

## 4 Adsorption

### Aufgabe 4.1 Adsorbensbedarf, Enthalpiebilanz

Aus einem mit 0.01 kg Benzol/kg Luft beladenen Prozessgasstrom von  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  mit einer Eintrittstemperatur von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  soll das Benzol durch nahezu isotherme, diskontinuierliche *Adsorption* in einem *Aktivkohle-Festbett* abgetrennt werden. Die Betttemperatur liegt anfänglich bei  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  und steigt während des Adsorptionsprozesses auf  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  an. Das gereinigte Prozessgas verlässt den Adsorber mit  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zu bestimmen sind:

- die im Reingas zu erreichende Restbenzolbeladung;
- die im Festbett zu adsorbierende Benzolmenge, wenn die Dauer eines *Adsorptionszyklus* (Beladung des Adsorbers) 8 h beträgt;
- der Bedarf an Aktivkohle;
- die aus dem Adsorber abzuführende Wärme, wenn die integrale *Adsorptionseenthalpie*  $910 \text{ kJ/kg}$  adsorbiertes Benzol beträgt;
- der zur Wärmeabfuhr notwendige Kühlwasserstrom, wenn das Kühlwasser um 5 K erwärmt werden darf.

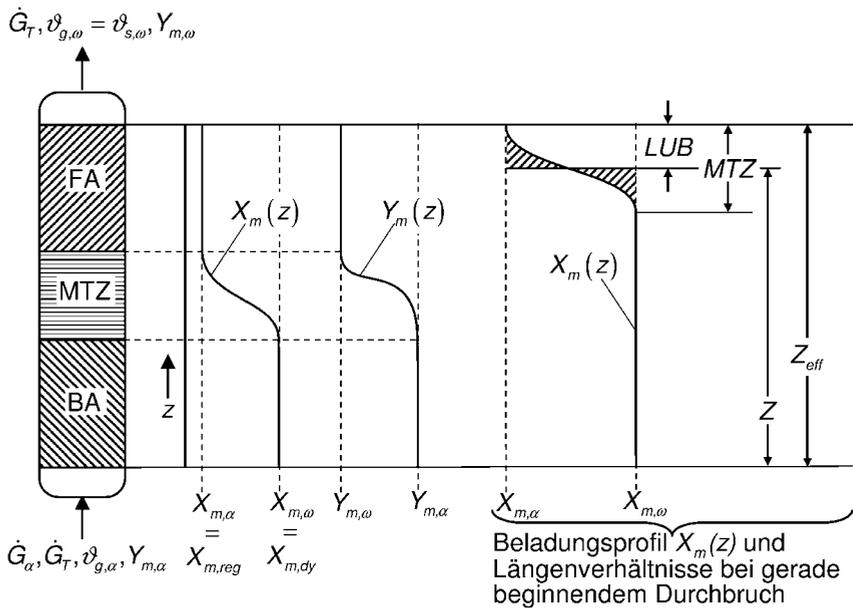
Nehmen Sie an, dass aufgrund der Alterungserscheinungen der mehrfach regenerierten Aktivkohle nur noch 70 % der ursprünglichen Gleichgewichtsbeladung (siehe Adsorptionsisotherme Abb. 4.2) erreicht werden.

### Grundlagen und Lösungshinweise

Bei der diskontinuierlichen Adsorption in einem *Gefäßadsorber* strömt das zu reinigende Gasmisch durch ein *Adsorbensfestbett* aus Adsorbenspartikeln (Abb. 4.1). Dieses Adsorbensfestbett lässt sich zur Betrachtung des zeitlichen Ablaufs der Adsorption (des Beladens) in drei Zonen einteilen, deren Lage und Ausdehnung sich zeitlich ändern. In einem ersten Bereich der Schüttung, der *Gleichgewichtszone* BA, hat sich bereits das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt.

Das Adsorbens ist hier bereits gemäß seiner maximalen Aufnahmefähigkeit bei Betriebsbedingungen (Eintrittsbeladung des Rohgases  $Y_{m,\alpha}$  und Adsorbentemperatur  $\vartheta$ ) gesättigt und hat hier die Gleichgewichtsbeladung  $X_{m,G}(Y_{m,G}, \vartheta)$  bzw. bei gealtertem Adsorbens die dynamische Gleichgewichtsbeladung  $X_{m,dy}$  (siehe Gl. (4.3)). Diese Zone trägt demnach nichts mehr zur Adsorption bei. In der an die Gleichgewichtszone BA anschließenden *Adsorptions- oder Massentransferzone* MTZ findet die eigentliche Adsorption statt. Hier nimmt das Adsorbens momentan die zu adsorbierende Komponente, d. h. das Adsorptiv, auf. Die Adsorbensbeladung  $X_m$  an Adsorptiv sinkt dabei in der Adsorptionszone vom Gleichgewichtswert  $X_{m,G}$  (bzw.  $X_{m,dy}$ ) auf null bzw. auf die nach der zeitlich vorangegangenen *Regeneration* erreichte Beladung  $X_{m,reg}$  ab. Die Höhe der Adsorptionszone hängt von der *Adsorptionsgeschwindigkeit* ab. Je schneller der Stoffübergang aus der Gasphase an die wirksame Oberfläche der Adsorbenspartikel erfolgt, desto kürzer ist die Adsorptionszone. Über der Adsorptionszone ruht frisches bzw. regeneriertes Adsorbens mit der Anfangsbeladung  $X_{m,\alpha} = X_{m,reg}$ .

