swing Adsorption

¹³ englisch: Composition Swing Adsorption

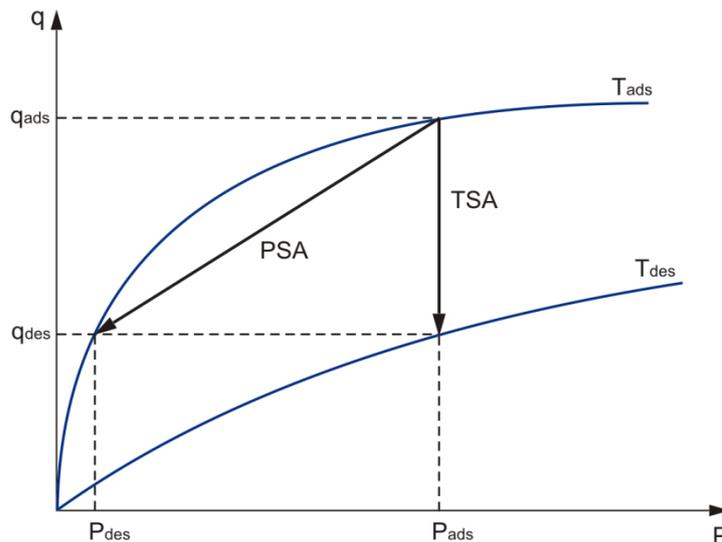


Abbildung 2-4: Unterschiedliche Prozessführung bei PSA und TSA

TSA wird für Prozesse eingesetzt, bei denen es um eine Abtrennung von Unreinheiten (< 10 w%, meist < 2 w%) geht. Dabei kann die Dauer des Adsorptionsprozesses ähnlich lang gestaltet werden wie der Desorptionsprozess. PSA wird hingegen bei Prozessen bevorzugt, bei denen mehr als 10 w% des Gemisches adsorbiert werden sollen [4].

Ein Problem bei der PSA ist, dass die Desorption ein endothermer Verfahrensschritt ist und die Adsorbenschüttung dabei abgekühlt wird. Dabei verschiebt sich das Gleichgewicht wieder in Richtung Adsorption, was die Effizienz des Prozesses mindert. Um einer Temperaturabsenkung bei der Desorption entgegen zu wirken, werden PSA-Prozesse meist extrem schnell getaktet und mit geringen Durchsätzen pro Zyklus beaufschlagt [1].

In dieser Arbeit sind die Gewichtsanteile der abzutrennenden Komponenten auf jeden Fall größer als 10 %, weswegen die Möglichkeit der Trennung mittels Druckwechseladsorption untersucht und auf die TSA nicht weiter eingegangen wird.

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Verfahrensschritte einer PSA dargestellt.

2.6.1 Verfahrensschritte einer Druckwechseladsorption

PSA-Prozesse werden nach der Art des Adsorptions-Mechanismus (Gleichgewicht oder Kinetik) unterschieden, bzw. danach ob die stärker oder die schwächer adsorbierte Komponente als reines Produkt gewonnen werden soll. Alle PSA-Prozesse bestehen aus elementaren Verfahrensschritten, welche entsprechend der verschiedenen Produktanforderungen unterschiedlich gestaltet werden können. Im Folgenden wird der

Theoretische Grundlagen

nicht adsorbierte Anteil als Raffinat bezeichnet und die adsorbierten Komponenten als Extrakt. In der Literatur werden die stark adsorbierten Komponenten auch als „schwere“ Komponenten und die kaum oder gar nicht adsorbierten Komponenten als „leichte“ Komponenten bezeichnet.

Die wichtigsten Verfahrensschritte sind [12]:

1. Druckaufbau: Kann mit dem Rohgasstrom über das Einlassventil oder mit dem reinen Produktstrom über das Auslassventil erfolgen. Die zweite Variante hat den Vorteil dass die Konzentrationsfront geschärft wird, da die schweren Komponenten in Richtung des Einlasses geschoben werden.
2. Adsorption: Das Raffinat wird kontinuierlich bei konstantem Druck entnommen. Eine zweite Möglichkeit ist, einen Druckabfall in der Kolonne während der Adsorption zuzulassen. Das erhöht die Produktausbeute, das Produkt fällt jedoch bei einem geringeren Druck an. Die Adsorption wird beendet bevor die schweren Komponenten durchbrechen.
3. Entspannen: Wenn nur das Raffinat als reines Produkt gewonnen werden soll, erfolgt das Entspannen auf Desorptionsdruck im Gegenstrom zum Rohgas über das Auslassventil. Soll hingegen auch das Extrakt als Reingas anfallen, so kann das Ablassen im ersten Schritt im Gleichstrom erfolgen und erst im zweiten Schritt im Gegenstrom bis zum Desorptionsdruck.
4. Desorption: Für die Regeneration des Adsorbens gibt es im Allgemeinen drei Möglichkeiten. Bei der Verdrängungs-Desorption wird ein Teil des Produktgases im Gegenstrom geführt als Reinigungs-Gas verwendet. Hier gilt, je niedriger der Desorptionsdruck, desto geringer der Produktverlust, desto höher ist jedoch der Energiebedarf bei einem erneuten Druckaufbau. Eine zweite Möglichkeit ist eine Gegenstrom-Desorption ohne zusätzliches Reinigungs-Gas. Das erhöht die Ausbeute, ist jedoch nicht in allen Prozessen effektiv einsetzbar. Die dritte Variante ist die Evakuierung des Adsorbens, was eine hohe Reinheit des Extrakt- und des Raffinat-Gases ermöglicht. In diesem Fall spricht man nicht von einem PSA- sondern von einem VSA¹⁴-Prozess. Die Regeneration des Adsorbens erfolgt nicht vollständig,

¹⁴ englisch: Vacuum Swing Adsorption

Theoretische Grundlagen

sondern nur bis zu einer aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen festgelegten Restbeladung.

5. Druckausgleich: Der Druckausgleich dient der Verringerung der Energieverluste und erfolgt vor dem Druckablassen. Hierbei wird ein mit hohem Druck beaufschlagter Adsorber mit einem Adsorber verbunden, der sich im Niederdruckbereich befindet.
6. Spülung: Nach erfolgter Adsorption und noch vor einem eventuellen Druckausgleich kann der Adsorber mit dem Extrakt gespült werden, was im Allgemeinen bei Adsorptionsdruck im Gleichstrom zum Feed geschieht. Dieser Schritt soll die Reinheit des Extrakts erhöhen.

Jeder PSA-Prozess durchläuft zumindest die Verfahrensschritte 1 bis 4. Die anderen Schritte können bei Bedarf, z.B. zur Erhöhung der Produktausbeute und/oder Produktreinheit, integriert werden.

Abbildung 2-5 zeigt den ersten und einfachsten kontinuierlichen PSA-Prozess, welcher 1958 von Skarstrom patentiert [25] wurde.

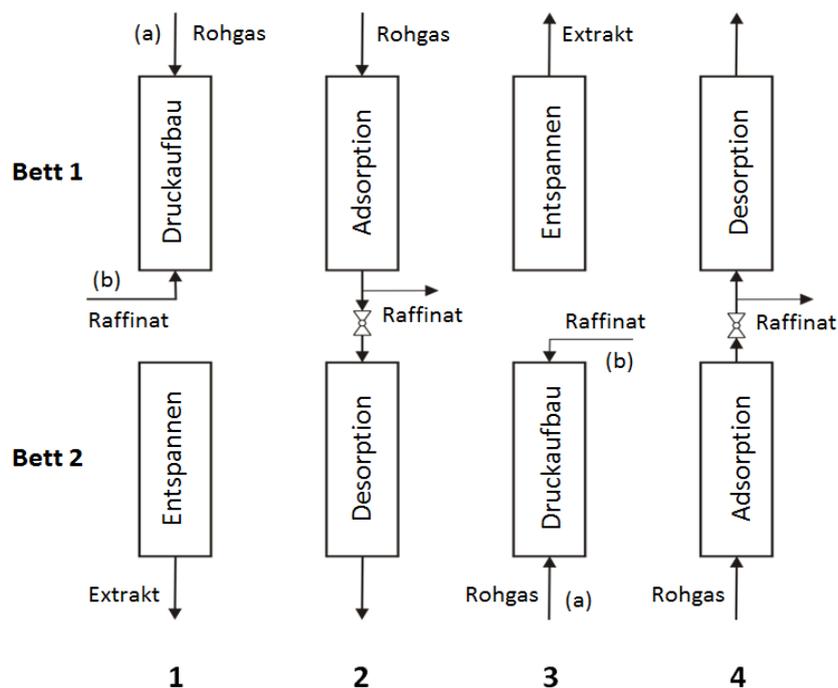


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Skarstrom-Kreislaufs a) Druckaufbau mit Feed, b) Druckaufbau mit Raffinat

Dieser Prozess wird auch Skarstrom-Kreislauf genannt und besteht aus zwei Adsorbentebetten mit denen die Verfahrensschritte 1 bis 4 zeitversetzt durchlaufen werden. Der Druckaufbau kann

Theoretische Grundlagen

entweder mittels Feed (Variante a) oder unter Verwendung des Raffinats (Variante b) erfolgen.

Aufbauend auf dem Skarstrom-Kreislauf wurden viele weitere PSA-Prozesse für die unterschiedlichsten Anwendungen entwickelt. So wird z.B. beim VSA-Prozess der Spülschritt durch einen Desorptionsschritt bei Vakuumbedingungen ersetzt. Dadurch kann sowohl das Raffinat als auch das Extrakt mit einem hohen Reinheitsgrad gewonnen werden. Bei der Adsorption bildet sich im Adsorber eine charakteristische Konzentrations- und Beladungsfront aus, die sich mit zunehmender Zeit in Richtung Adsorberende verschiebt. Unter der Annahme, dass die Adsorption isotherm erfolgt, wandern Konzentrations- und Beladungsfront gekoppelt durch den Adsorber. Die Form der Konzentrationsfront wird u.a. von der Form der Isothermen, den Diffusionswiderständen und den Strömungsbedingungen beeinflusst. In Abbildung 2-6 ist die Konzentrationsverteilung über die Länge des Adsorbers und die drei Zonen in einem Adsorber dargestellt.

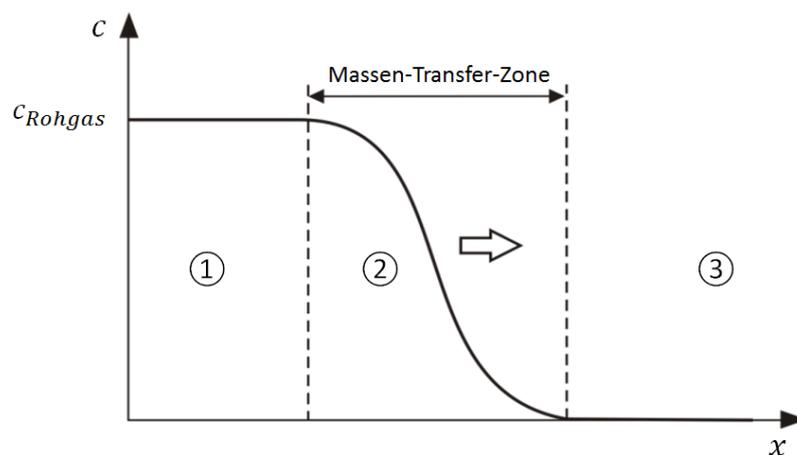


Abbildung 2-6: Typische Konzentrationsfront bei der Adsorption

Die eigentliche Adsorption findet stets in der Massen-Transfer-Zone (MTZ), oder auch Adsorptionszone, (2) statt. In Zone 1 ist das Adsorbens bereits gesättigt und die Konzentration in der Gasphase entspricht der Konzentration des Einsatzstromes. In Zone 3 ist das Adsorbens unbeladen, und die Konzentration ist auf ein Minimum gesunken.

Um die Effizienz verschiedener PSA-Prozesse zu vergleichen gibt es drei Kriterien:

1. Produktreinheit
2. Produktausbeute
3. Produktivität des Adsorbens

Die Effizienz des Prozesses ist im Wesentlichen von der Wahl eines geeigneten Adsorbens abhängig. Die wichtigsten Kriterien zur Auswahl eines Adsorbens sind im nächsten Abschnitt erläutert.

2.7 Auslegung eines PSA-Prozesses [1] [12] [26]

Die mathematische Beschreibung von PSA-Prozessen ist im Allgemeinen komplexer als die Modellierung anderer thermischer Trennprozesse. Das liegt an der Vielzahl an Parametern, die den Prozess beeinflussen. Eine große Rolle spielen das Adsorptionsgleichgewicht und verschiedene kinetische Vorgänge. Das adsorptive Gleichgewicht ist von der Konzentration der Komponenten in der Gasphase, vom Adsorbens und von den Druck- und Temperaturbedingungen abhängig. Die Temperatur im Adsorber nimmt für gewöhnlich durch die freiwerdende Adsorptionseenthalpie mit Prozessdauer zu. Der Druck kann je nach Prozessführung konstant gehalten werden oder über die Länge des Adsorbers abnehmen. Die Kinetik wird ebenfalls von der Konzentration der Komponenten in der Gasphase, den Eigenschaften des Adsorbens und von anderen Prozessbedingungen, wie den Strömungsbedingungen, beeinflusst.

Das einfachste Modell für die Modellierung eines Adsorptionsprozesses ist das Lokale-Gleichgewichts-Modell. Bei diesem Modell werden folgende Annahmen getroffen:

- Ideales Verhalten der Gasphase
- Isotherme Prozessbedingungen (Adsorptionseenthalpie wird vernachlässigt)
- Lokales Gleichgewicht stellt sich unverzüglich ein
- Axiale bzw. radiale Diffusion und Dispersion werden vernachlässigt
- Konstante Gasgeschwindigkeit im Adsorber
- Druckverlust wird vernachlässigt

Mit diesen Angaben ergibt sich für eine Komponente i die folgende Massenbilanz:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon \cdot v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_z \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad 2-48$$

Hierin ist c_i die Konzentration der Komponente i in der Gasphase, \bar{q}_i ist die durchschnittliche Beladung des Feststoffes, ε steht für die Schüttungsporosität, ρ_s ist die Feststoffdichte des Adsorbens, v die Gasgeschwindigkeit im Adsorber und D_z der axiale Dispersionskoeffizient.

Theoretische Grundlagen

Im Allgemeinen werden Adsorber so ausgelegt, dass mangelhafte Strömungsverteilungen und Totvolumina eliminiert werden und der Term 2. Ordnung in Gleichung 2-48 folglich vernachlässigt werden kann. Bei Gasphasen-Adsorptionsprozessen, bei denen nur geringe Mengen adsorbiert werden, wird zusätzlich der erste Term, mit dem die Änderung der Konzentration über die Zeit berücksichtigt wird, vernachlässigt.

Bei dem Lokalen-Gleichgewichts-Modell wird davon ausgegangen, dass innerhalb eines Partikels bzw. im Film um das Partikel kein Konzentrationsgradient auftritt. Folglich tritt das Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase sofort ein, und \bar{q}_i entspricht der Gleichgewichtsbeladung q_i^* , welche mit einer Isothermen-Gleichung berechnet werden kann. Mit dieser und den zuvor beschriebenen Annahmen erhält man folgende vereinfachte Gleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial q_i^*}{\partial t} = 0 \quad 2-49$$

Die Schüttungsporosität (auch: Lückengrad) ε lässt sich aus der Feststoffdichte ρ_s und der Schüttdichte ρ_B berechnen:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_s} \quad 2-50$$

Im Gegensatz zu den meisten anderen Modellen für die Adsorption können mit dem Lokalen-Gleichgewichts-Modell sowohl Adsorptions- als auch Spülprozesse modelliert werden.

Für die Auslegung eines Adsorptionsprozesses müssen einige Prozessparameter festgelegt werden. Hierzu gehören die Gasgeschwindigkeit und die Abmessungen des Adsorbers. Die Abschätzung dieser Parameter wird im anschließenden Abschnitt behandelt.

2.7.1 Abschätzung der Prozessparameter [27]

Zuerst wird die Querschnittsfläche A_Q des Adsorbers berechnet. Diese ergibt sich aus:

$$A_Q = \frac{\dot{V}_{Einsatz}}{v_{g,LR}} \quad 2-51$$

Hierin ist $\dot{V}_{Einsatz}$ der Gasvolumenstrom in m^3/s und $v_{g,LR}$ die auf den Querschnitt des Adsorbers bezogene Leerrohrströmungsgeschwindigkeit. Im Falle dass der Volumenstrom $\dot{V}_{Einsatz}$ über die Zeit variiert, ist der maximal mögliche Wert heranzuziehen. Die

Theoretische Grundlagen

Gasgeschwindigkeit $v_{g,LR}$ kann über den zulässigen Gasbelastungsfaktor F (auch F-Faktor) berechnet werden:

$$v_{g,LR} = \frac{F}{\sqrt{\rho_g}} \quad 2-52$$

Der zulässige F-Faktor ist abhängig von der Festbettlänge und liegt erfahrungsgemäß zwischen 0,2 und 0,4 Pa^{1/2}. Die Gasdichte ρ_g am Eingang des Adsorbers kann über das ideale Gasgesetz berechnet werden:

$$\rho_g = \frac{P_{ads} \cdot \overline{MG}}{R \cdot T_{ads}} \quad 2-53$$

Der Adsorptionsdruck P_{ads} und die Adsorptionstemperatur T_{ads} sind vorgegeben bzw. können frei gewählt werden und \overline{MG} steht für das mittlere molare Gewicht. Aus den Gleichungen 2-51 und 2-52 folgt für die Querschnittsfläche A_Q bzw. für den Adsorberdurchmesser d :

$$A_Q = \frac{\dot{V}_{Einsatz} \cdot \sqrt{\rho_g}}{F} \quad \text{bzw.} \quad d = \sqrt{\frac{4 \cdot \dot{V}_{Einsatz} \cdot \sqrt{\rho_g}}{\pi \cdot F}} \quad 2-54$$

Die wahre Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Leerrohrgeschwindigkeit $v_{g,LR}$ und der Porosität der Schüttung ε :

$$v_g = \frac{v_{g,LR}}{\varepsilon} \quad 2-55$$

ε kann aus Gleichung 2-50 berechnet werden. Für den Fall, dass die Adsorbensmasse m_{ads} vorgegeben ist, kann die erforderliche Schütthöhe H berechnet werden:

$$H = \frac{m_{ads}}{\rho_B \cdot A_Q} \quad 2-56$$

Hierin ist ρ_B die Schüttdichte des Adsorbens. Zu der erforderlichen Schütthöhe H wird noch die Länge des unbenutzten Bettes (LUB) hinzugerechnet. Diese entspricht in etwa der halben Länge der Massentransferzone (siehe Abschnitt 2.3). Die effektive Schütthöhe H_{eff} des Adsorberbettes ergibt sich folglich zu:

$$H_{eff} = H + LUB = H + 0,5 \cdot MTZ \quad 2-57$$

Die Länge der Massentransferzone muss im Allgemeinen experimentell ermittelt werden. Für gewöhnlich ist die Adsorbensmasse m_{ads} nicht vorgegeben. Die effektive Schütthöhe

Theoretische Grundlagen

H_{eff} wird dann festgelegt und die Adsorbensmasse durch Umformen von Gleichung 2-56 berechnet. Mit der Höhe der Adsorbenschüttung kann die Länge des Adsorptionsschrittes t_{ads} gesteuert werden. Einige Richtwerte für betriebliche Parameter eines Adsorbers sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst. Um annähernd isotherme Prozessbedingungen zu gewährleisten, werden PSA-Prozesse meist extrem schnell getaktet. Typische Zykluszeiten liegen im Bereich zwischen 30 Sekunden und wenigen Minuten. [1]

Leerrohrgeschwindigkeit	0,05-0,4	[m/s]
Gasdurchsatz	bis 450000	[Nm ³ /h]
Bettquerschnittsbelastung	bis 1000	[m ³ /(m ² · h)]
Kontaktzeit der Gasphase im Bett	0,1-4	[s]
Schütthöhe	0,5-1,5	[m]

Tabelle 2-2: Richtwerte für betriebliche Parameter eines Adsorbers [28]

Der längenspezifische Druckverlust $\Delta P/H$ über die Adsorberlänge kann z.B. mit der Gleichung von Ergun berechnet werden [29]:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{k_1 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \eta_g \cdot v_{g,LR}}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} + \frac{k_2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot v_{g,LR}^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \quad 2-58$$

Hierin stehen k_1 und k_2 für schüttungsspezifische Konstanten, wobei häufig $k_1 = 150$ und $k_2 = 1,75$ gesetzt wird. Die weiteren Parameter sind die dynamische Viskosität des Gases η_g , die Gasdichte ρ_g und der Partikeldurchmesser d_p des Adsorbens.

3 Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen

Im ersten Teil der Arbeit werden für die Trennaufgabe geeignete Adsorbentien ausgewählt und Gleichgewichtsdaten für die späteren Berechnungen gesammelt. Dafür ist eine umfangreiche Literaturstudie notwendig, in der untersucht wird, welche Adsorbentien im Allgemeinen bei vergleichbaren Trennaufgaben verwendet werden. Für die Beschreibung der Reinstoff-Gleichgewichte muss außerdem eine passende Isothermen-Gleichung gewählt werden. Die Kriterien bei der Auswahl der Adsorbentien werden in Abschnitt 2.3 erläutert, verschiedene Isothermen-Gleichungen werden im Abschnitt 2.5 vorgestellt.

Um zu verstehen warum verschiedene Komponenten unterschiedlich gut adsorbiert werden, ist es notwendig sich mit den physikalischen Eigenschaften der Komponenten und der Oberflächenbeschaffenheit der Adsorbentien zu beschäftigen. In Tabelle 3-1 sind die für eine adsorptive Trennung wichtigsten Eigenschaften der vier Komponenten zusammengefasst. Die Literaturquellen der Stoffdaten sind im Anhang, Tabelle 11-1, protokolliert, wenn nicht anders angegeben wurden die Daten der Quelle (1) entnommen.

		Wasserstoff	Methan	Ethan	Ethylen
Molekulargewicht	MG [g/mol]	2,02	16,04	30,07	28,05
Kinetischer Durchmesser	d_{kin} [Å]	2,89	3,79	4,44	4,16
Normalsiedepunkt	T_s [°C]	-252,87	-161,5	-88,7	-103,8
Kritische Temperatur	T_c [°C]	-239,96	-82,6	32,2	9,2
Kritischer Druck	P_c [bar]	13,13	45,99	48,72	50,4
Kritische Dichte	ρ_c [g/cm ³]	0,0301	0,163	0,207	0,214
Polarisierbarkeit $\times 10^{-25}$	α [cm ³]	8,0	26,00	44,70	42,60
Dipolmoment $\times 10^{18}$	\vec{p} [esu cm]	0,0	0,0	0,0	0,0
Quad.moment $\times 10^{26}$	\vec{a} [esu cm ²]	0,662	0,0	0,65	1,5
M. Suszeptibilität $\times 10^{-6}$	χ [cm ³ /mol]	-3,92 ⁽⁶⁾	-19,1 ⁽⁷⁾	-28,4 ⁽⁷⁾	-20,1 ⁽⁷⁾
Verdampfungsenthalpie am Normalsiedepunkt	ΔH_v [kJ/mol]	0,90 ⁽²⁾	8,22 ⁽⁴⁾	14,71 ⁽⁵⁾	13,69 ⁽³⁾

Tabelle 3-1: Physikalische Eigenschaften der Gemischkomponenten

Der kinetische Durchmesser ist der kleinste Durchmesser, den das Molekül seiner Umgebung präsentieren kann. Dementsprechend ist er einer der wesentlichen Eigenschaften bei der Trennung mittels Molekularsieben. Wegen der unterschiedlichen Möglichkeiten der Messung weichen die Werte in der Literatur zum Teil stark voneinander ab. Bei einer Trennung basierend auf Gleichgewichts-Effekten spielen physikalische Eigenschaften wie die Polarisierbarkeit, die magnetische Suszeptibilität und die Polarität (permanentes

Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen

Dipolmoment, Quadrupolmoment) eine entscheidende Rolle. Hierbei ist nicht der absolute Wert wichtig, sondern die Differenzen der Werte der zu trennenden Komponenten. Hat die zu adsorbierende Komponente („Zielkomponente“) zum Beispiel eine hohe Polarisierbarkeit und magnetische Suszeptibilität bei einer kleinen Polarität, könnte Aktivkohle für eine Trennung gut geeignet sein. Adsorbentien mit einer stark polaren Oberfläche, wie z.B. Silikagel, Zeolith, adsorbieren bevorzugt Komponenten mit einem großen Dipolmoment und einer hohen Polarisierbarkeit. Ist das Quadrupolmoment hingegen groß, so sind Adsorbentien mit einem großen Gradienten des elektrischen Feldes geeignet. Die einzigen Adsorbentien die diese Eigenschaft besitzen sind Zeolithe, auf deren negativ geladenem Gerüst positiv geladene Ionen dispergiert sind. [4]

Die Adsorption ist gegenüber anderen Trennprozessen noch relativ unergründet, und es gibt noch keinen industriell umgesetzten Prozess, der vergleichbar mit der Trennaufgabe dieser Arbeit ist. Über die adsorptive Trennung binärer Kohlenwasserstoff-Gemische wie z.B. Methan/Ethan, Ethylen/Ethan gibt es umfangreiche Literatur, ternäre und quartäre Daten sind hingegen sehr selten. Isothermen-Daten von Wasserstoff sind generell rar, da Wasserstoff im Allgemeinen durch seinen stark unpolaren Charakter nur schlecht adsorbiert wird. In den nächsten Abschnitten werden die für die Trennaufgabe infrage kommenden Adsorbentien kurz beschrieben. Die Eigenschaften der Adsorbentien sind im Anhang, Tabelle 11-2 zusammengefasst. Die Reinstoff-Isothermen sind im Anhang, Abschnitt 11.1, dargestellt.

3.1 Aktivkohle

Durch ihre große spezifische Oberfläche und die daraus resultierende große Kapazität wird Aktivkohle bevorzugt für Prozesse eingesetzt, in denen große Gasmengen zu adsorbieren sind. Im industriellen Maßstab wird Aktivkohle unter anderem für die Aufbereitung von Wasserstoff eingesetzt. Ethan und Ethylen werden wegen ihrer ähnlichen Polarisierbarkeit und magnetischen Suszeptibilität von Aktivkohle annähernd gleich gut adsorbiert. Für eine Trennung der beiden Komponenten ist die Form der Isothermen zu ähnlich. Wasserstoff wird nur sehr schwach adsorbiert, bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken ist die Adsorption jedoch nicht zu vernachlässigen. Die Trennung eines binären Gemisches aus Methan und Wasserstoff sollte möglich sein, da Methan wesentlich besser adsorbiert wird.

Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen

Würde man versuchen das 4-Komponenten Gemisch mit Aktivkohle zu trennen, ist zu erwarten, dass das Raffinat mit Wasserstoff und Methan angereichert ist und das Extrakt zum Großteil aus Ethan und Ethylen besteht.

Aktivkohle hat gegenüber anderen Adsorbentien den Vorteil, dass sie eine sehr große spezifische Oberfläche besitzt und in der Anschaffung verhältnismäßig billig ist. Besonders hervorzuheben ist auch, dass die Anfangssteigungen der Isothermen für alle Komponenten nicht allzu groß sind, was für die Regenerierung des Adsorbens günstig ist.

3.2 ETS-10

Engelhard Titanosilicate-10 (ETS-10) ist ein mikroporöses Titansilicat welches 1989 von Kuznicki patentiert wurde [30]. Es ist aus SiO_4 -Tetraedern und TiO_6 -Oktaedern, verbunden durch Sauerstoffatome, aufgebaut und besitzt eine einheitliche Porengröße von ca. 8 Å. Um die negative Ladung der TiO_6 -Oktaeder auszugleichen sind Na^+ -Ionen eingebaut, welche durch andere Ionen, wie z.B. K^+ , Ag^+ , ausgetauscht werden können. An Luft ist ETS-10 bis ungefähr 600 °C thermisch stabil.

Für Na-ETS-10 wurden Reinstoff-Isothermen für Methan, Ethan und Ethylen vermessen [14, 31, 32, 17]. In den meisten Arbeiten wurde die Möglichkeit einer Ethylen/Ethan-Trennung untersucht [31, 32, 17]. Für Wasserstoff gibt es keine publizierten Gleichgewichtsdaten. Theoretisch wurde die Wasserstoff-Adsorption an ETS-10 von Gallo et al. mittels Monte-Carlo-Simulation untersucht. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass Wasserstoff in einer 50%-igen Mischung mit Methan bei einer Systemtemperatur von 298 K erst ab einem Druck von 1000 kPa adsorbiert [33]. Ethylen wird wegen der Ausbildung einer π -Komplexbildung¹⁵ mit dem Kation des Adsorbens besser adsorbiert als Ethan. Eine Trennung von Ethylen und Ethan ist somit theoretisch mit ETS-10 möglich. Ein Nachteil ist die eckige Isothermen-Form dieser beiden Komponenten, da der Druck für eine Regenerierung des Adsorbens sehr stark reduziert werden müsste. Wasserstoff kann bis 1000 kPa bei moderaten Temperaturen als nicht-adsorbierbar betrachtet werden, Methan wird bis zu einem Druck von ca. 600 kPa schlechter adsorbiert als Ethan und könnte bei niedrigeren Drücken eventuell von Ethan und

¹⁵ Eine π -Komplexbildung ist eine Bindung, basierend auf Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenpaaren einer Doppelbindung und einer freien Koordinationsstelle.

Ethylen abgetrennt werden. Eine Trennung von Methan und Wasserstoff wäre in jedem Fall möglich.

3.3 Zeolith 5A

Zeolith 5A wird unter anderem für die adsorptive Aufbereitung von Wasserstoff und zur Abtrennung von n-Paraffinen von iso-Paraffinen und zyklischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Bei einem Porendurchmesser von ca. 4,9 Å sind die Mikroporen für alle Moleküle des Gemisches zugänglich. Für Zeolith 5A gibt es für alle vier Komponenten Reinstoff-Isothermendaten, die Isothermen sind im Anhang, Abbildung 11-3, dargestellt. Die Form der Isothermen ist der von ETS-10 sehr ähnlich, dementsprechend sind auch dieselben Schlussfolgerungen wie zuvor gültig. Positiv gegenüber ETS-10 sind die größere monomolekulare Beladung der Komponenten und die geringere Steigung der Isothermen von Ethan und Ethylen, was eine Regenerierung einfacher macht. Wie auch bei anderen Zeolithen zu beobachten ist, wird Ethylen aufgrund seines größeren Quadrupolmoments besser adsorbiert als Ethan.

3.4 Zeolith 13X

Zeolith 13X ist neben Zeolith 5A das am häufigsten verwendete Adsorbens für die Gewinnung von Sauerstoff aus Luft. Zum Ausgleich der negativen Ladung der AlO_4 -Tetraeder sind Na^+ -Ionen eingebaut, welche durch andere Metall-Ionen ausgetauscht werden können. Die effektive Porenöffnung liegt zwischen 9 und 10 Å und ist damit größer als die kritischen Moleküldurchmesser der Gemischkomponenten. Für Wasserstoff konnten in der Literatur keine Daten gefunden werden, und für Ethan und Ethylen gibt es nur Daten für Drücke bis 150 kPa. Methan hat ein Quadrupolmoment \bar{a} von 0 und wird daher, zumindest im Bereich niedriger Drücke, wesentlich schlechter adsorbiert als Ethan und Ethylen.

3.5 Silicalite-1

Silicalite-1 gehört zu der Familie der Zeolithe und kann Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser von bis zu 6 Å adsorbieren. Es gilt als hydrophob und organophil und wird daher für die Trennung von organischen Molekülen von Wasser eingesetzt [34]. Für Silicalite-1 sind Reinstoff-Isothermendaten für Methan und Ethan in der Literatur dokumentiert.

Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen

Anhand der Isothermen ist ersichtlich, dass eine Trennung der beiden Komponenten im Bereich moderater Drücke möglich wäre.

