

Gewusst wie!

Die Beiträge dieser neuen Serie der Chemie Ingenieur Technik greifen einzelne Probleme aus der Praxis auf, die elegant gelöst werden, und beleuchten die zugrunde liegende Theorie. Sie wenden sich an Praktiker, um Grundlagen aufzufrischen, und ebenso an Studierende, die hier Informationen finden, die so nicht in Lehrbüchern beschrieben sind.

Schnelle Abschätzung des Durchbruchverhaltens von konkurrierend adsorbierenden Komponenten

Andreas Seidel-Morgenstern^{1,2,*}

DOI: 10.1002/cite.202000008

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Ein wichtiges und weit verbreitetes Trennverfahren ist die selektive Adsorption in Festbettadsorbentien. Eine wesentliche Aufgabe bei der Auslegung ist die zuverlässige Vorhersage von Durchbruchkurven. Ziel dieses Beitrags in der Rubrik „Gewusst wie: Probleme aus der Praxis elegant gelöst“ ist die schnelle Abschätzung der Position von Durchbruchkurven in Festbettadsorbentien. Anhand zweier Literaturbeispiele wird zunächst das Durchbruchverhalten von Einzelstoffen und Gemischen illustriert und dann die Gleichgewichtstheorie der Adsorption erläutert. Das Potenzial dieser Theorie zur Vorhersage von mittleren Retentionszeiten und durch Konkurrenz erzeugten Zwischenplateaus wird demonstriert.

Schlagwörter: Adsorption, Durchbruchkurven, Gleichgewichtstheorie, Langmuir-Isothermen

Eingegangen: 21. Januar 2020; *akzeptiert:* 09. März 2020

Rapid Estimation of the Breakthrough Behavior of Competing Adsorbing Components

Selective adsorption using fixed-bed adsorbents is an important and widely used separation process. Breakthrough curves are an essential factor in the design of adsorbents. The aim of this article in the section “How to: Elegant solutions for practical problems” is to estimate rapidly the position of breakthrough curves in fixed-bed adsorbents. To illustrate the breakthrough behavior of single components and mixtures two literature examples are used and the equilibrium theory of adsorption is explained. The potential of the equilibrium theory for predicting mean retention times and intermediate plateaus generated by competing components is demonstrated.

Keywords: Adsorption, Breakthrough curves, Equilibrium theory, Langmuir isotherms

1 Motivation und Aufgabenstellung

Die selektive Adsorption an porösen Feststoffen ist ein wichtiges Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Gasen oder gelösten Stoffen. Dabei werden in der Regel periodisch betriebene Festbetten eingesetzt. Ein wesentliches Kriterium bei der Auslegung von Festbettadsorbentien ist das komponentenspezifische Rückhaltevermögen, das durch die experimentelle Ermittlung bzw. die Vorausberechnung von Durchbruchkurven bewertet werden kann. Aufgrund von Nichtlinearitäten der die Verteilungsgleichgewichte beschreibenden Adsorptionsisothermen sowie der Konkurrenz der gemeinsam adsorbierenden Komponenten kommt es unabhängig vom Stoffsystem und Adsorbens zu

nicht trivialen Formen der Durchbruchkurven. Dies soll zunächst durch zwei der Literatur entnommene Beispiele verdeutlicht werden.

Abb. 1 illustriert fünf Durchbruchkurven für Injektionen unterschiedlicher Zulaufkonzentrationen von in einem Ge-

¹Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern
anseidel@ovgu.de

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Deutschland.

²Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern

Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstraße 1, 39106 Magdeburg, Deutschland.

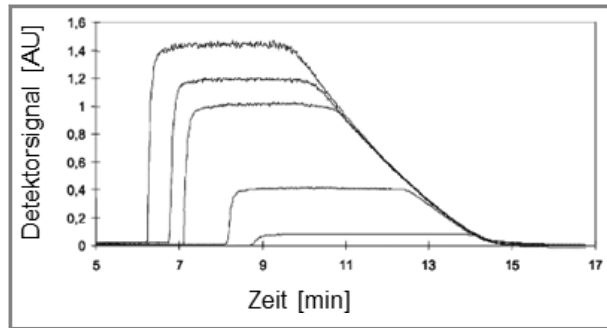


Abbildung 1. Einzelstoffdurchbruchskurven für das Stoffsystem: 2-Phenylethanol, modifiziertes Kieselgel (Umkehrphasenmaterial, RP18), Methanol-Wasser (1:1). Raumtemperatur. Zulaufkonzentrationen: 1,06 g L⁻¹, 5,87 g L⁻¹, 16,4 g L⁻¹, 20,3 g L⁻¹ und 30,3 g L⁻¹ (nach [1]).

misch aus Methanol und Wasser (1:1) gelöstem 2-Phenylethanol [1]. Als Adsorbens wurden in HPLC-Säulen gepackte kleine Partikel eines modifizierten Kieselgels eingesetzt (Umkehrphasen-Material, Octadecyl Silica, RP18). Auffällig sind die scharfen, sich bei Konzentrationserhöhung beschleunigenden Adsorptionsverläufe und die dispersen („verschmierten“), in einer Front zusammenfallenden Desorptionsverläufe. Man erkennt, dass in allen fünf Fällen die dosierten Volumen ausreichend groß waren, um einen vollständigen Durchbruch herbeizuführen.

Ein Beispiel für ein typisches Durchbruchverhalten zweier miteinander konkurrierenden Stoffe zeigt Abb. 2 [2]. Es handelt sich um die konkurrierende Adsorption von in Wasser vorliegenden Gemischen aus Phenol und *p*-Nitrophenol unter Einsatz von anfänglich vollständig regenerierter Aktivkohle. Erkennbar ist das Auftreten von zwei Retentionszeiten als Merkmal des Durchbruchs zweier Komponenten. Im Zeitraum zwischen diesen charakteristischen Durchbruchzeiten tritt eine Plateaukonzentration der schwächer adsorbierten Komponente auf, die größer ist, als die Zulaufkonzentration.