Die Adsorptionszone wandert während eines *Beladungszyklus* in Richtung des Gaststroms durch das Adsorbensbett. Erreicht sie das obere Ende des Adsorbensbettes, so bricht Adsorptiv in den Reingasstrom durch. Spätestens zu diesem Zeit-



**Abb. 4.1** Bilanzierung eines Festbettadsorbers nach Aufgabe 4.1: Darstellung der unterschiedlichen Beladungszustände des Adsorbers (links); Beladungsprofile für Adsorbens  $X_m(z)$  und Gasphase  $Y_m(z)$  (Mitte); Beladungsprofil  $X_m(z)$  bei gerade beginnendem Durchbruch (rechts).

- BA Zone mit beladenem Adsorbens im Gleichgewicht mit dem Rohgas  $\dot{G}_\alpha$ ,
- MTZ Massentransfer-/Massenübergangs-/Adsorptions-Zone,
- FA Zone mit frischem bzw. regeneriertem Adsorbens,
- LUB Länge des „unbenutzten“ (Adsorbens)-Bettes.

punkt muss der laufende Adsorptionszyklus abgebrochen und der Adsorber erneut regeneriert werden. Den *Durchbruch des Adsorptivs* detektiert man entweder durch eine Online-Analytik im Reingasstrom oder durch Temperaturmessungen in der Schüttung in der Nähe des Reingasaustritts. Letzteres ist möglich, da bei der Adsorption die Adsorptionswärme frei wird, durch die das Festbett lokal in der Massentransferzone erwärmt wird. Demnach wandert durch das Festbett auch eine Temperaturfront, die im Allgemeinen der Beladungsfront etwas vorausseilt.

Im vorliegenden Beispiel ist Benzol das zu betrachtende Adsorptiv und Aktivkohle das Adsorbens. Die Aufnahmefähigkeit der Aktivkohle für Benzol in Abhängigkeit des Benzolgehalts in der Gasphase wird üblicherweise, wie in Abb. 4.2 zu sehen, in Form von Adsorptionsisothermen dargestellt (siehe auch Aufgabe 1.9). Hier ist die Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle  $X_{m,G}$  in Abhängigkeit des Benzolpartialdrucks  $p_B$  aufgetragen. Die Messdaten sind darüber hinaus in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Da die Adsorptionsisotherme bei niedrigen Partialdrücken sehr steil verläuft, ist die logarithmische Auftragung meist aussagekräftiger. Aus Abbildung 4.2 ist ersichtlich, dass sich die Adsorption im vorliegenden Fall nur schlecht mit einer *Adsorptionsisotherme vom Langmuir-Typ* beschreiben lässt, wenn man den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich wiedergeben will. Wie in Aufgabe 1.9 erläutert, wurden die Langmuir-Parameter  $X_{m,max}$  und  $k_A$  an die beiden als schwarze Punkte dargestellten Messwerte angepasst.

$$X_{m,G} = X_{m,max} \cdot \frac{k_A \cdot p_B}{1 + k_A \cdot p_B} = 0.4924 \cdot \frac{0.7252/\text{mbar} \cdot p_B}{1 + 0.7252/\text{mbar} \cdot p_B} \quad (4.1)$$

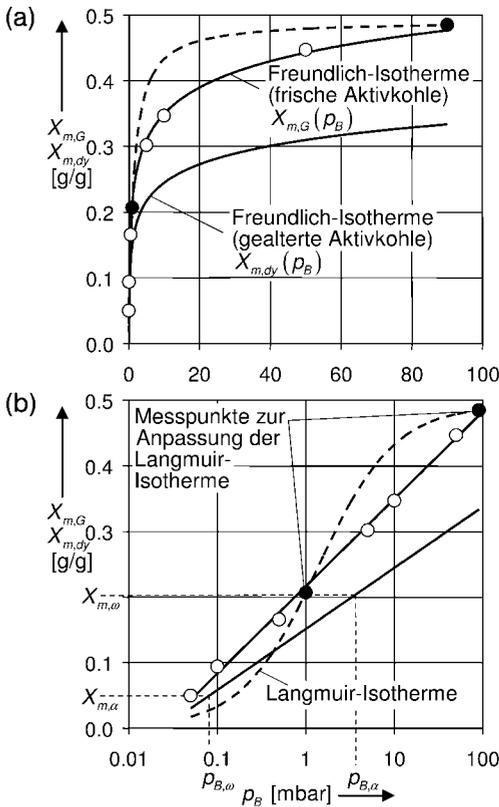
Hingegen gelingt die Wiedergabe der Messwerte sehr gut mit einer *Adsorptionsisotherme vom Freundlich-Typ*<sup>1)</sup> mit der folgenden Form<sup>2)</sup>:

$$X_{m,G} = X_m^* \cdot \ln(c \cdot p_B) = 0.0578 \cdot \ln(42.34/\text{mbar} \cdot p_B) \quad (4.2)$$