In den letzten Jahren wurden einige Adsorbentien für die Trennung von leichten Kohlenwasserstoffen entwickelt. Für viele dieser Adsorbentien gibt es jedoch keine veröffentlichten Gleichgewichtsdaten, daher werden sie hier auch nicht weiter erwähnt. Im nächsten Abschnitt wird die Wahl einer geeigneten Reinstoff-Isothermengleichung beschrieben, anschließend wird die Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter diskutiert.

3.6 Wahl einer geeigneten Reinstoff-Isotherme

Die theoretischen Grundlagen für diesen Abschnitt sind im Abschnitt 2.5 zusammengefasst. Alle für diese Arbeit relevanten Reinstoff-Isothermen sind dem Typ I nach IUPAC zuzuordnen. Für die Datenregression wurden die Langmuir- und Tóth-Gleichungen ausgewählt. Die Langmuir-Gleichung ist die einfachste Gleichung, um eine Isotherme des Typs I zu beschreiben und wird in der Literatur am häufigsten verwendet. Die Tóth-Gleichung baut auf der Langmuir-Gleichung auf, enthält jedoch einen zusätzlichen Parameter, mit dem die Heterogenität des Adsorbens berücksichtigt wird. Geht der Adsorptionsdruck gegen Null gehen beide Gleichungen in die Henry-Gleichung über, was eine Voraussetzung für ein Einsetzen in die IAST (siehe Abschnitt 2.5.4) ist. Die Datenregression zur Bestimmung der Isothermen-Parameter erfolgt durch Minimierung der Summe der Fehlerquadrate (SFQ):

$$SFQ = \sum_{i=1}^n \left(q_i^{exp}(P) - q_i^{ber}(P) \right)^2 \quad 3-1$$

Hierin ist $q_i^{exp}(P)$ die experimentell ermittelte, adsorbierte Menge der Komponente i und $q_i^{ber}(P)$ die mit der Isothermen-Gleichung berechnete Beladung. Die Datenregression wird in Excel durchgeführt. Um lokale Minima zu vermeiden, wird die Regression mit verschiedenen Startwerten mehrmals wiederholt. Um die Ergebnisse der Datenregressionen zu vergleichen, wird zusätzlich der RMSEP¹⁶-Wert berechnet. RMSEP ist die Wurzel des mittleren quadratischen Prognosefehlers und ist folgendermaßen definiert:

¹⁶ RMSEP: Root Mean Squared Error of Prediction

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (q_i^{exp}(P) - q_i^{ber}(P))^2} \quad 3-2$$

Die Parameter q_i^{exp} und q_i^{ber} sind dieselben wie in Gleichung 3-1, n ist die Anzahl der Datenpunkte. Der RMSEP-Wert ist Null wenn das Modell die Realität mit einer 100%igen Genauigkeit beschreibt. Je größer der RMSEP-Wert, desto größer ist die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Wert.

In Abbildung 3-1 sind experimentell ermittelte Datenpunkte für Adsorptionsgleichgewichte von CH₄, C₂H₆ und C₂H₄ für Na-ETS-10 bei 300 K und die mittels Datenregression bestimmten Isothermen nach Langmuir (durchgezogene Linie) und Tóth (strichlierte Linie) dargestellt. Um den Bereich kleiner Drücke besser auflösen zu können wurde der Druck logarithmisch aufgetragen. In Tabelle 3-2 sind zusätzlich die Werte für SQR und RMSEP für die in Abbildung 3-1 dargestellten Isothermen angegeben. ETS-10 hat eine heterogene Oberfläche, und das Gleichgewicht kann daher mit der Langmuir-Gleichung weniger gut beschrieben werden als mit der Gleichung nach Tóth.

	SFQ			RMSEP		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
Langmuir	0,0127	0,0415	0,2023	0,0291	0,0526	0,1161
Tóth	0,0052	0,0095	0,0130	0,0187	0,0252	0,0295

Tabelle 3-2: SFQ und RMSEP-Werte für die Isothermen nach Langmuir und Tóth aus Abbildung 3-1

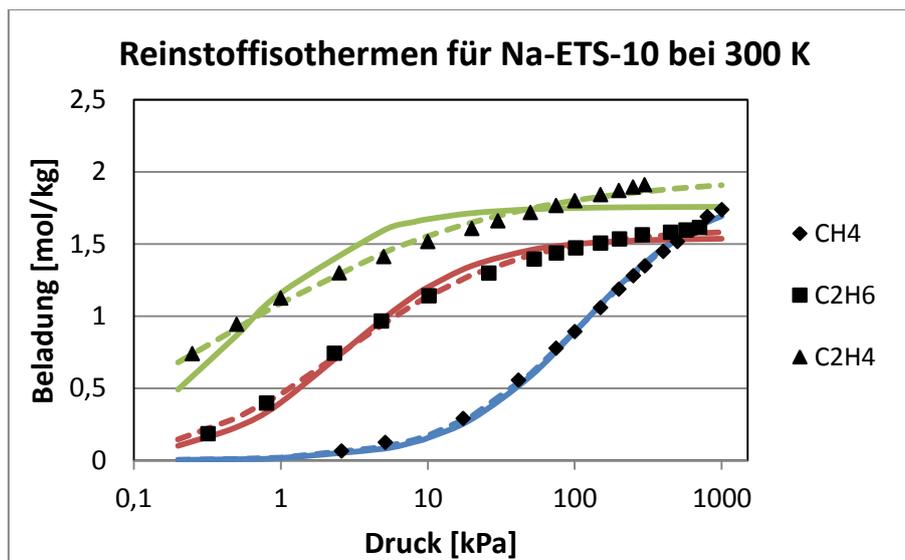


Abbildung 3-1: Beladung über den logarithmierten Druck für CH₄, C₂H₆ und C₂H₄ für Na-ETS-10 bei 300 K und dazugehörige Langmuir- und Tóth-Isothermen (Langmuir: durchgezogene Linie, Tóth: strichlierte Linie; Daten aus [14])

Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen

Das adsorptive Gleichgewicht an Adsorbentien mit homogener Oberfläche, wie z.B. Aktivkohle, kann im Allgemeinen mit beiden genannten Isothermen-Gleichungen gut beschrieben werden. In Abbildung 3-2 ist erkennbar, dass das Gleichgewicht von Ethan und Ethylen im Bereich niedriger Drücke mit der Tóth-Gleichung etwas besser beschrieben werden kann als mit der Gleichung von Langmuir. ETS-10 und Aktivkohle wurden hier repräsentativ für alle, in diese Arbeit relevanten, Adsorbentien gewählt, da die Oberfläche von Aktivkohle als sehr homogen und die von ETS-10 als stark inhomogen gilt.

	SFQ				RMSEP			
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
Langmuir	0,0001	0,0180	0,2201	0,4578	0,0043	0,0359	0,1564	0,1876
Tóth	0,0002	0,0176	0,0795	0,2226	0,0044	0,0355	0,0940	0,1309

Tabelle 3-3: SFQ und RMSEP-Werte für die Isothermen nach Langmuir und Tóth aus Abbildung 3-2

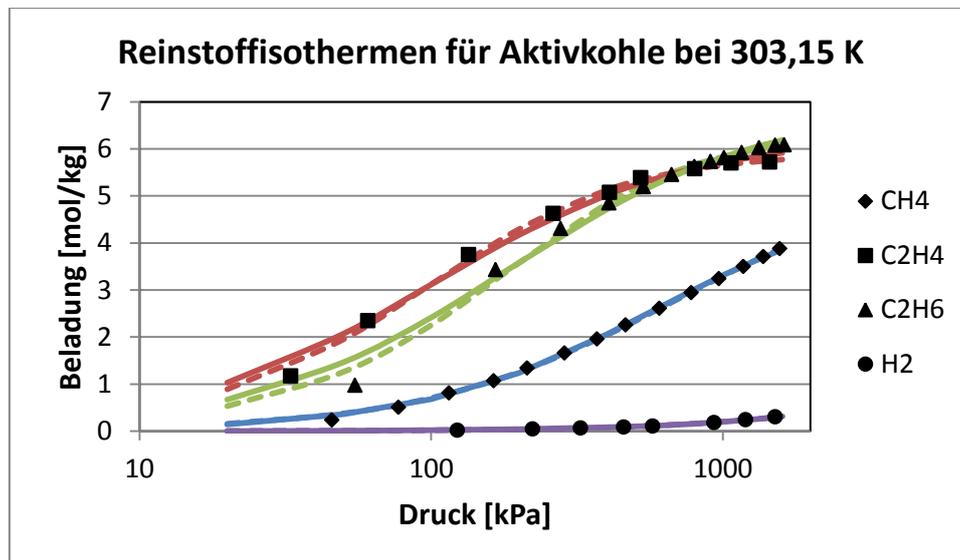


Abbildung 3-2: Beladung über den logarithmierten Druck für CH₄, C₂H₆, C₂H₄ und H₂ für Aktivkohle bei 303,15 K und dazugehörige Langmuir- und Tóth-Isothermen (Langmuir: durchgezogene Linie, Tóth: strichlierte Linie; Daten aus [35])

In Tabelle 3-4 sind die durchschnittlichen RMSEP-Werte für die beiden Isothermen-Gleichungen für alle Adsorbentien zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass die Gleichung nach Tóth die Gleichgewichte für alle Adsorbentien genauer beschreibt als die Langmuir-Gleichung.

	Aktivkohle	ETS-10	Zeolith 5A	Zeolith 13	Silicalite-1
Langmuir	0,2082	0,0380	0,1254	0,0825	0,0379
Tóth	0,0847	0,0230	0,1025	0,0426	0,0328

Tabelle 3-4: Durchschnittliche RMSEP-Werte für die Langmuir- und Tóth-Gleichung für alle Adsorbentien

Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen

Der große RMSEP-Wert von Aktivkohle ergibt sich durch die relativ schlechten Beschreibung des Gleichgewichts im Bereich sehr kleiner Drücke (< 50 kPa). Im Bereich größerer Drücke sind Tóth und Langmuir-Gleichung gleichwertig. Mit abnehmender Temperatur wird die Anfangssteigung der Isothermen größer und die Beschreibung des Gleichgewichts mit einer Isothermen-Gleichung schwieriger. In Abbildung 3-3 ist die Änderung der Form der Isothermen mit der Temperatur für das System CH_4 -Aktivkohle dargestellt.

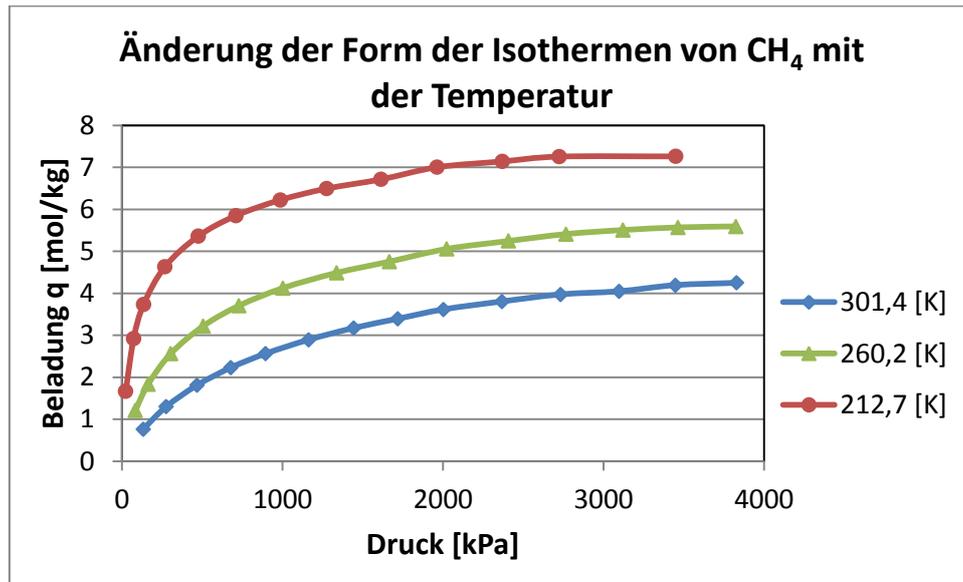


Abbildung 3-3: Änderung der Form der Isothermen von CH_4 mit der Temperatur (Daten aus [35])

Vergleicht man den Verlauf der Isothermen der verschiedenen Adsorptiv-Adsorbens-Systeme miteinander gelangt man zu folgenden Erkenntnissen:

- Die Beladung von Wasserstoff ist bis zu einem Druck von ca. 1000 kPa annähernd proportional zum Druck. Die Isotherme kann daher theoretisch auch mit der Henry-Gleichung beschrieben werden. Folglich ist auch die Beschreibung mit jeder anderen Isotherme möglich, die im Bereich kleiner Drücke bzw. Konzentrationen in die Henry-Gleichung übergeht.
- Für Kohlenwasserstoffe gilt, je größer die Anzahl der Kohlenstoffatome, desto eckiger wird die Form der Isotherme und desto schwieriger ist die Beschreibung des Gleichgewichts mit einer Isothermen-Gleichung.
- Je tiefer die Adsorptionstemperatur, desto steiler wird der Anstieg der Isothermen bei kleinen Drücken, und desto ungenauer ist die Vorhersage des Gleichgewichts.

Wahl der Adsorbentien und der Isothermen-Gleichungen

- Das Reinstoff-Gleichgewicht kann mit der Tóth-Isothermen für alle Adsorbentien genauer beschrieben werden als mit der Gleichung von Langmuir

Um die Auswirkung der Wahl der Reinstoff-Isothermengleichung auf die Genauigkeit der Beschreibung des Mehrkomponenten-Gleichgewichts zu untersuchen, werden alle drei Modelle für die weiteren Berechnungen verwendet. Die Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten wird im nächsten Abschnitt behandelt.

4 Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

Um Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte berechnen zu können, muss ein geeignetes Modell ausgewählt werden. Die Anforderungen an das Modell sind die folgenden:

- für die Berechnung sind möglichst nur Reinstoff-Isothermendaten notwendig
- der Rechenaufwand sollte möglichst gering sein
- eine Vorhersage des Gleichgewichts sollte für beliebige Systembedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung der Gasphase) möglich sein

Voraussetzung eines solchen Modells ist, dass die Reinstoff-Gleichgewichte mit einer geeigneten Isothermen-Gleichung sehr genau beschrieben werden können. In Abschnitt 3.6 wurde gezeigt, dass die Tóth-Gleichung für die Beschreibung von Adsorptions-Gleichgewichten bei heterogenen Adsorbentien sehr gut geeignet ist. Bei homogenen Adsorbentien kann sowohl die Langmuir- als auch die Tóth-Gleichung verwendet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter dieser beiden Gleichungen wird im nächsten Abschnitt diskutiert. In Abschnitt 4.2 werden verschiedene Modelle für die Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten vorgeschlagen und anschließend validiert.

4.1 Temperaturabhängigkeit der Parameter der Isothermen-Gleichungen

Um das Mehrkomponenten-Gleichgewicht bei Temperaturen berechnen zu können, für die es keine gemessenen Gleichgewichtsdaten für die Reinstoffe gibt, muss die Temperaturabhängigkeit der Parameter q_m , b^* bzw. b und t bekannt sein. Da es sich bei der Tóth-Gleichung um eine Erweiterung der Langmuir-Gleichung handelt, wird zuerst die Temperaturabhängigkeit der Parameter der Langmuir-Gleichung q_m und b diskutiert.

4.1.1 Langmuir-Parameter

Die Abhängigkeit des Langmuir-Parameters b von der Temperatur T kann über die Clausius Clapeyron-Gleichung unter Annahme eines idealen Gases hergeleitet werden. Die Herleitung ist im Anhang, Abschnitt 11.2, dokumentiert und führt zu folgender Gleichung:

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

$$b = b_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{ads}}{R \cdot T}\right) \quad 4-1$$

Die Konstanten b_0 und Δh_{ads} können mittels Regression aus Gleichgewichtsdaten bestimmt werden. Für die Regression benötigt man Daten für mindestens zwei verschiedene Temperaturen. Je mehr Daten bei unterschiedlichen Temperaturen für die Regression zur Verfügung stehen, desto zuverlässiger ist das Ergebnis. Die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten K kann über folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{ads}}{R \cdot T}\right) \quad 4-2$$

K_0 und Δh_{ads} können wieder mit Hilfe von Gleichgewichtsdaten bestimmt werden. Mit Gleichung 4-1 und 4-2 hat man zwei Gleichungen, um die Temperaturabhängigkeit von der monomolekularen Beladung q_m und b beschreiben zu können. q_m kann für eine gegebene Temperatur T durch Umformen von Gleichung 2-12 berechnet werden:

$$q_m(T) = \frac{K(T)}{b(T)} \quad 4-3$$

Abbildung 4-1 zeigt das Arrhenius-Diagramm der Henry-Konstanten K und des Langmuir-Parameters b für das System Ethylen-Aktivkohle im Temperaturintervall zwischen 212,7 und 301,4 K. Die aus der Datenregression berechneten Parameter sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst

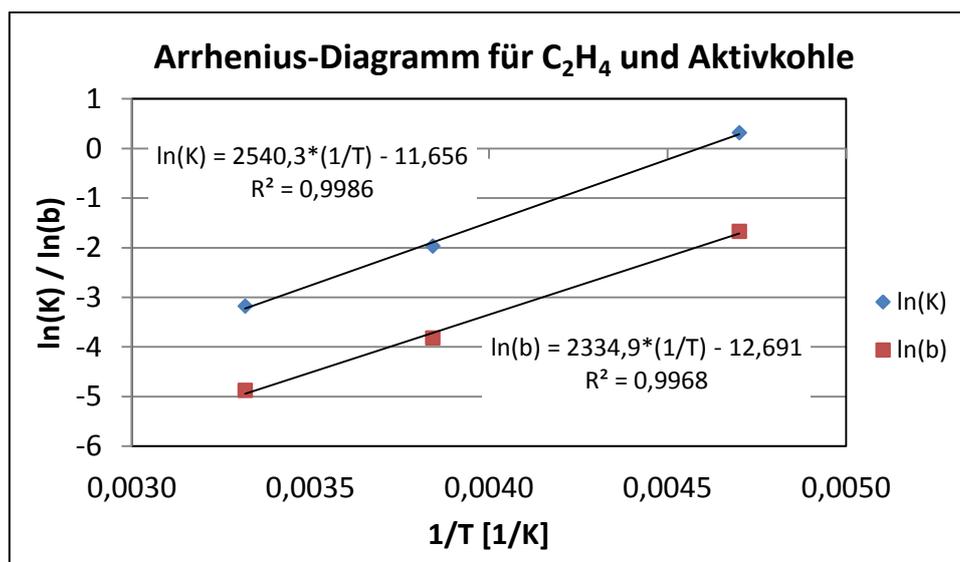


Abbildung 4-1: Arrhenius Diagramm von K und b von C_2H_4 und Aktivkohle aus Langmuir-Parametern (Daten aus [35])

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

T	q_m	b	ln(b)	K	ln(K)
[K]	[mol/kg]	[1/kPa]	[-]	[mol/(kg kPa)]	[-]
212,7	7,317	0,1876	-1,674	1,3726	0,317
260,2	6,381	0,0219	-3,824	0,1394	-1,970
301,4	5,469	0,0076	-4,879	0,0416	-3,180

Tabelle 4-1: Langmuir-Parameter für C₂H₄ und Aktivkohle (Daten aus [35])

R^2 in Abbildung 4-1 steht für das Bestimmtheitsmaß, welches bei einer linearen Regression das Quadrat des Korrelationskoeffizienten R ist. Der Korrelationskoeffizient ist ein Maß für den linearen Zusammenhang zwischen zwei Parametern (hier $\ln(K)$ bzw. $\ln(b)$ und $1/T$). Ist $R = 1$ liegt ein vollständig linearer Zusammenhang vor.

Aus den ermittelten Geradengleichungen können b_0 , K_0 und Δh_{ads} berechnet werden. Die Adsorptionenthalpie Δh_{ads} wird hier auf zwei Wegen, über K und b , bestimmt. Alternativ wäre es möglich Δh_{ads} einmal zu berechnen, z.B. über die Henry-Konstante, und diesen Wert anschließend für die Temperaturabhängigkeit des zweiten Parameters zu verwenden.

4.1.2 Tóth-Parameter

Der Tóth-Parameter b^* aus Gleichung 2-18 steht mit dem Langmuir-Parameter b in folgendem Zusammenhang:

$$b^* = \left(\frac{1}{b}\right)^t \quad 4-4$$

Mit Gleichung 4-4 kann man b^* bei jeder beliebigen Temperatur berechnen, wenn die Temperaturabhängigkeit von b und dem Heterogenitätsparameter t bekannt sind. Der Zusammenhang zwischen b und der Temperatur ist in Gleichung 4-1 gegeben.

Für die Henry-Konstante K gilt wieder der Zusammenhang aus Gleichung 4-2. Der Zusammenhang zwischen den Parametern der Tóth-Gleichung und der Henry-Konstanten ist in Gleichung 2-19 gegeben. Daraus ergibt sich die folgende Gleichung für die monomolekulare Beladung q_m :

$$q_m(T) = \frac{K(T)}{b^*(T)^{\left(\frac{1}{t(T)}\right)}} \quad 4-5$$

Damit gibt es für die Bestimmung der drei unbekannt Parameter q_m , b^* und t zwei Gleichungen. Die Temperaturabhängigkeit des Heterogenitätsparameters t kann nicht aus

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

den Grundgleichungen der Thermodynamik hergeleitet werden. Eine Möglichkeit ist, t für verschiedene Temperaturen mittels Datenregression zu berechnen und einen empirischen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Heterogenitätsparameter zu ermitteln. Eine weitere Möglichkeit ist, t als temperaturunabhängig zu betrachten und mittels Messdaten abzuschätzen. In der Literatur wurde hierzu kein Lösungsansatz gefunden.

4.1.2.1 Temperaturabhängigkeit des Heterogenitätsparameters t

Die Vorgangsweise bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von t wird anhand des Systems Ethylen-Aktivkohle erklärt. Die folgenden Berechnungen wurden für alle Komponenten und Adsorbentien durchgeführt. Die Überlegungen und Schlussfolgerungen sind auf alle Stoffsysteme dieser Arbeit übertragbar.

Im ersten Schritt erfolgt die Regression der Tóth-Parameter q_m , b^* und t ohne Einschränkungen. Die Henry-Konstante K und der Langmuir-Parameter b werden aus den gefitteten Parametern berechnet und anschließend in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Die berechneten Parameter für das System Ethylen-Aktivkohle sind in Tabelle 4-2 angeführt, und die Verläufe von K und b sind in Abbildung 4-2 dargestellt.

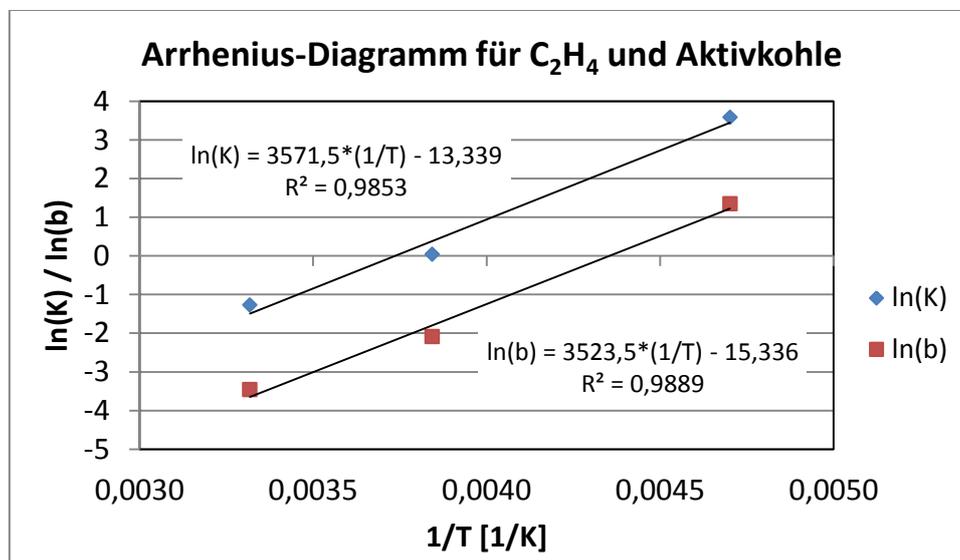


Abbildung 4-2: Arrhenius Diagramm von K und b von C_2H_4 und Aktivkohle aus uneingeschränkten Tóth-Parametern (Daten aus [35])

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

T	q_m	q^*	b	$\ln(b)$	t	K	$\ln(K)$
[K]	[mol/kg]	[kPa ^t]	[1/kPa]	[-]	[-]	[mol/(kg kPa)]	[-]
212,7	9,408	0,636	3,830	1,343	0,337	36,036	3,585
260,2	8,424	2,370	0,123	-2,093	0,412	1,038	0,038
301,4	8,911	3,756	0,031	-3,460	0,382	0,280	-1,273

Tabelle 4-2: Uneingeschränkte Tóth-Parameter für C₂H₄ und Aktivkohle (Daten aus [35])

Vergleicht man die Bestimmtheitsmaße von K und b aus Abbildung 4-1 mit jenen aus Abbildung 4-2 ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Parameter besser beschrieben werden kann als die der Tóth-Parameter. In Tabelle 4-2 ist außerdem ersichtlich, dass t mit der Temperatur weder monoton zu- noch abnimmt, was eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von t durch einen linearen Zusammenhang nicht möglich macht.

Deshalb wird im nächsten Schritt für t ein für alle Temperaturen konstanter Wert angenommen. Hierfür wird der Mittelwert der zuvor ermittelten Heterogenitätsparameter berechnet. Für das System Ethylen-Aktivkohle ergibt sich für den gemittelten Parameter t ein Wert von 0,38. Bei der Datenregression werden nur noch q_m und b^* variiert. Die Ergebnisse der Regression sind in Tabelle 4-3 protokolliert, und Abbildung 4-3 zeigt das Arrhenius-Diagramm von K und b .

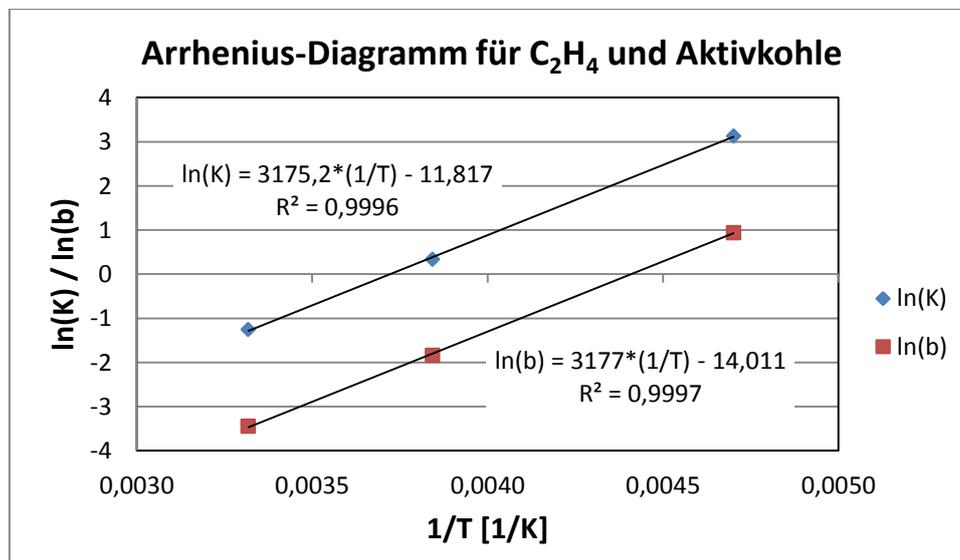


Abbildung 4-3: Arrhenius Diagramm von K und b von C₂H₄ und Aktivkohle aus eingeschränkten Tóth-Parametern (Daten aus [35])

T	q_m	q^*	b	$\ln(b)$	t	K	$\ln(K)$
[K]	[mol/kg]	[kPa ⁻¹]	[1/kPa]	[-]	[-]	[mol/(kg kPa)]	[-]
212,7	8,921	0,699	2,5618	0,941	0,38	22,853	3,129
260,2	8,843	2,013	0,1586	-1,841	0,38	1,402	0,338
301,4	8,959	3,703	0,0319	-3,445	0,38	0,286	-1,253

Tabelle 4-3: Eingeschränkte Tóth-Parameter für C₂H₄ und Aktivkohle (Daten aus [35])

Anhand der Bestimmtheitsmaße aus Abbildung 4-3 ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der Parameter q_m und b^* mit einer Beziehung nach Arrhenius sehr gut beschrieben werden kann, wenn t als temperaturunabhängig betrachtet wird. Wegen dieser Erkenntnisse werden in dieser Arbeit die Heterogenitätsparameter zuerst mittels Datenregression berechnet, dann gemittelt und schließlich für alle Komponenten und Adsorbentien als temperaturunabhängig betrachtet.

Die Ergebnisse für die Parameter K_0 , b_0 und Δh_{ads} für die in dieser Arbeit relevanten Komponenten und Adsorbentien sind im Anhang, Abschnitt 11.3, zusammengefasst.

4.2 Berechnung des Mehrkomponenten-Gleichgewichts

Das Mehrkomponenten-Gleichgewicht soll basierend auf Reinstoff-Isothermendaten berechnet werden. Hierfür gibt es im Grunde zwei Möglichkeiten. Die einfachste Möglichkeit ist die Verwendung einer Reinstoff-Isothermengleichung, die für Systeme mit mehreren adsorbierbaren Komponenten erweitert wurde. Die zweite Möglichkeit ist die Berechnung des Gleichgewichts mit der Ideal Adsorption Solution Theory in Verbindung mit einer geeigneten Reinstoff-Isotherme. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Modelle für die Berechnung vorgeschlagen und anschließend gegenübergestellt. Die Gleichgewichtsberechnung erfolgt in Mathcad®, die Berechnungsfiles sind im Anhang, Abschnitt 11.5, zu finden.

4.2.1 Erweiterte Langmuir-Gleichung

Die Langmuir-Gleichung wurde von Markham und Benton [11] für Mehrkomponenten-Systeme erweitert, was zu folgender Gleichung führt:

$$q_i = q_{m,i} \cdot \frac{b_i \cdot P_i}{1 + \sum_j b_j \cdot P_j} \quad 4-6$$

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

Für $b_{i(j)}$ und $q_{m,i}$ können die Werte der Parameter der Reinstoff-Isothermen eingesetzt werden. Thermodynamisch konsistent ist die erweiterte Langmuir-Gleichung nur bei Systemen, bei denen die Komponenten die gleichen monomolekularen Beladungen aufweisen. Diese Annahme wird jedoch in der Praxis meist vernachlässigt [1].

4.2.2 IAST-Langmuir

Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAST). Hierfür wird für q_i^0 in die in Abschnitt 2.5.4 hergeleitete Gleichung 2-34 eine Reinstoff-Isothermengleichung eingefügt und der Druck zwischen 0 und P_i^0 integriert.

$$\frac{A \cdot \pi}{R \cdot T} = \int_0^{P_i^0} q_i^0 \cdot d(\ln P_i) \quad 2-34$$

Setzt man für q_i^0 die Reinstoffisotherme nach Langmuir (Gleichung 2-9) für die Komponente i ein und integriert über den Druck, erhält man für den reduzierten Spreizdruck π_{red} folgenden Ausdruck:

$$\pi_{red} = q_{m,i} \cdot \ln(1 + b_i \cdot P_i^0) \quad 4-7$$

Den Gleichgewichtsdruck P_i^0 erhält man durch Umformen:

$$P_i^0 = \frac{\exp\left(\frac{\pi_{red}}{q_{m,i}}\right) - 1}{b_i} \quad 4-8$$

Nach Einsetzen von P_i^0 in Gleichung 2-31 und Umformen kann man den Molanteil x_i der Komponente i in der Adsorbatphase berechnen:

$$x_i = \frac{b_i \cdot y_i \cdot P}{\exp\left(\frac{\pi_{red}}{q_{m,i}}\right) - 1} \quad 4-9$$

Die Summe aller Molanteile x_i in der Adsorbatphase muss gleich 1 sein:

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{bzw.} \quad \sum_i x_i - 1 = 0 \quad 4-10$$

Für ein System mit N Komponenten hat man somit $N + 1$ Unbekannte (N mal x_i und einmal π_{red}), die aus $N + 1$ Gleichungen (N mal Gleichung 4-9 und einmal Gleichung 4-10) berechnet werden können.