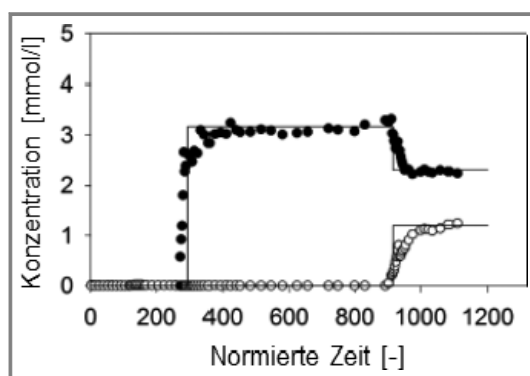


Abbildung 2. Experimentell ermittelte Gemischdurchbruchskurven von Phenol (geschlossene Kreise) und *p*-Nitrophenol (offene Kreise) [2]. Adsorbens: Aktivkohle, Lösungsmittel: Wasser. Raumtemperatur, Zulaufkonzentrationen: 2,3 mmol L⁻¹ Phenol, 1,2 mmol L⁻¹ *p*-Nitrophenol. Linien: Vorhersagen mittels Gleichgewichtstheorie (Details, s. [2] und Abschn. 3 und 4).

Die in den Abb. 1 und 2 gezeigten grundlegenden Phänomene lassen sich mit der Gleichgewichtstheorie der Adsorption [3–6] erklären und quantifizieren. Diese Theorie basiert auf dem optimistischen Grenzfall des Vorliegens einer unendlich schnellen Adsorptionskinetik und geht von im gesamten Adsorber permanent eingestellten Adsorptionsgleichgewichten aus. Im Zuge der zunehmenden Nutzung detaillierter komplexer Modelle wird häufig die Leistungsfähigkeit dieser Theorie bei der frühen Bewertung des Potenzials von Adsorptionsprozessen und für eine grobe Dimensionierung unterschätzt.

Zielstellungen dieses Lehrbeitrags sind es, die Verbindung zwischen Adsorptionsisothermen und Frontausbreitungsgeschwindigkeiten in Festbettadsorbent quantitativ zu bewerten und das Potenzial der Gleichgewichtstheorie zur Vorhersage von mittleren Retentionszeiten und durch Konkurrenz erzeugten Zwischenplateaus zu verdeutlichen. Bevor die Grundgleichungen abgeleitet und illustriert werden, wird zunächst die erforderliche thermodynamische Eingangsinformation erläutert.

2 Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen quantifizieren bei einer konstanten Temperatur den Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtsbeladungen einer Komponente *i* auf dem Feststoff, *q_i*, und den korrespondierenden Fluidphasenkonzentrationen aller Komponenten einer aus insgesamt *N* Komponenten bestehenden Mischung, *c₁* bis *c_N*:

$$q_i = q_i(c_1, c_2, \dots, c_N) \quad i = 1, N \quad (1)$$

Die am häufigsten verwendete, gut interpretierbare und anschauliche Gleichung ist die Langmuir-Isothermengleichung. Für die Beschreibung des Gleichgewichts der Adsorption einer Einzelkomponente *i* (hochgestellter Index „o“ für Einzelstoff) gilt:

$$q_i^o = q_{\max} \frac{b_i c_i^o}{1 + b_i c_i^o} \quad (2)$$

Gl. (2) enthält als Parameter die Sättigungsbeladung *q_{max}* und den die Adsorptionsenergie quantifizierenden Parameter *b_i*. Thermodynamische Konsistenz erfordert die Gleichheit der Sättigungsbeladungen für alle Komponenten [7].

Abb. 3 illustriert mit Gl. (2) berechnete Verläufe von Einzelisothermen für zwei unterschiedliche Komponenten, die sich im *b_i*-Parameter unterscheiden. Der rechte Teil der Abbildung zeigt außerdem die entsprechenden, für die Form von Durchbruchskurven ebenfalls wichtigen Ableitungen der Isothermen gemäß Gl. (3):

$$\frac{dq_i^o}{dc_i^o} = q_{\max} \frac{b_i}{(1 + b_i c_i^o)^2} \quad (3)$$

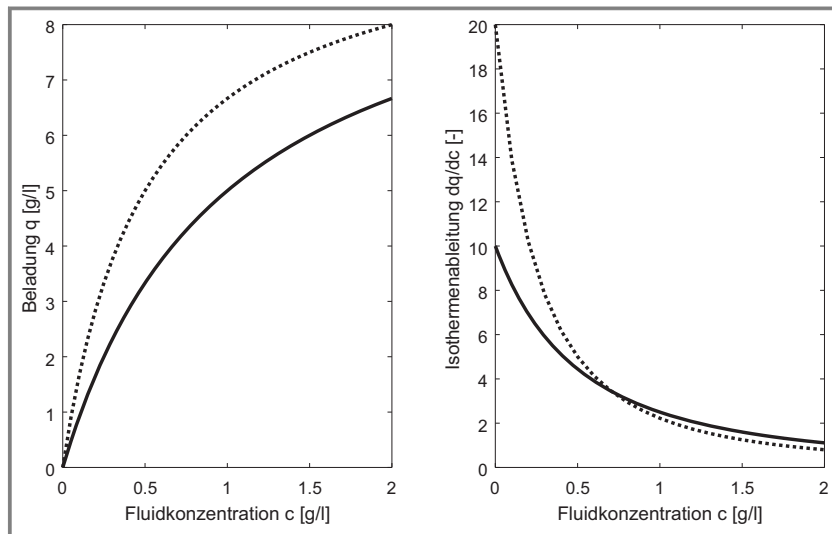


Abbildung 3. Links: Zwei mit Gl. (2) berechnete Einzelstoffadsorptionsisothermen für die Parameter: $q_{\max} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $b_1 = 1 \text{ L g}^{-1}$ (durchgezogene Linie), $b_2 = 2 \text{ L g}^{-1}$ (gepunktete Linie). Die Beladungen sind auf das Feststoffvolumen bezogen. Rechts: Ableitung der beiden Isothermen gemäß Gl. (3).