- |  |   |
|--|---|
| <p>1) Die Korrelation der Messwerte in Form einer Freundlich-Isotherme gelingt ohne großen Aufwand durch Verwendung der Funktion „Trendlinie“ in EXCEL. Man wählt dazu als Typ der Trendlinie „logarithmisch“ und lässt die Gleichung unter „Optionen“ durch Aktivieren des Kontrollkästchens „Gleichung im Diagramm darstellen“ anzeigen. Mit dem in Tabelle 4.1 gegebenen Datensatz erhält man zunächst direkt:<br/> <math>\gamma = 0.0578 \cdot \ln(x) + 0.21650</math> mit <math>\gamma \triangleq X_{m,G}</math><br/>                 und <math>x \triangleq p_B</math>.<br/>                 Nach Umformung ergibt sich die Formulierung der Freundlich-Isotherme nach Gl. (4.2):<br/> <math>\gamma = 0.0578 \cdot \ln(x) + 0.2165</math><br/> <math>= 0.0578 \cdot [\ln(x) + 3.7456]</math><br/> <math>= 0.0578 \cdot [\ln(x) + \ln(42.34)]</math><br/> <math>= 0.0578 \cdot \ln(42.34 \cdot x)</math>.</p> | <p>2) Nachteilig an der mathematischen Formulierung der Freundlich-Isotherme ist, dass bei <math>p_B \rightarrow 0</math> negative Werte für die Gleichgewichtsbeladung <math>X_{m,G}</math> berechnet werden. Man muss demnach darauf achten, dass die Korrelation nur in Konzentrationsbereichen verwendet werden darf, in denen Messwerte zur Anpassungen der Freundlich-Parameter vorliegen. Dieses Extrapolationsproblem tritt mit einer Isotherme vom Langmuir-Typ nicht auf.</p> |
|--|---|

Die im Allgemeinen vom Adsorbentlieferanten angegebene Gleichgewichtsbeladung  $X_{m,G}$  wird nur mit frischer Aktivkohle beim erstmaligen Adsorbieren erreicht. Je mehr Adsorption-Desorption-Zyklen die Aktivkohle durchläuft (je mehr die Aktivkohle altert), um so mehr nimmt ihre Beladungskapazität ab. Meist tritt jedoch nach einer anfänglich steilen Abnahme eine Sättigung bei ca. 70 % der ursprünglichen Beladungskapazität ein, ab der die Kohle weitgehend „stabil“ ist. Die mit *gealterter Aktivkohle* erreichbare Gleichgewichtsbeladung wird *dynamische Kapazität*  $X_{m,d,y}$  genannt.

$$X_{m,d,y} = f_A \cdot X_{m,G} \approx (0.6 \div 0.9) \cdot X_{m,G} \quad (4.3)$$



**Abb. 4.2** Adsorptionsisotherme für die Adsorption von Benzol an einer Aktivkohle [1.10]: Korrelation der Daten mit einer Isotherme vom Typ Langmuir bzw. vom Typ Freundlich; lineare Skalierung (a) bzw. logarithmische Skalierung (b).

- Langmuir-Isotherme,
- Freundlich-Isotherme für frische bzw. gealterte Aktivkohle,
- Messpunkte für das Adsorptionsgleichgewicht,
- zur Anpassung der Langmuir-Isotherme verwendete Messpunkte.

**Tabelle 4.1** Gleichgewichtsdaten zur Adsorption von Benzol an Aktivkohle [1.10] bei 20 °C zur Bearbeitung von Aufgabe 4.1.

$p_B$ [mbar]	$X_m$ [g Benzol/g Aktivkohle]
0.05	0.050
0.1	0.094
0.5	0.166
1	0.207
5	0.302
10	0.347
50	0.447
90	0.485

In Abbildung 4.2 ist auch die als Freundlich-Isotherme korrelierte Adsorptionsisotherme der gealterten Aktivkohle gezeigt, wenn ein Alterungsfaktor  $f_A = X_{m,dy}/X_{m,G} = 0.7$  angenommen wird. Die Adsorptionsisotherme der gealterten Aktivkohle liefert den Partialdruck von Benzol im Adsorberaustritt  $p_{B,\omega}$ , an dem das Reingas während des gesamten Adsorptionsprozesses in Kontakt mit regenerierter Aktivkohle steht, die eine Beladung von  $X_{m,reg} = X_{m,a}$  aufweist.

Aus dem Partialdruck  $p_{B,\omega}$  kann mit Hilfe der in Aufgabe 1.1 gegebenen Umrechnungsbeziehungen die Massen- bzw. Molbeladung des Reingases ermittelt werden:

$$Y_{m,\omega} = Y_\omega \cdot \frac{M_B}{M_G} = \frac{Y_\omega}{1 - Y_\omega} \cdot \frac{M_B}{M_G} = \frac{p_{B,\omega}/p_\omega}{1 - p_{B,\omega}/p_\omega} \cdot \frac{M_B}{M_G} \quad (4.4)$$

Hierin sind:

$Y_{m,\omega}$	[kg Adsorptiv/kg Trägergas]	Austrittsmassenbeladung des Trägergasstroms,
$Y_\omega$	[kmol Adsorptiv/kmol Trägergas]	Austrittsmolbeladung des Trägergasstroms,
$M_B; M_G$	[kg/kmol]	Molmasse von Benzol bzw. Trägergas,
$p_\omega$	[mbar]	Gasdruck am Absorberausgang.

Eine Benzolbilanz um den Absorber gemäß Abb. 4.1 liefert die Benzolmasse  $m_B$ , die durch Adsorption während der Zyklusdauer  $t_g$  der Beladungsphase aus dem Gasgemisch zu entfernen ist:

$$m_B = \dot{G}_T \cdot (Y_a - Y_\omega) \cdot M_B \cdot t_g = \dot{m}_{G,T} \cdot (Y_{m,a} - Y_{m,\omega}) \cdot t_g \quad (4.5)$$

Dabei ist

$\dot{G}_T$  bzw.  $\dot{m}_{G,T}$  [kmol/h bzw. kg/h] bezüglich der Adsorption inerter Trägergas-  
mengen- bzw. Massenstrom (Luftstrom).