4.2.3 IAST-Tóth

Setzt man für q_i^0 aus Gleichung 2-34 die Reinstoffisotherme nach Tóth (Gleichung 2-18) für die Komponente i ein, erhält man:

$$\pi_{red} = \int_0^{P_i^0} \frac{q_{m,i} \cdot P_i}{(b_i + P_i^{t_i})^{1/t_i}} \cdot d(\ln P_i) \quad 4-11$$

Gleichung 4-11 kann nicht analytisch über den Druck integriert werden. Der Ausdruck wird daher numerisch mit Hilfe der Simpson-Regel integriert. Die allgemeine Vorgangsweise bei der numerischen Integration mit der Simpson-Regel ist im Anhang, Abschnitt 11.4, dargestellt. Für i Komponenten erhält man i -mal Gleichung 4-11. Zusätzlich gilt wie zuvor bei der IAST-Langmuir Gleichung die Normierungsbedingung aus Gleichung 4-10. Das bedeutet für $N + 1$ Unbekannte (N mal P_i^0 und einmal π_{red}) stehen $N + 1$ Gleichungen zur Verfügung. Die Berechnung erfolgt iterativ, indem zuerst die Gleichgewichtsdrücke P_i^0 geschätzt und dann solange variiert werden, bis die Bedingung, dass die reduzierten Drücke der Gemischkomponenten gleich sind, erfüllt ist. Als Schätzwerte bieten sich die mit der IAST-Langmuir Gleichung berechneten Werte der Gleichgewichtsdrücke an. Kennt man P_i^0 für alle Komponenten, kann die Zusammensetzung der Adsorbatphase durch Umformen von Gleichung 2-31 berechnet werden:

$$x_i = y_i \cdot \frac{P}{P_i^0(\pi)} \quad 4-12$$

Die gesamte adsorbierte Menge lässt sich schließlich (für IAST-Langmuir und IAST-Tóth) nach Gleichung 4-13 berechnen.

$$\frac{1}{q_{ges}} = \sum_i \frac{x_i}{q_i^0} \quad 4-13$$

4.3 Berücksichtigung der Nicht-Idealität der Gasphase

Adsorptionsprozesse werden oft bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen durchgeführt. Bei diesen Bedingungen verliert das ideale Gasgesetz oftmals seine Gültigkeit. Daher ist es wichtig zu untersuchen, inwiefern die Nicht-Idealität der Gasphase Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht hat. Um die Realität der Gasphase zu berücksichtigen, muss der Fugazitätskoeffizient φ_i , wie in Abschnitt 2.5.5 beschrieben, berechnet werden. Die

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

Abweichung vom realen Verhalten muss bereits bei der Datenregression zur Bestimmung der Isothermen-Parameter berücksichtigt werden. Wird die Langmuir-Gleichung zur Beschreibung der Reinstoff-Adsorption verwendet ergibt das folgende Gleichung:

$$q = q_m \cdot \frac{b \cdot \varphi(P) \cdot P}{1 + b \cdot \varphi(P) \cdot P} \quad 4-14$$

Um die Isothermen-Parameter b und q_m mittels Datenregression zu bestimmen, muss die Druckabhängigkeit des Fugazitätskoeffizienten bei konstanter Temperatur bekannt sein. Für eine erste Näherung wird angenommen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Fugazitätskoeffizienten der Reinstoffe und dem Druck vorliegt. Um den linearen Zusammenhang zu ermitteln, wurde φ für Drücke bis zu 3000 kPa und einer konstanten Temperatur berechnet und anschließend eine Gerade durch die berechneten Werte gelegt. In Abbildung 4-4 ist ersichtlich, dass die Annahme eines linearen Zusammenhangs durchaus gerechtfertigt ist.

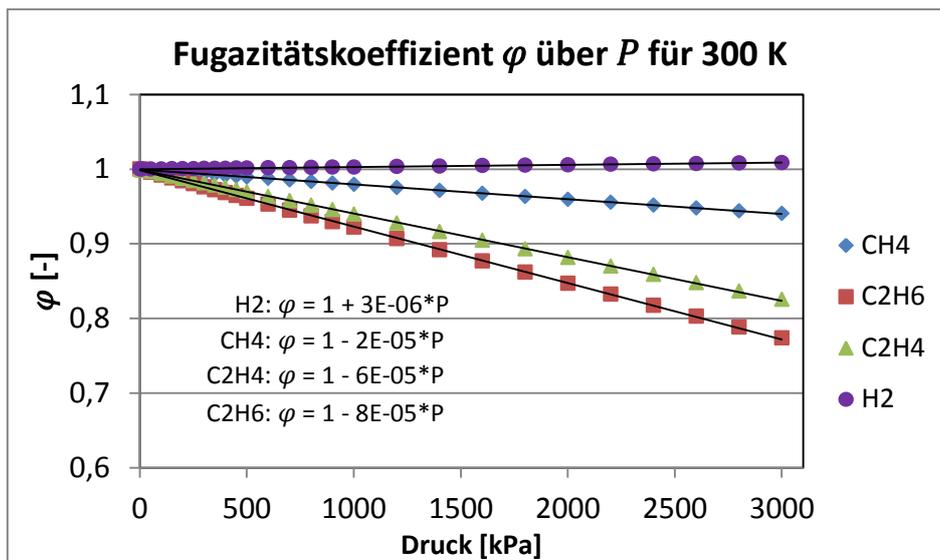


Abbildung 4-4: Berechnete Fugazitätskoeffizient φ über den Druck für CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 und H_2 bei 300 K

Die anschließenden Gleichgewichtsberechnungen erfolgen wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass Gleichung 4-8 auch bei Einsetzen der Langmuir-Gleichung nicht mehr analytisch integriert werden kann und dass für die Zusammensetzung der Adsorbatphase folgende Gleichung gilt:

$$x_i = y_i \cdot \frac{\varphi_i \cdot P}{P_i^0(\pi)} \quad 4-15$$

Der Fugazitätskoeffizient φ_i für eine Komponente i in einer Mischung ist mit den in den Gleichungen 2-43 bis 2-45 dargestellten Mischungsregeln zu bestimmen.

4.4 Validierung der Modelle

Bei der Modellvalidierung wird untersucht, wie genau die, in den vorhergehenden Abschnitten, vorgestellten Modelle die Mehrkomponenten-Gleichgewichte beschreiben können. Die Validierung erfolgt durch Vergleich der Rechenergebnisse mit Gleichgewichtsdaten aus der Literatur. Eine vollständige Übereinstimmung zwischen einem Modell und der Realität ist grundsätzlich nicht möglich. Das liegt einerseits daran, dass ein Modell über Vereinfachungen und Idealisierung der Realität entsteht, und andererseits weil jede Messung an einem realen System mit einem Messfehler verbunden ist.

Mehrkomponenten-Gleichgewichtsdaten für die Validierung der Modelle sind beschränkt. Es stehen 23 Datensätze mit insgesamt 301 Datenpunkten zur Verfügung. Einzelheiten über die Datensätze sind in Tabelle 11-8 im Anhang zusammengefasst. Für eine aussagekräftige Validierung ist es notwendig, dass die Gleichgewichtsdaten, die für die Berechnungen herangezogen werden, am selben Adsorbentstypen vermessen wurden wie das Mehrkomponenten-Gleichgewicht, mit dem die berechneten Werte verglichen werden. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da die adsorptiven Eigenschaften eines Adsorbens durch Variation der Bedingungen beim Herstellungsverfahren stark beeinflusst werden können. Zudem kann es selbst dann zu Unterschieden im gemessenen Gleichgewicht kommen, wenn die Messmethode oder die Versuchsdurchführung variiert. Daher ist es ideal, wenn die Reinstoff-Isothermendaten aus derselben Literaturquelle stammen wie die Gleichgewichtsdaten der Mischungen.

Um die Modelle miteinander zu vergleichen, werden binäre Gleichgewichte der berechneten Molanteile x_i^{ber} einer Komponente mit den experimentell ermittelten Werten aus der Literatur x_i^{exp} verglichen und der RMSEP-Wert wie in Abschnitt 3.6, Gleichung 3-2, dargestellt berechnet. Im ersten Schritt wird die Auswirkung der Berücksichtigung der Nicht-Idealität der Gasphase untersucht. Im Anschluss werden die Prognosegenauigkeiten des erweiterten Langmuir-, des IAST-Langmuir- und des IAST-Tóth-Modells miteinander verglichen.

4.4.1 Auswirkung der Berücksichtigung der Realität des Gases

Für einen aussagekräftigen Vergleich der Prognosegenauigkeit bei Berücksichtigung und Vernachlässigung der Realität der Gasphase sind Gleichgewichtsdaten für einen großen Druck- und Temperaturbereich notwendig. Für Aktivkohle steht ein Datensatz, der diese Anforderungen erfüllt, zur Verfügung [35]. Für den Vergleich wird das Gleichgewicht mit dem IAST-Tóth Modell mit und ohne Berücksichtigung der Realität der Gasphase berechnet. Die Berechnungen von binären Gleichgewichten wurden für 66 Datenpunkte durchgeführt. Die Datenpunkte wurden in einem Druckbereich von 130 bis 2000 kPa bei 212,7 und 301,4 °C ermittelt. Aus den experimentellen und berechneten Werten wurde anschließend für beide Modelle der RMSEP-Wert berechnet. Die Berechnung ergibt für das IAST-Tóth Modell einen RMSEP-Wert von 0,0533 und für das IAST-Tóth- φ Modell einen Wert von 0,047. Das bedeutet, dass die Vorhersage durch die Berücksichtigung der Realität der Gasphase genauer wird. In Tabelle 4-4 sind experimentell ermittelte und mit dem IAST-Tóth bzw. IAST-Tóth- φ Modell berechnete Zusammensetzungen für das System Methan(1)-Ethylen(2) zusammengefasst.

Druck P [kPa]	Experimentell x_1	IAST-Tóth		IAST-Tóth- φ	
		x_1	Δx	x_1	Δx
2000,9	0,109	0,042	0,067	0,046	0,063
1225,9	0,088	0,041	0,047	0,044	0,044
682,6	0,079	0,040	0,039	0,042	0,037
344,7	0,068	0,038	0,03	0,039	0,029
131,0	0,036	0,035	0,001	0,035	0,001

Tabelle 4-4 Experimentell ermittelte und berechnete Adsorbatzusammensetzung für ein Gasgemisch bestehend aus 26% Methan (1) und 74% Ethylen (2) bei 301,4 K (Daten aus [35])

Bei niedrigem Druck bis zu 130 kPa kann die Zusammensetzung der Adsorbatphase mit beiden Modellen mit einer hohen Genauigkeit vorhergesagt werden. Mit zunehmendem Druck nimmt die Prognosegenauigkeit deutlich ab. Bei 2000 kPa ist der Prognosefehler 61,5 % bei Berechnung mit dem IAST-Tóth-Modell und 57,8 % beim IAST-Tóth- φ -Modell. Der Prozentsatz bezieht sich auf den Methananteil in der adsorbierten Phase, bezogen auf den Ethylenanteil wäre der prozentuale Fehler geringer. Durch die Berücksichtigung des idealen Verhaltens des Gases ist zwar eine Verbesserung der Prognose bei hohem Druck erkennbar, jedoch ist diese gemessen am Aufwand bzw. an der gesamten Abweichung gering. Der Prognosefehler ist folglich zum größten Teil (hier: zu mehr als 90 %) auf das nicht-ideale

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

Verhalten der adsorbierten Moleküle zurückzuführen. Will man die Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle ebenfalls berücksichtigen, müssen die Aktivitätskoeffizienten γ_i , wie in Abschnitt 2.5.5 dargestellt, berechnet werden. Für die Berechnung ist eine Bestimmung der Wechselwirkungsparameter Λ_{ij} aus Mehrkomponenten-Gleichgewichtsdaten notwendig. In dieser Arbeit wird die Realität der Adsorbatphase bei der Gleichgewichtsberechnung nicht berücksichtigt, weil dafür eine größere Anzahl an Daten für Mehrkomponenten-Gleichgewichten notwendig wäre, welche nicht zur Verfügung stehen. Wegen des geringen Einflusses der Realität der Gasphase auf das adsorptive Gleichgewicht und dem großen Aufwand, der mit einer Berücksichtigung der Realität verbunden ist, wird diese ebenfalls vernachlässigt.

4.4.2 Vergleich von erweitertem Langmuir-, IAST-Langmuir- und IAST-Tóth-Modell

Um die Prognosegenauigkeit der drei Modelle abschätzen zu können, wurden die Gleichgewichte für alle binären Datensätze aus Tabelle 11-8 mit allen Modellen nachgerechnet. Die Genauigkeit der Vorhersage der adsorptiven Gleichgewichte variiert stark, abhängig von der Art des Adsorbens und den Druck- und Temperaturbedingungen. Für den Vergleich wurde der RMSEP-Wert für jedes Adsorbens separat berechnet. In Tabelle 4-5 sind die berechneten RMSEP-Werte zusammengefasst.

Adsorbens	erweiterte Langmuir	IAST-Langmuir	IAST-Tóth
ETS-10	0,0779	0,0465	0,0273
Aktivkohle (1)	0,0418	0,0427	0,0533
Aktivkohle (2)	0,0278	0,0266	0,0244
Zeolith 13X	0,0143	0,0388	0,0468
Zeolith 5A	0,0402	0,0524	0,1394

Tabelle 4-5: RMSEP-Werte für die drei Modelle für ETS-10, Aktivkohle (1: P = 130 – 2000 kPa; 2: P = 130 kPa), Zeolith 13X und Zeolith 5A

Für ETS-10 ist die Prognose mit dem IAST-Tóth Modell mit Abstand am besten, die erweiterte Langmuir-Gleichung liefert hingegen für Zeolith 13X und Zeolith 4A die besten Ergebnisse. Das ist erstaunlich, da die Reinstoff-Gleichgewichte mit der Tóth-Gleichung besser beschrieben werden als mit der Langmuir-Gleichung. Ein Grund für die gute Prognosegenauigkeit der erweiterten Langmuir-Gleichung ist, dass die monomolekularen Beladungen von Ethan, Methan und Ethylen bei den oben genannten Adsorbentien sehr

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

ähnlich sind. Zudem besteht der Datensatz für Zeolith 13X aus nur 16 Datenpunkten, was die Zuverlässigkeit der Validierung beschränkt. Für Zeolith 5A gibt es zwar einen großen Datensatz mit 108 Messpunkten, es wurde jedoch nur das Gemisch Ethan-Ethylen vermessen. Für diese beiden Adsorbentien sind auf jeden Fall mehr Datenpunkte für eine aussagekräftige und zuverlässige Validierung notwendig. Schaut man sich die Ergebnisse für Aktivkohle für den gesamten Druckbereich an, ist die Prognose mit der erweiterten Langmuir-Gleichung am zuverlässigsten. Im Bereich niedriger Drücke liefern jedoch alle drei Modelle ähnliche Ergebnisse.

Da die Prognosegenauigkeit so sehr variiert, ist es schwierig allgemein gültige Aussagen zu treffen. Trotzdem können folgende Richtlinien formuliert werden:

- Das IAST-Tóth Modell liefert nur bei ETS-10 deutlich bessere Ergebnisse als die anderen beiden Modelle. Bei allen anderen Adsorbentien ist die Abschätzung mit der erweiterten Langmuir-Gleichung am genauesten.
- Je größer der Druck, desto größer ist der Prognosefehler. Dieser Fehler wird zum größten Teil durch Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle hervorgerufen.
- Je größer die Selektivität $\alpha = (x_i/x_j)/(y_i/y_j)$, desto kleiner ist der Prognosefehler. Das bedeutet, wird eine Komponente in einer binären Mischung deutlich besser adsorbiert als die andere, kann das Gleichgewicht mit einer höheren Genauigkeit vorhergesagt werden, als wenn die Komponenten ähnlich gut adsorbiert werden.

Abbildung 4-5 zeigt Beispiele für die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung, in Tabelle 4-6 sind die dazugehörigen RMSEP-Werte zusammengefasst.

	erweiterte Langmuir	IAST-L	IAST-T
(a)	0,1673	0,0768	0,0374
(b)	0,0030	0,0027	0,0110
(c)	0,0156	0,0466	0,0562
(d)	0,0457	0,0449	0,0238

Tabelle 4-6: RMSEP-Werte für die Gleichgewichtsberechnungen aus Abbildung 4-5

Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

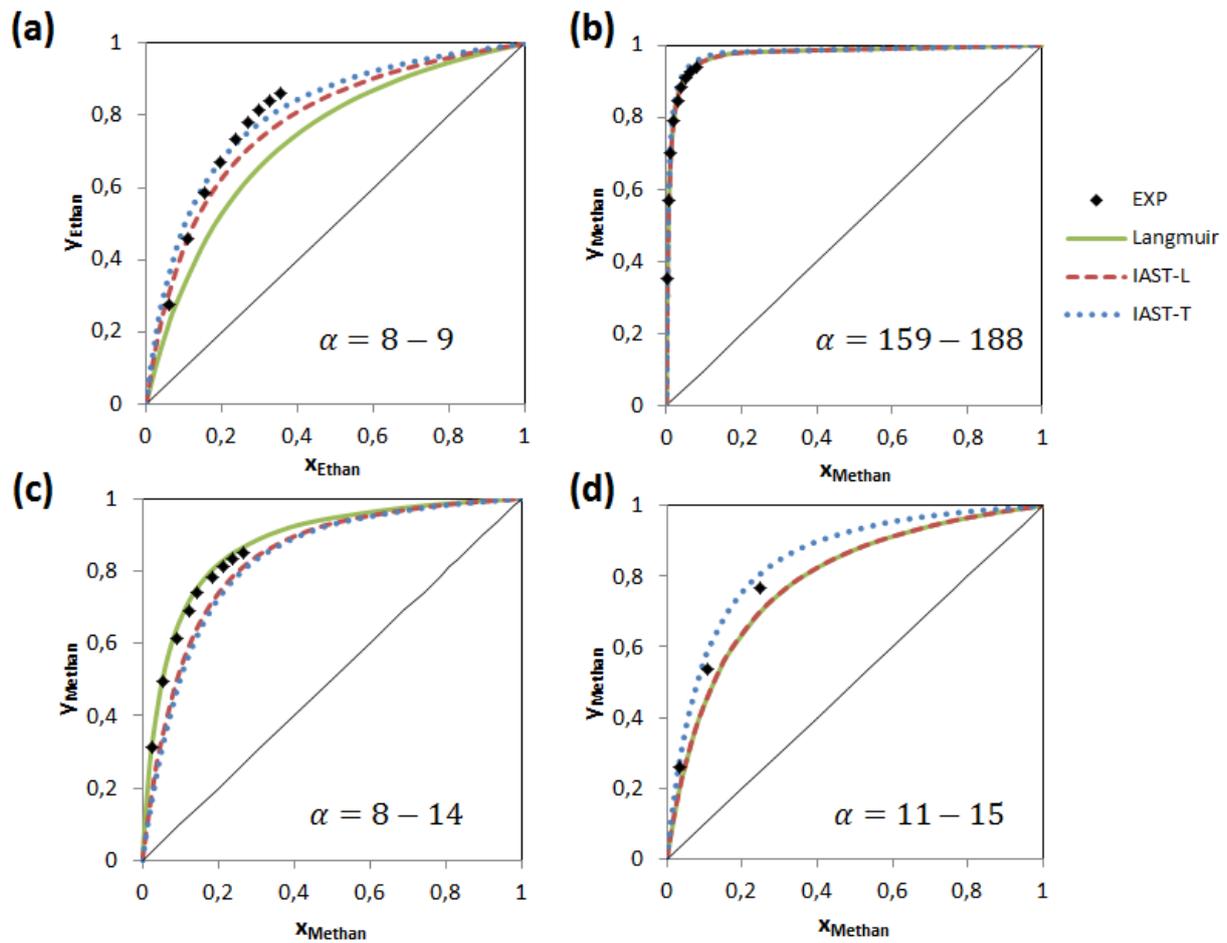


Abbildung 4-5: Berechnete und experimentell ermittelte Gleichgewichtsdaten für verschiedene Systeme (a) $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_4\text{-ETS-10}$, 280 K, 150 kPa; (b) $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-ETS-10}$, 280 K, 500 kPa; (c) $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-Zeolith 13X}$, 300 K, 655 kPa; (d) $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-AK}$, 301,4 K, 130 kPa;

5 Modellierung eines PSA-Prozesses

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die Berechnung des adsorptiven Gleichgewichts behandelt wurde, soll abschließend ein PSA-Prozess modelliert werden. Ziel der Modellierung ist eine erste Abschätzung der erzielbaren Produktreinheiten und des Trennaufwands. Es wird der in Abschnitt 2.6 beschriebene Skarstrom-Kreislauf modelliert, welcher aus den folgenden Prozessschritten besteht:

- Hochdruckadsorption
- Entspannen
- Spülen oder Vakuumdesorption
- Druckaufbau

Der Adsorptions- und Desorptionsprozess wird basierend auf dem Lokalen-Gleichgewichts-Modell (siehe Abschnitt 2.7) modelliert. Unter der Annahme, dass keine axiale Dispersion auftritt, erhält man für eine Komponente i folgende Massenerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial q_i^*}{\partial t} = 0 \quad 2-49$$

Die Gleichgewichtsbeladung q_i^* kann bei der Adsorption einer Komponente durch eine geeignete Reinstoff-Isotherme beschrieben werden. Sind mehrere adsorbierbare Komponenten vorhanden, wird im einfachsten Fall angenommen, dass die Komponenten unabhängig voneinander adsorbiert werden und die Isothermen mit der Henry-Gleichung beschrieben werden können. Die Annahme, dass die Komponenten unabhängig voneinander adsorbieren ist generell nur bei der Adsorption kleiner Mengen, z.B. bei der Gasreinigung, gerechtfertigt. Da in dieser Arbeit eine adsorptive Gastrennung betrachtet wird, bei der große Gasmengen adsorbiert werden, ist die gegenseitige Abhängigkeit der Gleichgewichte zu berücksichtigen. Zusätzlich weichen die Formen der Isothermen der Komponenten Methan, Ethan und Ethylen stark von der Geradenform der Henry-Isothermen ab. Wegen dieser Überlegungen ist für die Berechnung von q_i^* aus Gleichung 2-49 eines der in Abschnitt 4.2 vorgestellten Modelle zu wählen. Im einfachsten Fall wird die erweiterte Langmuir-Gleichung gewählt:

$$q_i^* = q_{m,i} \cdot \frac{b_i \cdot P_i}{1 + \sum_j b_j \cdot P_j} \quad 5-1$$

Der Partialdruck P_i kann durch Umformen des idealen Gasgesetzes aus der Konzentration c , dem Systemdruck P , der Temperatur T und dem Molanteil y_i berechnet werden:

$$P_i = c \cdot y_i \cdot R \cdot T = c_i \cdot R \cdot T \quad 5-2$$

Kombiniert man die Gleichungen 2-49, 5-1 und 5-2 ist ersichtlich, dass die Beladung eine nicht-lineare Funktion der Konzentration ist. Damit erhält man ein System von zweidimensionalen, nicht-linearen, partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung. Wegen der gegenseitigen Abhängigkeit der Beladungen sind die Differentialgleichungen zusätzlich gekoppelt, was eine analytische Lösung erheblich erschwert. Die Modellierung des PSA-Prozesses erfolgt daher numerisch über eine Diskretisierung der Orts- und Zeitkoordinate. Aus den Differentialen aus Gleichung 2-49 werden dabei Differenzen:

$$\left. \frac{\Delta c_i}{\Delta t} \right|_z + v_g \cdot \left. \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \right|_t + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot \left. \frac{\Delta q_i^*}{\Delta t} \right|_z = 0 \quad 5-3$$

Die Strömungsgeschwindigkeit v_g ergibt sich aus verschiedenen Prozessparametern und kann wie in Abschnitt 2.7.1 dargestellt, berechnet werden. Legt man v_g und Δx fest, so kann Δt so bestimmt werden, dass

$$v_g = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad 5-4$$

gilt. Das bedeutet, dass das Fluid im Adsorber in jedem Zeitschritt Δt die Weglänge Δx zurücklegt. Setzt man für die Geschwindigkeit v_g aus Gleichung 5-3 den Ausdruck aus Gleichung 5-4 ein, erhält man durch Kürzen folgende Gleichung:

$$\Delta c_i|_z + \Delta c_i|_t + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot \Delta q_i^*|_z = 0 \quad 5-5$$

Mit:

$$\Delta c_i|_z = c_{i,j-1}^{m-1} - c_{i,j}^{m-1} \quad 5-6$$

$$\Delta c_i|_t = c_{i,j}^{m-1} - c_{i,j}^m \quad 5-7$$

$$\Delta q_i^*|_z = q_{i,j-1}^{*m} - q_{i,j}^{*m} \quad 5-8$$

wobei die Diskretisierung der Zeit t durch die Laufvariable j und jene des Ortes x durch die Laufvariable m erfolgt. Setzt man die Terme aus den Gleichungen 5-6 bis 5-8 in Gleichung 5-5 ein und formt um, erhält man folgenden Ausdruck:

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^{m-1} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot (q_{i,j-1}^{*m} - q_{i,j}^{*m}) \quad 5-9$$

Die Modellierung des PSA-Prozesses baut auf Gleichung 5-9 auf. In Abbildung 5-1 ist ein Kontrollvolumen mit den Ein- und Ausgangsgrößen $c_{i,j-1}^{m-1}$ und $c_{i,j}^m$ und den Speichertermen $q_{i,j-1}^{*m}$ bzw. $q_{i,j}^{*m}$ schematisch dargestellt.

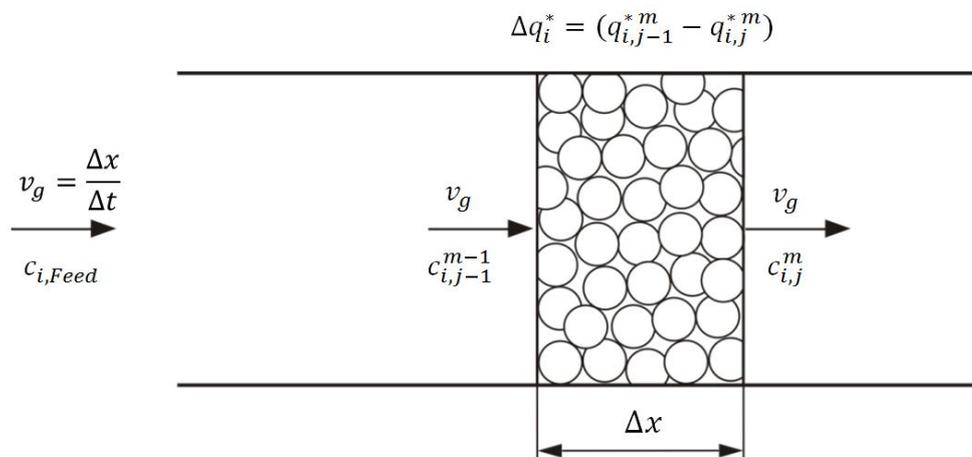


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung eines Kontrollvolumens für die analytische Berechnung des Gleichgewichts

Bevor mit der eigentlichen Modellierung des Adsorptionsprozess begonnen werden kann, müssen die Strömungsgeschwindigkeit v_g , der Adsorberdurchmesser d und die effektive Betthöhe H_{eff} , wie in Abschnitt 2.7.1 dargestellt, berechnet werden.

Die Modellierung des PSA-Prozesses wird in den nächsten Abschnitten für jeden Prozessschritt einzeln erklärt. Der Prozess wurde in Matlab® für ein bis vier Komponenten programmiert, das Berechnungs-File ist dieser Arbeit im Anhang beigefügt.

5.1 Hochdruckadsorption

Für die Berechnung des Adsorptionsprozesses ist die Eingabe der folgenden Parameter erforderlich:

- Adsorptionsdruck P_{ads} und -temperatur T_{ads} in [kPa] und [K]
- Gasmenge $\dot{V}_{Einsatz}$ in [Nm³/h] und -zusammensetzung $y_{i,Einsatz}$
- Parameter der Langmuir-Isothermen der Komponenten bei Adsorptionstemperatur

Modellierung eines PSA-Prozesses

- Eigenschaften des Adsorbens (z.B. Feststoffdichte, Porosität)
- Durchmesser d des Adsorbens und Höhe H der Adsorbenschüttung in [m]
- Schrittweite Δx in [m]
- Parameter $t_{ads,max}$, welche die maximale Adsorptionszeit angibt, in [s]
- Parameter *Toleranz*, welche den maximalen Wert für $\sum_{i=1}^N |q_{i,neu} - q_i^*|$ angibt
- Anzahl der maximalen Iterationsschritten *niteration*

Die Schrittweite der Zeit Δt wird aus der Ortsschrittweite Δx und der Geschwindigkeit v_g aus Gleichung 5-4 berechnet.

Abbildung 5-3 zeigt das Flussdiagramm, welches die Vorgangsweise bei der Berechnung des Adsorptionsschrittes darstellt. Die Berechnung erfolgt in drei Hauptschleifen, die ineinander geschachtelt sind. Die erste Schleife ist jene für die Zeit j , die zweite ist für die Position m auf der x-Achse, und die dritte dient der schrittweisen Näherung des Gleichgewichts und ist mit der Laufvariablen n gekennzeichnet. Wie in Abbildung 5-2 zu sehen, kann das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der adsorbierten Phase nicht sofort berechnet werden sondern muss schrittweise angenähert werden. Diese Vorgangsweise ist notwendig, da sich die Konzentrationen c_i der Komponenten in der Gasphase bei der Adsorption ändert, womit sich in der Folge auch die dazugehörige Gleichgewichtsbeladung q_i^* ändert. Die Änderungen der Konzentration und der Beladung sind in Abbildung 5-2 durch die roten Pfeile angedeutet.