Eine häufig verwendete leistungsstarke Gleichung zur Beschreibung der Gleichgewichtsbeladungen in Gemischen adsorbierbarer Komponenten ist die Multi-Langmuir-Isotherme, die Gl. (2) erweitert und dabei lediglich Parameter der entsprechenden Einzelstoffisothermen verwendet [5, 6]:

$$q_i = q_{\max} \frac{b_i c_i}{1 + \sum_j^N b_j c_j} \quad i = 1, N \quad (4)$$

Abb. 4 zeigt mit Gl. (4) berechnete Gemischisothermen für 1:1-Mischungen der beiden bereits in Abb. 3 durch ihre Einzelstoffisothermen dargestellten Komponenten. Man

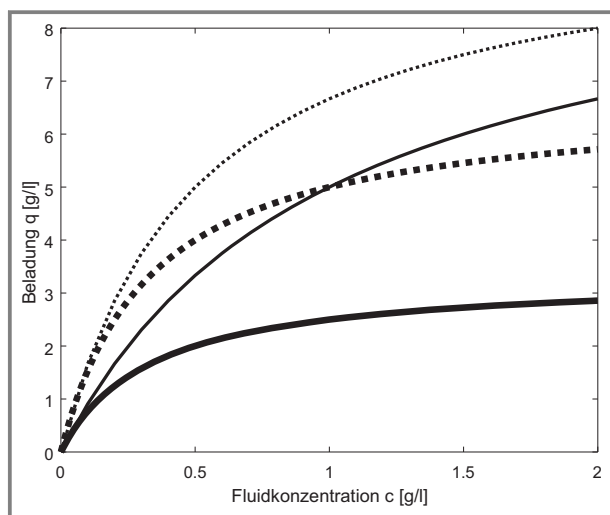


Abbildung 4. Mit Gl. (4) berechnete Gemischisothermen (dicke Linien) für 1:1-Gemische (d. h. $c_1 = c_2$) und die Parameter $q_{\max} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $b_1 = 1 \text{ L g}^{-1}$ (durchgezogene Linie), $b_2 = 2 \text{ L g}^{-1}$ (gepunktete Linie). Mit dünneren Linien sind zum Vergleich erneut die bereits in Abb. 3 illustrierten Einzelstoffisothermen dargestellt.

erkennt, verglichen mit der Einzelstoffisothermen, die größere Reduktion der Gleichgewichtsbeladung der schwächer adsorbierten Komponente 1 im Gemisch und die geringere Reduktion bei der stärker adsorbierten Komponente 2.

3 Gleichgewichtstheorie zur Abschätzung der Position von Durchbruchkurven

Zur Quantifizierung von Ausbreitungsgeschwindigkeiten in mit Adsorbentien gefüllten Festbetten erfolgt häufig die Erfassung von zu Frontverbreiterungen führenden kinetischen Effekte durch Einführung von effektiven Dispersionskoeffizienten $D_{\text{ax,eff}}$ in die Massenbilanzen. Dies führt zu folgenden, komponentenspezifischen Bilanzgleichungen [3–6]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_{\text{ax,eff}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad i = 1, N \quad (5)$$

Dabei ergibt sich das Phasenverhältnis F aus der Porosität der Schüttung ε :

$$F = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (6)$$

Die Zwischenkorngeschwindigkeit u erhält man aus der vom Volumenstrom \dot{V} abhängigen Leerrohrgeschwindigkeit nach Teilung durch die Querschnittsfläche des Adsorberrohres und die Porosität ε .

Bei der Modellierung chromatographischer Prozesse verwendet man häufig anstelle des kontinuierlichen Modells mit dem effektiven Dispersionskoeffizienten (Gl. (5)) diskrete Zellenmodelle, in denen die Zahl der theoretischen Trennstufen N_{Stufen} verwendet wird. Ein Abgleich der durch beide Modelle generierbaren spezifischen 2. Momente von Sprungantworten liefert für einen Adsorber der Länge L folgende Äquivalenzbeziehung [5]:

$$D_{\text{ax,eff}} = \frac{uL}{2N_{\text{Stufen}}} \quad (7)$$

Unter Verwendung des totalen Differentials der Beladungen und dessen zeitlicher Ableitung:

$$dq_i = \sum_j^N \frac{\partial q_i}{\partial c_j} dc_j \quad \text{und} \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = \sum_j^N \frac{\partial q_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial t} \quad i = 1, N \quad (8)$$

in Verbindung mit der Vernachlässigung der Dispersions-effekte (bzw. der Annahme einer unendlichen Trennstufenzahl) sowie der Annahme permanent eingestellter Adsorptionsgleichgewichte vereinfacht sich Gl. (5) folgendermaßen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \sum_j^N \frac{\partial q_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad i = 1, N \quad (9)$$

Mit der ebenfalls geltenden Beziehung:

$$\frac{dq_i}{dc_i} = \sum_j^N \frac{\partial q_i}{\partial c_j} \frac{dc_j}{dc_i} \quad i = 1, N \quad (10)$$

lässt sich die folgende Grundgleichung der Gleichgewichtstheorie der Adsorption ableiten [3–6]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \left(1 + F \frac{dq_i}{dc_i} \right) + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad i = 1, N \quad (11)$$

Betrachtet man zunächst lediglich eine einzige adsorbierbare Komponente i lässt sich Gl. (11) für eine festgehaltene Konzentration c_i^* folgendermaßen umstellen.

$$\left. \frac{\partial c_i^o}{\partial t} \right|_{c_i^*} = u_{i,c_i^*} = \frac{u}{\left(1 + F \left. \frac{dq_i^o}{dc_i^o} \right|_{c_i^*} \right)} \quad (12)$$

Für eine vorgegebene Adsorberlänge L liefert die in Gl. (12) eingeführte Ausbreitungsgeschwindigkeit u_{i,c_i^*} eine Retentionszeit t_{R,i,c_i^*} :

$$t_{R,i,c_i^*}(L) = \frac{L}{u_{i,c_i^*}} = \frac{L}{u} \left(1 + F \left. \frac{dq_i^o}{dc_i^o} \right|_{c_i^*} \right) \quad (13)$$

Anstelle des Verhältnisses L/u wird dabei oft die auch als Totzeit bezeichnete Retentionszeit einer nicht adsorbierbaren Komponente, t_0 , verwendet. Diese, durch Auswertung von Verweilzeitmessungen mit zu identifizierenden nicht adsorbierenden Komponenten leicht zugängliche Zeit erfasst Einflüsse des Adsorberdurchmessers D sowie der Strömungsgeschwindigkeit bzw. des Volumenstroms der fluiden Phase. Durch Verwendung von Gl. (14) liefert sie ebenfalls eine Abschätzung für die Porosität der Schüttung ε :

$$t_0 = \frac{L}{u} = \frac{L \frac{\pi}{4} D^2 \varepsilon}{V} \quad (14)$$

Eine genauere Analyse von Gl. (13) zeigt, dass sich im Falle von konkaven Isothermen (d. h. Isothermen des Langmuir-Typs, Gl. (3), Abb. 3) höhere Konzentrationen schneller ausbreiten als niedrigere. Diese Tatsache würde im Falle des Beladens eines Adsorbers zu physikalisch nicht realistischen Diskontinuitäten in den Durchbruchkurven führen. In solchen Fällen muss deshalb Gl. (13) durch die folgende Gleichung ersetzt werden, die einen sprunghaften (schockartigen) Übergang zwischen den beiden charakteristischen Konzentrationen beschreibt. Dies sind die vor Zuschalten des Eingangstromes vorliegende Anfangskonzentration c_1^{Anf} und die aufgeprägte und sich im Gleichgewichtszustand einstellende Eingangskonzentration c_1^{Ein} .