Der Trägergasmengenstrom  $\dot{G}_T$  bzw. der gesamte eintretende Gasmengenstrom  $\dot{G}_a$  errechnet sich bei gegebenem Gaseintrittsdruck  $p_a$  und Eintrittstemperatur  $\vartheta_{g,a}$  mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, wenn der eintretende Gasvolumenstrom  $\dot{V}_{g,a}$  bekannt ist.

$$\dot{G}_T = \frac{\dot{G}_a}{1 + Y_a} = \frac{1}{1 + Y_a} \cdot \frac{p_a \cdot \dot{V}_{g,a}}{\bar{R} \cdot (273.15 + \vartheta_{g,a}/^\circ\text{C})} \text{ K} \quad (4.6)$$

Der entsprechende Massenstrom folgt bei Kenntnis der Molmasse des Trägergases  $M_G$ :

$$\dot{m}_{G,T} = \dot{G}_T \cdot M_G \quad (4.7)$$

Die Molbeladung  $Y_a$  ergibt sich mit den in Aufgabe 1.1 gegebenen Umrechnungsformeln bei bekannter Massenbeladung  $Y_{m,a}$ :

$$Y_a = Y_{m,a} \cdot \frac{M_G}{M_B} \quad (4.8)$$

Für den Massenbedarf  $m_{S,T}$  an Aktivkohle ergibt sich dann:

$$m_{S,T} = \frac{m_B}{X_{m,d\gamma} - X_{m,reg}} \quad (4.9)$$

Soll die Adsorption nahezu isotherm bei einer Betttemperatur  $\vartheta_{s,\omega}$  erfolgen, so ist über die Adsorptionsdauer  $t_g$  die Wärme  $Q$  abzuführen. Es wird angenommen, dass das gereinigte Gas den Adsorber mit der Betttemperatur  $\vartheta_{s,\omega} = \vartheta_{g,\omega}$  verlässt. Wärmeverluste an die Umgebung werden vernachlässigt. Bei der Enthalpiebilanz werden folgende Beiträge berücksichtigt:

- Temperaturänderung des Trägergases ( $\vartheta_{g,a} \rightarrow \vartheta_{g,\omega} = \vartheta_{s,\omega}$ ),
- Temperaturänderung des gasförmig eintretenden Benzols ( $\vartheta_{g,a} \rightarrow \vartheta_{g,\omega} = \vartheta_{s,\omega}$ ),
- Adsorption der Benzolmasse  $m_B$  bei Betttemperatur  $\vartheta_{s,\omega}$
- Temperaturänderung der Aktivkohle ( $\vartheta_{s,a} \rightarrow \vartheta_{s,\omega}$ ),
- Temperaturänderung des nach der letzten Regenerierung zurückgebliebenen, bereits zu Beginn adsorbierten Benzols  $m_{S,T} \cdot X_{m,a} (\vartheta_{s,a} \rightarrow \vartheta_{s,\omega})$ .

$$\begin{aligned} Q = & \dot{m}_{G,T} \cdot c_{p,G} \cdot (\vartheta_{g,a} - \vartheta_{s,\omega}) \cdot t_g + \dot{m}_{G,T} \cdot c_{p,B,g} \cdot Y_{m,a} \cdot (\vartheta_{g,a} - \vartheta_{s,\omega}) \cdot t_g \\ & + m_B \cdot \Delta h_{Ad}(\vartheta_{g,\omega}) + m_{S,T} \cdot c_{p,S} \cdot (\vartheta_{s,a} - \vartheta_{s,\omega}) \\ & + m_{S,T} \cdot c_{p,B,l} \cdot X_{m,a} \cdot (\vartheta_{s,a} - \vartheta_{s,\omega}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Dabei ist

$c_{p,G}$	[kJ/(kg · K)]	mittlere spezifische Wärmekapazität des reinen Trägergases,
$c_{p,B,g}$	[kJ/(kg · K)]	mittlere spezifische Wärmekapazität des Benzoldampfes,
$\Delta h_{Ad}(\vartheta_{s,\omega})$	[kJ/kg]	integrale Adsorptionsenthalpie [1.1] von Benzol an Aktivkohle bei der Temperatur $\vartheta_{s,\omega}$
$c_{p,S}$	[kJ/(kg · K)]	mittlere spezifische Wärmekapazität der Aktivkohle,
$c_{p,B,l}$	[kJ/(kg · K)]	mittlere spezifische Wärmekapazität von flüssigem (adsorbiertem) Benzol.

Soll die Wärme an Kühlwasser abgeführt werden, so ist dazu der Kühlwasser-massenstrom  $\dot{m}_W$  nötig, wenn das Kühlwasser eine Temperaturerhöhung von  $\Delta\vartheta_W$  erfahren darf:

$$\dot{m}_W = \frac{Q}{t_g \cdot c_{p,W} \cdot \Delta\vartheta_W} \quad (4.11)$$

### Lösungen, Zahlenrechnungen

Gegebene Daten:

Prozessdaten: Adsorptionssystem Benzol-Luft-Aktivkohle,

Volumenstrom des eintretenden Benzol-Luft-Gemischs:

$$\dot{V}_{g,a} = 1\,000 \text{ m}^3/\text{h},$$

Gaseintrittsdruck:  $p_a \approx p_\omega = p = 1.0 \text{ bar}$ ,

Gaseintrittstemperatur:  $\vartheta_{g,a} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

Benzolmassenbeladung des Rohgases:

$$Y_{m,a} = 0.01 \text{ kg Benzol/kg Luft},$$

Dauer des Adsorptionszykluses:  $t_g = 8 \text{ h}$ ,

Restbenzolmassenbeladung der Aktivkohle nach der Regeneration:

$$X_{m,reg} = X_{m,a} = 0.05 \text{ kg Benzol/kg Aktivkohle},$$

Betttemperatur nach der Regenerierung:  $\vartheta_{s,a} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