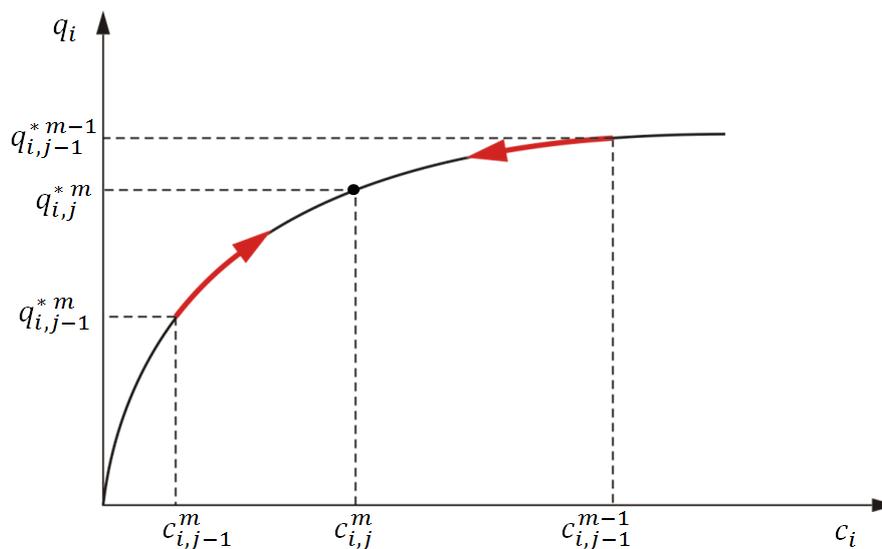


Abbildung 5-2: Änderung der Gaskonzentration c_i und der Beladung q_i in einem Kontrollvolumen

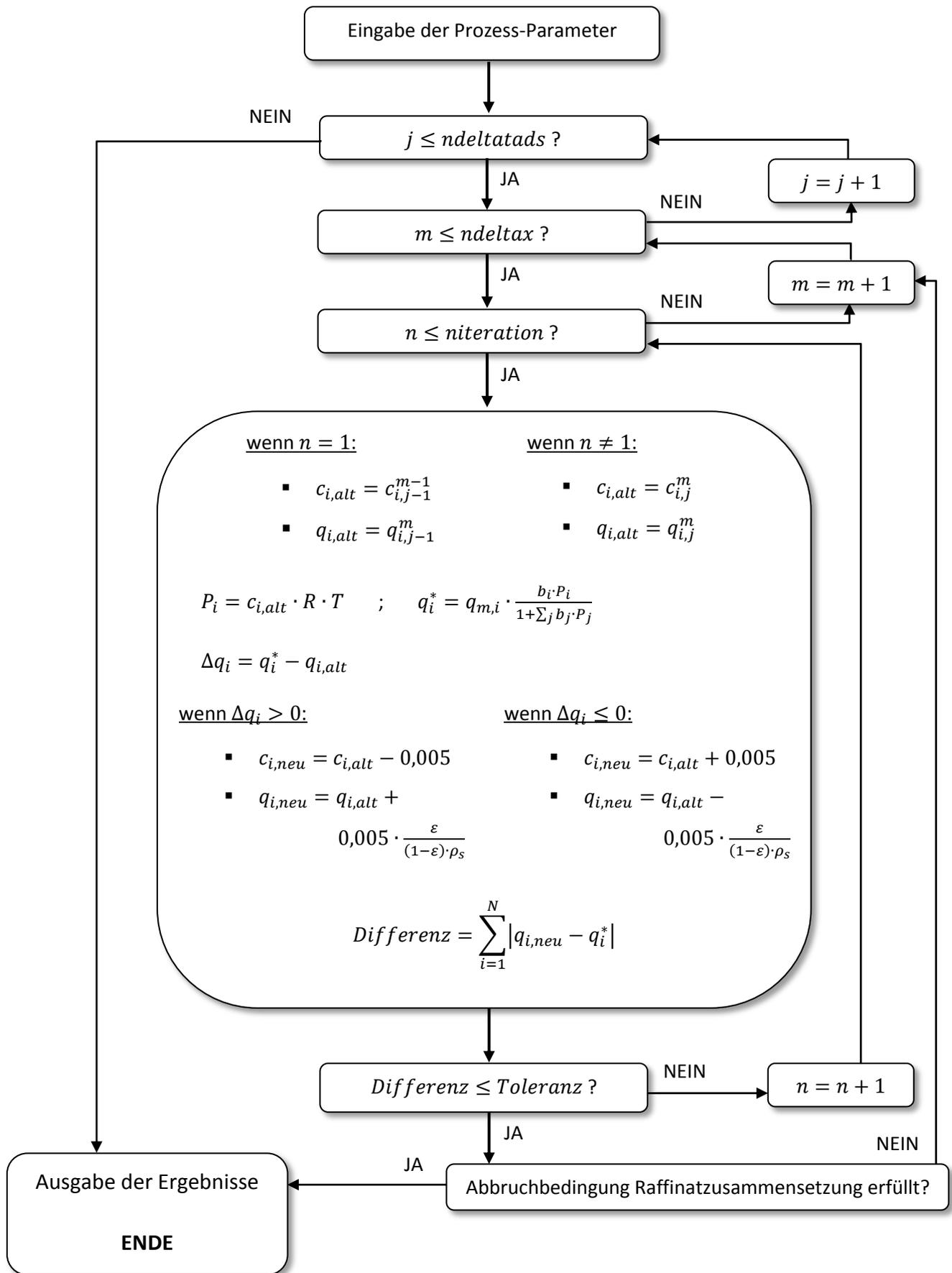


Abbildung 5-3: Flussdiagramm für die Berechnung des Adsorptionsprozesses

Modellierung eines PSA-Prozesses

Die maximale Anzahl der Zeitschritte $ndeltatads$ wird aus der maximalen Adsorptionszeit $t_{ads,max}$ und der Zeitschrittweite Δt berechnet. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit der Angabe einer Abbruchbedingung über die Raffinatzusammensetzung. In dem Fall wird der Adsorptionsschritt abgebrochen, sobald die Verunreinigungen im Raffinatstrom einen vorgegebenen Wert überschreiten. Die Anzahl der Ortsschritte $ndeltax$ ergibt sich aus der zuvor festgelegten Ortsschrittweite Δx und der Höhe H der Adsorbenschüttung. Bei der Berechnung wird davon ausgegangen, dass das Adsorbens zum Zeitpunkt $j = 1$ vollständig regeneriert ist ($q_i = 0$), und dass sich keine der Gemischkomponenten im Gasraum befindet ($c_i = 0$). Mit diesen Annahmen folgt für die Initialisierung der Variablen $c_{i,alt}$ und $q_{i,alt}$ im ersten Iterationsschritt $n = 1$:

$$c_{i,alt} = \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq 1 \text{ und } j = 1 \\ c_{i,Einsatz} & \text{für } m = 1 \\ c_{i,j-1}^{m-1} & \text{sonst} \end{cases}$$

$$q_{i,alt} = \begin{cases} 0 & \text{für } j = 1 \\ q_{i,j-1}^m & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Berechnung erfolgt solange die maximale Adsorptionszeit $t_{ads,max}$ nicht erreicht worden ist, bzw. die Abbruchbedingung nicht erfüllt wird. Falls die maximale Anzahl der Iterationsschritte $niteration$ erreicht wird, wird eine Warnung ausgegeben um anzuzeigen, dass das Gleichgewicht eventuell nicht richtig berechnet wurde. Am Ende der Berechnung werden die folgenden Parameter ausgegeben:

- die Dauer des Adsorptionsprozesses t_{ads}
- die gesamte Einsatzmenge $n_{Einsatz}$
- die gesamte Molmenge $n_{Raffinat}$ des Raffinats und die über die Zeit gemittelte Raffinatzusammensetzung $y_{i,Raffinat}$
- die Beladung $q_{ads,Ende}$ und die Zusammensetzung des Adsorbats $x_{i,ads}$

Zusätzlich kann der Verlauf der Beladung und der Gaskonzentration über die Adsorberlänge zu jedem beliebigen Zeitpunkt graphisch ausgegeben werden. In Abbildung 5-4 ist ein Beispiel für den Verlauf der Konzentration und der Beladung über die dimensionslose Betthöhe $\zeta = x/H$ des Adsorbens dargestellt. Bei der Simulation wurde angenommen, dass das Adsorbens vor der Adsorption vollständig regeneriert wurde. Das Einsatzgemisch

Modellierung eines PSA-Prozesses

besteht aus 60 mol% Wasserstoff und 40 mol% Ethylen, der Adsorptionsdruck ist 2500 kPa, die Temperatur ist 234,1 K.

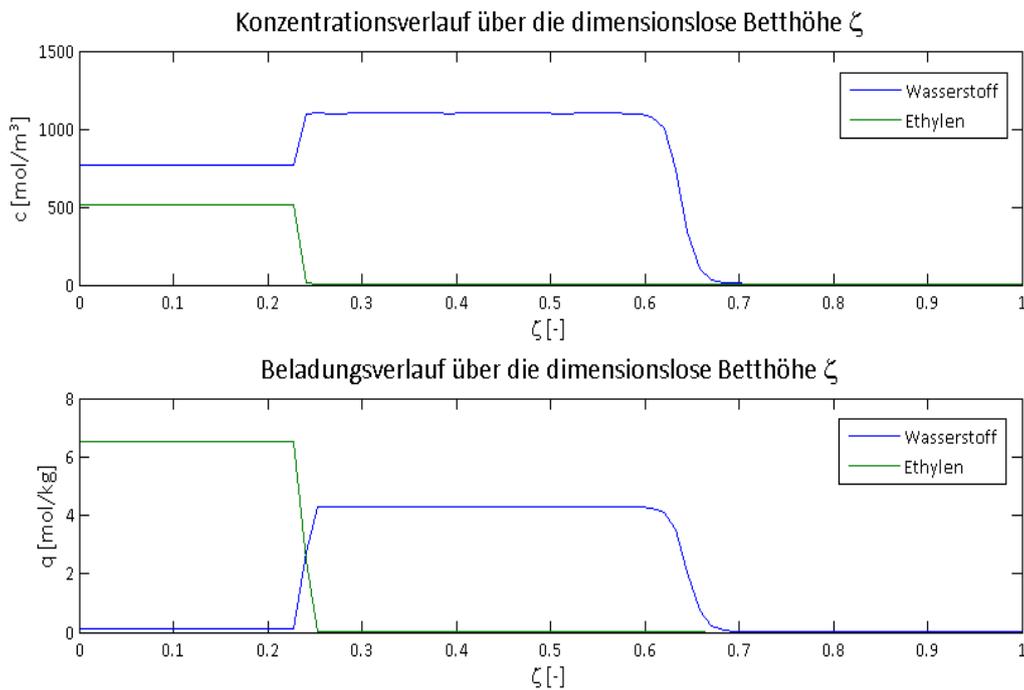


Abbildung 5-4: Konzentrations- und Beladungsverlauf eines Gemisches bestehend aus 60 mol% Wasserstoff und 40 mol% Ethylen bei Adsorption mit Aktivkohle über die dimensionslose Betthöhe ζ ($t_{\text{ads}}=120$ s, $P=2500$ kPa, $T=234,1$ K)

Die Konzentrationsfront von Wasserstoff ist bis $\zeta = 0,7$ vorgestoßen, die von Ethylen befindet sich bei $\zeta = 0,25$. Es ist ersichtlich, dass der bereits adsorbierte Wasserstoff von Ethylen größtenteils verdrängt wird. Dies geschieht aufgrund der größeren Adsorbierbarkeit von Ethylen. Dadurch nimmt auch die Gasphasenkonzentration von Wasserstoff zu und liegt nach der Konzentrationsfront von Ethylen über der Einsatzkonzentration.

Abbildung 5-5 zeigt die zeitliche Änderung des Beladungsverlaufs über die dimensionslose Betthöhe ζ .

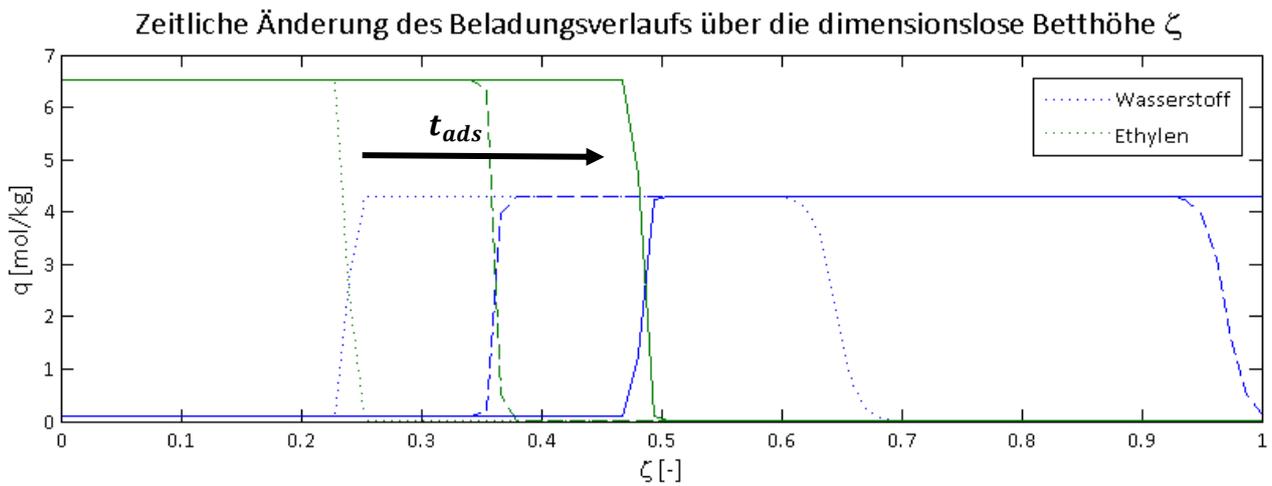


Abbildung 5-5: Zeitliche Änderung des Beladungsverlaufs über die dimensionslose Betthöhe ζ

5.2 Entspannung auf Desorptionsdruck

Für die Berechnung des Entspannungsschrittes ist, zusätzlich zu den in Abschnitt 5.1 erwähnten Parametern, lediglich die Eingabe des Desorptionsdrucks P_{des} notwendig. Es wird angenommen, dass sich das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Adsorbatphase nach der Druckabsenkung unverzüglich einstellt. Die Beladung des Adsorbens und die Konzentration in der Gasphase zu Beginn des Entspannungsprozesses entsprechen jenen, die am Ende des Adsorptionsschrittes vorherrschen.

Die Berechnung erfolgt wie für den Hochdruck-Adsorptionsprozess in Abbildung 5-3 dargestellt, mit der Ausnahme, dass die Zeitschleife und die Abbruchbedingung „Raffinatzusammensetzung“ wegfallen. Es wird angenommen, dass sich das Gleichgewicht in jedem Kontrollvolumen unabhängig einstellt. Für die Initialisierung der Variablen $c_{i,alt}$ und $q_{i,alt}$ im ersten Iterationsschritt $n = 1$ gilt:

$$c_{i,alt} = c_{i,ads,Ende}$$

$$q_{i,alt} = q_{i,ads,Ende}$$

Am Ende des Entspannungs-Prozesses ist der Druck im Adsorber gleich dem Desorptionsdruck P_{des} , und es herrscht Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Adsorbatphase. Es werden folgende Werte errechnet:

- Extraktmenge $n_{Extrakt}$ und Zusammensetzung $y_{Extrakt}$

- Beladung $q_{des,Ende}$ des Adsorbens am Ende des Desorptionsschrittes und Zusammensetzung $x_{i,des}$ des Adsorbats

Die Extraktmenge $n_{Extrakt}$ ergibt sich aus der Differenz der Molmenge, die am Ende des Adsorptionsschrittes im Adsorber ist und jener, die sich nach dem Desorptionsschritt im Adsorber befindet.

5.3 Spülvorgang

Das Spülen erfolgt mit dem Raffinat bei Desorptionsdruck im Gegenstrom. Dadurch werden die „schweren Komponenten“ wieder in Richtung Einlass zurückgedrängt. Die Gasgeschwindigkeit v_g kann beim Spülen durch die geringe Gasdichte im Allgemeinen größer sein bei der Adsorption. Generell gilt, dass der Adsorptionsprozess, die Zykluszeit bestimmt. Bei einem kontinuierlichen PSA-Prozess mit zwei Adsorbern ist die maximale Spülzeit $t_{spül,max}$ auf jeden Fall kleiner als die Zeit t_{ads} , die für die Adsorption benötigt wird.

Der Berechnungsalgorithmus ist prinzipiell gleich wie in Abbildung 5-3 dargestellt. Die Laufvariable j für die Zeit geht in diesem Fall jedoch von 1 bis $ndeltatspuel$. Der Parameter $ndeltatspuel$ gibt die Anzahl der Zeitschritte bis zum Erreichen der maximalen Spülzeit $t_{spül}$ wieder. Die Berechnung wird beendet, sobald die Zeit $t_{spül}$ erreicht wurde, weitere Abbruchkriterien gibt es nicht. Es ist darauf zu achten, dass die Spülung im „Gegenstrom“ erfolgt. Das bedeutet, dass das Spülgas dort eingebracht wo zuvor das Raffinat abgezogen wurde. Die Laufvariable m wird dementsprechend nicht vom Einlassventil des Einsatzstromes, sondern von der anderen Seite des Adsorbers gezählt. Für die Initialisierung der Variablen $c_{i,alt}$ und $q_{i,alt}$ im ersten Iterationsschritt $n = 1$ gilt:

$$c_{i,alt} = \begin{cases} c_{i,des,Ende} & \text{für } m \neq 1 \text{ und } j = 1 \\ c_{i,Raffinat} & \text{für } m = 1 \\ c_{i,j-1}^{m+1} & \text{sonst} \end{cases}$$

$$q_{i,alt} = \begin{cases} q_{i,des,Ende}^m & \text{für } j = 1 \\ q_{i,j-1}^m & \text{sonst} \end{cases}$$

Beim Spülen fällt ein Gas an, das bei vielen Prozessen als „Abfallprodukt“ entsorgt oder verbrannt wird. Eine andere Möglichkeit ist, dieses Gas dem Einsatzstrom wieder zuzuführen, also zu recyceln. Zu untersuchen, was bei dem vorliegenden Prozess am

ökonomischsten ist, ist nicht Ziel dieser Arbeit. In dieser Arbeit wird angenommen, dass der beim Spülen anfallende Gasstrom nicht recycelt wird. Am Ende der Berechnungen werden die Werte der folgenden Parameter ausgegeben:

- Molmenge $n_{sp\ddot{u}lgas}$ des benötigten Raffinats zum Spülen
- Anfallende Gasmenge $n_{sp\ddot{u}l}$ und Zusammensetzung $y_{i,sp\ddot{u}l}$ dieses Gases

Abbildung 5-6 zeigt ein Beispiel für die zeitliche Änderung des Beladungsverlaufs über die dimensionslose Betthöhe $\zeta = x/H$.

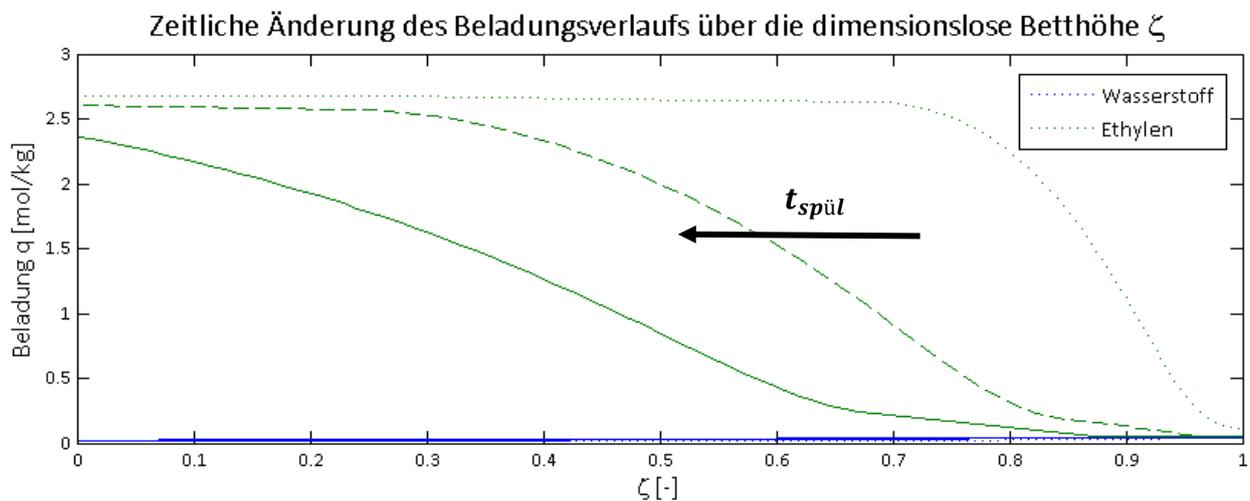


Abbildung 5-6: Zeitliche Änderung des Beladungsverlaufs über die dimensionslose Betthöhe ζ

5.4 Druckaufbau

Der Druckaufbau kann wahlweise mit dem Einsatz im Gleichstrom oder mit dem Raffinat im Gegenstrom erfolgen. Die zweite Variante hat den Vorteil, dass sich die Konzentrationsfront weiter in Richtung Einlass verschiebt. Sollte das Raffinat jedoch mit schweren Komponenten verunreinigt sein, besteht die Gefahr, dass diese im hinteren Teil des Adsorbers adsorbieren. In diesem Fall ist die erste Variante zu bevorzugen. Der Berechnungsalgorithmus deckt sich teilweise mit dem der Hochdruckadsorption und ist in Abbildung 5-7 dargestellt.

Die erste Abbruchbedingung ist das Erreichen des Drucks P_{ads} im Adsorber, die zweite ist das Überschreiten einer vorgegebenen Zeit $t_{verd,max}$ und ist für den Fall einer Endlosschleife eingebaut.

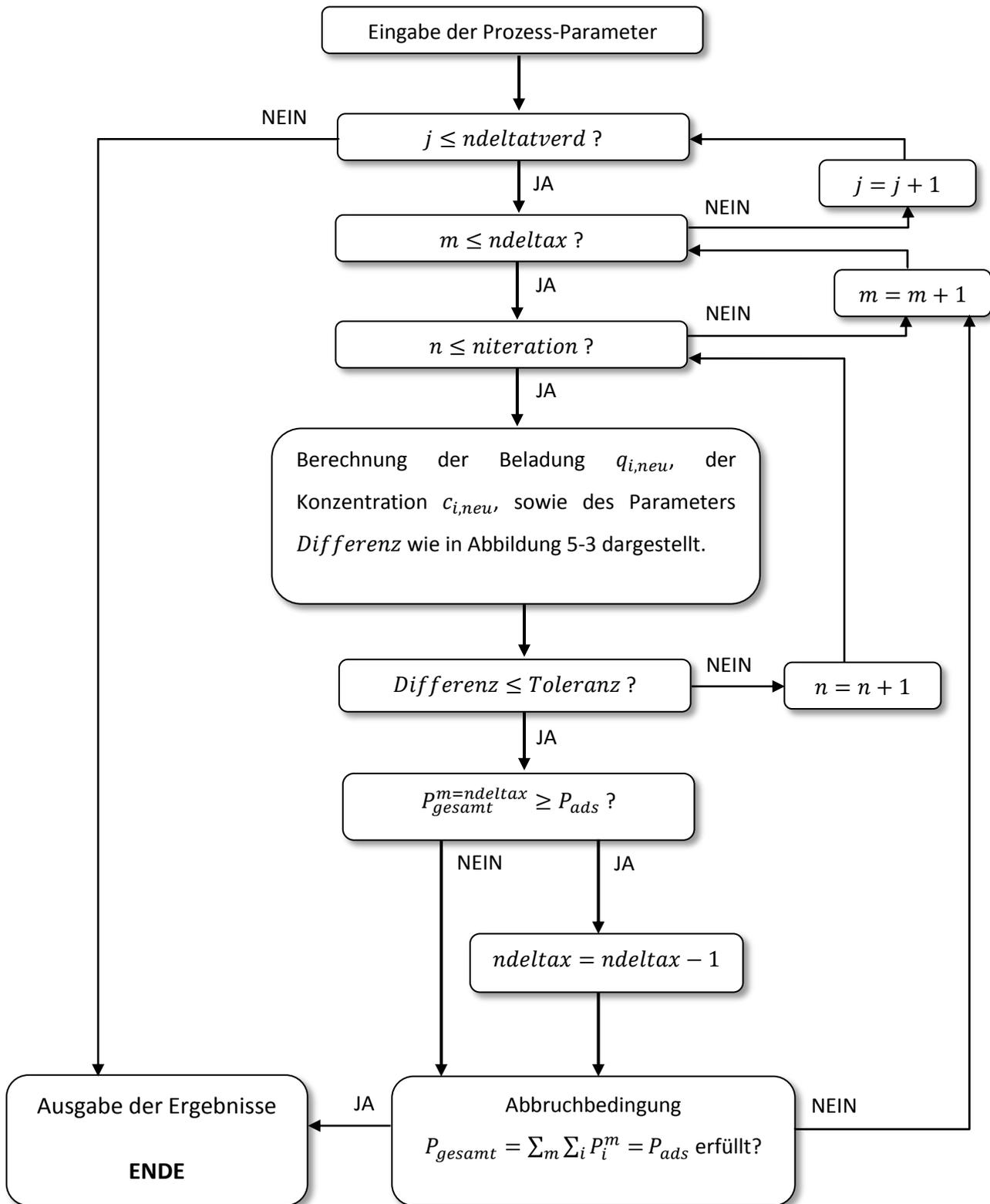


Abbildung 5-7: Flussdiagramm für die Berechnung des Verdichtungsprozesses

Beim Spülen strömt das Raffinat im Gegenstrom durch den Adsorber, das Einlassventil für den Einsatz ist geschlossen. Um das zu berücksichtigen wird die Molmenge im letzten Kontrollelement ($m = m_{Anfang}$) immer addiert, bis der Gesamtdruck in diesem

Modellierung eines PSA-Prozesses

Volumenelement den Adsorptionsdruck P_{ads} überschreitet. Sobald P_{ads} überschritten wird, ist die Berechnung in diesem Volumenelement abgeschlossen, und die Laufvariable m für den Ort wird um eins reduziert. Für die Initialisierung der Variablen $c_{i,alt}$ und $q_{i,alt}$ im ersten Iterationsschritt $n = 1$ gilt:

$$c_{i,alt} = \begin{cases} c_{i,Raffinat} & \text{für } m = 1 \\ c_{i,j-1}^m + c_{i,j-1}^{m+1} & \text{für } m = ndelta \\ c_{i,j-1}^{m+1} & \text{sonst} \end{cases}$$

$$q_{i,alt} = \begin{cases} q_{i,spül,Ende}^m & \text{für } j = 1 \\ q_{i,j-1}^m & \text{sonst} \end{cases}$$

Am Ende des Druckaufbaus werden die folgenden Parameter ausgegeben:

- die Raffinatmenge n_{verd} für den Druckaufbau
- die benötigte Zeit t_{verd}
- Prozentueller Anteil des Raffinats, das für den Druckaufbau und das Spülen (im Falle aufgewendet wird

Zusätzlich kann, wie bei den anderen Prozessschritten, der Verlauf der Beladung und der Gaskonzentration über die Adsorberlänge graphisch ausgegeben werden.

5.5 Simulation des gesamten PSA-Prozesses

Bei der Simulation werden die vier Prozessschritte nacheinander in der angegebenen Reihenfolge berechnet. Alle benötigten Prozessparameter sind am Anfang des Berechnungsfiles einzugeben, ebenso ist anzugeben ob der Druckaufbau mit Raffinat oder mit dem Einsatzstrom erfolgen soll. Zu Beginn der Berechnung sind die Beladung des Adsorbens und die Gaskonzentration im Adsorber vor dem Adsorptionsschritt nicht bekannt. Daher erfolgt die Berechnung in zwei Durchgängen, wobei die Initialisierung der Variablen $c_{i,alt}$ und $q_{i,alt}$ für den ersten Iterationsschritt $n = 1$ im ersten Durchgang, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben erfolgt. Im zweiten Durchgang sind die Anfangsbeladung und Gaskonzentration im Adsorber gleich jener, die am Ende des Druckaufbaus herrschen. Somit gilt:

$$c_{i,alt} = \begin{cases} c_{i,verd,Ende} & \text{für } m \neq 1 \text{ und } j = 1 \\ c_{i,Einsatz} & \text{für } m = 1 \\ c_{i,j-1}^{m-1} & \text{sonst} \end{cases}$$

$$q_{i,alt} = \begin{cases} q_{i,verd,Ende} & \text{für } j = 1 \\ q_{i,j-1}^m & \text{sonst} \end{cases}$$

Im folgenden Abschnitt wird ein PSA-Prozess für die Trennung der vier Komponenten exemplarisch berechnet.

5.6 Exemplarische Auslegung eines Adsorptionsprozesses für das betrachtete Einsatzgemisch

In diesem Abschnitt wird die Vorgangsweise bei der Simulation des PSA-Prozesses gezeigt. In Tabelle 5-1 sind die Zusammensetzung und der Molen- bzw. Volumenstrom des aufzutrennenden Gemisches zusammengefasst. Der Einsatz liegt bei einer Temperatur von 234,1 K und einem Druck von 3253 kPa vor.

	$y_{Einsatz}$ [-]	$\dot{n}_{i,Einsatz}$ [kmol/h]	$\dot{V}_{i,Einsatz}$ [Nm ³ /h]
Wasserstoff	0,2019	1165,0	26108,0
Methan	0,3416	1971,3	44183,8
Ethan	0,0811	467,6	10484,7
Ethylen	0,3754	2166,6	48556,8
GESAMT	1	5770,5	129333,3

Tabelle 5-1: Zusammensetzung und Molen- bzw. Volumenstrom des aufzutrennenden Gemisches

Im ersten Schritt wird ein grobes Konzept für die Trennung der Komponenten erstellt. Für ein optimales Ergebnis bei der Trennung sind vorab ausführliche Parameterstudien notwendig, welche jedoch nicht Teil dieser Arbeit sind. Für die Trennaufgabe wird das in Abbildung 5-8 dargestellte Konzept vorgeschlagen.

Die Berechnung des PSA-Prozesses erfolgt für jeden der drei in Abbildung 5-8 dargestellten Adsorber separat. Für jeden dieser Adsorber gibt es einen zweiten, baugleichen, in dem der PSA-Prozess zeitversetzt abläuft, wodurch der Prozess kontinuierlich stattfindet. Der Produktstrom 1 aus Abbildung 5-8 soll mit Wasserstoff angereichert sein, Produktstrom 2 mit Methan, Produktstrom 3 mit Ethan und Produktstrom 4 mit Ethylen. Bevor mit der Simulation des Prozesses in Adsorber 1 begonnen werden kann, muss die maximal mögliche

Modellierung eines PSA-Prozesses

Gasgeschwindigkeit $v_{g,LR}$ und der daraus resultierende Innendurchmesser d berechnet werden. Die Berechnung wird an dieser Stelle exemplarisch für einen Adsorber durchgeführt, die Vorgangsweise ist in Abschnitt 2.7.1 erklärt.

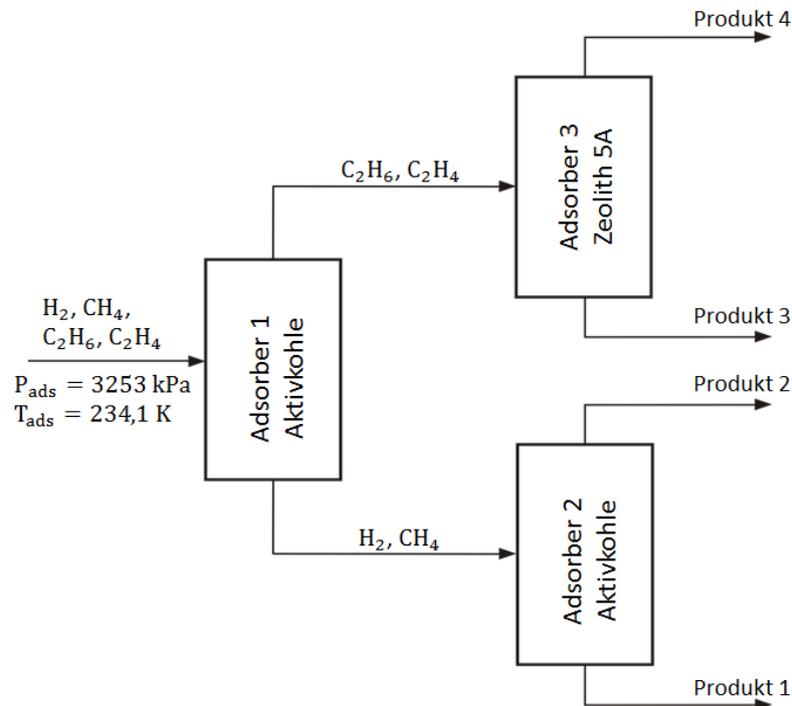


Abbildung 5-8: Konzept für die Trennung der Gemischkomponenten

Die Leerrohrströmungsgeschwindigkeit $v_{g,LR}$ kann bei Kenntnis der Gasdichte $\rho_{g,Eingang}$ am Adsorbereingang und dem Gasbelastungsfaktor F mit Gleichung 2-52 berechnet werden. Für die Berechnung der Gasdichte $\rho_{g,Eingang}$ wird zuerst das gemittelte molare Gewicht \overline{MG} ermittelt.

$$\overline{MG} = 0,2 \cdot 2,02 + 0,34 \cdot 16,04 + 0,08 \cdot 30,07 + 0,38 \cdot 28,05 = 18,92 \text{ [kg/kmol]} \quad 5-10$$

Die Gasdichte wird mit Gleichung 2-53 berechnet:

$$\rho_g = \frac{32,53 \cdot 10^5 \cdot}{8314,46 \cdot 234,1} = 31,51 \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad 5-11$$

Der F -Faktor liegt erfahrungsgemäß zwischen 0,2 und 0,4 und wird in erster Näherung gleich 0,3 gesetzt. Damit folgt für die Geschwindigkeit $v_{g,LR}$:

$$v_{g,LR} = \frac{0,3}{\sqrt{31,51}} = 0,0534 \text{ [m/s]} \quad 5-12$$

Modellierung eines PSA-Prozesses

Die benötigte Querschnittsfläche A_Q des Adsorbers ergibt sich aus dem Volumenstrom $\dot{V}_{Einsatz}$, der aus Gleichung 5-13 berechnet wird, und der Strömungsgeschwindigkeit $v_{g,LR}$.

$$\dot{V}_{Einsatz} = \frac{129333,3}{3600} \cdot \frac{101,33}{3253} \cdot \frac{234,1}{273,15} = 0,9591 \text{ [m}^3/\text{s]} \quad 5-13$$

$$A_Q = \frac{0,95905}{0,0534} = 17,96 \text{ [m}^2\text{]} \quad 5-14$$

Daraus berechnet sich ein Durchmesser d von 4,782 m, was für einen Adsorber definitiv zu groß ist. Für einen akzeptablen Wert wird angenommen, dass für die Trennaufgabe 12 Adsorber (2×6) zur Verfügung stehen. Damit ergibt sich für den Durchmesser d der Wert 1,95 m. Es wird der nächstgrößere genormte Durchmesser $d = 2$ m gewählt. Das ergibt eine Querschnittsfläche von 3,14 m² und eine Leerrohrgeschwindigkeit $v_{g,LR} = 0,0509$ m/s. Abschließend muss noch die Schütthöhe H_{eff} festgelegt werden. Bei isothermen Prozessen beeinflusst die Schütthöhe lediglich die Zykluszeit des PSA-Prozesses und hat keinen Einfluss auf die Produktreinheit und die Ausbeute. Typische Werte für die Schütthöhe liegen zwischen 0,5 und 1,5 Meter. Bei der vorliegenden Trennaufgabe sind jedoch sehr große Gasmengen zu adsorbieren, daher wird für den Beginn eine Betthöhe H_{eff} von 4 Metern angenommen.