$$t_{R,i,\text{Schock}} = t_0 \left(1 + F \frac{q_i^{\text{oEin}} - q_i^{\text{oAnf}}}{c_i^{\text{oEin}} - c_i^{\text{oAnf}}} \right) \quad (15)$$

Abb. 5 illustriert die Durchbruchdynamik für eine mit Gl. (2) berechnete Einzelstoffisotherme. Verwendet wird die bereits in Abb. 3 für $b_1 = 1 \text{ L g}^{-1}$ dargestellte Isotherme, die im linken Teil von Abb. 5 erneut als durchgezogene Linie eingezeichnet ist. Die beiden gestrichelt dargestellten Betriebsgeraden des Adsorptionsprozesses beschreiben die jeweiligen Schocks für anfänglich unbeladene Adsorber und zwei unterschiedliche Einlaufkonzentrationen c^{Ein} (1 g L^{-1} bzw. 2 g L^{-1}). Der rechte Teil der Abbildung zeigt zunächst, ebenfalls gestrichelt, die mit Gl. (15) berechneten korrespondierenden Durchbruchkurven für die beiden Eingangskonzentrationen. Man erkennt den früheren Durchbruch der höher konzentrierten Front. Ebenfalls dargestellt sind als durchgezogene Linien die Desorptionskurven, die durch einen im betrachteten Fall nach 10 min aufgeprägten Austausch von Anfangs- und Eingangsbedingungen erzeugt wurden. Diese Desorptionskurven wurden mit Gl. (13) unter Verwendung der Isothermenableitung (Gl. (3)) berechnet und liefern in Übereinstimmung mit den in Abb. 1 gezeigten experimentellen Daten für verschiedene Eingangskonzentrationen verschmierte, ineinander fallende Durchbruchkurven. Da für praktische Anwendungen häufig scharfe Adsorptionsfronten wünschenswert sind, bezeichnet man die ein derartiges Verhalten hervorrufenden Langmuir-Isothermen als „günstige Isothermen“ [5, 6].

Abb. 5 illustriert zur Ergänzung auch eine als „Gummi-band-Konstruktion“ bezeichnete Möglichkeit, die Konzentrationsverläufe für einen vollständigen Zyklus aus Adsorption und Desorption unter ausschließlicher Verwendung der Isothermen und der Steigungen der Betriebsgeraden mittels der jeweiligen konvexen Hüllen vorherzu-

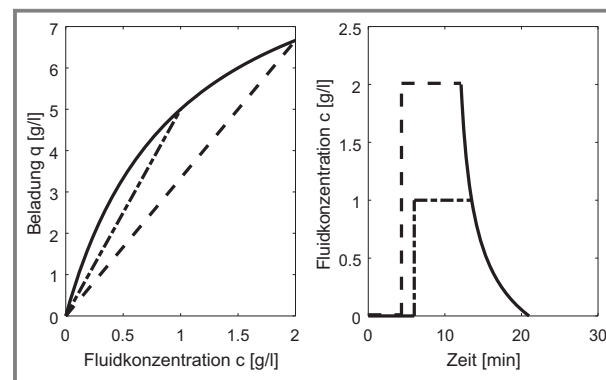


Abbildung 5. Links: Isotherme für eine Einzelkomponente (Gl. (2), $q_{\text{max}} = 10 \text{ g L}^{-1}$, $b_1 = 1 \text{ L g}^{-1}$) und Betriebsgeraden der Schocks unter Vorgabe von $t_0 = 1 \text{ min}$ und $F = 1$ für zwei unterschiedliche Zulaufkonzentrationen ($c^{\text{Ein}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, Strich-Punkt-Linie, und $c^{\text{Ein}} = 2 \text{ g L}^{-1}$, gestrichelt). Anfänglich völlig regenerierte Adsorber werden betrachtet ($c^{\text{Anf}} = 0$). Rechts: Mit den Gln. (13) und (15) berechnete Konzentrationsprofile am Adsorberausgang für die Beladungsphase und für die sich nach einer Umschaltzeit von 10 min anschließende Desorptionsphase.

sagen. Die Retentionszeit einer scharfen Adsorptionsfront ergibt sich dabei aus der Steigung der unterhalb der Isothermen liegende Betriebsgeraden zwischen den Anfangs- und Eingangskonzentrationen. Die konzentrationsabhängigen Retentionszeiten der verschmierten Desorptionsfronten resultieren aus den durch die Isothermenableitungen bestimmten kürzesten Verbindungen dieser beiden Konzentrationen oberhalb der Isothermen.

4 Durchbruchkurven der Komponenten eines binären Gemisches

Betrachtet man den Fall der Adsorption von zwei miteinander konkurrierenden Komponenten kommt es häufig, wie in Abb. 2 illustriert, zum Auftreten von zwei mehr oder weniger scharfen Fronten (Schocks), getrennt durch ein charakteristisches Zwischenplateau. Es sei darauf hingewiesen, dass dieses Verhalten ein Indiz für das Vorliegen von Isothermen des Langmuir-Typs ist. Das Durchbruchverhalten ist in diesem Fall durch die beiden Retentionszeiten $t_{R,1}$ und $t_{R,2}$ sowie die Plateaukonzentration der ersten Komponente c_1^{oP} charakterisiert. Bei Kenntnis der Einzelstoff- und Gemischisothermen, des Phasenverhältnisses F und der vom Volumenstrom abhängigen Totzeit t_0 können diese drei Unbekannten, wie im Folgenden beschrieben, mit der Gleichgewichtstheorie sukzessive analytisch berechnet werden.