Betttemperatur am Ende des Adsorptionsprozesses

(= Gasaustrittstemperatur):  $\vartheta_{s,\omega} = \vartheta_{g,\omega} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

zulässige Kühlwassererwärmung:  $\Delta\vartheta_W = 5 \text{ K}$ ;

Stoffdaten: Adsorptionsisotherme von Benzol an Aktivkohle [1.10] bei

$\vartheta_{s,\omega} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

Alterungsfaktor der Aktivkohle:  $f_A = 0.7$ ,

mittlere spezifische Wärmekapazitäten:

Luft:  $c_{p,G} = 1.01 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,

Benzoldampf:  $c_{p,B,g} = 1.04 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,

flüssiges (adsorbiertes) Benzol:  $c_{p,B,l} = 1.73 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,

Aktivkohle:  $c_{p,S} = 0.84 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,

Kühlwasser:  $c_{p,W} = 4.18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,

integrale Adsorptionsenthalpie [1.1] von Benzol an Aktivkohle

bei  $\vartheta_{s,\omega} = 20^\circ\text{C}$ :  $\Delta h_{Ad} = 910 \text{ kJ/kg}$ ,

Molmasse von Benzol:  $M_B = 78.11 \text{ kg/kmol}$ ,

Molmasse von Luft:  $M_G = 28.96 \text{ kg/kmol}$ ,

Ideale Gaskonstante:  $\bar{R} = 8.3147 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .

### Benzolgehalt im Roh- und Reingas $p_B$ , $y$ , $Y$ , $Y_m$ und zu absorbierende Benzolmasse $m_B$

Die gealterte Aktivkohle hat im Gegensatz zur frischen Aktivkohle nur noch  $f_A = 70\%$  ihrer ursprünglichen Aufnahmekapazität: Für die dynamische Gleichgewichtsbeladung der gealterten Aktivkohle folgt demnach mit den Gln. (4.2) und (4.3), wenn die Adsorption mit einer Isotherme vom Freundlich-Typ korreliert wird:

$$X_{m,d\gamma} = f_A \cdot X_{m,G} = 0.7 \cdot X_{m,G} = 0.7 \cdot X_m^* \cdot \ln(c \cdot p_B)$$

Für den Benzolpartialdruck der austretenden Luft, die während des gesamten Adsorptionsvorgangs mit regenerierter Aktivkohle der Beladung  $X_{m,\omega} = X_{m,reg}$  am Ende des Adsorbers in Kontakt steht, folgt nach Umstellen der vorangehenden Gleichung bzw. direkt durch Ablesen in Abb. 4.2:

$$p_{B,\omega} = \frac{\exp\left(\frac{X_{m,d\gamma}}{0.7 \cdot X_m^*}\right)}{c} = \frac{\exp\left(\frac{X_{m,reg}}{0.7 \cdot X_m^*}\right)}{c} = \frac{\exp\left(\frac{0.05}{0.7 \cdot 0.0578}\right)}{42.34/\text{mbar}} = 0.081 \text{ mbar}$$

Damit ergeben sich die Benzolgehalte im Reingas ausgedrückt in den gesuchten Konzentrationsmaßen nach Gl. (4.4):

$$\text{Molenbruch } \gamma_\omega = \frac{p_{B,\omega}}{p_\omega} = \frac{0.081 \text{ mbar}}{1000 \text{ mbar}} = 0.000081 = 81 \text{ mol-ppm}$$

$$\text{Molbeladung: } Y_\omega = \frac{\gamma_\omega}{1 - \gamma_\omega} = \frac{81 \cdot 10^{-6}}{1 - 81 \cdot 10^{-6}} = 81 \cdot 10^{-6} \approx \gamma_\omega$$

$$\text{Massenbeladung: } Y_{m,\omega} = Y_\omega \cdot \frac{M_B}{M_G} = 81 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{78.11}{28.96} = 219 \cdot 10^{-6}$$

Die Benzolmolbeladung  $Y_a$  des Rohgases ist nach Gl. (4.8):

$$Y_a = Y_{m,a} \cdot \frac{M_G}{M_B} = 0.01 \cdot \frac{28.96}{78.11} = 0.00371$$

Analog zu Gl. (4.4) ergibt sich damit der Partialdruck des Benzols im Rohgas:

$$p_{B,a} = \gamma_a \cdot p = \frac{Y_a}{1 + Y_a} \cdot p = \frac{0.00371}{1 + 0.00371} \cdot 1000 \text{ mbar} = 3.7 \text{ mbar}$$

Der Trägergasstrom  $\dot{G}_T$  folgt aus dem idealen Gasgesetz nach Gl. (4.6):

$$\begin{aligned}\dot{G}_T &= \frac{\dot{G}_a}{1 + Y_a} \\ &= \frac{1}{1 + 0.00371} \cdot \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 1000}{8.3147 \cdot (273.15 + 30)} \cdot \frac{\text{N} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol} \cdot \text{K}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kJ} \cdot \text{K}} = 39.52 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}\end{aligned}$$

und der Trägergasmassenstrom unter Verwendung der Molmasse des Trägergases nach Gl. (4.7):

$$\dot{m}_{G,T} = 39.52 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 28.96 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 1145 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Die während der Dauer der Beladungsphase  $t_g$  zu entfernende Benzolmasse  $m_B$  folgt alternativ mit mol- bzw. massenbezogenen Größen nach Gl. (4.5):