Adsorber 1

In Tabelle 5-2 sind die Parameter für die Simulation des ersten Adsorbers zusammengefasst. Die Gaszusammensetzung entspricht jener, die in Tabelle 5-1 angeführt ist, die Stoffeigenschaften für Aktivkohle werden Tabelle 11-2 entnommen. Der Desorptionsdruck P_{des} wurde sehr niedrig gewählt, was notwendig ist, wenn das Extrakt mit einer hohen Reinheit gewonnen werden soll. Für den Druckaufbau wird ein Teil des Raffinats verwendet.

\dot{V}_{Norm}	v_{LR}	ρ_s	ρ_P	ρ_B	d	H_{eff}	P_{ads}	T_{ads}	P_{des}
[Nm ³ /h]	[m/s]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m]	[m]	[kPa]	[K]	[kPa]
21556	0,0509	2000	850	500	2	4	1500	234,1	10

Tabelle 5-2: Prozessparameter für die Simulation des PSA-Prozesses in Adsorber 1

In Tabelle 5-3 sind die Ergebnisse der Simulation des ersten Adsorbers zusammengefasst. Der Adsorptionsprozess dauert 306,5 Sekunden, was sich mit den typischen Zykluszeiten von PSA-Prozessen von wenigen Minuten deckt. In Tabelle 5-3 wird jener Strom als *Raffinat gesamt* bezeichnet, der beim Adsorptionsschritt als Raffinat anfällt. 62,39 % dieses Stromes

werden zum Spülen und für den Druckaufbau verwendet, so dass der wahre Produktstrom *Raffinat real* gleich dem *Raffinat gesamt* abzüglich des *Spülgases* und des *Einsatzes für den Druckaufbau* ist. Als Verlust gelten jedoch nur jene 8,47 %, die für den Spülprozess aufgebracht werden. Die Molmenge, die beim Druckaufbau in den Adsorber eingebracht wird, fällt beim Adsorptionsschritt wieder als Raffinat an.

	Molmenge [mol/Zyklus]	Molenstrom [mol/s]	Y_{H_2} [-]	Y_{CH_4} [-]	$Y_{C_2H_6}$ [-]	$Y_{C_2H_4}$ [-]
Einsatz	82043	267,68	0,2019	0,3416	0,0811	0,3754
Raffinat gesamt	78623	-	0,3738	0,6018	0,0003	0,0242
Raffinat real	29568	96,47	0,3738	0,6018	0,0003	0,0242
Extrakt	41753	136,23	0,0796	0,1742	0,1359	0,6102
Spülgas	6658	-	0,3738	0,6018	0,0003	0,0242
Abfallstrom	10666	34,80	0,2319	0,3149	0,0744	0,3787
Einsatz Druckaufbau	42397	-	0,3738	0,6018	0,0003	0,0242

Tabelle 5-3: Ergebnisse der Simulation des Adsorbers 1 aus Abbildung 5-8

In Tabelle 5-3 ist ersichtlich, dass der Molenstrom, der beim Spülen anfällt, eine ähnliche Zusammensetzung hat wie der Einsatzstrom. Es bietet sich daher an, diesen Strom zu recyceln. Der Raffinatstrom mit den schwer adsorbierbaren Komponenten Wasserstoff und Methan kann mit einer hohen Reinheit (97,56 %) gewonnen werden. Das Extrakt enthält trotz des niedrigen Desorptionsdrucks P_{des} einen hohen Anteil an leichten Komponenten (25,38 %). Das ist darauf zurückzuführen, dass sich zu Beginn des Desorptionsschrittes größere Mengen an Wasserstoff und Methan im Gasraum des Adsorbers befinden und somit im Extraktstrom anfallen. Eine Möglichkeit um die Reinheit des Extrakts zu erhöhen ist, zuerst einen Druckausgleich mit einem frisch regenerierten Adsorber durchzuführen und erst dann auf Desorptionsdruck zu entspannen.

Adsorber 2

Das Raffinat soll in einem zweiten, mit Aktivkohle bestückten Adsorber, in einen mit Methan angereicherten Extraktstrom und einen mit Wasserstoff angereicherten Raffinatstrom aufgetrennt werden. In Tabelle 5-4 sind die Prozessparameter für Adsorber 2 zusammengefasst. Der Adsorptionsdruck P_{ads} wurde geschätzt, für die Trennung des gesamten Einsatzstromes sind 8 Adsorber (2×4) mit einem Adsorberdurchmesser von je 1,6 Meter erforderlich.

\dot{V}_{Norm}	v_{LR}	ρ_s	ρ_P	ρ_B	d	H_{eff}	P_{ads}	T_{ads}	P_{des}
[Nm ³ /h]	[m/s]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m]	[m]	[kPa]	[K]	[kPa]
11130	0,0934	2000	850	500	1,6	4	1500	234,1	10

Tabelle 5-4: Prozessparameter für die Simulation des PSA-Prozesses in Adsorber 2

Der Adsorptionsschritt dauert 285 Sekunden, die Ergebnisse der Simulation sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass Wasserstoff mit einer hohen Reinheit (95,56 %) gewonnen werden kann, die deutlich über der geforderten Reinheit von 85 % liegt. 67,59 % des Raffinats werden für das Spülen und den Druckaufbau aufgebracht. Der Extraktstrom besteht zu 82,41% aus Methan, da das Methan im Prozess für die Befeuerung der Spaltgasöfen verwendet wird, wären die Verunreinigungen Verluste.

	Molmenge	Molenstrom	y_{H_2}	y_{CH_4}	$y_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$y_{\text{C}_2\text{H}_4}$
	[mol/Zyklus]	[mol/s]	[-]	[-]	[-]	[-]
Einsatz	41241	144,71	0,3902	0,5859	0,0004	0,0235
Raffinat gesamt	33580	-	0,9556	0,0444	0	0
Raffinat real	10884	38,19	0,9556	0,0444	0	0
Extrakt	26813	94,08	0,1475	0,8241	0,003	0,0281
Spülgas	2201	-	0,9556	0,0444	0	0
Abfallstrom	3503	12,29	0,5595	0,3731	0,0018	0,0656
Einsatz Druckaufbau	20495	-	0,9556	0,0444	0	0

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Simulation des Adsorbers 2 aus Abbildung 5-8

Adsorber 3

Das Extrakt aus Adsorber 1 soll in einem Adsorber mit Zeolith 5A in einen Raffinatstrom, der mit Ethan angereichert ist, und ein mit Ethylen angereichertes Extrakt getrennt werden. Zeolith 5A wurde aufgrund der Formen der Reinstoff-Isothermen gewählt (siehe Abbildung 11-3), welche nahelegen, dass Ethylen besser adsorbiert wird als die anderen drei Komponenten. Für die Trennung sind insgesamt 12 Adsorber erforderlich, es wird angenommen, dass der Extraktstrom vor dem Eintritt in den Adsorber auf einen Druck P_{ads} von 500 kPa verdichtet wird.

\dot{V}_{Norm}	v_{LR}	ρ_s	ρ_P	ρ_B	d	H_{eff}	P_{ads}	T_{ads}	P_{des}
[Nm ³ /h]	[m/s]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m]	[m]	[kPa]	[K]	[kPa]
10993	0,1531	2600	1300	750	2,1	4	500	234,1	10

Tabelle 5-6: Prozessparameter für die Simulation des PSA-Prozesses in Adsorber 3

Modellierung eines PSA-Prozesses

Der Hochdruck-Adsorptionsschritt dauert 252,2 Sekunden, die Ergebnisse sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst.

	Molmenge	Molenstrom	y_{H_2}	y_{CH_4}	$y_{C_2H_6}$	$y_{C_2H_4}$
	[mol/Zyklus]	[mol/s]	[-]	[-]	[-]	[-]
Einsatz	34693	137,56	0,0796	0,1742	0,1359	0,6102
Raffinat gesamt	20129	-	0,2603	0,5488	0,166	0,0249
Raffinat real	5003	19,84	0,2603	0,5488	0,166	0,0249
Extrakt	18760	74,39	0,0107	0,0878	0,1888	0,7126
Spülgas	5749	-	0,2603	0,5488	0,166	0,0249
Abfallstrom	10140	40,21	0,1464	0,1628	0,0509	0,64
Einsatz Druckaufbau	9377	-	0,2603	0,5488	0,166	0,0249

Tabelle 5-7: Ergebnisse der Simulation des Adsorbers 3 aus Abbildung 5-8

Das Extrakt besteht zu 71,26 % aus Ethylen, was deutlich unter der erforderlichen Reinheit von 98 % liegt. Eine höhere Reinheit würde man mit einem niedrigeren Desorptionsdruck, bzw. durch einen Druckausgleich mit einem zweiten Adsorber vor dem Entspannen auf Desorptionsdruck erzielen. Das Raffinat ist eine Mischung aus Wasserstoff, Methan, Ethan und kleinen Teilen von Ethylen. Dieser Strom konnte nicht wie geplant mit Ethan angereichert werden, was wegen des hohen Anteils an Wasserstoff und Methan im Eingangsstrom und der geringen Adsorbierbarkeit dieser beiden Komponenten gegenüber Ethan absehbar war.

Gesamtprozess

In Tabelle 5-8 sind die Molenströme und Zusammensetzungen der vier Produktströme der drei PSA-Prozesse zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass die Abfallströme, die beim Spülen anfallen, 31,86 % des gesamten Einsatzstromes ausmachen.

Die Produktausbeute gibt den Anteil der Menge einer Komponente in dem für sie bestimmten Produktstrom, bezogen auf ihre Menge im Einsatzstrom, an. Die Produktausbeute von Wasserstoff liegt bei 45 %, die von Methan bei 56,5 %, jene von Ethylen bei 52,8 % und die von Ethan liegt lediglich bei 15,2 %. Die Produktausbeute lässt sich durch ein Recyceln der Abfallströme erhöhen.

	Molenstrom	y_{H_2}	y_{CH_4}	$y_{C_2H_6}$	$y_{C_2H_4}$
	[mol/s]	[-]	[-]	[-]	[-]
Einsatz	1606,06	0,2019	0,3416	0,0811	0,3754
Produkt 1	152,76	0,9556	0,0444	0	0
Produkt 2	376,32	0,1475	0,8241	0,0030	0,0281
Produkt 3	119,02	0,2603	0,5488	0,1660	0,0249
Produkt 4	446,31	0,0107	0,0878	0,1888	0,7126
Abfall	511,64	0,1701	0,2486	0,0491	0,5322

Tabelle 5-8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation der gesamten Trennaufgabe

Folgende Schlussfolgerungen können aus dem Simulationsbeispiel gezogen werden:

- Um abschätzen zu können, wo die Grenzen des Adsorptionsprozesses für die Trennung der vier Komponenten liegen, sind Parameterstudien zu den Prozessbedingungen notwendig.
- Wasserstoff kann mittels Adsorption mit einer hohen Reinheit gewonnen werden, da er aufgrund seiner geringen Affinität zu den Oberflächen der Adsorbentien kaum adsorbiert wird.
- Will man Komponenten, die bevorzugt adsorbiert werden, mit einer hohen Reinheit gewinnen, sind zusätzliche Prozessschritte, wie z.B. ein Druckausgleich mit einem frisch regenerierten Adsorber, notwendig. Der in dieser Arbeit modellierte Skarstrom-Kreislauf ist für solche Trennaufgaben nicht geeignet.
- Um eine hohe Produktausbeute zu erreichen, ist ein Recyceln der beim Spülen des Adsorbers anfallenden Ströme unbedingt notwendig.
- Für die Trennung der Komponenten mit dem vorliegenden Konzept sind insgesamt 32 Adsorber notwendig, wobei vorausgesetzt wird, dass die Adsorber Drücken zwischen 3253 und 10 kPa standhalten. Ob die Trennung mittels Druckwechseladsorption wirtschaftlicher ist als mittels Kryodestillation, hängt daher voraussichtlich von den Investitionskosten ab.

Die Rechenzeit für einen PSA-Prozess mit vier adsorbierbaren Komponenten liegt bei einem Pentium 4 Prozessor (3 GHz), je nach Ortsschrittweite Δx und Prozessbedingungen, zwischen 4 und 8 Stunden.

6 Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Untersuchung der Möglichkeit einer adsorptiven Trennung eines Gemisches leichter Spaltgase aus der Ethylenanlage der OMV Wien Schwechat bestehend aus leichten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff. Dazu war eine Auswahl von geeigneten Adsorbentien zu treffen und ein Modell für eine möglichst genaue Berechnung von adsorptiven Mehrkomponenten-Gleichgewichten zu finden. Zudem sollte ein PSA-Prozess modelliert werden um eine erste Abschätzung der erzielbaren Produktreinheiten zu erhalten.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Aktivkohle, ETS-10, Zeolith 13X, Zeolith 5A und Silicalite-1 als geeignete Adsorbentien für die Trennaufgabe ermittelt. Für die Adsorbens-Adsorptiv-Systeme wurden Gleichgewichtsdaten gesammelt und die Parameter der Langmuir- und der Tóth-Gleichung mittels Datenregression ermittelt. Es wurde gezeigt, dass das Gleichgewicht für alle Adsorbentien mit der Tóth-Gleichung genauer beschrieben werden kann als mit der Gleichung nach Langmuir. Um eine Berechnung von Gleichgewichten für jede beliebige Systemtemperatur zu ermöglichen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Parameter b und q_m der Langmuir-Gleichung, bzw. b^* , q_m und t der Tóth-Gleichung untersucht. Für die Parameter der Gleichung nach Tóth hat sich herausgestellt, dass die Temperaturabhängigkeit am zuverlässigsten beschrieben werden kann, wenn der Heterogenitätsparameter t konstant gehalten wird.

Anschließend wurden drei Modelle (erweitertes Langmuir-, IAST-Langmuir und IAST-Tóth-Modell) für die Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten mittels RMSEP-Wert verglichen. Mit dem IAST-Tóth Modell kann die Mehrkomponenten-Adsorption an ETS-10 genauer beschrieben werden als mit den anderen beiden Modellen, bei allen anderen Adsorbentien ist jedoch das erweiterte Langmuir-Modell zu bevorzugen. Die gute Beschreibung des Gleichgewichts mit der erweiterten Langmuir-Gleichung ist darauf zurückzuführen, dass die vier Komponenten eine ähnlich große monomolekulare Beladung q_m aufweisen. Zusätzlich wurde die Auswirkung der Nicht-Idealität der Gasphase auf das Adsorptions-Gleichgewicht untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Prognosefehler der Mehrkomponenten-Modelle zu mehr als 90 % auf die Nicht-Idealität der Adsorbat-Phase zurückzuführen sind.

Zusammenfassung

Abschließend wurde ein vierstufiger PSA-Prozess, basierend auf dem Lokalen-Gleichgewichts-Modell, in Matlab® modelliert. Die Trennaufgabe wurde zudem einmal exemplarisch gelöst um eine erste Abschätzung der erzielbaren Produktreinheit zu erhalten und um eventuelle Probleme aufzuzeigen. Mit dem aufgestellten Trennkonzept konnte Wasserstoff mit einer Reinheit von 95,56 % gewonnen werden. Zudem fiel bei dem Prozess ein mit 82,41 % angereicherter Methanstrom und ein mit 71,26 % angereicherter Ethylenstrom an. Ethan konnte nicht in konzentrierter Form gewonnen werden. Die Produktausbeuten der einzelnen Komponenten liegen zwischen 15,2 und 56,5 % und können durch Recyceln der beim Spülen anfallenden Ströme erhöht werden. Die Rechenzeit für einen kompletten PSA-Prozess mit vier adsorbierbaren Komponenten liegt bei einem Pentium 4 Prozessor (3 GHz), je nach Ortsschrittweite Δx und Prozessbedingungen, zwischen 4 und 8 Stunden.

7 Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde der Grundstein für die Untersuchung des Potentials der Adsorption für die Trennung der leichten Spaltgase aus der Ethylenerzeugung gelegt. Um abzuschätzen wo die Grenzen der Adsorption liegen und ob die Trennung mittels Adsorption ökonomischer ist als mit traditionellen Verfahren, sind weiterführende Arbeiten notwendig.

Im nächsten Schritt kann der Algorithmus zur Berechnung des PSA-Prozesses durch Implementation der Gleichgewichtsberechnung mit dem IAST-Langmuir und IAST-Tóth Modell erweitert werden. Um eine Verbesserung der Rechenzeiten zu erzielen ist eine Optimierung des Algorithmus hinsichtlich der Größe der Ortschaftweiten sowie der Anzahl der Stützstellen für die numerische Integration notwendig.

Des Weiteren sind für die Einsatzgemische des jeweiligen Trennschrittes Studien durchzuführen, die die Abhängigkeit der Produktreinheit, Produktausbeute und des Energieverbrauches von den wesentlichen Parametern wie Temperatur, Adsorptions- und Desorptionsdruck, Spülmenge, Zykluszeiten und des verwendeten Adsorbens untersuchen. Es ist auch zu überlegen, ob kinetische Effekte bei der Simulation des PSA-Prozesses berücksichtigt werden können. Die Herausforderung hierbei ist die Abschätzung der Stoffübergangparameter der Komponenten in der Mischung. In der Regel wird experimentell ermittelt, inwieweit kinetische Effekte eine Rolle beim Adsorptionsprozess spielen. Ebenso sind die Auswirkungen einer Rückführung des Spülstromes auf die Produktreinheit, wie auch diverse Weiterentwicklungen des Skarstrom-Kreislaufes zu prüfen.

Anschließend kann der Energiebedarf des PSA-Prozesses mit dem der Tieftemperaturdestillation verglichen werden. Apparatebauliche Überlegungen sind ebenfalls notwendig, da bei der Adsorption im Adsorber sehr hohe Drücke, und bei der Desorption sehr niedrige Drücke herrschen. Dadurch sind sehr stabile Adsorber notwendig, die sowohl im Hoch-, als auch im Niederdruckbereich den Prozessbedingungen standhalten, was die Investitionskosten erheblich erhöhen kann. Sollte sich herausstellen, dass die Adsorption theoretisch für die Trennung der Komponenten geeignet ist, ist eine Überprüfung dieser These mit einer Versuchsanlage im Labor sinnvoll.

8 Literaturverzeichnis

- [1] D. Bathen und M. Breitbach, Adsorptionstechnik, Berlin: Springer, 2001.
- [2] W. Kast, Adsorption aus der Gasphase, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
- [3] F. Schütt, „Poröse Materialien im Überblick,“ *Chemie Ingenieur Technik*, pp. 769-777, 2010, 82, No. 6.
- [4] R. T. Yang, Adsorbents: Fundamentals and Applications, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- [5] „Uni Kiel,“ [Online]. Available: <http://www.mmch.uni-kiel.de/Zeolithe>. [Zugriff am 8 November 2012].
- [6] S. Sircar und A. L. Myers, „Gas Separation by Zeolites,“ in *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc, 2003.
- [7] D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, 1984.
- [8] Uni Oldenburg, [Online]. Available: <http://oops.uni-oldenburg.de/volltexte/2000/438/pdf/kapitel02.pdf>. [Zugriff am 20 Juni 2012].
- [9] Helmholtz Zentrum Berlin, [Online]. Available: www.helmholtz-berlin.de. [Zugriff am 20 Juni 2012].
- [10] I. Langmuir, „The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum,“ *Journal of the American Chemical Society*, pp. 1361-1403, 1918.
- [11] E. Markham und A. Benton, „The Adsorption of Gas Mixtures by Silica,“ *Journal of the American Chemical Society*, p. 497, 1931.
- [12] D. M. Ruthven, S. Farooq und K. S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers,

1994.

- [13] M. Dubinin, „The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces,“ *Chemical Reviews*, pp. 235-241, 1960.
- [14] N. Al-Baghli und K. Loughlin, „Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene on Titanosilicate ETS-10 Zeolite,“ *J. Chem. Eng. Data*, pp. 843-848, 2005.
- [15] H. Abdul-Rehman, M. Hasanain und K. Loughlin, „Quarternary, Ternary, Binary, and Pure Component Sorption on Zeolites. 1. Light Alkanes on Linde S-115 Silicalite at Moderate to High Pressures,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 1525-1535, 1990.
- [16] N. Al-Baghli und L. K.F., „Binary and Ternary Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene on Titanosilicate ETS-10 Zeolite,“ *J. Chem. Eng. Data*, Nr. 51, pp. 248-254, 2006.
- [17] A. Anson, Y. Wang, C. Lin, T. Kuznicki und K. S.M., „Adsorption of ethane and ethylene on modified ETS-10,“ *Chemical Engineering Science* 63, pp. 4171-4175, 2008.
- [18] A. Romero-Pérez und G. Aguilar-Armenta, „Adsorption Kinetics and Equilibria of Carbon Dioxide, Ethylene, and Ethane on 4A(CECA) Zeolite,“ *J. Chem. Eng. Data*, Nr. 55, pp. 3625-3630, 2010.
- [19] A. Malek und S. Farooq, „Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon,“ *AIChE Journal*, Nr. 42, pp. 3191-3201, 1996.
- [20] G. Gamba, R. Rota, G. Storti, S. Carra und M. Morbidelli, „Adsorbed Solution Theory Models for Multicomponent Adsorption Equilibria,“ *AIChE Journal*, Nr. 35, pp. 959-966, 1989.
- [21] A. Myers und J. Prausnitz, „Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption,“ *AIChE Journal*, pp. 121-127, 1965.
- [22] H. Huemer und T. Wallek, *Skriptum Chemische Thermodynamik II*, Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik, TU Graz, 2008.

Literaturverzeichnis

- [23] G. Wilson, „Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing,“ *J. Am. Chem. Soc.*, Nr. 86, pp. 127-130, 1964.
- [24] D. Peng und D. Robinson, „Two and Three Phase Equilibrium Calculations for Systems Containing Water,“ *Can. J. Chem. Eng.*, Nr. 54, pp. 595-599, 1976.
- [25] C. W. Skarstrom, „Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption“. USA Patent 2,944,627, 12 Februar 1958.
- [26] K. S. Knaebel, „A "How To" Guide for Adsorber Design,“ [Online]. Available: <http://adsorption.com/publications/AdsorberDes2.pdf>. [Zugriff am 4 Dezember 2012].
- [27] K. Sattler und T. Adrian, Thermische Trennverfahren. Aufgaben und Auslegungsbeispiele, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 207.
- [28] „Universität Saarland,“ 2012. [Online]. Available: http://www.uni-saarland.de/fak8/heinzle/de/teaching/Bioverfahrenstechnik_P/TC1_Adsorption.pdf. [Zugriff am 14 Januar 2013].
- [29] S. Ergun, „Fluid flow through packed columns,“ *Chem. Eng. Prog.*, Nr. 48, pp. 89-94, 1952.
- [30] S. Kuznicki, „Large-Pored Crystalline Titanium Molecular Sieve Zeolites“. USA Patent 4,853,202, 1 August 1989.
- [31] M. Shi, C. C. Lin, T. M. Kuznicki, Z. Hashisho und S. M. Kuznicki, „Separation of a binary mixture of ethylene and ethane by adsorption on Na-ETS-10,“ *Chemical Engineering Science* 65, pp. 3494-3498, 2010.
- [32] M. Shi, A. M. Avila, T. M. Kuznicki und S. M. Kuznicki, „High pressure adsorptive separation of ethylene and ethane on Na-ETS-10,“ *Chemical Engineering Science* 66, pp. 2817-2822, 2011.
- [33] M. Gallo, T. Nenoff und M. Mitchell, „Selectivities for binary mixtures of hydrogen/methane and hydrogen/carbon dioxide in silicalite and ETS-10 by Grand

- Canonical Monte Carlo techniques," *Fluid Phase Equilibria*, Nr. 247, pp. 135-142, 2006.
- [34] E. Flanigen, J. Bennett, R. Grose, J. Cohen, R. Patton, R. Kirchner und J. Smith, „Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve," *Nature*, Nr. 271, pp. 512-516, 1978.
- [35] R. Reich, W. Ziegler und R. K.A., „Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, Nr. 19, pp. 336-344, 1980.
- [36] G. Nam, J. B., S. Kang, B. Lee und D. Choi, „Equilibrium Isotherms of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, N₂ and H₂ on Zeolite 5A Using a Static Volumetric Method," *J. Chem. Eng. Data*, pp. 72-76, 2005.
- [37] S. H. Hyun und R. P. Danner, „Equilibrium Adsorption of Ethane, Ethylene, Isobutane, Carbon Dioxide, and Their Binary Mixtures on 13X Molecular Sieves," *J. Chem. Eng. Data*, Nr. 27, pp. 196-200, 1982.
- [38] G. Kortüm und H. Lachmann, Einführung in die chemische Thermodynamik, Göttingen: Verlag Chemie GmbH, 1981.
- [39] K. Loughlin, A. Hasanain und H. Abdul-Rehman, „Quarternary, Ternary, Binary, and Pure Component Sorption on Zeolites. 2. Light Alkanes and Linde 5A and 13X Zeolites at Moderate to High Pressures," *Ind. Eng. Chem. Res*, Nr. 29, pp. 1535-1546, 1990.
- [40] M. Mofarahi und S. M. Salehi, „Pure and binary adsorption isotherms of ethylene and ethane on zeolite 5A," *Adsorption*, Oktober 2012.

9 Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
A	Spezifische Adsorbensoberfläche	m^2/mol
\vec{a}	Quadrupolmoment	esu cm^2
b	Langmuir-Parameter	$1/\text{bar}; 1/\text{kPa}$
b^*	Tóth-Parameter	$\text{bar}^t; \text{kPa}^t$
c	Gasphasenkonzentration	mol/m^3
d	Durchmesser	$\text{nm}, \text{Å}$
D_z	Axialer Dispersionskoeffizient	m^2/s
F	Gasbelastungsfaktor	$\text{Pa}^{1/2}$
f	Fugazität	$\text{bar}; \text{kPa}$
G	Freie Enthalpie	J
H	Schüttungshöhe Adsorbens	m
h_{ads}	Adsorptionsenergie	$\text{J}/\text{g}; \text{J}/\text{mol}$
ΔH	Enthalpieänderung	J/mol
K	Henry-Konstante, druckbezogen	$1/\text{bar}$
k	Geschwindigkeitskonstante	$\text{mol}/(\text{bar s})$
\dot{n}_{ads}	Adsorptionsgeschwindigkeit	mol/s
\dot{n}_{des}	Desorptionsgeschwindigkeit	mol/s
P	Druck	$\text{bar}; \text{kPa}$
\vec{p}	Dipolmoment	esu cm
q	Beladung	kmol/kg
q_m	(theoretisch erreichbare) monomolekulare Beladung	kmol/kg
R	Allgemeine Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol K})$
S	Entropie	J/K
S	Sorbent Selection Parameter	-
T	Temperatur	K
t	Heterogenitätsparameter der Tóth Isotherme	-
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s

Abkürzungsverzeichnis

v^*	Molekulares Volumen	m^3/mol
x	Molarer Anteil in der adsorbierten Phase	-
y	Molarer Anteil in der Gasphase	-
Z	Realgasfaktor	
α	Polarisierbarkeit	cm^3
α	Selektivität	-
γ	Aktivitätskoeffizient	-
ε	Hohlraumanteil im Adsorber, Schüttungsporosität	-
θ	Oberflächenbeladung, Flächenanteil	-
$\Lambda_{i,j}$	Wechselwirkungsparameter	-
μ	Chemisches Potential	J/mol
π	Spreizdruck	J/m^2
ρ	Dichte	g/cm^3
σ	Grenzflächenspannung	J/m^2
χ	Magnetische Suszeptibilität	cm^3/mol
φ	Fugazitätskoeffizient	-
ω	azentrischer Faktor	-

Indizes

0	Referenzzustand
<i>ads</i>	Adsorption
<i>b</i>	Schüttung („bulk“)
<i>ber</i>	berechnet
<i>des</i>	Desorption
<i>eff</i>	effektiv
<i>exp</i>	experimentell
<i>g</i>	Gas
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Bezieht sich auf eine Komponente

Abkürzungsverzeichnis

<i>c</i>	kritisch
<i>kin</i>	kinetisch
<i>LR</i>	Leerrohr
<i>m</i>	monomolekular
<i>s</i>	sieden
<i>s</i>	fest („solid“)
<i>v</i>	Verdampfung

10 Glossar

Adsorbat: An einem Feststoff angelagerte (adsorbierte) Moleküle.

Adsorbens: Feststoff mit einer großen inneren Oberfläche, an der Gasmoleküle gebunden (adsorbiert) werden.

Adsorptiv: Moleküle in der Gasphase, die an einem Feststoff mittels Adsorption angelagert werden können.

Dipolmoment \vec{p} : Das Dipolmoment kennzeichnet die Stärke eines Dipols, die bei einer ungleichen Ladungsverteilung in einem Molekül entsteht. Es ist ein Maß für die Polarität eines Moleküls. Das Dipolmoment wird mit zunehmender Größe der Ladung q und mit zunehmendem Abstand l zwischen den Ladungen ebenfalls größer.

IAST: englisch: Ideal Adsorption Solution Theory; Modell zur Berechnung von Mehrkomponenten-Gleichgewichten

Magnetische Suszeptibilität χ : Die magnetische Suszeptibilität ist ein Maß für die Magnetisierbarkeit einer Materie unter dem Einfluss eines magnetischen Feldes.

Monomolekulare Beladung q_m : Mit zunehmendem Druck geht die Beladung q gegen einen Grenzwert, der von Langmuir als monomolekulare Beladung bezeichnet wurde.

PSA: englisch: Pressure Swing Adsorption; deutsch: Druckwechseladsorption

Polarisierbarkeit α : Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die Verschiebbarkeit von positiven und negativen Ladungen in einem Molekül bzw. Atom, bei Einwirkung eines elektrischen Feldes. Für die dabei entstehende Energieverschiebung ΔW kann aus der Polarisierbarkeit und der elektrischen Feldstärke E berechnet werden:

$$\Delta W = 0,5 \cdot \alpha \cdot E^2 \quad 10-1$$

Es gilt, ein Dipolmoment lässt sich umso leichter von einem elektrischen Feld induzieren, je höher die Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. Atoms ist.

Quadrupolmoment $\vec{\alpha}$: Das Quadrupolmoment beschreibt die nichtsphärische Ladungsverteilung eines Atomkerns und ist damit ein Maß für die Abweichung des Kerns von

Glossar

der Kugelform. Bei kugelförmigen Kernen ist das Quadrupolmoment $\vec{\alpha} = 0$, für eiförmige Kerne ist es positiv und für Kerne, die an den Polen abgeflacht sind, negativ. Das Quadrupolmoment ist wie das Dipolmoment ausschlaggebend für die Polarität eines Moleküls.