Zunächst wird unter Verwendung der finalen Gleichgewichtsbeladung der später durchbrechenden Komponente $q_2(c_1^{Ein}, c_2^{Ein})$ aus der Bilanz für diese Komponente (Gl. (15)) die Zeit für den zweiten Schock ermittelt:

$$t_{R,Schock2} = t_0 \left(1 + F \frac{q_2(c_1^{Ein}, c_2^{Ein}) - q_2(c_1^{Anf}, c_2^{Anf})}{c_2^{Ein} - c_2^{Anf}} \right) \quad (16)$$

Für das bisher betrachtete binäre Beispiel ergibt sich unter erneuter Vorgabe des bereitzustellenden Phasenverhältnisses und der Totzeit (wie für die Berechnung des Einzelstoffverhaltens wird erneut $F = 1$ und $t_0 = 1$ min verwendet) für ein anfängliches vollständig regeneriertes Bett ($c_1^{Anf} = c_2^{Anf} = 0$) bei einer exemplarisch gewählten Eingangskonzentrationen von $c_1^{Ein} = c_2^{Ein} = 1 \text{ g L}^{-1}$ die Durchbruchzeit für den zweiten Schock zu $t_{R,Schock} = 6$ min.

Der nächste Berechnungsschritt erfordert die Berücksichtigung der Kopplungs- oder Kohärenzbedingung, d. h. der Tatsache, dass der Abfall der Konzentration der weniger adsorbierbaren Komponente vom Zwischenplateau in den finalen Gleichgewichtszustand zeitgleich mit dem Durchbruch der stärker adsorbierbaren zweiten Komponente erfolgen muss [3–5]. Diese Bedingung liefert die folgende, die Plateaukonzentration c_1^{oP} enthaltende Gleichung für die Berechnung der Retentionszeit des zweiten Schocks:

$$t_{R,Schock2} = t_0 \left(1 + F \frac{q_1(c_1^{Ein}, c_2^{Ein}) - q_1(c_1^{oP})}{c_1^{Ein} - c_1^{oP}} \right) \quad (17)$$

Die Langmuir-Einzelstoffisotherme (Gl. (2)) liefert die korrespondierende Beladung:

$$q_1(c_1^{oP}) = q_{\max} \frac{b_1 c_1^{oP}}{1 + b_1 c_1^{oP}} \quad (18)$$

Damit ist in Gl. (17) lediglich c_1^{oP} unbekannt. Diese Größe lässt sich als positive Lösung der folgenden, sich aus den Gln. (17) und (18) ergebenden quadratischen Gleichung bestimmen:

$$(c_1^{oP})^2 + P_p c_1^{oP} + Q_p = 0 \quad (19)$$

mit $P_p = \frac{1}{b_1} - \frac{1}{b_2} - (c_1^{Ein} + c_2^{Ein})$ und $Q_p = \left(\frac{1}{b_2} - \frac{1}{b_1} \right) c_1^{Ein}$
Für die im betrachteten Beispiel verwendeten Parameter erhält man $c_1^{oP} = 1,7808 \text{ g L}^{-1}$ und mit Gl. (18) $q_1(c_1^{oP}) = 6,4039 \text{ g L}^{-1}$.

Abschließend kann unter Verwendung von c_1^{oP} der Zeitpunkt des ersten Schocks, d. h. die Durchbruchzeit der ersten Komponente vom Anfangs- auf den Zwischenzustand, berechnet werden:

$$t_{R,Schock1} = t_0 \left(1 + F \frac{q_1(c_1^{oP}) - 0}{c_1^{oP} - 0} \right) \quad (20)$$

Für dieses Beispiel ergibt sich $t_{R,Schock1} = 4,596$ min. Diese Zeit ist größer als die hypothetische theoretische Zeit, die man erhält, wenn man die zeitweise konkurrenzlose Ausbreitung der „schnelleren“ Komponente ignoriert. Unter Verwendung von

$$t_{R,hypo,1} = t_0 \left(1 + F \frac{q_1(c_1^{Ein}, c_2^{Ein}) - 0}{c_1^{Ein} - 0} \right) \quad (21)$$

ergibt sich für diese hypothetische Retentionszeit $t_{R,1}^{hypo} = 3,5$ min.

Das mit den Gln. (16)–(21) berechnete Durchbruchverhalten ist in Abb. 6 dargestellt. In dieser Abbildung sind weiterhin charakteristische, für die Überprüfung und Illustration der Massenbilanz der ersten Komponente instruktive Flächen markiert. Die Flächen A_0 bis A_3 entsprechen dabei durch den Volumenstrom der fluiden Phase \dot{V} geteilten Speicherkapazitäten.

$$\begin{aligned} A_0 &= t_0 c_1^{Ein} \\ A_1 &= \left(t_{R,1}^{hypo} - t_0 \right) c_1^{Ein} = t_0 F q_1(c_1^{Ein}, c_2^{Ein}) \\ A_2 &= A_3 = \left(t_{R,Schock1} - t_{R,1}^{hypo} \right) c_1^{Ein} = \\ &= \left(t_{R,Schock2} - t_{R,Schock1} \right) \left(c_1^{oP} - c_1^{Ein} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

Für das betrachtete Beispiel gilt $A_0 = 1$, $A_1 = 2,5$, $A_2 = A_3 = 1,09$, jeweils in $\text{g L}^{-1} \text{ min}$.

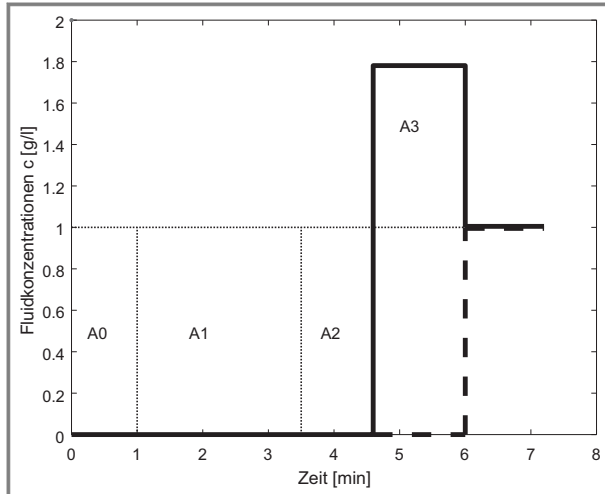


Abbildung 6. Adsorptionsfronten (Durchbruchkurven) für ein binäres Gemisch unter Einsatz eines anfänglich vollständig regenerierten Adsorbers (Konzentrationsverläufe am Adsorberausgang). Eingangskonzentrationen $c_1^{\text{Ein}} = c_2^{\text{Ein}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $t_0 = 1 \text{ min}$ und $F = 1$. Vier charakteristischen Zeiten (t_0 , $t_{R,\text{hypo},1}$, $t_{R,\text{Schock}1}$, $t_{R,\text{Schock}2}$) und Flächen (Gl. (22)) sind markiert.