$$\begin{aligned}m_B &= \dot{G}_T \cdot (Y_a - Y_\omega) \cdot M_B \cdot t_g \\ &= 39.52 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 78.11 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} (0.00371 - 81 \cdot 10^{-6}) \cdot 8 \text{ h} = 89.6 \text{ kg},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}m_B &= \dot{m}_{G,T} \cdot (Y_{m,a} - Y_{m,\omega}) \cdot t_g = 1145 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot (0.01 - 219 \cdot 10^{-6}) \cdot 8 \text{ h} \\ &= 89.6 \text{ kg},\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Absorptionsisothermen für die gealterte Aktivkohle aus Abb. 4.2 bzw. mit der Freundlich-Isotherme nach Gl. (4.2) ergibt sich die dynamische Gleichgewichts/Sättigungsbeladung  $X_{m,dy}$  der Aktivkohle in der Gleichgewichtszone des Adsorbers:

$$\begin{aligned}X_{m,dy,\omega} &= f_A \cdot X_{m,G}(p_{B,a}) \\ &= 0.7 \cdot 0.0578 \cdot \ln\left(\frac{42.34}{\text{mbar}} \cdot 3.7 \text{ mbar}\right) = 0.204\end{aligned}$$

d. h. die Aktivkohle kann unter den gegebenen Bedingungen 20 % ihres Gewichts an Benzol aufnehmen.

Für den Aktivkohlebedarf  $m_{S,T}$  ergibt sich dann mit Gl. (4.9):

$$m_{S,T} = \frac{m_B}{X_{m,dy} - X_{m,reg}} = \frac{89.6 \text{ kg}}{0.204 - 0.05} = 582 \text{ kg}$$

Dabei ist zu beachten, dass die Aktivkohlemasse unter der Annahme berechnet wurde, dass die gesamte Schüttung bis zur Erreichung der Sättigungsbeladung Benzol aufnimmt. Dies gilt aber nur für die Gleichgewichtszone des Adsorbers und nicht für die nur teilweise beladene Adsorptions-/Massentransferzone (vgl. Abb. 4.1, rechte Seite). Demzufolge muss noch ein Zuschlag zur oben berechneten Aktivkohlemasse gemacht werden, der jedoch erst quantifiziert werden kann, wenn der Durchmesser des Adsorbers festgelegt wurde (vgl. Aufgabe 4.2).

**Abzuführende Wärme  $Q$  und Kühlwassermassenstrom  $\dot{m}_W$** 

Die abzuführende Wärme  $Q$  zur Aufrechterhaltung einer Betttemperatur von  $\vartheta_{s,\omega} = 20^\circ\text{C}$  muss nach Gl. (4.10) mehrere Beiträge zur Wärmebilanz berücksichtigen:

$$\begin{aligned} Q &= \dot{m}_{G,T} \cdot (\vartheta_{g,a} - \vartheta_{s,\omega}) \cdot t_g \cdot (c_{p,G} + Y_{m,a} \cdot c_{p,B,g}) \\ &\quad + m_B \cdot \Delta h_{Ad}(\vartheta_{g,\omega}) + m_{S,T} \cdot (\vartheta_{s,a} - \vartheta_{s,\omega}) \cdot (c_{p,S} + X_{m,a} \cdot c_{p,B,l}) \\ &= [1\,145 \cdot (30 - 20) \cdot 8 \cdot (1.01 + 0.01 \cdot 1.04)] \frac{\text{kg} \cdot \text{kJ} \cdot \text{K} \cdot \text{h}}{\text{h} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}} \\ &\quad + 89.6 \cdot 910 \frac{\text{kg} \cdot \text{kJ}}{\text{kg}} + [582 \cdot (15 - 20) \cdot (0.84 + 0.05 \cdot 1.73)] \frac{\text{kg} \cdot \text{kJ} \cdot \text{K} \cdot \text{h}}{\text{h} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}} \\ &= 92.52 \text{ MJ} + 0.95 \text{ MJ} + 81.54 \text{ MJ} - 2.44 \text{ MJ} - 0.25 \text{ MJ} = 172.32 \text{ MJ} \end{aligned}$$

Die Zahlenwerte belegen, dass die Abkühlung bzw. Erwärmung des gasförmigen bzw. adsorbierten Adsorptivs (Term 2 und 5) im Allgemeinen vernachlässigt werden kann. Auch die Wärmeaufnahme des Adsorberbettes (Term 4) spielt eine untergeordnete Rolle. Hauptsächliche Wärmequellen sind die Abkühlung des Trägergases und die freiwerdende Adsorptionswärme.

Wird der Adsorber nicht gekühlt, sondern adiabatisch betrieben, so wird die Adsorptionswärme im Wesentlichen vom Trägergas abgeführt bzw. zu einem kleineren Teil zur Erwärmung des Adsorbers genutzt. Die Temperaturerhöhung des Adsorbers verursacht ein Sinken der Aufnahmekapazität der Aktivkohle (ungünstigere Adsorptionsisotherme). Dadurch steigt der Benzolgehalt im Reingas und die benötigte Aktivkohlemasse im Adsorber nimmt zu bzw. die Zykluszeit nimmt ab.

Die Berechnung der Temperaturen im adiabaten Fall setzt die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen voraus und ist meist nur noch iterativ möglich.