RMSEP: Route Mean Squared Error of Prediction. Mit dem RMESP-Wert kann abgeschätzt werden, wie gut ein Modell die Wirklichkeit nachbildet.

11 Anhang

11.1 Physikalische Eigenschaften und Isothermen der Adsorbentien

(1)	Sircar, S.; Myers A.L.: 22 Gas Separation by Zeolites. Handbook of Zeolite Science & Technology. Marcel Dekker Inc, 2003
(2)	Häussinger, P.; Lohmüller, R.; Watson, A. W.: Hydrogen, 1. Properties and Occurrence. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, S. 235-248, Wiley-VCH 2012
(3)	Zimmermann, H.; Walzl, R.: Ethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, S. 465-526, Wiley-VCH 2009
(4)	White, D.: The Vapor Pressure, Heat of Adsorption and Heat Capacity of Methane from the Boiling Point to the Critical Temperature. J. Phys. Chem., 65 (1961), S. 362-365
(5)	Witt, R. K.; Kemp, J. D.: The Heat Capacity of Ethane from 15 °K to the Boiling Point. The Heat of Fusion and the Heat of Vaporization. J. Am. Chem. Soc., 1937, 52(2), S. 273-276
(6)	Ruud, K.; Taylor, P.R.: Comment on „On the Magnetic Susceptibility of Flourine“. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 168-169
(7)	Bennett, B.; Raynes, W.T.: Intermolecular and Intramolecular Effects on the ¹ H and ¹³ C Shielding in Some Gaseous Hydrocarbons at Various Temperatures – Experimental Results. Magnetic Resonance in Chemistry, 1991, Vol. 29, 946-954

Tabelle 11-1: Literaturquellen der Stoffdaten aus Tabelle 3-1

		Aktivkohle	ETS-10	Zeolith 13X	Zeolith 5A	Silicalite-1
Feststoffdichte	[kg/m ³]	1880-2100	-	2600	2600	1760
scheinbare Dichte	[kg/m ³]	440-850	-	1100	1300	-
Schüttdichte	[kg/m ³]	250-550	-	700	750	-
Kornporosität	[-]	0,45-0,77	-	0,6	0,5	-
innere Oberfläche	[m ² /g]	500-1800	300	680	800-1100	-
Porenvolumen	[cm ³ /g]	0,7-1,5	0,1195	0,2-0,7	0,2-0,7	0,19
Umwegfaktor	[-]	7	-	8,0-10,0	8,0-10	-
spez. Wärmekapazität	[kJ/(kg K)]	0,76-0,92	-	0,8-0,9	0,8-1,05	-
Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]	0,65-0,85	-	0,85	0,13-0,58	-

Tabelle 11-2: Eigenschaften der in Abschnitt 3 behandelten Adsorbentien

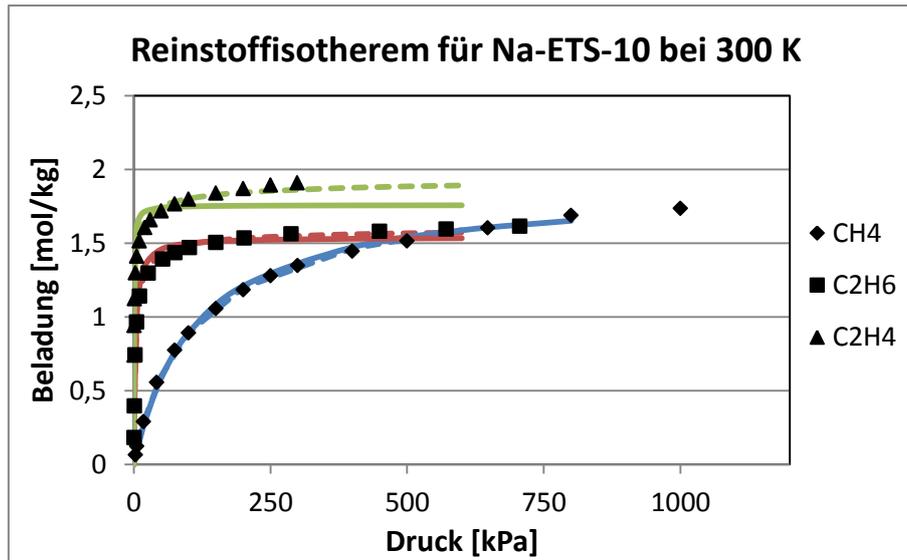


Abbildung 11-1: Adsorptions-Gleichgewichte für CH₄, C₂H₆ und C₂H₄ für Na-ETS-10 bei 300 K und dazugehörige Langmuir- und Tóth-Isothermen (Langmuir: durchgezogene Linie, Tóth: strichlierte Linie; Daten aus [14])

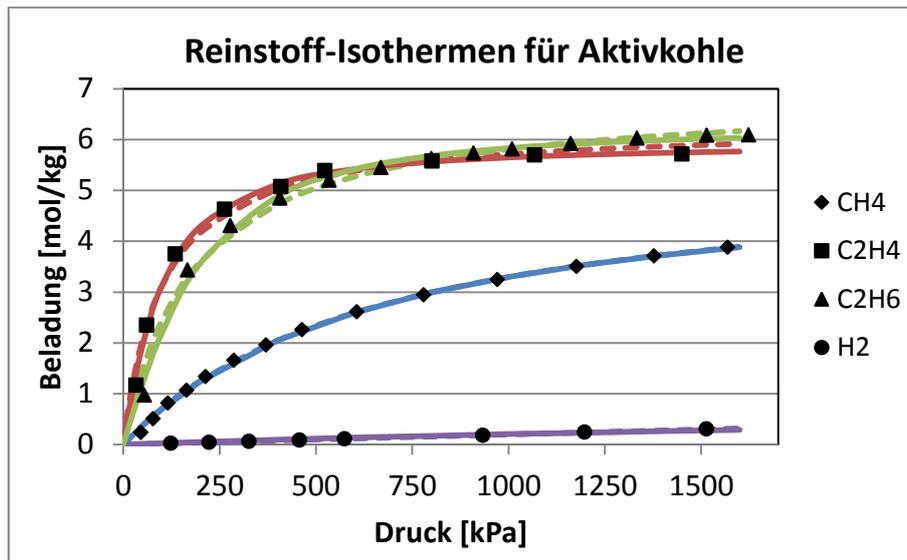


Abbildung 11-2: Adsorptions-Gleichgewichte für CH₄, C₂H₆, C₂H₄ und H₂ für Aktivkohle bei 303,15 K und dazugehörige Langmuir- und Tóth-Isothermen (Langmuir: durchgezogene Linie, Tóth: strichlierte Linie; Daten aus [35])

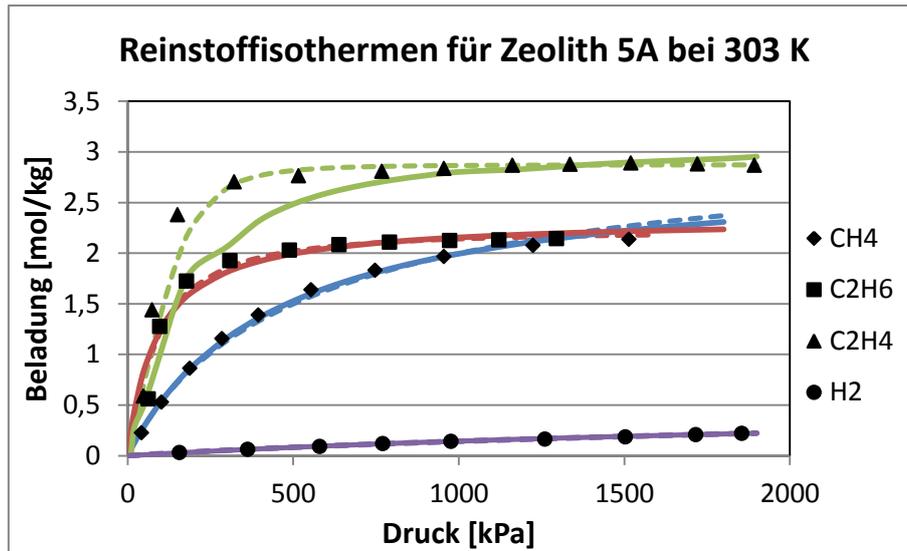


Abbildung 11-3: Adsorptions-Gleichgewichte für CH₄, C₂H₆, C₂H₄ und H₂ für Zeolith 5A bei 303K und dazugehörige Langmuir- und Tóth-Isothermen (Langmuir: durchgezogene Linie, Tóth: strichlierte Linie; Daten aus [36])

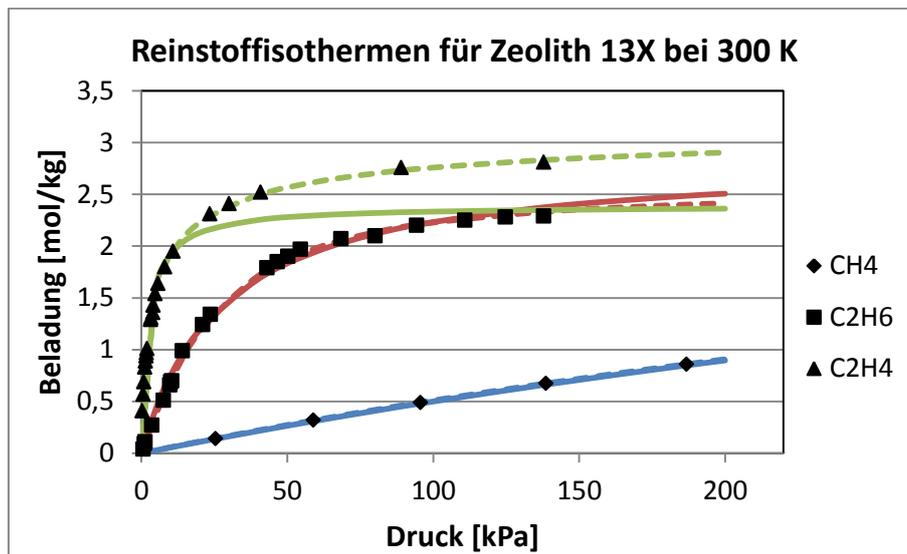


Abbildung 11-4: Adsorptions-Gleichgewichte für CH₄, C₂H₆, C₂H₄ und H₂ für Zeolith 13X bei 300 K und dazugehörige Langmuir- und Tóth-Isothermen (Langmuir: durchgezogene Linie, Tóth: strichlierte Linie; Daten aus [37])

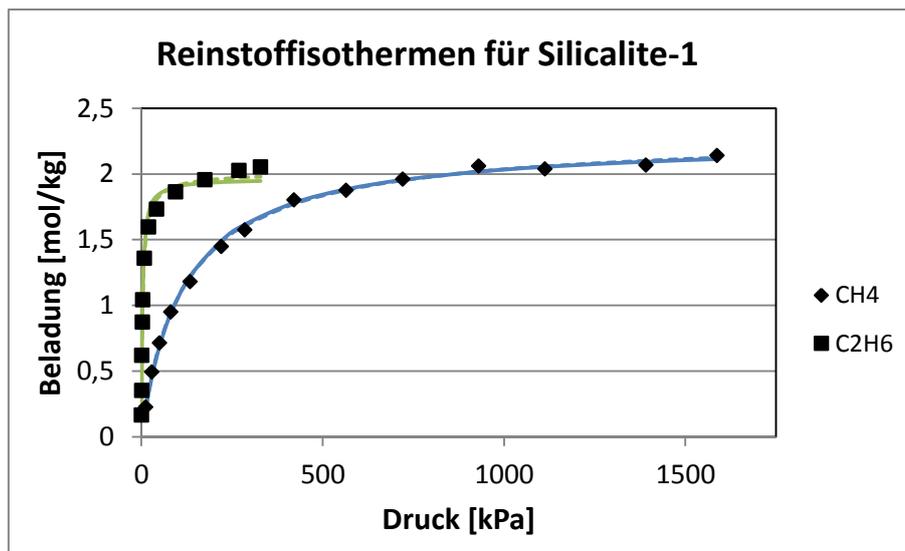


Abbildung 11-5: Experimentell gemessene und mittels Langmuir- (durchgezogene Linie) und Tóth-Gleichung (strichlierte Linie) berechnete Reinstoff-Isothermen von CH₄ und C₂H₆ für Silicalite-115 bei 275 K [15]

11.2 Herleitung der Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Konstanten b

Ausgegangen wird von der Clausius Clapeyron-Gleichung, die die Steigung der Dampfdruckkurve im p - T -Diagramm einer reinen Flüssigkeit wiedergibt.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{\Delta v \cdot T} \quad 11-1$$

H_V steht für die Änderung der Verdampfungsenthalpie, P ist der Dampfdruck, T die Temperatur und Δv die Änderung des molaren Volumens. Unter der Annahme, dass das molare Volumen der Flüssigkeit v^L gegenüber dem dampfförmigen Molvolumen v^V vernachlässigbar klein ist, kann Δv durch v^V ersetzt werden. Diese Vereinfachung gilt für das Gebiet kleiner Dampfdrücke [38]. v^V kann mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet werden:

$$v^V = \frac{R \cdot T}{P} \quad 11-2$$

In Gleichung 11-2 steht R für die allgemeine Gaskonstante, T für die Temperatur in Kelvin und P der Dampfdruck. Setzt man Gleichung 11-2 in Gleichung 11-1 ein erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \equiv \frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H_V}{R \cdot T^2} \quad 11-3$$

Anhang

Durch Umformen des Differenzials erhält man aus Gleichung [3]:

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_V}{R} \quad 11-4$$

Aus diesem Zusammenhang kann die Verdampfungswärme $-\Delta H_V$ berechnet werden:

$$-\Delta H_V = R \cdot \frac{d(\ln p)}{d(1/T)} \quad 11-5$$

Bei der Verdampfungsenthalpie $-\Delta H_V$ handelt es sich um jene Energie, die dem System für die isotherme und isobare Verdampfung einer bestimmten Stoffmenge zugeführt werden muss. Die Adsorptionenthalpie $-\Delta H_A$ ist wiederum jene Energie, die vom System bei der Adsorption einer bestimmten Stoffmenge abgegeben wird. Dementsprechend gilt:

$$-\Delta H_A = -R \cdot \frac{d(\ln p)}{d(1/T)} \quad 11-6$$

Die Adsorptionenthalpie ist eine Funktion der Temperatur und der Beladung des Adsorbens. Erweitert man das Differenzial aus Gleichung [6] wie folgt,

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = \frac{d(\ln p)}{d(\ln K)} \cdot \frac{d(\ln K)}{d(1/T)} \quad 11-7$$

erhält man folgende Gleichung für die Adsorptionenthalpie:

$$-\Delta H_A = R \cdot \frac{d(\ln K)}{d(1/T)} \quad 11-8$$

K ist die der Henry-Koeffizient und gibt die Steigung der Isothermen wieder, wenn der Adsorptivdruck und damit die Beladung gegen null gehen. Geht man von der Langmuir-Isothermen-Gleichung aus, so kann der Henry-Koeffizient wie folgt berechnet werden:

$$K = q_m \cdot b \quad 11-9$$

q_m steht für die maximal adsorbierbare Molekülmenge bei monomolekularer Belegung und b für die Langmuir-Konstante. Setzt man den Zusammenhang aus Gleichung 11-9 in Gleichung 11-8 ein, erhält man:

$$-\Delta H_A = R \cdot \frac{d(q_m \cdot b)}{d(1/T)} \quad 11-10$$

Im nächsten Schritt werden die Variablen getrennt und beide Seiten der Gleichung integriert.

$$\frac{-\Delta H_A}{R \cdot T} + \frac{-C}{R} = \ln(q_m \cdot b) \quad 11-11$$

C steht hier für die Integrationskonstante. Formt man Gleichung 11-11 auf die Langmuir-Konstante b um, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$b = b_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_A}{R \cdot T}} \quad 11-12$$

Mit:

$$b_0 = \frac{1}{q_m} \cdot e^{-\frac{C}{R}} \quad 11-13$$

b_0 ist eine Konstante, die von der maximalen monomolekularen Beladung q_m abhängt. q_m ist im Allgemeinen von der Temperatur abhängig - q_m sinkt mit zunehmender Temperatur – was von Langmuir jedoch nicht berücksichtigt wird. Nach Langmuir ist die Adsorptionenthalpie $-\Delta H_A$ ebenfalls eine Konstante, in der Realität ist jedoch eine Abhängigkeit von der Beladung q anzunehmen.

11.3 Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter

	Langmuir				Tóth			
	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]
H2	1,157E-08	25,01	6,766E-10	26,46	9,957E-09	25,37	3,357E-14	48,99
CH4	2,565E-05	13,59	1,054E-05	11,64	2,026E-05	15,59	3,727E-06	14,81
C2H6	7,467E-06	22,47	2,458E-06	21,04	3,261E-05	23,11	5,891E-06	22,44
C2H4	9,540E-06	20,84	3,517E-06	19,06	1,982E-05	23,72	2,871E-06	23,23

Tabelle 11-3: Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter von Aktivkohle

	Langmuir				Tóth			
	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]
CH4	6,797E-06	19,28	9,540E-06	16,99	3,063E-06	20,38	4,794E-06	18,94
C2H6	3,715E-06	29,76	4,231E-06	28,32	3,969E-06	31,05	3,541E-06	30,11
C2H4	9,584E-05	26,30	0,000134	24,10	1,911E-05	35,56	1,133E-05	35,16

Tabelle 11-4: Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter von ETS-10

	Langmuir				Tóth			
	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]
CH4	5,336E-06	17,61	1,018E-06	18,10	5,336E-06	17,61	1,019E-06	18,10
C2H6	1,100E-06	28,35	7,569E-07	26,64	1,586E-06	26,77	1,473E-06	24,61
C2H4	1,926E-06	32,49	2,417E-06	29,65	3,565E-07	38,80	6,133E-08	40,23

Tabelle 11-5: Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter von Zeolith 13X

	Langmuir				Tóth			
	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]
H2	1,342E-06	12,55	5,274E-05	4,89	5,681E-07	15,21	7,638E-07	13,83
CH4	4,338E-06	18,39	2,736E-06	16,92	3,119E-06	19,42	8,847E-07	19,64
C2H6	3,196E-05	16,94	2,915E-05	15,01	3,804E-05	15,72	3,669E-05	13,76
C2H4	7,656E-06	21,48	6,401E-06	19,09	2,569E-06	21,93	3,338E-06	18,62

Tabelle 11-6: Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter von Zeolith 5A

	Langmuir				Tóth			
	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	K_0 [mol/(kg KPa)]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ/mol]
CH4	2,488E-06	20,51	2,526E-06	18,61	2,315E-06	20,84	2,062E-06	19,20
C2H6	7,653E-07	31,13	7,910E-07	29,52	7,100E-07	31,93	5,563E-07	30,89

Tabelle 11-7: Temperaturabhängigkeit der Isothermen-Parameter von Silicalite-1

11.4 Verfahren zur numerischen Integration

Das Ziel einer numerischen Integration ist im Allgemeinen die Berechnung eines Näherungswertes für das Integral,

$$I(f) = \int_a^b f(x) dx \quad 11-14$$

welches analytisch nicht lösbar ist. Dazu wird das Intervall $[a, b]$ in n Teilintervalle zerlegt. Der Integrand f wird dann über jedes Teilintervall $[x_{i-1}, x_i]$ durch ein Polynom $p_m^{(i)}$ m -ten Grades angenähert. Damit kann der Näherungswert $S(f)$ für das Integral $I(f)$ wie folgt berechnet werden:

$$S(f) = \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} p_m^{(i)}(x) dx \quad 11-15$$

Aufbauend auf diesen Überlegungen wurden verschiedene Verfahren zur numerischen Integration entwickelt, wovon zwei in den nächsten Abschnitten beschrieben werden.

11.4.1 Trapez-Regel

Das Intervall $[a, b]$ wird in n Teilintervalle $[x_{i-1}, x_i]$ zerlegt, wobei gilt:

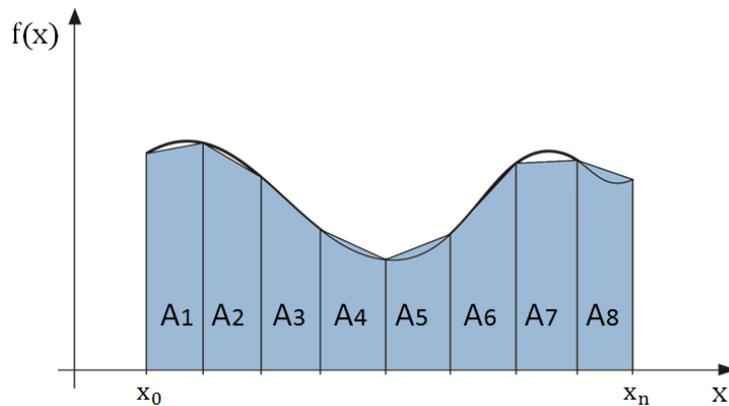
$$x_0 = a$$

Anhang

$$x_i = a + i \cdot h$$

$$h = (b - a)/n$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$



In jedem Intervall wird der Integrand durch folgende lineare Funktion approximiert:

$$p_1^{(i)} = f(x_0^{(i)}) \cdot \frac{x - x_1^{(i)}}{x_0^{(i)} - x_1^{(i)}} + f(x_1^{(i)}) \cdot \frac{x - x_0^{(i)}}{x_1^{(i)} - x_0^{(i)}} \quad 11-16$$

mit: $x_0^{(i)} = x_{i-1}$, $x_1^{(i)} = x_i$.

Daraus folgt für den Näherungswert $S(f)$ des Integrals:

$$S_{TR}(f) = \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} p_1^{(i)}(x) dx = \sum_{i=1}^n \frac{h}{2} \cdot [f(x_{i-1}) + f(x_i)] \quad 11-17$$

bzw.:

$$S_{TR}(f) = \frac{h}{2} \cdot \left[f(a) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n-1} f(a + i \cdot h) + f(b) \right] \quad 11-18$$

Mit Hilfe der Trapez Regel können lineare Funktionen exakt integriert werden.

11.4.2 Simpson-Regel

Das Intervall $[a, b]$ wird in n Teilintervalle $[x_{i-1}, x_i]$ zerlegt, wobei gilt:

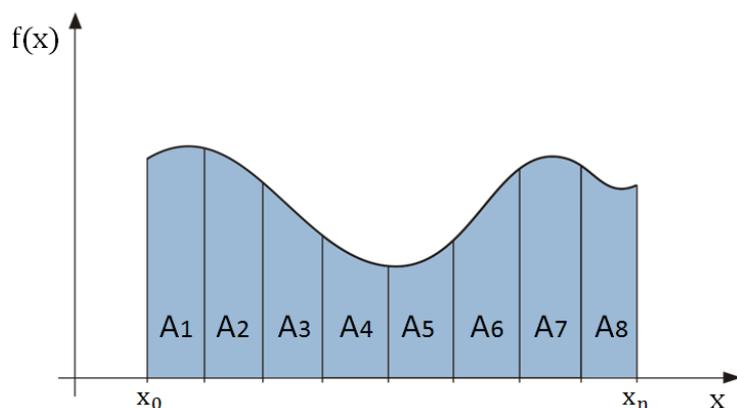
$$x_0 = a$$

$$x_i = a + i \cdot h$$

Anhang

$$h = (b - a)/n$$

$$i = 1, 2, \dots,$$



In jedem Intervall wird der Integrand durch folgende lineare Funktion approximiert:

$$p_1^{(i)} = f(x_0^{(i)}) \cdot \frac{(x - x_1^{(i)}) \cdot (x - x_2^{(i)})}{(x_0^{(i)} - x_1^{(i)}) \cdot (x_0^{(i)} - x_2^{(i)})} + f(x_1^{(i)}) \cdot \frac{(x - x_0^{(i)}) \cdot (x - x_2^{(i)})}{(x_1^{(i)} - x_0^{(i)}) \cdot (x_1^{(i)} - x_2^{(i)})} + f(x_2^{(i)}) \cdot \frac{(x - x_0^{(i)}) \cdot (x - x_1^{(i)})}{(x_2^{(i)} - x_0^{(i)}) \cdot (x_2^{(i)} - x_1^{(i)})} \quad 11-19$$

mit: $x_0^{(i)} = x_{i-1}$, $x_1^{(i)} = \frac{x_i + x_{i-1}}{2}$, $x_2^{(i)} = x_i$.

Daraus folgt für den Näherungswert $S(f)$ des Integrals:

$$S_{TR}(f) = \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} p_2^{(i)}(x) dx = \sum_{i=1}^n \frac{h}{6} \cdot \left[f(x_{i-1}) + 4 \cdot f\left(\frac{x_i + x_{i-1}}{2}\right) + f(x_i) \right] \quad 11-20$$

bzw.:

$$S_{TR}(f) = \frac{h}{2} \cdot \left[f(a) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n-1} f(a + i \cdot h) + 4 \cdot \sum_{i=1}^n f\left(a + (2 \cdot i - 1) \cdot \frac{h}{2}\right) + f(b) \right] \quad 11-21$$

Mit Hilfe der Simpson-Regel können kubische Funktionen exakt integriert werden.

11.5 Mathcad® Programme

11.5.1 Gleichgewichtsberechnung Erweitertes Langmuir-Modell

Berechnung des Gleichgewichts mit der erweiterten Langmuir-Gleichung

Eingabe der Langmuir-Parameter:

$$q_m := \begin{pmatrix} 8.1348 \\ 6.6553 \\ 6.5 \\ 6.782 \end{pmatrix} \text{ mol/kg} \quad b := \begin{pmatrix} 0.000542 \\ 0.004162 \\ 0.051753 \\ 0.06283 \end{pmatrix} \text{ 1/kPa}$$

0. Wasserstoff
1. Methan
2. Ethan
3. Ethylen

Eingabe der Prozess-Parameter:

$$y := \begin{pmatrix} 0.2019 \\ 0.3416 \\ 0.0811 \\ 0.3754 \end{pmatrix} \quad p := 3253 \text{ kPa}$$

Berechnung des Mehrkomponenten-Gleichgewichts:

$$q := \frac{\overrightarrow{(q_m \cdot b \cdot y \cdot P)}}{1 + \sum_{i=0}^3 (b_i \cdot y_i \cdot P)} \quad q = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 0.319 \\ 0.921 \\ 5.4 \end{pmatrix} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$q_{\text{ges}} := \sum q \quad q_{\text{ges}} = 6.671 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$x := \frac{q}{q_{\text{ges}}} \quad x = \begin{pmatrix} 4.505 \times 10^{-3} \\ 0.048 \\ 0.138 \\ 0.81 \end{pmatrix}$$

11.5.2 Gleichgewichtsberechnung IAST-Langmuir-Modell

Berechnung des Gleichgewichts mit dem IAST-Langmuir-Modell

Eingabe der Langmuir-Parameter:

$$q_m := \begin{pmatrix} 8.1348 \\ 6.6553 \\ 6.5 \\ 6.782 \end{pmatrix} \text{ mol/kg} \quad b := \begin{pmatrix} 0.000542 \\ 0.004162 \\ 0.051753 \\ 0.06283 \end{pmatrix} \text{ 1/kPa}$$

0. Wasserstoff
1. Methan
2. Ethan
3. Ethylen

Eingabe der Prozessparameter:

$$y := \begin{pmatrix} 0.2019 \\ 0.3416 \\ 0.0811 \\ 0.3754 \end{pmatrix} \quad P_{\text{ges}} = 3253 \text{ kPa}$$

Berechnung des Mehrkomponenten-Gleichgewichts:

$$G(\pi) := \left(\sum_{n=0}^3 \frac{P \cdot y_n \cdot b_n}{\exp\left(\frac{\pi}{q_{m_n}}\right) - 1} \right) - 1$$

Erste Schätzung für π :

$$\pi := 15$$

$$\Pi := \text{wurzel}(G(\pi), \pi) \quad \Pi = 30.807$$

$$P_{\text{null}} := \frac{\exp\left(\frac{\Pi}{q_m}\right) - 1}{b}$$

$$x := \frac{y}{P_{\text{null}}} \cdot P \quad x = \begin{pmatrix} 8.254 \times 10^{-3} \\ 0.046 \\ 0.12 \\ 0.826 \end{pmatrix}$$

Berechnung der Gesamtbeladung q_{ges} :

$$q := \frac{q_m \cdot b \cdot P_{\text{null}}}{1 + b \cdot P_{\text{null}}}$$

$$q_{\text{ges}} = \frac{1}{\sum_{i=0}^3 \frac{x_i}{q_i}} \quad q_{\text{ges}} = 6.68 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

11.5.3 Gleichgewichtsberechnung IAST-Tóth-Modell

Berechnung des Gleichgewichts mit dem IAST-Tóth-Modell

Eingabe der Tóth-Parameter:

$$q_m := \begin{pmatrix} 1.5866 \\ 8.1044 \\ 7.8225 \\ 8.8706 \end{pmatrix} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad b := \begin{pmatrix} 260.088 \\ 18.8172 \\ 1.2536 \\ 1.3912 \end{pmatrix} \text{ kP}^{-1} \quad \underline{w} := \begin{pmatrix} 0.95 \\ 0.6 \\ 0.44 \\ 0.4 \end{pmatrix}$$

0. Wasserstoff
1. Methan
2. Ethan
3. Ethylen

Eingabe der Prozess-Parameter:

$$y := \begin{pmatrix} 0.2019 \\ 0.3416 \\ 0.0811 \\ 0.3754 \end{pmatrix} \quad \underline{p} := 3253 \text{ kP}$$

Anzahl der Abschnitte für die numerische Integration:

$$n := 5000 \quad \underline{m} := 0 \quad \underline{j} := 1 \quad i := 2 \quad k := 3$$

Berechnung des Mehrkomponenten-Gleichgewichts mittels numerischer Integration:

$$h(\text{Pethan}) := q_{m_i} \cdot \frac{\text{Pethan}}{6 \cdot n} \cdot \left[\frac{1}{\left(b_i \right)^{\frac{1}{t_i}}} + \frac{1}{\left(b_i + \text{Pethan} \right)^{\frac{1}{t_i}}} + 2 \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \frac{1}{\left[b_i + \left(j \cdot \frac{\text{Pethan}}{n} \right) \right]^{\frac{1}{t_i}}} \right] + 4 \cdot \sum_{j=1}^n \frac{1}{\left[b_i + \left[\frac{\text{Pethan}}{2 \cdot n} \cdot (2 \cdot j - 1) \right] \right]^{\frac{1}{t_i}}}$$

Anhang

$$g(\text{Pethyl}) := qm_k \cdot \frac{\text{Pethyl}}{6n} \left[\frac{1}{\left(b_k\right)^{\frac{1}{t_k}}} + \frac{1}{\left(b_k + \text{Pethyl}\right)^{\frac{1}{t_k}}} + 2 \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \left[\frac{1}{\left[b_k + \left(j \cdot \frac{\text{Pethyl}}{n}\right)\right]^{\frac{1}{t_k}}} \right] + 4 \cdot \sum_{j=1}^n \frac{1}{\left[b_k + \left[\frac{\text{Pethyl}}{2 \cdot n} \cdot (2 \cdot j - 1)\right]\right]^{\frac{1}{t_k}}} \right]$$

$$f(\text{Pmethan}) := qm_l \cdot \frac{\text{Pmethan}}{6n} \left[\frac{1}{\left(b_l\right)^{\frac{1}{t_l}}} + \frac{1}{\left(b_l + \text{Pmethan}\right)^{\frac{1}{t_l}}} + 2 \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \left[\frac{1}{\left[b_l + \left(j \cdot \frac{\text{Pmethan}}{n}\right)\right]^{\frac{1}{t_l}}} \right] + 4 \cdot \sum_{j=1}^n \frac{1}{\left[b_l + \left[\frac{\text{Pmethan}}{2 \cdot n} \cdot (2 \cdot j - 1)\right]\right]^{\frac{1}{t_l}}} \right]$$

$$e(\text{Pwasser}) := qm_m \cdot \frac{\text{Pwasser}}{6n} \left[\frac{1}{\left(b_m\right)^{\frac{1}{t_m}}} + \frac{1}{\left(b_m + \text{Pwasser}\right)^{\frac{1}{t_m}}} + 2 \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \left[\frac{1}{\left[b_m + \left(j \cdot \frac{\text{Pwasser}}{n}\right)\right]^{\frac{1}{t_m}}} \right] + 4 \cdot \sum_{j=1}^n \frac{1}{\left[b_m + \left[\frac{\text{Pwasser}}{2 \cdot n} \cdot (2 \cdot j - 1)\right]\right]^{\frac{1}{t_m}}} \right]$$