Es sei erwähnt, dass der auf der Nutzung der Gln. (16)–(21) basierende Rechenweg auf einfache Art graphisch beschrieben werden kann. Abb. 7 illustriert dies unter Verwendung der Einzelisotherme der schwächer adsorbierten Komponente und der beiden zu den Einlaufkonzentrationen gehörenden Gemischisothermen. Die Anstiege der eingetragenen Betriebsgeraden sind proportional zu den Retentionszeiten der beiden Schocks. Die Konzentration des Zwischenplateaus lässt sich nach Parallelverschiebung der Betriebsgeraden der zweiten Komponente für Schock 2 durch den finalen Gleichgewichtspunkt der ersten Komponente, $[c_1^{\text{Ein}}, q_1(c_1^{\text{Ein}}, c_2^{\text{Ein}})]$, ermitteln. Sie ergibt sich aus dem

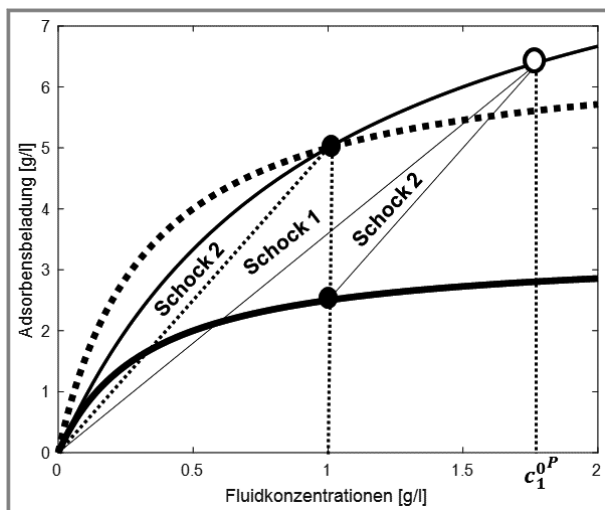


Abbildung 7. Grafische Ermittlung von c_1^{0P} und $t_{R,\text{Schock}1}$ ausgehend von $t_{R,\text{Schock}2}$. Parameter wie im in Abb. 6 betrachteten Fall. Die Stricharten für die jeweiligen Isothermen sind wie in Abb. 4 gewählt.

Schnittpunkt dieser für die erste Komponente geltenden Betriebsgerade für Schock 2 mit der Einzelstoffisothermen der ersten Komponente. Damit sind abschließend die Steigung der Betriebsgeraden und somit die Retentionszeit für Schock 1 fixiert.

Unter Verwendung der beschriebenen graphischen Lösung kann schnell eine Abschätzung der Retentionszeiten und somit eine grobe erste Dimensionierung von Adsorbent vorgenommen werden. Diese Lösung bietet eine u. U. wertvolle schnelle Möglichkeit der Abschätzung maximaler Plateaukonzentrationen, beispielsweise bei Vorliegen toxischer Komponenten.

An dieser Stelle soll auch noch auf eine weitere, vielseitig einsetzbare Anwendung der Gleichgewichtstheorie der Adsorption hingewiesen werden. Sie basiert auf einer umfassenderen Nutzung des bereits in Gl. (16) verwendeten Prinzips der Kohärenz gemeinsam propagierender gekoppelter Fronten.

Die Kohärenzbedingung lässt sich für Mischungen aus N adsorbierenden Komponenten folgendermaßen formulieren:

$$\frac{dq_1}{dc_1} = \frac{dq_j}{dc_j} \quad j = 2, N \quad (23)$$

Dies führt für ein erneut zur Illustration betrachtetes binäres System mit Gl. (8) zu:

$$R^2 + \frac{\left(\frac{\partial q_2}{\partial c_2} - \frac{dq_1}{dq_1}\right)}{\frac{\partial q_2}{\partial c_1}} R - \frac{\frac{\partial q_1}{\partial c_2}}{\frac{\partial q_2}{\partial c_1}} = 0 \quad (24)$$

mit $R = dc_1/dc_2$.

Die wesentlichen Unbekannten in dieser Gleichung sind die für eine Fluidphasenzusammensetzung spezifischen Richtungsdifferentiale R . Abhängig vom Gemischisothermenmodell ergeben sich mit dieser Clairaut'schen Differentialgleichung für alle Kombinationen aus Fluidphasenkonzentration charakteristische Lösungen, die im binären Fall anschaulich in sog. Hodographen-Plots c_1 vs. c_2 dargestellt werden können.

Mit den einfach zugänglichen partiellen Ableitungen des hier betrachteten Multi-Langmuir-Modells (Gl. (4)) ergibt sich folgende quadratische Gleichung zur Bestimmung von zwei R -Werten:

$$R^2 + P_R R + Q_R = 0 \quad (25)$$

$$\text{mit } P_R = -\frac{1}{b_1 c_2} + \frac{1}{b_2 c_2} - \frac{c_1}{c_2} + 1 \text{ und } Q_R = -\frac{c_1}{c_2}.$$

Exemplarisch resultieren für $c_1 = c_2 = c_1^{\text{Ein}} = c_2^{\text{Ein}} = 1 \text{ g L}^{-1}$ mit den sich dafür ergebenden $P_R = -0,5$ und $Q_R = -1$ eine negative Lösung $R_1^{\text{Ein}} = -0,78077$ und eine positive Lösung $R_2^{\text{Ein}} = 1,28077$. Für den vollständig regenerierten Adsorber, d. h. für $c_2^{\text{Anf}} = c_2^{\text{Anf}} = 0$, gilt die singuläre Lösung mit R_1^{Anf} gleich unendlich und $R_2^{\text{Anf}} = 0$.