Der benötigte Kühlwasserstrom zur Realisierung des isothermen Betriebs folgt aus Gl. (4.11):

$$\dot{m}_W = \frac{Q}{t_g \cdot c_{p,W} \cdot \Delta\vartheta_W} = \frac{172.32 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}}{8 \cdot 4.18 \cdot 5 \text{ h} \cdot \text{kJ} \cdot \text{K}} = 1\,031 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 0.29 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

**Aufgabe 4.2****Adsorberdurchmesser, Adsorberschütthöhe**

Man berechne für die isotherme, diskontinuierlich betriebene Adsorption von Benzol an Aktivkohle gemäß Aufgabe 4.1

- den *Adsorberdurchmesser*, wenn der zulässige Belastungsfaktor  $F = 0.3 \sqrt{\text{Pa}}$  beträgt,
- die effektive Schütthöhe des Aktivkohlebetts sowie die effektiv benötigte Aktivkohlemenge, wenn die Schüttdichte

400 kg/m<sup>3</sup> und die Höhe der Adsorptionszone (Massentransferzone MTZ) 0.4 m betragen,

- den Druckverlust der Füllkörperschüttung.

Es kann angenommen werden, dass die Aktivkohle in der Massentransferzone im Mittel zu 50 % beladen ist (symmetrisches *Beladungsprofil*).

### Grundlagen und Lösungshinweise

Die Querschnittsfläche  $A_Q$  des Adsorbers ergibt sich aus:

$$A_Q = \frac{\dot{V}_g}{w_g} \quad (4.12)$$

wobei  $\dot{V}_g$  (m<sup>3</sup>/h) dem maximalen Gasvolumenstrom und  $w_g$  (m/s) der auf den Querschnitt des Adsorbers bezogenen zulässigen Leerrohrströmungsgeschwindigkeit  $w_g$  entspricht. Die Gasgeschwindigkeit  $w_g$  berechnet sich bei Kenntnis des zulässigen Gasbelastungsfaktors (F-Faktors)  $F$  zu:

$$F = w_g \cdot \sqrt{\rho_g} \approx 0.2 \div 0.4 \sqrt{\text{Pa}} \quad (4.13)$$

wobei der zulässige F-Faktor je nach Festbettlänge und damit Druckverlust erfahrungsgemäß zwischen 0.2 und 0.4  $\sqrt{\text{Pa}}$  liegt. Die Gasdichte am Adsorbereintritt  $\rho_{g,a}$  ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz.

$$\rho_{g,a} = \frac{p_a \cdot M}{\bar{R} \cdot T_{g,a}} = \frac{p_a \cdot (Y_{B,a} \cdot M_B + (1 - Y_{B,a}) \cdot M_G)}{\bar{R} \cdot T_{g,a}} \quad (4.14)$$

mit  $M$  als der mittleren Molmasse der Gasmischung. Damit folgt für den Adsorberdurchmesser  $d$ :

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot \dot{V}_g \cdot \sqrt{\rho_g}}{\pi \cdot F}} \quad (4.15)$$

Die zur Adsorption erforderliche Schütthöhe  $Z$  des Adsorberbettes lässt sich aus der Adsorbensmasse  $m_{S,T}$  und der Schüttdichte der Adsorbenspartikel  $\rho_S$  berechnen:

$$Z = \frac{m_{S,T}}{\rho_S \cdot A_Q} = \frac{m_{G,T} \cdot (Y_{m,a} - Y_{m,\omega}) \cdot t_g}{(X_{m,d\dot{y}} - X_{m,reg}) \cdot \rho_S \cdot A_Q} \quad (4.16)$$

Nach dem *LUB-Modell* [1.1] wird  $Z$  noch die „Länge des unbenutzten Bettes – *LUB*“ zugeschlagen, die etwa der halben Länge der Adsorptions-/Massentransferzone *MTZ* entspricht. Man erhält dann für die effektiv zu wählende Schütthöhe  $Z_{\text{eff}}$  des Adsorberbettes (siehe auch Abb. 4.1):

$$Z_{\text{eff}} = Z + LUB = Z + 0.5 \cdot MTZ \quad (4.17)$$

Die Länge der Massentransferzone muss im Allgemeinen experimentell bestimmt werden. Sie hängt unter anderem vom Verlauf der Adsorptionsisotherme und der Homogenität und Länge der Schüttung ab. Bei Adsorptionsisothermen vom Langmuir-Typ (abnehmende Steigung mit zunehmendem Partialdruck des Adsorptivs) ergibt sich nach relativ kurzer Bettlänge ein laflängen-unabhängiges Beladungsprofil (*constant pattern behaviour* [1.1]) mit einer Länge der Massentransferzone zwischen 0.1 und 0.5 m.

Der längenspezifische *Druckverlust*  $\Delta p/Z$  der Schüttung kann beispielsweise mit der Gleichung von Ergun ([1.1], [4.1]) abgeschätzt werden:

$$\frac{\Delta p}{Z} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2 \cdot \eta_g \cdot w_g}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} + 1.75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot w_g^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \quad (4.18)$$

Hierin sind:

$\varepsilon$ [-]	Porosität der Partikelschüttung,
$\eta_g$ [mPa·s]	dynamische Viskosität der Gasphase,
$\rho_g$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte der Gasphase,
$d_p$ [m]	Adsorbenspartikel-/Korndurchmesser,
$w_g$ [m/s]	Gasgeschwindigkeit.

### Lösungen, Zahlenrechnungen

Gegebene Daten: Prozess- und Stoffdaten siehe Aufgabe 4.1,

Prozessdaten: Zulässiger Gasbelastungsfaktor:  $F = 0.3 \sqrt{\text{Pa}}$ ,  
Länge der Adsorptionszone:  $MTZ = 0.4$  m

Stoffdaten: dynamische Viskosität des Gases:  $\eta_g = 0.0184$  mPa·s,  
Schüttdichte der Aktivkohle:  $\rho_s = 400$  kg/m<sup>3</sup>,  
Porosität der Schüttung:  $\varepsilon = 0.33$ ,  
Äquivalenter Kugeldurchmesser der Adsorbenspartikel: 4 mm.