Schätzwerte:

Pmethan := 5000

Pethan := 20000

Pethyl := 1000

Pwasser := 100000

Anhang

Berechnung der Gesamtbeladung q_{ges} :

$$q_0 := \frac{\overrightarrow{qm \cdot P_{null}}}{(b + P_{null}^t)^{\frac{1}{t}}}$$

$$q_{ges} := \frac{1}{\sum_{i=0}^3 \frac{x_i}{q_{0_i}}} \quad q_{ges} = 7.347 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Anhang

11.5.4 Gleichgewichtsberechnung IAST-Tóth- φ -Modell

Berechnung des Gleichgewichts mit dem IAST-Tóth- φ -Modell

Eingabe der Isothermen-Parameter:

$$q_m = \begin{pmatrix} 7.4842 \\ 8.7075 \end{pmatrix} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad b := \begin{pmatrix} 4.1413 \\ 4.1945 \end{pmatrix} \text{ kPa}^{-1} \quad t_m = \begin{pmatrix} 0.44 \\ 0.4 \end{pmatrix} \quad \varepsilon_m = \begin{pmatrix} -0.00008 \\ -0.00006 \end{pmatrix}$$

Eingabe der Prozess-Parameter

$$y = \begin{pmatrix} 0.682 \\ 0.318 \end{pmatrix} \quad p_m = 1000 \text{ kPa} \quad \text{phi} = \begin{pmatrix} 0.8926 \\ 0.9175 \end{pmatrix}$$

Anzahl der Abschnitte:

$$n := 5000 \quad i := 0 \quad k := 1$$

Berechnung des Mehrkomponenten-Gleichgewichts mittels numerischer Integration:

$$h(\text{Pethan}) := q_{m,i} \cdot \frac{\text{Pethan}}{6n} \cdot \left[\frac{1}{\left(b_i\right)^{\frac{1}{t_i}}} + \frac{\text{Pethan} \cdot c_i + 1}{\left[b_i + \left[\text{Pethan} \cdot (\text{Pethan} \cdot c_i + 1)\right]^{\frac{1}{t_i}}\right]^{\frac{1}{t_i}}} + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \frac{c_i \cdot j \cdot \frac{\text{Pethan}}{n} + 1}{\left[b_i + \left[j \cdot \frac{\text{Pethan}}{n} \cdot \left(c_i \cdot j \cdot \frac{\text{Pethan}}{n} + 1\right)\right]^{\frac{1}{t_i}}\right]^{\frac{1}{t_i}}} + 4 \sum_{j=1}^n \frac{c_i \cdot (2-j-1) \cdot \frac{\text{Pethan}}{2 \cdot n} + 1}{\left[b_i + \left[(2-j-1) \cdot \frac{\text{Pethan}}{2 \cdot n} \cdot \left[c_i \cdot (2-j-1) \cdot \frac{\text{Pethan}}{2 \cdot n} + 1\right]\right]^{\frac{1}{t_i}}\right]^{\frac{1}{t_i}}} \right]$$

Anhang

$$g(\text{Pethyl}) := qm_k \cdot \frac{\text{Pethyl}}{6n} \cdot \left[\frac{1}{\binom{t_k}{b_k}} + \frac{\text{Pethyl} \cdot c_k + 1}{\left[b_k + \left[\text{Pethyl} \cdot (\text{Pethyl} \cdot c_k + 1) \right] \right] \binom{t_k}{b_k}} + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \left[\frac{c_k \cdot j \cdot \frac{\text{Pethyl}}{n} + 1}{\left[b_k + \left[j \cdot \frac{\text{Pethyl}}{n} \cdot \left(c_k \cdot j \cdot \frac{\text{Pethyl}}{n} + 1 \right) \right] \right] \binom{t_k}{b_k}} \right] + 4 \sum_{j=1}^n \frac{c_k \cdot (2j-1) \cdot \frac{\text{Pethyl}}{2n} + 1}{\left[b_k + \left[(2j-1) \cdot \frac{\text{Pethyl}}{2n} \cdot \left[c_k \cdot (2j-1) \cdot \frac{\text{Pethyl}}{2n} + 1 \right] \right] \binom{t_k}{b_k}} \right]$$

Schätzwerte:

Pethan := 1000

Pethyl := 200

Vorgabe

$h(\text{Pethan}) = g(\text{Pethyl})$

$$\frac{y_0 \cdot P \cdot \text{phi}_0 \cdot (P \cdot c_0 + 1)}{\text{Pethan}} + \frac{y_1 \cdot P \cdot \text{phi}_1 \cdot (P \cdot c_1 + 1)}{\text{Pethyl}} - 1 = 0$$

Pnull := Suchen(Pethan, Pethyl)

$$\text{Pnull} = \begin{pmatrix} 759.142 \\ 1.046 \times 10^3 \end{pmatrix}$$

$$x := \begin{pmatrix} \frac{y_0}{\text{Pnull}_0} \cdot \text{phi}_0 \cdot P \cdot (P \cdot c_0 + 1) \\ \frac{1}{\text{Pnull}_1} \cdot \text{phi}_1 \cdot P \cdot (P \cdot c_1 + 1) \end{pmatrix} \quad x = \begin{pmatrix} 0.738 \\ 0.825 \end{pmatrix}$$

11.5.5 Berechnung des Fugazitätskoeffizienten φ

Berechnung der Fugazitätskoeffizienten mittels Peng-Robinson-Gleichung

Systemtemperatur: $T_w := 212.7 \text{ K}$

Eingabe der kritischen Daten und azentrischer Faktor:

$$T_k := \begin{pmatrix} 33.19 \\ 190.55 \\ 305.35 \\ 282.35 \end{pmatrix} \text{ K} \quad p_k := \begin{pmatrix} 13.13 \\ 45.99 \\ 48.72 \\ 50.4 \end{pmatrix} \text{ bar} \quad \omega := \begin{pmatrix} -0.216 \\ 0.011 \\ 0.099 \\ 0.087 \end{pmatrix}$$

0. Wasserstoff
1. Methan
2. Ethan
3. Ethylen

Weitere Parameter:

$$R_w := 8.314462 \cdot 10^{-2} \quad \text{Komponente } i := 3$$

$$\text{Reduzierte Temperatur: } Tr := \frac{T}{T_k}$$

Berechnung der Reinstoff-Parameter a_i und b_i :

$$\alpha := \left[1 + \left(0.37464 + 1.54266 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left(1 - Tr^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a := \left(\frac{0.45724 \cdot R^2 \cdot T_k^2}{p_k} \cdot \alpha \right) \quad a_i = 5.6915$$

$$b := \frac{0.077796 \cdot R \cdot T_k}{p_k} \quad b_i = 0.0362$$

Systemdruck: $p_w := 1 \text{ bar}$

Berechnung des Volumens der Mischung mittels Zustandsgleichung:

$$f(v) := p - \frac{R \cdot T}{v - b_i} + \frac{a_i}{v^2 + 2 \cdot b_i \cdot v - (b_i)^2}$$

$$v_w := 0.5$$

Vorgabe

$$f(v) = 0$$

$$V_w := \text{Suchen}(v) \quad V = 17.39596$$

Anhang

Berechnung des Kompressibilitätsfaktors Z :

$$Z := \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \qquad Z = 0,984$$

Berechnung der Fugazitätskoeffizienten ϕ :

$$\phi := e^{Z-1 - \ln\left[Z\left(1 - \frac{b_1}{V}\right)\right] - \frac{\sqrt{2} \cdot a_1}{4 \cdot b_1 \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left[\frac{1 + \frac{b_1}{V}(1 + \sqrt{2})}{1 + \frac{b_1}{V}(1 - \sqrt{2})}\right]}$$

$$\phi = 0,9839$$

11.5.6 Berechnung der Fugazitätskoeffizienten φ_i einer Komponente in einer Mischung

Berechnung der Fugazitätskoeffizienten mit der Peng-Robinson-Gleichung

Systemtemperatur: $T_{\text{MW}} := 301,4 \text{ K}$
 Systemdruck: $P_{\text{MW}} := 13,68 \text{ bar}$
 Anzahl der Komponenten: $n := 4$

Eingabe der kritischen Daten und azentrischer Faktor:

$$T_k := \begin{pmatrix} 33,19 \\ 190,55 \\ 305,35 \\ 282,35 \end{pmatrix} \text{ K} \quad P_k := \begin{pmatrix} 13,13 \\ 45,99 \\ 48,72 \\ 50,4 \end{pmatrix} \text{ bar} \quad \omega := \begin{pmatrix} -0,216 \\ 0,011 \\ 0,099 \\ 0,087 \end{pmatrix}$$

0. Wasserstoff
1. Methan
2. Ethan
3. Ethylen

Eingabe der Gemischzusammensetzung:

$$y := \begin{pmatrix} 0,1 \\ 0,1 \\ 0,3 \\ 0,5 \end{pmatrix}$$

Weitere Parameter:

$$R_{\text{MW}} := 8,314462 \cdot 10^{-2}$$

Binäre Parameter: $k := \begin{pmatrix} 0 & -0,0222 & 0 & -0,0681 \\ -0,0222 & 0 & -0,0089 & 0,0211 \\ 0 & -0,0089 & 0 & 0,01 \\ -0,0681 & 0,0211 & 0,01 & 0 \end{pmatrix}$

Reduzierte Temperatur: $Tr := \frac{T}{T_k}$

Berechnung der Reinstoff-Parameter a_i und b_i :

$$\alpha := \left[1 + (0,37464 + 1,54266 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2) \cdot (1 - Tr^{0,5}) \right]^2$$

$$a := \left(\frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_k^2}{P_k} \cdot \alpha \right)$$

$$b := \frac{0,077796 \cdot R \cdot T_k}{P_k}$$

Anhang

Berechnung der Mischungs-Parameter a_m und b_m :

$$a_m := \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \left[y_i \cdot y_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{i,j}) \right] \quad a_m = 4.108$$

$$b_m := \sum_{i=0}^{n-1} (y_i \cdot b_i) \quad b_m = 0.0346$$

Berechnung des Volumens der Mischung mittels Zustandsgleichung:

$$f(v) := P - \frac{R \cdot T}{v - b_m} + \frac{a_m}{v^2 + 2 \cdot b_m \cdot v - b_m^2}$$

$$v := 5$$

Vorgabe

$$f(v) = 0$$

$$\underset{\text{www}}{V} := \text{Suchen}(v) \quad V = 1.70012 \quad \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

Berechnung des Kompressibilitätsfaktors Z :

$$Z := \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad Z = 0.928$$

Berechnung der Fugazitätskoeffizienten ϕ :

$$\phi := e^{\frac{b}{b_m} \cdot (Z-1) - \ln \left[Z \cdot \left(1 - \frac{b_m}{V} \right) \right] + \frac{1}{b_m \cdot R \cdot T} \left(\frac{\sqrt{2} \cdot a_m \cdot b}{4 \cdot b_m} - \sqrt{\frac{a_m \cdot a}{2}} \right) \cdot \ln \left[\frac{1 + \frac{b_m}{V} \cdot (1 + \sqrt{2})}{1 + \frac{b_m}{V} \cdot (1 - \sqrt{2})} \right]}$$

$$\phi = \begin{pmatrix} 1.0625 \\ 0.9804 \\ 0.8972 \\ 0.9174 \end{pmatrix}$$

11.6 Gleichgewichtsdaten

Komponenten	Adsorbens	Temperatur [K]	Druck [kPa]	Datenpunkte	Literatur
CH4-C2H6	ETS-10	280	150	9	[16]
CH4-C2H6	ETS-10	280	500	8	[16]
CH4-C2H6	ETS-10	325	500	8	[16]
CH4-C2H4	ETS-10	280	150	9	[16]
CH4-C2H4	ETS-10	280	500	9	[16]
CH4-C2H4	ETS-10	325	500	9	[16]
C2H4-C2H6	ETS-10	280	150	9	[16]
C2H4-C2H6	ETS-10	280	500	9	[16]
C2H4-C2H6	ETS-10	325	500	9	[16]
CH4-C2H4-C2H6	ETS-10	300	200	10	[16]
CH4-C2H6	Aktivkohle	301,4	130-2000	13	[35]
CH4-C2H6	Aktivkohle	212,7	130-880	9	[35]
CH4-C2H4	Aktivkohle	301,4	130-2000	15	[35]
CH4-C2H4	Aktivkohle	212,7	130-1050	11	[35]
C2H4-C2H6	Aktivkohle	301,4	130-2000	12	[35]
C2H4-C2H6	Aktivkohle	212,7	130-400	6	[35]
CH4-C2H4-C2H6	Aktivkohle	301,4	130-2000	14	[35]
CH4-C2H4-C2H6	Aktivkohle	212,7	130-1100	8	[35]
CH4-C2H6	Zeolith 13X	300	345	7	[39]
CH4-C2H6	Zeolith 13X	300	655	9	[39]
C2H6-C2H4	Zeolith 5A	283	5-945	36	[40]
C2H6-C2H4	Zeolith 5A	303	7-945	36	[40]
C2H6-C2H4	Zeolith 5A	323	5-940	36	[40]

Tabelle 11-8: Zusammenfassung der Mehrkomponenten-Gleichgewichtsdaten für die Validierung der Berechnungsmodelle

Anhang

11.7 Matlab® Programm für die Simulation eines PSA-Prozesses

```
%%% Programm zur Simulation eines PSA-Prozesses für bis zu vier
%%% adsorbierbare Komponenten
%%%
%%%
%%% VERSION: 21.01.2013
%%%

clear all
clc

% Allgemeine Parameter
R = 8.314; % [J/(mol*K)] Allgemeine Gaskonstante
Pnorm = 1.01325*10^2; % [kPa] Normdruck
Tnorm = 273.15; % [K] Normtemperatur

% Eingabe der Adsorberabmessungen
l = 4; % [m] Adsorberlänge
d = 2; % [m] Adsorberdurchmesser

V = d^2*pi*l/4; % [m³] Adsorbervolumen

% Eingabe der Adsorbens-Eigenschaften
rhop = 850; % [kg/m³] Masse Feststoff/Volumen Partikel
rhob = 550; % [kg/m³] Masse Feststoff/Volumen Gesamt
epsilonop = 0.61; % [m³ Gas/m³ Partikel]

epsilonob = 1-rhob/rhop; % [m³ Gas/m³ Bett]
rhos = rhob/((1-epsilonob)*(1-epsilonop)); % [kg/m³] Masse Feststoff/Volumen Feststoff
epsilonos = epsilonob+(1-epsilonob)*epsilonop; % [m³ Gas/m³ Gesamt]
msolid = V*(1-epsilonos)*rhos; % [kg] gesamte Adsorbensmasse

% Eingabe der Isothermen-Parameter
% 1: H2 ; 2: CH4; 3: C2H6 ; 4: C2H4
nkomp = 4; % Anzahl der Komponenten
b = [0.000542; 0.004162; 0.12161; 0.062831]; % [1/kPa] Lagmuir-Parameter der Komponenten
```

Anhang

```
qm = [8.1348; 6.6553; 6.3490; 6.7820];           % [mol/kg] monomolekulare Beladung

% Eingabe der Prozessparameter
Pads = 3253;                                     % [kPa] Adsorptionsdruck
Pdes = 10;                                       % [kPa] Desorptionsdruck
T = 234.1;                                       % [K] Temperatur
yEinsatz = [0.2019; 0.3416; 0.0811; 0.3754];   % [-] Molanteil der Komponente A
Veinsatznorm = 6;                               % [Nm³/s] Genormtes gesamtes Feedgasvolumen

ngesamt = Veinsatznorm/0.022414;                % [mol/s] Molenstrom pro Sekunde
nk = yEinsatz*ngesamt;                          % [mol/s] Molenstrom der Komponenten
Veinsatz = Veinsatznorm*Pnorm*T/(Pads*Tnorm);   % [m³/s] Volumenstrom Einsatz
vgas = Veinsatz/(d^2*pi/4*epsilon);             % [m/s] Gasgeschwindigkeit (engl.: interstitial velocity)
vs = vgas*epsilon;                              % [m/s] Leerrohrgeschwindigkeit (engl.: superficial velocity)

% Eingabe der Diskretisierungsparameter
tads = 5000;                                     % [s] Beobachtungszeitraum für die Hochdruck-Adsorption
tspuel = tads;                                   % [s] Beobachtungszeitraum für den Spülprozess
deltax = 0.1;                                    % [m] Längeneinheit

ndeltax = round(1/deltax);                       % [-] Anzahl der Längeneinheiten
deltat = deltax/vgas;                            % [s] Zeiteinheit
ndeltatads = round(tads/deltat);                % [-] Anzahl der Zeiteinheiten (Hochdruck-Adsorption)
ndeltatspuel = round(tspuel/deltat);            % [-] Anzahl der Zeiteinheiten (Spülprozess)
tende = 1/vgas;                                  % [s] Zeit bis das Gas das Ende des Adsorbers erreicht hat
ntende = round(tende/deltat);                  % [-] Anzahl der Zeiteinheiten bis das Gas das Ende des
                                                % Adsorbens erreicht hat
Vkontroll = deltax*d^2*pi/4;                    % [m³] Volumen des Kontrollvolumen
cEinsatzges = ngesamt*deltat/(Vkontroll*epsilon); % [mol/m³ Gas] Gesamtkonzentration im Einsatz
cEinsatz = yEinsatz*cEinsatzges;                % [mol/m³ Gas] Konzentration der Komponenten im Einsatz
pEinsatzges = cEinsatzges*R*T*10^-3;           % [kPa] wahrer Gesamtdruck des Einsatz
pEinsatz = yEinsatz*pEinsatzges;                % [kPa] Partialdrücke

% Wahl der Art des Druckaufbaus
druckaufbau = 2;                                %1=Druckaufbau mit Feed; 2=Druckaufbau mit Raffinat

% Toleranz und Anzahl der maximalen Iterationsschritte für die
% Gleichgewichtsberechnung
```

Anhang

```
toleranz = 0.075;
niteration = 1000000;

% Initialisierung der Matrizten für den Druckaufbau

C1verd = zeros(ndeltax,1000);
C2verd = zeros(ndeltax,1000);
C3verd = zeros(ndeltax,1000);
C4verd = zeros(ndeltax,1000);

Q1verd = zeros(ndeltax,1000);
Q2verd = zeros(ndeltax,1000);
Q3verd = zeros(ndeltax,1000);
Q4verd = zeros(ndeltax,1000);

for durchlauf = 1:2

    %Initialisierung einiger Matrizen und Vektoren

    C1 = zeros(ndeltax,ndeltatads);
    C2 = zeros(ndeltax,ndeltatads);
    C3 = zeros(ndeltax,ndeltatads);
    C4 = zeros(ndeltax,ndeltatads);

    Q1 = zeros(ndeltax,ndeltatads);
    Q2 = zeros(ndeltax,ndeltatads);
    Q3 = zeros(ndeltax,ndeltatads);
    Q4 = zeros(ndeltax,ndeltatads);

    Q1des = zeros(ndeltax,1);
    Q2des = zeros(ndeltax,1);
    Q3des = zeros(ndeltax,1);
    Q4des = zeros(ndeltax,1);

    C1des = zeros(ndeltax,1);
```

Anhang

```
C2des = zeros(ndeltax,1);
C3des = zeros(ndeltax,1);
C4des = zeros(ndeltax,1);

C1spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);
C2spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);
C3spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);
C4spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);

Q1spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);
Q2spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);
Q3spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);
Q4spuel = zeros(ndeltax,ndeltatspuel);

cneu = zeros(4,1);
calt = zeros(4,1);
qneu = zeros(4,1);
qalt = zeros(4,1);
q = zeros(4,1);

%% Berechnung des Hochdruck-Adsorptionsprozesses
disp('Berechnung des Hochdruck-Adsorptionsprozesses')

t = 0;

for j = 1:ndeltatads

    % Zeitzähler
    t(j) = deltat*j;

    for m = 1:ndeltax

        n = 1;

        while n <= niteration
            % Bestimmung der Anfangskonzentration der Komponente k in [kPa].
```

Anhang

```
% Im ersten Schritt (n = 1) wird die Konzentration vom vorherigen
% Kontrollvolumen (m-1) übernommen; anschließend wird so lange
% iteriert, bis sich das Gleichgewicht endgültig
% eingestellt hat; es wird außerdem unterschieden ob
% durchlauf = 1 oder = 2 ist
if n == 1
    if m == 1
        calt = cEinsatz;
    elseif j == 1 && m~=1 && durchlauf == 1
        calt = [0;0;0;0];
    elseif j == 1 && m~=1 && durchlauf == 2
        calt(1) = C1verd(m,length(tverd));
        calt(2) = C2verd(m,length(tverd));
        calt(3) = C3verd(m,length(tverd));
        calt(4) = C4verd(m,length(tverd));
    else
        calt(1) = C1(m-1,j-1);
        calt(2) = C2(m-1,j-1);
        calt(3) = C3(m-1,j-1);
        calt(4) = C4(m-1,j-1);
    end

    if j == 1 && durchlauf == 1
        qalt = [0;0;0;0];
    elseif j == 1 && durchlauf == 2
        qalt(1) = Q1verd(m,length(tverd));
        qalt(2) = Q2verd(m,length(tverd));
        qalt(3) = Q3verd(m,length(tverd));
        qalt(4) = Q4verd(m,length(tverd));
    else
        qalt(1) = Q1(m,j-1);
        qalt(2) = Q2(m,j-1);
        qalt(3) = Q3(m,j-1);
        qalt(4) = Q4(m,j-1);
    end
end
else
    calt(1) = C1(m,j);
    calt(2) = C2(m,j);
    calt(3) = C3(m,j);
```

Anhang

```
calt(4) = C4(m,j);
qalt(1) = Q1(m,j);
qalt(2) = Q2(m,j);
qalt(3) = Q3(m,j);
qalt(4) = Q4(m,j);
end

% Berechnung des Partialdrucks aus der Konzentration
pk = calt*R*T*10^-3;

% Berechnung der Beladung qi in [mol m/kg solid]
for k = 1:nkomp
    q(k) = qm(k)*b(k)*pk(k)/(1+sum(b.*pk));
end

% Berechnung der neuen Gaskonzentration und Beladung der
% Komponenten m in Abhängigkeit von der Zeit und der
% Position im Adsorber in [mol m/m^3 Gas]
for k = 1:nkomp
    if k == 1
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.006
            cneu(k) = calt(k) + 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        else
            cneu(k) = calt(k);
            qneu(k) = qalt(k);
        end
        C1(m,j) = cneu(k);
        Q1(m,j) = qneu(k);
    elseif k == 2
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        end
    end
end
```

Anhang

```
elseif deltaQ < -0.006
    cneu(k) = calt(k) + 0.005;
    qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
else
    cneu(k) = calt(k);
    qneu(k) = qalt(k);
end
C2(m,j) = cneu(k);
Q2(m,j) = qneu(k);

elseif k == 3
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C3(m,j) = cneu(k);
    Q3(m,j) = qneu(k);

else
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C4(m,j) = cneu(k);
    Q4(m,j) = qneu(k);
```

Anhang

```
        end
    end

    if n == 1
        differenz = [1;1;1;1]*toleranz;
    else
        differenz = [abs(qneu(1)-q(1)); abs(qneu(2)-q(2)); abs(qneu(3)-q(3)); abs(qneu(4)-q(4))];
    end

    if sum(differenz) < toleranz
        break
    end

    if n == niteration
        disp('Anzahl der möglichen Iterationen überschritten')
    end

    n = n+1;
end

end

% Berechnung der anfallenden Raffinatmenge in [mol gesamt]

n1Raffinat = sum(C1(ndeltax,:))*Vkontroll*epsilon*deltat;
n2Raffinat = sum(C2(ndeltax,:))*Vkontroll*epsilon*deltat;
n3Raffinat = sum(C3(ndeltax,:))*Vkontroll*epsilon*deltat;
n4Raffinat = sum(C4(ndeltax,:))*Vkontroll*epsilon*deltat;

nRaffinat = [n1Raffinat; n2Raffinat; n3Raffinat; n4Raffinat];
nRaffinatges = sum(nRaffinat);

% Abbruch des Adsorptionsprozesses wenn die schwere Komponente im
% Raffinatstrom einen gewissen Prozentsatz erreicht
if nRaffinatges > 1*10^-10 % um eine Division durch Null zu vermeiden
```

Anhang

```

        yRaffinat = nRaffinat/nRaffinatges;
        unreinheit = yRaffinat(3)+yRaffinat(4);           % Festlegen welche Komponenten als Verunreinigung
gelten
        if durchlauf == 1 && unreinheit > 0.01           % Festlegen der Toleranz im ersten Durchlauf
            tadsorption = j*deltat;                     % Zeit beim Abbruch = Adsorptionszeit
            break
        elseif durchlauf == 2 && unreinheit > 0.025      % Festlegen der Toleranz im zweiten Durchlauf
            tadsorption = j*deltat;
            break
        end

    end

    if j == ndeltatads
        disp('Maximale Zeit bei der Adsorption überschritten')
    end

end

% Berechnung der gesamten Einsatzmenge
nEinsatzges = ngesamt*tadsorption;
nEinsatz = yEinsatz*nEinsatzges;

% Berechnung der Gaszusammensetzung im Adsorber nach der Adsorption
n1Gas = sum(C1(:,length(t)))*Vkontroll*epsilon;
n2Gas = sum(C2(:,length(t)))*Vkontroll*epsilon;
n3Gas = sum(C3(:,length(t)))*Vkontroll*epsilon;
n4Gas = sum(C4(:,length(t)))*Vkontroll*epsilon;

nGas = [n1Gas; n2Gas; n3Gas; n4Gas];
nGasges = sum(nGas);

yGas = nGas/nGasges;

% Berechnung der adsorbierten Mengen nach der Adsorption
n1Ads = sum(Q1(:,length(t)))*msolid/ndeltax;
n2Ads = sum(Q2(:,length(t)))*msolid/ndeltax;
n3Ads = sum(Q3(:,length(t)))*msolid/ndeltax;
```

Anhang

```
n4Ads = sum(Q4(:,length(t)))*msolid/ndeltax;

nAds = [n1Ads; n2Ads; n3Ads; n4Ads];
nAdsges = sum(nAds);

xAds = nAds/nAdsges;

% Beladung
qAds = nAdsges/msolid;

% Berechnung der anfallenden Raffinatmenge

if durchlauf == 1
    nRaffinat = nEinsatz - nAds - nGas;
else
    nRaffinat = nEinsatz + nGasdruck + nAdsdruck - nAds - nGas;
end

nRaffinatges = sum(nRaffinat);

yRaffinat = nRaffinat/nRaffinatges;

%% Berechnung des Entspannungsprozesses
disp('Berechnung des Entspannungsprozesses')

cneu = zeros(4,1);
calt = zeros(4,1);
qneu = zeros(4,1);
qalt = zeros(4,1);
q = zeros(4,1);

% Berechnung der neuen Gaskonzentration im Adsorber unter der Annahme,
% dass die Temperatur beim Entspannen konstant bleibt
Cdesges = Pdes*10^3/(R*T);
```

Anhang

```
for j = 1:ndeltax

    n = 1;

    while n <= niteration

        %Initialisierung der Parameter calt und qalt

        if n == 1
            calt(1) = C1(j,length(t))*Pdes/Pads;
            calt(2) = C2(j,length(t))*Pdes/Pads;
            calt(3) = C3(j,length(t))*Pdes/Pads;
            calt(4) = C4(j,length(t))*Pdes/Pads;

            qalt(1) = Q1(j,length(t));
            qalt(2) = Q2(j,length(t));
            qalt(3) = Q3(j,length(t));
            qalt(4) = Q4(j,length(t));
        else

            calt(1) = Cdesges*yn(1);
            calt(2) = Cdesges*yn(2);
            calt(3) = Cdesges*yn(3);
            calt(4) = Cdesges*yn(4);

            qalt(1) = Q1des(j);
            qalt(2) = Q2des(j);
            qalt(3) = Q3des(j);
            qalt(4) = Q4des(j);
        end

        % Berechnung des Partialdrucks aus der Konzentration
        pk = calt*R*T*10^-3;

        % Berechnung der Beladung qi in [mol m/kg solid]
        for k = 1:nkomp
            qi(k) = qm(k)*b(k)*pk(k)/(1+sum(b.*pk));
        end
    end
end
```

Anhang

```
% Berechnung der neuen Gaskonzentration und Beladung der
% Komponenten m in Abhängigkeit von der Zeit und der
% Position im Adsorber in [mol m/m^3 Gas]
for k = 1:nkomp
    if k == 1
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.01
            cneu(k) = calt(k) - 0.006;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.01
            cneu(k) = calt(k) + 0.006;
            qneu(k) = qalt(k) - 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        else
            cneu(k) = calt(k);
            qneu(k) = qalt(k);
        end
        C1des(j) = cneu(k);
        Q1des(j) = qneu(k);

    elseif k == 2
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.01
            cneu(k) = calt(k) - 0.006;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.01
            cneu(k) = calt(k) + 0.006;
            qneu(k) = qalt(k) - 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        else
            cneu(k) = calt(k);
            qneu(k) = qalt(k);
        end
        C2des(j) = cneu(k);
        Q2des(j) = qneu(k);

    elseif k == 3
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.01
            cneu(k) = calt(k) - 0.006;
```

Anhang

```
        qneu(k) = qalt(k) + 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
elseif deltaQ < -0.01
    cneu(k) = calt(k) + 0.006;
    qneu(k) = qalt(k) - 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
else
    cneu(k) = calt(k);
    qneu(k) = qalt(k);
end
C3des(j) = cneu(k);
Q3des(j) = qneu(k);

else
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.01
        cneu(k) = calt(k) - 0.006;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.01
        cneu(k) = calt(k) + 0.006;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.006*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C4des(j) = cneu(k);
    Q4des(j) = qneu(k);

end
end

if n == 1
    differenz = [1;1;1;1]*toleranz;
else
    differenz = [abs(qneu(1)-q(1)); abs(qneu(2)-q(2)); abs(qneu(3)-q(3)); abs(qneu(4)-q(4))];
end

if sum(differenz) < toleranz
    break
end
```

Anhang

```
if n == niteration
    disp('Anzahl der möglichen Iterationen überschritten')
end

n1 = C1des(j)*Vkontroll*epsilon;
n2 = C2des(j)*Vkontroll*epsilon;
n3 = C3des(j)*Vkontroll*epsilon;
n4 = C4des(j)*Vkontroll*epsilon;

N = [n1; n2; n3; n4];
Nges = sum(N);

yn = N/Nges;

n = n+1;

end

end

% Berechnung der Gaszusammensetzung im Adsorber nach dem Entspannen
n1Gasdes = sum(C1des)*Vkontroll*epsilon;
n2Gasdes = sum(C2des)*Vkontroll*epsilon;
n3Gasdes = sum(C3des)*Vkontroll*epsilon;
n4Gasdes = sum(C4des)*Vkontroll*epsilon;

nGasdes = [n1Gasdes; n2Gasdes; n3Gasdes; n4Gasdes];
nGasdesges = sum(nGasdes);

yGasdes = nGasdes/nGasdesges;

% Berechnung der adsorbierten Molmenge u Beladung nach dem Entspannen
n1Adsdes = sum(Q1des)*msolid/ndeltax;
n2Adsdes = sum(Q2des)*msolid/ndeltax;
n3Adsdes = sum(Q3des)*msolid/ndeltax;
n4Adsdes = sum(Q4des)*msolid/ndeltax;
```