Die Trajektorien des Übergangs von einem im gesamten Festbett gleichen stationären Ausgangszustand in einen mit den Eingangskonzentrationen im Gleichgewicht befindlichen neuen stationären Zustand sind für Multi-Langmuir-Isothermen im Hodographen-Plot zwei Geraden. Der erste, von der Anfangsbeladung ausgehende Schock folgt dabei bis zum Erreichen des Zwischenplateaus dem Richtungsdifferential R_1^{anf} . Von dort erfolgt ein zweiter Schock zum mit der Eingangskonzentration verknüpften neuen Zustand entsprechend des negativen Richtungsdifferentials R_1^{Ein} . Die für das betrachtete Beispiel geltende und in Abb. 8 illustrierte Geradengleichung des zweiten Schocks gestattet auf einfache Weise die Ermittlung der Plateaukonzentration c_1^{op} :

$$c_1^{\text{op}} = c_1^{\text{Ein}} - R_1^{\text{Ein}} c_2^{\text{Ein}} \quad (26)$$

In Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen alternativen Lösungsweg ergibt sich $c_1^{\text{op}} = 1,7808 \text{ g L}^{-1}$.

Zusätzlich zum Fall der Beladung des Adsorbers stellt Abb. 8 auch den Desorptionsfall im Hodographen-Plot dar, d. h. das Verhalten des beladenen äquilibrierten Adsorbers nach Reduktion der Eingangskonzentration am Eingang des Adsorbers auf null. Der Prozess folgt dann den entsprechenden anderen beiden Richtungsdifferentials. Das nach der vollständigen Desorption der ersten Komponente auftretende Zwischenplateau der zweiten Komponente stellt sich als Ergebnis der folgenden Gleichung bei einer Konzentration $c_2^{\text{op}} = 0,2192 \text{ g L}^{-1}$ ein:

$$c_2^{\text{op}} = c_2^{\text{Ein}} - \frac{c_1^{\text{Ein}}}{R_2^{\text{Ein}}} \quad (27)$$

Auf eine genauere Ableitung und Darstellung der zeitlichen Desorptionsverläufe wird an dieser Stelle verzichtet.

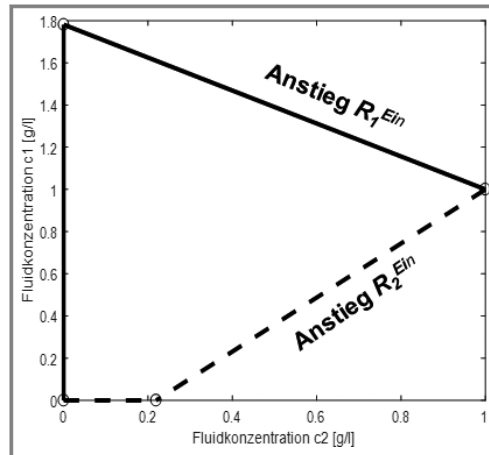


Abbildung 8. Hodographen-Plot für den in Abb. 6 gezeigten Fall der Adsorption (durchgezogen), ergänzt um die Trajektorien der Regeneration (Desorption) des äquilibrierten beladenen Adsorbers über ein weiteres Zwischenplateau (gestrichelte Linien). Parameter wie in den Abbn. 6 und 7.

Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass in Analogie zum Einzelstoffverhalten für Langmuir-Systeme (s. Abb. 5) auch im Fall des Vorliegens binärer Mischungen die Desorptionskurven keine Schocks sind, sondern expansive Wellen.

Abschließend ist in Abb. 9 noch ein Ergebnis der Beschreibung von Durchbruchskurven zweier konkurrierend adsorbierender Komponenten für eine veränderte Gemischzusammensetzung von 3:1 dargestellt. Es werden die beiden oben erläuterten Möglichkeiten der Bestimmung der Retentionszeiten der beiden Schocks und der Zwischenkonzentration sowie die resultierenden Durchbruchskurven illustriert.

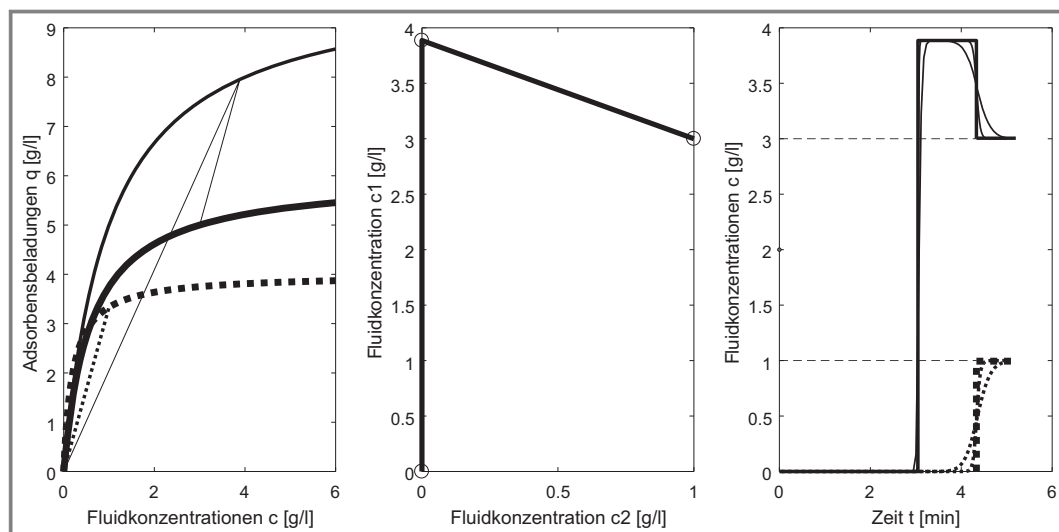


Abbildung 9. Darstellung der Trajektorien im Arbeitsdiagramm (links), im Hodographen-Plot (Mitte) sowie der entsprechenden Durchbruchskurven (rechts) für eine im Vergleich zu den in Abb. 6 dargestellten Ergebnissen erhöhte Eingangskonzentration $c_1^{\text{Ein}} = 3 \text{ g L}^{-1}$ (alle anderen Parameter sind unverändert). Im rechten Bild sind mit dünneren Linien auch die mit dem detaillierteren Modell (Gln. (5) und (6)) numerisch berechneten Durchbruchskurven für endliche theoretische Trennstufenzahlen dargestellt ($N_{\text{Stufen}} = 500$ bzw. 2000).