### Adsorberquerschnittsfläche $A_Q$ und Adsorberdurchmesser $d$

Die Gasdichte am Adsorbereintritt folgt aus Gl. (4.14):

$$\begin{aligned} \rho_{G,a} &= \frac{p_a \cdot (Y_{B,a} \cdot M_B + (1 - Y_{B,a}) \cdot M_G)}{\bar{R} \cdot T_{g,a}} \\ &= \frac{1 \cdot 10^5 \cdot (0.0037 \cdot 78.11 + (1 - 0.0037) \cdot 28.96)}{8.4147 \cdot (273.15 + 30)} \cdot \frac{\text{N} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{\text{m}^2 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}} \\ &= \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 29.14}{8.3147 \cdot 303.15 \cdot 10^3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1.16 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

Aufgrund des geringen Benzolgehalts entspricht die Gasdichte der Dichte von reiner Luft.

Damit kann die zulässige Gasgeschwindigkeit nach Gl. (4.13) festgelegt werden:

$$w_g = \frac{F}{\sqrt{\rho_g}} = \frac{0.3}{\sqrt{1.16}} \sqrt{\frac{\text{N} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}} = 0.279 \sqrt{\frac{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^3}{\text{s}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}}} = 0.279 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

und nach Gl. (4.12) folgt die Adsorberquerschnittsfläche:

$$A_Q = \frac{\dot{V}_g}{w_g} = \frac{1000}{0.279} \cdot \frac{\text{m}^3 \cdot \text{s}^2}{3600 \text{ s} \cdot \text{m}} = 0.996 \text{ m}^2$$

womit sich schließlich der Adsorberdurchmesser  $d$  ergibt:

$$d = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot A_Q} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot 0.996 \text{ m}^2} = 1.13 \text{ m}$$

Man wählt den nächst größeren genormten Durchmesser  $d_{\text{eff}} = 1.2 \text{ m}$ , womit sich eine effektive Adsorberquerschnittsfläche von  $A_{Q,\text{eff}} = 1.13 \text{ m}^2$  und eine effektive Leerrohrgasgeschwindigkeit von  $w_{g,\text{eff}} = 0.246 \text{ m/s}$  berechnet. Durch die Wahl eines größeren Durchmessers verlängert sich die in Aufgabe 4.1 zugrunde gelegte Zykluszeit um den Faktor  $(d_{\text{eff}}/d)^2 = 1.13$  von 8 auf 9 Stunden.

#### Effektive Festbettlänge $Z_{\text{eff}}$ und effektive Adsorbensmasse $m_{S,\text{eff}}$

Für die tatsächlich gewählte, effektive Schütthöhe  $Z_{\text{eff}}$  des Aktivkohlefestbettes ergibt sich nach den Gln. (4.16) und (4.17):

$$\begin{aligned} Z_{\text{eff}} &= Z + 0.5 \cdot \text{MTZ} = \frac{m_{S,T}}{\rho_S \cdot A_Q} + 0.5 \cdot \text{MTZ} = \frac{582}{400 \cdot 1.13} \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{m}^2} \\ &+ 0.5 \cdot 0.4 \text{ m} = 1.29 \text{ m} + 0.2 \text{ m} = 1.49 \text{ m} \end{aligned}$$

Mit den so festgelegten Dimensionen des Festbettes ergibt sich die effektiv einzusetzende Aktivkohlemasse  $m_{S,T,\text{eff}}$  zu:

$$m_{S,T,\text{eff}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{eff}}^2 \cdot Z_{\text{eff}} \cdot \rho_S = \frac{\pi}{4} \cdot 1.2^2 \cdot 1.49 \cdot 400 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{kg}}{\text{m}^3} = 674 \text{ kg}$$

**Druckverlust des Festbetts  $\Delta p$** 

Der längenspezifische Druckverlust der Aktivkohleschüttung folgt aus Gl. (4.18):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{Z} &= 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2 \cdot \eta_g \cdot w_{g,eff}}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} + 1.75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot w_{g,eff}^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \\ &= 150 \cdot \frac{(1 - 0.33)^2 \cdot 18.4 \cdot 10^{-6} \cdot 0.246 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}}{0.33^3 \cdot 0.004^2} \cdot \frac{\text{s} \cdot \text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \\ &\quad + 1.75 \cdot \frac{(1 - 0.33) \cdot 1.16 \cdot 0.246^2}{0.33^3 \cdot 0.004} \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{m}^3 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}} \\ &= 530 \frac{\text{Pa}}{\text{m}} + 573 \frac{\text{N}}{\text{m}^2 \cdot \text{m}} = 1103 \frac{\text{Pa}}{\text{m}} = 11 \frac{\text{mbar}}{\text{m}} \end{aligned}$$

Für den gesamten Druckverlust der Schüttung ergibt sich somit:

$$\Delta p = \frac{\Delta p}{Z} \cdot Z_{eff} = 11 \frac{\text{mbar}}{\text{m}} \cdot 1.49 \text{ m} = 16.4 \text{ mbar}$$

Der berechnete Druckverlust fällt im Vergleich zum Gesamtdruck nicht ins Gewicht, so dass auf eine iterative Berechnung der druckabhängigen Größen am Absorbereingang ( $p_a = p_w + \Delta p$ ;  $p_{B,a} = \gamma_a \cdot p_a$ ;  $\rho_{g,a} = f(p_a)$ ) verzichtet werden kann.

**Literatur**

- 4.1 Ergun, S.: Chem. Eng. Prog. 48 (1952)  
289–294.