Anhang

```
nAdsdes = [n1Adsdes; n2Adsdes; n3Adsdes; n4Adsdes];
nAdsdesges = sum(nAdsdes);

xAdsentsp = nAdsdes/nAdsdesges;

qEntsp = nAdsdesges/msolid;

% Berechnung der Extraktmenge- und Zusammensetzung
n1Extrakt = (n1Gas + n1Ads) - (n1Gasdes + n1Adsdes);
n2Extrakt = (n2Gas + n2Ads) - (n2Gasdes + n2Adsdes);
n3Extrakt = (n3Gas + n3Ads) - (n3Gasdes + n3Adsdes);
n4Extrakt = (n4Gas + n4Ads) - (n4Gasdes + n4Adsdes);

nExtrakt = [n1Extrakt; n2Extrakt; n3Extrakt; n4Extrakt];
nExtraktges = sum(nExtrakt);

yExtrakt = nExtrakt/nExtraktges;

%% Berechnung des Spülvorgangs
disp('Berechnung des Spülvorgangs')

% Es wurde Angenommen, dass die Spülgasgeschwindigkeit beliebig schnell
% sein kann und die Spülzeit so bestimmt nicht schneller ist als die
% Adsorptionszeit

cneu = zeros(4,1);
calt = zeros(4,1);
qneu = zeros(4,1);
qalt = zeros(4,1);
q = zeros(4,1);

% Als Spülgas wird entspannetes Raffinat verwendet
cSpuel = yRaffinat*Cdesges;
pSpuel = cSpuel*R*T*10^-3;
```

Anhang

```
cRaffinatges = Pads*10^3/(R*T);
cRaffinat = cRaffinatges*yRaffinat;

% Initialisierung der Matrizen für die Konzentration und die Beladung für
% den Zeitpunkt 1
C1spuel(:,1) = C1des;
C2spuel(:,1) = C2des;
C3spuel(:,1) = C3des;
C4spuel(:,1) = C4des;

Q1spuel(:,1) = Q1des;
Q2spuel(:,1) = Q2des;
Q3spuel(:,1) = Q3des;
Q4spuel(:,1) = Q4des;

tspuel = 0;

if durchlauf == 1
    zeit = round(length(t)*13);
else
    zeit = round(length(t)*18);
end

zeitreal = zeit*deltat;

for j = 1:zeit

    % Zeitzähler
    tspuel(j) = deltat*j;

    for m = 1:ndeltax

        n = 1;

        while n <= niteration
```

Anhang

```
% Berechnung des Partialdrucks pki der Komponente m in [kPa]
% für das letzte Element des Adsorbers ist der Partialdruck immer
% gleich dem Partialdruck des Spuelgases
if n == 1
    if m == 1
        calt = cSpuel;
    else
        if j == 1
            calt(1) = C1spuel(ndeltax-m+1,j);
            calt(2) = C2spuel(ndeltax-m+1,j);
            calt(3) = C3spuel(ndeltax-m+1,j);
            calt(4) = C4spuel(ndeltax-m+1,j);
        else
            calt(1) = C1spuel(ndeltax-m+2,j-1);
            calt(2) = C2spuel(ndeltax-m+2,j-1);
            calt(3) = C3spuel(ndeltax-m+2,j-1);
            calt(4) = C4spuel(ndeltax-m+2,j-1);
        end
    end
end

if j == 1
    qalt(1) = Q1spuel(ndeltax-m+1,j);
    qalt(2) = Q2spuel(ndeltax-m+1,j);
    qalt(3) = Q3spuel(ndeltax-m+1,j);
    qalt(4) = Q4spuel(ndeltax-m+1,j);
else
    qalt(1) = Q1spuel(ndeltax-m+1,j-1);
    qalt(2) = Q2spuel(ndeltax-m+1,j-1);
    qalt(3) = Q3spuel(ndeltax-m+1,j-1);
    qalt(4) = Q4spuel(ndeltax-m+1,j-1);
end
else
    calt(1) = C1spuel(ndeltax-m+1,j);
    calt(2) = C2spuel(ndeltax-m+1,j);
    calt(3) = C3spuel(ndeltax-m+1,j);
    calt(4) = C4spuel(ndeltax-m+1,j);

    qalt(1) = Q1spuel(ndeltax-m+1,j);
```

Anhang

```
    qalt(2) = Q2spuel(ndeltax-m+1,j);
    qalt(3) = Q3spuel(ndeltax-m+1,j);
    qalt(4) = Q4spuel(ndeltax-m+1,j);
end

% Partialdruck der Komponenten
pk = calt*R*T*10^-3;

% Berechnung der Beladung qi in [mol m/kg solid]
for k = 1:nkomp
    q(k) = qm(k)*b(k)*pk(k)/(1+sum(b.*pk));
end

% Berechnung der neuen Gaskonzentration der Komponenten m in
% Abhängigkeit von der Zeit und der Posititon im Adsorber in
% [mol m/m^3 Gas]
for k = 1:nkomp
    if k == 1
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.006
            cneu(k) = calt(k) + 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        else
            cneu(k) = calt(k);
            qneu(k) = qalt(k);
        end
        Clspuel(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
        Qlspuel(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);
    elseif k == 2
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.006
```

Anhang

```
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C2spuel(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
    Q2spuel(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);

elseif k == 3
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C3spuel(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
    Q3spuel(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);

else
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C4spuel(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
    Q4spuel(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);
end
```

Anhang

```
end

if n == 1
    differenz = [1;1;1;1]*toleranz;
else
    differenz = [abs(qneu(1)-q(1)); abs(qneu(2)-q(2)); abs(qneu(3)-q(3)); abs(qneu(4)-q(4))];
end

if sum(differenz) < toleranz
    break
end

if n == niteration
    disp('Anzahl der möglichen Iterationen überschritten')
end

n = n+1;
end

end

end

% Gesamte Spülgasmenge
nSpuelgas = cSpuel*Vkontroll*epsilon*length(tspuel)*deltat;
nSpuelgasges = sum(nSpuelgas);

% Berechnung der Gaszusammensetzung im Adsorber nach dem Spülen
n1Gasspuel = sum(C1spuel(:,length(tspuel)))*Vkontroll*epsilon;
n2Gasspuel = sum(C2spuel(:,length(tspuel)))*Vkontroll*epsilon;
n3Gasspuel = sum(C3spuel(:,length(tspuel)))*Vkontroll*epsilon;
n4Gasspuel = sum(C4spuel(:,length(tspuel)))*Vkontroll*epsilon;

nGasspuel = [n1Gasspuel; n2Gasspuel; n3Gasspuel; n4Gasspuel];
nGasspuelges = sum(nGasspuel);
```

Anhang

```
yGasspuel = nGasspuel/nGasspuelges;

% Berechnung der adsorbierten Molmenge und Beladung nach dem Spülen
n1Adsspuel = sum(Q1spuel(:,length(tspuel)))*msolid/ndeltax;
n2Adsspuel = sum(Q2spuel(:,length(tspuel)))*msolid/ndeltax;
n3Adsspuel = sum(Q3spuel(:,length(tspuel)))*msolid/ndeltax;
n4Adsspuel = sum(Q4spuel(:,length(tspuel)))*msolid/ndeltax;

nAdsspuel = [n1Adsspuel; n2Adsspuel; n3Adsspuel; n4Adsspuel];
nAdsspuelges = sum(nAdsspuel);

xAdsspuel = nAdsspuel/nAdsspuelges;

qAdsspuel = nAdsspuelges/msolid;

% Berechnung der anfallenden Molmengen beim Spülen
n1Spuel = nSpuelgas(1) + n1Adsdes + n1Gasdes - (n1Gasspuel + n1Adsspuel);
n2Spuel = nSpuelgas(2) + n2Adsdes + n2Gasdes - (n2Gasspuel + n2Adsspuel);
n3Spuel = nSpuelgas(3) + n3Adsdes + n3Gasdes - (n3Gasspuel + n3Adsspuel);
n4Spuel = nSpuelgas(4) + n4Adsdes + n4Gasdes - (n4Gasspuel + n4Adsspuel);

nSpuel = [n1Spuel; n2Spuel; n3Spuel; n4Spuel];

% Gesamte anfallende Gasmenge
nSpuelges = sum(nSpuel);

ySpuel = nSpuel/nSpuelges;

%% Berechnung des Druckaufbaus
disp('Berechnung des Druckaufbaus');

C1verd(:,1) = C1spuel(:,length(tspuel));
C2verd(:,1) = C2spuel(:,length(tspuel));
```

Anhang

```
C3verd(:,1) = C3spuel(:,length(tspuel));
C4verd(:,1) = C4spuel(:,length(tspuel));

Q1verd(:,1) = Q1spuel(:,length(tspuel));
Q2verd(:,1) = Q2spuel(:,length(tspuel));
Q3verd(:,1) = Q3spuel(:,length(tspuel));
Q4verd(:,1) = Q4spuel(:,length(tspuel));

zeit = 5000; % maximale Zeit für den Druckaufbau
tverd = 0;
adsorberende = ndeltax;

if druckaufbau == 1 % Druckaufbau mittels Eisatzstrom

    for j = 1:zeit %ndeltatspuel

        % Zeitzähler
        tverd(j) = deltat*j;

        for m = 1:adsorberende

            n = 1;

            while n <= niteration

                % Berechnung des Partialdrucks pki der Komponente m in [kPa]
                % Im Fall für ein Verdichten mit Raffinat, ist der Partialdruck
                % für das letzte Element des Adsorbers immer gleich dem
                % Partialdruck des Raffinats
                if n == 1
                    if m == 1
                        calt = cEinsatz;
                    elseif m == adsorberende
                        if j == 1
                            calt(1) = C1verd(m,j);
                            calt(2) = C2verd(m,j);
                            calt(3) = C3verd(m,j);
```

Anhang

```
        calt(4) = C4verd(m, j);
    else
        calt(1) = C1verd(m-1, j-1) + C1verd(m, j-1);
        calt(2) = C2verd(m-1, j-1) + C2verd(m, j-1);
        calt(3) = C3verd(m-1, j-1) + C3verd(m, j-1);
        calt(4) = C4verd(m-1, j-1) + C4verd(m, j-1);
    end
else
    if j == 1
        calt(1) = C1verd(m, j);
        calt(2) = C2verd(m, j);
        calt(3) = C3verd(m, j);
        calt(4) = C4verd(m, j);
    else
        calt(1) = C1verd(m-1, j-1);
        calt(2) = C2verd(m-1, j-1);
        calt(3) = C3verd(m-1, j-1);
        calt(4) = C4verd(m-1, j-1);
    end
end

if j == 1
    qalt(1) = Q1verd(m, j);
    qalt(2) = Q2verd(m, j);
    qalt(3) = Q3verd(m, j);
    qalt(4) = Q4verd(m, j);
else
    qalt(1) = Q1verd(m, j-1);
    qalt(2) = Q2verd(m, j-1);
    qalt(3) = Q3verd(m, j-1);
    qalt(4) = Q4verd(m, j-1);
end
else
    calt(1) = C1verd(m, j);
    calt(2) = C2verd(m, j);
    calt(3) = C3verd(m, j);
    calt(4) = C4verd(m, j);

    qalt(1) = Q1verd(m, j);
```

Anhang

```
    qalt(2) = Q2verd(m,j);
    qalt(3) = Q3verd(m,j);
    qalt(4) = Q4verd(m,j);
end

% Partialdruck pk der Komponenten
pk = calt*R*T*10^-3;

% Berechnung der Beladung qi in [mol m/kg solid]
for k = 1:nkomp
    q(k) = qm(k)*b(k)*pk(k)/(1+sum(b.*pk));
end

% Berechnung der neuen Gaskonzentration der Komponenten m in
% Abhängigkeit von der Zeit und der Posititon im Adsorber in
% [mol m/m^3 Gas]
for k = 1:nkomp
    if k == 1
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.006
            cneu(k) = calt(k) + 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        else
            cneu(k) = calt(k);
            qneu(k) = qalt(k);
        end
        Clverd(m,j) = cneu(k);
        Q1verd(m,j) = qneu(k);
    elseif k == 2
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.006
```

Anhang

```
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C2verd(m,j) = cneu(k);
    Q2verd(m,j) = qneu(k);

elseif k == 3
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C3verd(m,j) = cneu(k);
    Q3verd(m,j) = qneu(k);

else
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C4verd(m,j) = cneu(k);
    Q4verd(m,j) = qneu(k);
end
```

Anhang

```
end

if n == 1
    differenz = [1;1;1;1]*toleranz;
else
    differenz = [abs(qneu(1)-q(1)); abs(qneu(2)-q(2)); abs(qneu(3)-q(3)); abs(qneu(4)-q(4))];
end

if sum(differenz) < toleranz
    break
end

if n == niteration
    disp('Anzahl der möglichen Iterationen überschritten')
end

n = n+1;
end

end

Cgesende = C1verd(adsorberende,length(tverd)) + C2verd(adsorberende,length(tverd)) +
C3verd(adsorberende,length(tverd)) + C4verd(adsorberende,length(tverd));

Pende = Cgesende*R*T*10^-3;

if Pende >= Pads
    adsorberende = adsorberende-1;
end

for m = 1:ndeltax
    if C1verd(m,j) == 0 && j > 1
        C1verd(m,j) = C1verd(m,j-1);
        Q1verd(m,j) = Q1verd(m,j-1);
    end
    if C2verd(m,j) == 0 && j > 1
        C2verd(m,j) = C2verd(m,j-1);
        Q2verd(m,j) = Q2verd(m,j-1);
    end
end
```

Anhang

```
end
if C3verd(m,j) == 0 && j > 1
    C3verd(m,j) = C3verd(m,j-1);
    Q3verd(m,j) = Q3verd(m,j-1);
end
if C4verd(m,j) == 0 && j > 1
    C4verd(m,j) = C4verd(m,j-1);
    Q4verd(m,j) = Q4verd(m,j-1);
end

end

Cverdges = mean(C1verd(:,j)) + mean(C2verd(:,j)) + mean(C3verd(:,j)) + mean(C4verd(:,j));

if Cverdges >= cRaffinatges
    Verdichterzeit = length(tverd);
    break
end

if j == zeit
    disp('Maximale Zeit beim Verdichten überschritten')
end

end

% Berechnung der adsorbierten Molmenge nach dem Druckaufbau
n1Adsdruck = sum(Q1verd(:,length(tverd))) * msolid / ndeltax;
n2Adsdruck = sum(Q2verd(:,length(tverd))) * msolid / ndeltax;
n3Adsdruck = sum(Q3verd(:,length(tverd))) * msolid / ndeltax;
n4Adsdruck = sum(Q4verd(:,length(tverd))) * msolid / ndeltax;

nAdsdruck = [n1Adsdruck; n2Adsdruck; n3Adsdruck; n4Adsdruck];
nAdsdruckges = sum(nAdsdruck);

% Berechnung der Gaszusammensetzung im Adsorber nach dem
% Druckaufbau
n1Gasdruck = sum(C1verd(:,length(tverd))) * Vkontroll * epsilon;
```

Anhang

```
n2Gasdruck = sum(C2verd(:,length(tverd)))*Vkontroll*epsilon;
n3Gasdruck = sum(C3verd(:,length(tverd)))*Vkontroll*epsilon;
n4Gasdruck = sum(C4verd(:,length(tverd)))*Vkontroll*epsilon;

nGasdruck = [n1Gasdruck; n2Gasdruck; n3Gasdruck; n4Gasdruck];
nGasdruckges = sum(nGasdruck);

% Berechnung der Raffinatmenge für den Druckaufbau
n1Verd = (n1Adsdruck + n1Gasdruck) - (n1Gasspuel + n1Adsspuel);
n2Verd = (n2Adsdruck + n2Gasdruck) - (n2Gasspuel + n2Adsspuel);
n3Verd = (n3Adsdruck + n3Gasdruck) - (n3Gasspuel + n3Adsspuel);
n4Verd = (n4Adsdruck + n4Gasdruck) - (n4Gasspuel + n4Adsspuel);

nVerd = [n1Verd, n2Verd, n3Verd, n4Verd];
nVerdges = sum(nVerd);

yVerd = nVerd/nVerdges;

% Prozentueller Anteil des Raffinats, der für Spülen und Verdichten
% aufgebracht wird in [%]

nRaffinatverlust = (nSpuelgasges)/nRaffinatges*100;

elseif druckaufbau == 2           % Druckaufbau mittels Raffinat

    for j = 1:zeit %ndeltatspuel

        % Zeitzähler
        tverd(j) = deltat*j;

        for m = 1:adsorberende

            n = 1;

            while n <= niteration
```

Anhang

```
% Berechnung des Partialdrucks pki der Komponente m in [kPa]
% Im Fall für ein Verdichten mit Raffinat, ist der Partialdruck
% für das letzte Element des Adsorbers immer gleich dem
% Partialdruck des Raffinats
if n == 1
    if m == 1
        calt = cRaffinat;
    elseif m == adsorbierende
        if j == 1
            calt(1) = C1verd(ndeltax-m+1,j);
            calt(2) = C2verd(ndeltax-m+1,j);
            calt(3) = C3verd(ndeltax-m+1,j);
            calt(4) = C4verd(ndeltax-m+1,j);
        else
            calt(1) = C1verd(ndeltax-m+2,j-1) + C1verd(ndeltax-m+1,j-1);
            calt(2) = C2verd(ndeltax-m+2,j-1) + C2verd(ndeltax-m+1,j-1);
            calt(3) = C3verd(ndeltax-m+2,j-1) + C3verd(ndeltax-m+1,j-1);
            calt(4) = C4verd(ndeltax-m+2,j-1) + C4verd(ndeltax-m+1,j-1);
        end
    else
        if j == 1
            calt(1) = C1verd(ndeltax-m+1,j);
            calt(2) = C2verd(ndeltax-m+1,j);
            calt(3) = C3verd(ndeltax-m+1,j);
            calt(4) = C4verd(ndeltax-m+1,j);
        else
            calt(1) = C1verd(ndeltax-m+2,j-1);
            calt(2) = C2verd(ndeltax-m+2,j-1);
            calt(3) = C3verd(ndeltax-m+2,j-1);
            calt(4) = C4verd(ndeltax-m+2,j-1);
        end
    end
end

if j == 1
    qalt(1) = Q1verd(ndeltax-m+1,j);
    qalt(2) = Q2verd(ndeltax-m+1,j);
    qalt(3) = Q3verd(ndeltax-m+1,j);
    qalt(4) = Q4verd(ndeltax-m+1,j);
```

Anhang

```
else
    qalt(1) = Q1verd(ndeltax-m+1,j-1);
    qalt(2) = Q2verd(ndeltax-m+1,j-1);
    qalt(3) = Q3verd(ndeltax-m+1,j-1);
    qalt(4) = Q4verd(ndeltax-m+1,j-1);
end
else
    calt(1) = C1verd(ndeltax-m+1,j);
    calt(2) = C2verd(ndeltax-m+1,j);
    calt(3) = C3verd(ndeltax-m+1,j);
    calt(4) = C4verd(ndeltax-m+1,j);

    qalt(1) = Q1verd(ndeltax-m+1,j);
    qalt(2) = Q2verd(ndeltax-m+1,j);
    qalt(3) = Q3verd(ndeltax-m+1,j);
    qalt(4) = Q4verd(ndeltax-m+1,j);
end

% Partialdruck pk der Komponenten
pk = calt*R*T*10^-3;

% Berechnung der Beladung qi in [mol m/kg solid]
for k = 1:nkomp
    q(k) = qm(k)*b(k)*pk(k)/(1+sum(b.*pk));
end

% Berechnung der neuen Gaskonzentration der Komponenten m in
% Abhängigkeit von der Zeit und der Posititon im Adsorber in
% [mol m/m^3 Gas]
for k = 1:nkomp
    if k == 1
        deltaQ = q(k) - qalt(k);
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.006
            cneu(k) = calt(k) + 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        end
    end
end
```

Anhang

```
else
    cneu(k) = calt(k);
    qneu(k) = qalt(k);
end
C1verd(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
Q1verd(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);

elseif k == 2
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C2verd(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
    Q2verd(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);

elseif k == 3
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
    if deltaQ > 0.006
        cneu(k) = calt(k) - 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    elseif deltaQ < -0.006
        cneu(k) = calt(k) + 0.005;
        qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
    else
        cneu(k) = calt(k);
        qneu(k) = qalt(k);
    end
    C3verd(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
    Q3verd(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);

else
    deltaQ = q(k) - qalt(k);
```

Anhang

```
        if deltaQ > 0.006
            cneu(k) = calt(k) - 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) + 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        elseif deltaQ < -0.006
            cneu(k) = calt(k) + 0.005;
            qneu(k) = qalt(k) - 0.005*epsilon/(rhos*(1-epsilon));
        else
            cneu(k) = calt(k);
            qneu(k) = qalt(k);
        end
        C4verd(ndeltax-m+1,j) = cneu(k);
        Q4verd(ndeltax-m+1,j) = qneu(k);
    end
end

if n == 1
    differenz = [1;1;1;1]*toleranz;
else
    differenz = [abs(qneu(1)-q(1)); abs(qneu(2)-q(2)); abs(qneu(3)-q(3)); abs(qneu(4)-q(4))];
end

if sum(differenz) < toleranz
    break
end

if n == niteration
    disp('Anzahl der möglichen Iterationen überschritten')
end

n = n+1;
end

end

Cgesende = C1verd(ndeltax-adsorberende+1,length(tverd)) + C2verd(ndeltax-adsorberende+1,length(tverd)) +
C3verd(ndeltax-adsorberende+1,length(tverd)) + C4verd(ndeltax-adsorberende+1,length(tverd));

Pende = Cgesende*R*T*10^-3;
```

Anhang

```
if Pende >= Pads
    adsorberende = adsorberende-1;
end

for m = 1:ndeltax
    if C1verd(m,j) == 0 && j > 1
        C1verd(m,j) = C1verd(m,j-1);
        Q1verd(m,j) = Q1verd(m,j-1);
    end
    if C2verd(m,j) == 0 && j > 1
        C2verd(m,j) = C2verd(m,j-1);
        Q2verd(m,j) = Q2verd(m,j-1);
    end
    if C3verd(m,j) == 0 && j > 1
        C3verd(m,j) = C3verd(m,j-1);
        Q3verd(m,j) = Q3verd(m,j-1);
    end
    if C4verd(m,j) == 0 && j > 1
        C4verd(m,j) = C4verd(m,j-1);
        Q4verd(m,j) = Q4verd(m,j-1);
    end

end

Cverdges = mean(C1verd(:,j)) + mean(C2verd(:,j)) + mean(C3verd(:,j)) + mean(C4verd(:,j));

if Cverdges >= cRaffinatges
    Verdichterzeit = length(tverd);
    break
end

if j == zeit
    disp('Maximale Zeit beim Verdichten überschritten')
end

end
```

Anhang

```
% Berechnung der Beladung nach dem Druckaufbau
n1Adsdruck = sum(Q1verd(:,length(tverd)))*msolid/ndeltax;
n2Adsdruck = sum(Q2verd(:,length(tverd)))*msolid/ndeltax;
n3Adsdruck = sum(Q3verd(:,length(tverd)))*msolid/ndeltax;
n4Adsdruck = sum(Q4verd(:,length(tverd)))*msolid/ndeltax;

nAdsdruck = [n1Adsdruck; n2Adsdruck; n3Adsdruck; n4Adsdruck];

nAdsdruckges = sum(nAdsdruck);

% Berechnung der Gaszusammensetzung im Adsorber nach Druckaufbau
n1Gasdruck = sum(C1verd(:,length(tverd)))*Vkontroll*epsilon;
n2Gasdruck = sum(C2verd(:,length(tverd)))*Vkontroll*epsilon;
n3Gasdruck = sum(C3verd(:,length(tverd)))*Vkontroll*epsilon;
n4Gasdruck = sum(C4verd(:,length(tverd)))*Vkontroll*epsilon;

nGasdruck = [n1Gasdruck; n2Gasdruck; n3Gasdruck; n4Gasdruck];
nGasdruckges = sum(nGasdruck);

% Berechnung der Raffinatmenge für den Druckaufbau
n1Verd = (n1Adsdruck + n1Gasdruck) - (n1Gasspuel + n1Adsspuel);
n2Verd = (n2Adsdruck + n2Gasdruck) - (n2Gasspuel + n2Adsspuel);
n3Verd = (n3Adsdruck + n3Gasdruck) - (n3Gasspuel + n3Adsspuel);
n4Verd = (n4Adsdruck + n4Gasdruck) - (n4Gasspuel + n4Adsspuel);

nVerd = [n1Verd, n2Verd, n3Verd, n4Verd];
nVerdges = sum(nVerd);

yVerd = nVerd/nVerdges;

% Prozentueller Anteil des Raffinats, der für Spülen und Verdichten
% aufgebracht wird in [%]
nRaffinatverlust = (nSpuelgasges + nVerdges)/nRaffinatges*100;

end
```

Anhang

```
%% Erstellen der Grafiken

zbett = linspace(0,1,ndeltax);

figure(1);
subplot(2,1,1);

plot(zbett,C1(:,length(t))/cEinsatz(1),zbett,C2(:,length(t))/cEinsatz(2),zbett,C3(:,length(t))/cEinsatz(3),zbett,C4(:,length(t))/cEinsatz(4));
ylim([0,2.5])
title('Konzentrationsverlauf über die Adsorberlänge')
xlabel('Länge [m]')
ylabel('c/c0')
legend('Wasserstoff','Methan','Ethan','Ethylen','Location','Best')

subplot(2,1,2);
plot(zbett,Q1(:,length(t)),zbett,Q2(:,length(t)),zbett,Q3(:,length(t)),zbett,Q4(:,length(t)));
title('Beladungsverlauf über die Adsorberlänge')
xlabel('Länge [m]')
ylabel('q [mol/kg solid]')
legend('Wasserstoff','Methan','Ethan','Ethylen','Location','Best')

figure(2);
subplot(2,1,1);

plot(zbett,C1spuel(:,length(tspuel)),zbett,C2spuel(:,length(tspuel)),zbett,C3spuel(:,length(tspuel)),zbett,C4spuel(:,length(tspuel)));
title('Konzentrationsverlauf über die Adsorberlänge')
xlabel('Länge [m]')
ylabel('c [mol/m³]')
legend('Wasserstoff','Methan','Ethan','Ethylen','Location','Best')

subplot(2,1,2);
```

Anhang

```
plot(zbett,Q1spuel(:,length(tspuel)),zbett,Q2spuel(:,length(tspuel)),zbett,Q3spuel(:,length(tspuel)),zbett,Q4spuel(:,length(tspuel)));
    title('Beladungsverlauf über die Adsorberlänge')
    xlabel('Länge [m]')
    ylabel('q [mol/kg solid]')
    legend('Wasserstoff','Methan','Ethan','Ethylen','Location','Best')

figure(3);
subplot(2,1,1);

plot(zbett,C1verd(:,length(tverd)),zbett,C2verd(:,length(tverd)),zbett,C3verd(:,length(tverd)),zbett,C4verd(:,length(tverd)));
    ylim([0,1.1])
    title('Konzentrationsverlauf über die Adsorberlänge')
    xlabel('Länge [m]')
    ylabel('c [mol/m³]')
    legend('Wasserstoff','Methan','Ethan','Ethylen','Location','Best')

subplot(2,1,2);

plot(zbett,Q1verd(:,length(tverd)),zbett,Q2verd(:,length(tverd)),zbett,Q3verd(:,length(tverd)),zbett,Q4verd(:,length(tverd)));
    title('Beladungsverlauf über die Adsorberlänge')
    xlabel('Länge [m]')
    ylabel('q [mol/kg solid]')
    legend('Wasserstoff','Methan','Ethan','Ethylen','Location','Best')

%% Ausgabe einiger Prozessgrößen

str1 = ['Die Gasgeschwindigkeit im Adsorber ist ', num2str(vgas), ' [cm/s].'];
disp(str1);
fprintf('\n')

str2 = ['Das Adsorbens hat eine Masse von ', num2str(msolid), ' [kg].'];
disp(str2);
```

Anhang

```
fprintf('\n')

str3 = ['Die Hochdruck-Adsorption dauert ', num2str(tadsorption), ' [s].'];
disp(str3);
fprintf('\n')

str11 = ['Die gesamte Einsatzmenge ist ', num2str(nEinsatzges), ' [mol].'];
disp(str11);
fprintf('\n')

str4 = ['Die gesamte Raffinatmenge beträgt ', num2str(nRaffinatges), ' [mol].'];
disp(str4);
fprintf('\n')

disp('Das Raffinat besteht aus:');
fprintf('\t Komponente 1:\t %3.2f %%\n', yRaffinat(1)*100)
fprintf('\t Komponente 2:\t %3.2f %%\n', yRaffinat(2)*100)
fprintf('\t Komponente 3:\t %3.2f %%\n', yRaffinat(3)*100)
fprintf('\t Komponente 4:\t %3.2f %%\n', yRaffinat(4)*100)
fprintf('\n')

str5 = ['Nach der Hochdruck-Adsorption sind ', num2str(nAdsges), ' [mol] adsorbiert.'];
disp(str5);
fprintf('\n')

disp('Nach der Hochdruck-Adsorption besteht das Adsorbat aus:');
fprintf('\t Komponente 1:\t %3.2f %%\n', xAds(1)*100)
fprintf('\t Komponente 2:\t %3.2f %%\n', xAds(2)*100)
fprintf('\t Komponente 3:\t %3.2f %%\n', xAds(3)*100)
fprintf('\t Komponente 4:\t %3.2f %%\n', xAds(4)*100)
fprintf('\n')

str6 = ['Die gesamte Extraktmenge beträgt ', num2str(nExtraktges), ' [mol].'];
disp(str6);
fprintf('\n')

disp('Das Extrakt besteht aus:');
fprintf('\t Komponente 1:\t %3.2f %%\n', yExtrakt(1)*100)
```

Anhang

```
fprintf('\t Komponente 2:\t %3.2f %%\n',yExtrakt(2)*100)
fprintf('\t Komponente 3:\t %3.2f %%\n',yExtrakt(3)*100)
fprintf('\t Komponente 4:\t %3.2f %%\n',yExtrakt(4)*100)
fprintf('\n')

str7 = ['Nach dem Entspannen sind ', num2str(nAdsdesges), ' [mol] adsorbiert.'];
disp(str7);
fprintf('\n')

disp('Nach dem Entspannen besteht das Adsorbat aus:');
fprintf('\t Komponente 1:\t %3.2f %%\n',xAdsentsp(1)*100)
fprintf('\t Komponente 2:\t %3.2f %%\n',xAdsentsp(2)*100)
fprintf('\t Komponente 3:\t %3.2f %%\n',xAdsentsp(3)*100)
fprintf('\t Komponente 4:\t %3.2f %%\n',xAdsentsp(4)*100)
fprintf('\n')

str8 = ['Die Spülgasmenge beträgt ', num2str(nSpuelgasges),' [mol].'];
disp(str8);
fprintf('\n')

str9 = ['Beim Spülen fallen ', num2str(nSpuelges),' [mol] Gas an.'];
disp(str9);
fprintf('\n')

disp('Das beim Spülen anfallende Gas besteht aus:')
fprintf('\t Komponente 1:\t %3.2f %%\n',ySpuel(1)*100)
fprintf('\t Komponente 2:\t %3.2f %%\n',ySpuel(2)*100)
fprintf('\t Komponente 3:\t %3.2f %%\n',ySpuel(3)*100)
fprintf('\t Komponente 4:\t %3.2f %%\n',ySpuel(4)*100)
fprintf('\n')

str10 = ['Nach dem Spülen sind ', num2str(nAdsspuelges), ' [mol] adsorbiert.'];
disp(str10);
fprintf('\n')

disp('Nach dem Spülen besteht das Adsorbat aus:');
fprintf('\t Komponente 1:\t %3.2f %%\n',xAdsspuel(1)*100)
fprintf('\t Komponente 2:\t %3.2f %%\n',xAdsspuel(2)*100)
```

Anhang

```
fprintf('\t Komponente 3:\t %3.2f %%\n',xAdsspuel(3)*100)
fprintf('\t Komponente 4:\t %3.2f %%\n',xAdsspuel(4)*100)
fprintf('\n')

str13 = ['Die gesamte Gasmenge für den Druckaufbau ist ', num2str(nVerdges), ' [mol].'];
disp(str13);
fprintf('\n')

if druckaufbau == 1
    str12 = [num2str(nRaffinatverlust), '[%] des Raffinats wird für das Spülen verwendet.'];
    disp(str12);
    fprintf('\n')
else
    str12 = [num2str(nRaffinatverlust), '[%] des Raffinats wird für das Spülen und den Druckaufbau verwendet.'];
    disp(str12);
    fprintf('\n')
end

end

disp('Ende');
```