Im Vergleich zu dem in den Abbn. 6–8 dargestellten Fall führt die höhere Konzentration der ersten Komponente zu einem früher durchbrechenden 1. Schock. Die vergleichsweise geringe Konkurrenz der stärker adsorbierenden zweiten Komponenten reduziert das Überschwingen ($c_1^{\text{op}}/c_1^{\text{Ein}}$ ist kleiner als in Abb. 6). Es sei darauf hingewiesen, dass die in Abb. 9 dargestellten Ergebnisse tendenziell gut mit den in Abb. 2 dargestellten experimentellen Daten übereinstimmen. Auch die in Abb. 2 eingezeichneten durchgezogenen Linien wurden mit der Gleichgewichtstheorie berechnet, allerdings unter Verwendung eines anderen Isothermen-Modells [2].

Abb. 9 verdeutlicht die Leistungsstärke der Gleichgewichtstheorie durch die sehr gute Übereinstimmung mit Ergebnissen der numerischen Lösungen des detaillierteren Adsorbermodells gemäß Gl. (5). Die Einbeziehung von zusätzlichen kinetischen Parametern ermöglicht es, Abweichungen von perfekten Schocks sowie in der Realität auftretende Verschmierungen von Durchbruchskurven genauer zu beschreiben. Die Positionen der Fronten werden allerdings ausschließlich durch die Isothermen bestimmt.

5 Weitere Potenziale der Anwendung der Gleichgewichtstheorie der Adsorption

Die hier eingeführten Ansätze und Gleichungen der Gleichgewichtstheorie können auch bei der Abschätzung von Isothermenparametern durch Auswertung dynamischer Experimente wertvolle Dienste leisten [8]. Die für ein binäres System mit einem einzigen Durchbruchsexperiment zugänglichen charakteristischen Zeiten $t_{R,\text{Schock1}}$ und $t_{R,\text{Schock2}}$ und die Zwischenkonzentration c_1^{op} gestatten es, die drei Parameter des Langmuir-Isothermenmodells (Gl. (2) und (4)) direkt auszurechnen. Ohne vollständige Ableitung sind hier die beiden Schritte der Lösung für eine sukzessive Ermittlung von b_1 , b_2 und q_{max} zusammenfassend dargestellt. Zunächst können aus den Gln. (16), (17) und (20) die drei charakteristischen Gleichgewichtsbeladungen $q_2(c_1^{\text{Ein}}, c_2^{\text{Ein}}) = q_2$, $q_1^{\text{op}}(c_1^{\text{op}}) = q_1^{\text{P}}$ und $q_1(c_1^{\text{Ein}}, c_2^{\text{Ein}}) = q_1$ berechnet werden. Im Anschluss ergibt sich durch Gleichsetzen dieser Beladungen mit dem Isothermenmodell (Gl. (2) und (4)) sowie sukzessives Einsetzen folgende quadratische Gleichung zur Bestimmung von b_2 :

$$b_2^2 + P_{b2}b_2 + Q_{b2} = 0 \quad (28)$$

mit

$$P_{b2} = \frac{q_2(1 + Bc_1)A + q_2(c_2 + Ac_1)B - (1 + Bc_1P)c_2 \frac{q_1^{\text{P}}}{c_1^{\text{op}}}}{q_2(c_2 + Ac_1)A - q_1^{\text{P}}Ac_2} \quad (29)$$

$$Q_{b2} = \frac{q_2(1 + Bc_1)B}{q_2(c_2 + Ac_1)A - q_1^{\text{P}}Ac_2} \quad (30)$$

$$A = \frac{q_1}{(q_1^{\text{P}} - q_1)} \frac{c_2}{c_1} \quad (31)$$

$$B = \frac{q_1 - q_1^{\text{P}}}{c_1 - c_1^{\text{op}}} \quad (32)$$

Nach Ermittlungen von b_2 als der positiven Lösung von Gl. (28) ergeben sich die beiden weiteren Parameter b_1 und q_{max} folgendermaßen:

$$b_1 = Ab_2 + B \quad (33)$$

$$q_{\text{max}} = \frac{q_1^{\text{P}}(1 + b_1c_1^{\text{op}})}{b_1c_1^{\text{op}}} \quad (34)$$

Abschließend sei auch noch auf einige weitere Möglichkeiten der Anwendung und Erweiterung der Gleichgewichtstheorie der Adsorption hingewiesen. Quantitativ betrachtet werden können Gemische aus mehr als zwei adsorbierbaren Komponenten, unvollständig regenerierte Adsorber sowie strukturell andere Isothermenverläufe und entsprechende Isothermenmodelle. Im letztgenannten Fall sind dann die Verläufe in Hodograph-Plots nicht mehr linear. Auch die bei Gasphasenprozessen unvermeidlichen Veränderungen in den Volumenströmen bzw. Geschwindigkeiten können mit Gleichgewichtsmodellen vereinfachend beschrieben werden, ebenso wie nichtisotherme Adsorptionsprozesse. Einen aktuellen Überblick mit zahlreichen, auch über die Adsorption hinausgehenden Anwendungsmöglichkeiten sowie einen tieferen Einblick in Lösungen unter Einsatz der Methode der Charakteristiken gibt [9]. Die mögliche elegante Beschreibung von Ionenaustauschprozessen mit der Gleichgewichtstheorie wurde vor kurzem ausführlich in [10] erläutert.

Literatur

- [1] O. Liseč, P. Hugo, A. Seidel-Morgenstern, *J. Chromatogr. A* **2001**, 908, 19.
- [2] P.-J. Lu, C.-S. Chang, J.-M. Chern, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, 45, 1608.
- [3] H.-K. Rhee, R. Aris, N. R. Amundson, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1970**, A267, 419.
- [4] a) H. K. Rhee, R. Aris, N. R. Amundson, *First-order partial differential equations*, Vol. 1, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ **1986**; b) H. K. Rhee, R. Aris, N. R. Amundson, *First-order partial differential equations*, Vol. 2, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ **1989**.
- [5] G. Guiochon, D. G. G. Shirazi, A. Felinger, A. M. Katti, *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, New York **2006**.
- [6] M. D. LeVan, G. Carta, Adsorption and Ion Exchange, in *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Eds: D. Green, M. Z. Southard), 9th ed., McGraw Hill, New York **2018**.
- [7] D. B. Broughton, *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 40, 1506.
- [8] A. Seidel-Morgenstern, *J. Chromatogr. A* **2004**, 1037, 255.
- [9] M. Mazzotti, A. Rajendran, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2013**, 4, 119.
- [10] M. Fechtner, A. Kienle, *Chem. Eng. Sci.* **2019**, 199, 508.