

KfK 3314
April 1982

Adsorption von Gasgemischen an Molekularsieben

M. L. Godoy, G. Franz, R. von Ammon
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Heisse Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3314
PWA 4/82

Adsorption von Gasgemischen
an Molekularsieben

M.L. Godoy, G. Franz, R. von Ammon

Kernforschungszentrum Karlsruhe, GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	2
2.1	Apparatur	2
2.2	Materialien	3
2.3	Analytik	4
2.4	Meßmethodik	5
3.	Ergebnisse und Diskussion	7
3.1	Adsorption einzelner Komponenten	7
3.1.1	NO	7
3.1.2	NO ₂	8
3.1.3	N ₂ O	8
3.1.4	CO ₂	9
3.1.5	NH ₃	9
3.2	Koadsorption binärer Gemische	10
3.2.1	NO - CO ₂	11
3.2.2	NO - N ₂ O	11
3.2.3	N ₂ O - CO ₂	12
3.2.4	N ₂ O - NH ₃	12
3.2.5	H ₂ O - CO ₂	13
3.2.6	H ₂ O - NH ₃	13
3.2.7	CO ₂ - NH ₃	14
3.2.8	NH ₃ - NO ₂	16
3.2.9	NH ₃ - NO	17
3.3	Koadsorption des ternären Gemisches CO ₂ -NH ₃ -H ₂ O	17
4.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	19

Zusammenfassung

Es wurde die dynamische Koadsorption von 10 binären Gasgemischen und einem ternären Gemisch an Molekularsieb 10A bei Raumtemperatur untersucht. Bei den Gaskomponenten handelt es sich um:

N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , CO_2 und H_2O . Diese Gase treten im Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen für abgebrannte Kernbrennstoffe auf, und beaufschlagen einen Festbett-Adsorber, der für die Abgasreinigungsstrecke vorgesehen ist.

Prinzipiell sind vier verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Unter den gegebenen Bedingungen ($20\text{ }^\circ\text{C}$, Konzentrationen ca. 1000 Vol.-ppm) ist keine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten festzustellen, d.h. die Adsorption verläuft wie bei den Einzelkomponenten. Beispiel: $NO - CO_2$ und $NO - N_2O$.
2. Bei fehlender Wechselwirkung der beiden Gase miteinander tritt im Normalfall eine teilweise oder vollständige Verdrängung der schwächer adsorbierten Komponente ein. Der Verdrängungseffekt ist dabei umso stärker, je größer der Unterschied in den Adsorptionskoeffizienten beider Komponenten ist. Beispiele: $N_2O - CO_2$, $N_2O - NH_3$, $H_2O - CO_2$, $H_2O - NH_3$.
3. Stehen die beiden Gase in anziehender Wechselwirkung miteinander, wird die Adsorption beider Komponenten verstärkt. Beispiel: $NH_3 - CO_2$. NH_3 und CO_2 werden dabei im Molverhältnis 2:1 adsorbiert, aber es ist unter den Versuchsbedingungen keine Salzbildung erkennbar.
4. Es setzt chemische Reaktion unter Salzbildung ein. Beispiel: $NH_3 - NO_2$ und $NH_3 - NO$.

Nur die Fälle 1 und 2 sind prinzipiell mit der Langmuir-Theorie zu beschreiben, jedoch wurden auch hier deutliche Abweichungen von der Theorie festgestellt.

Adsorption of Gas Mixtures on Molecular Sieves

Abstract

The dynamic coadsorption of 10 binary gas mixtures and one ternary mixture on molecular sieve 10A was studied at room temperature. The single components are: N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , CO_2 , and H_2O . These gases are components of the dissolver off-gas of reprocessing plants for spent nuclear fuels and reach an adsorber bed installed in the off-gas purification system.

Principally four different cases can be described:

1. Under the experimental conditions ($20^\circ C$, concentrations approximately 1000 vol.-ppm) no mutual interaction of both gases is observed, i.e. the adsorption is identical with the adsorption of the single components. Examples are $NO - CO_2$ and $NO - N_2O$.
2. If there is no interaction of the gases with each other, normally the more weakly adsorbed component is more or less displaced by the other gas. This effect is the stronger, the larger the difference of the adsorption coefficient of both components. Examples are: $N_2O - CO_2$, $N_2O - NH_3$, $H_2O - CO_2$, $H_2O - NH_3$.
3. In case of attractive interaction between the gas components, the adsorption of both components is enhanced. In the case of $NH_3 - CO_2$, the molar ratio of NH_3 and CO_2 in the adsorbed phase is 2:1, but there are no indications for salt formation under the experimental conditions.
4. Chemical reaction with salt formation is taking place. Examples are: $NH_3 - NO_2$ and $NH_3 - NO$.

Only the cases 1 and 2 can in principle be treated with the Langmuir-theory. However, in some cases also appreciable deviations from this theory were observed.

Zusammenfassung

Es wurde die dynamische Koadsorption von 10 binären Gasgemischen und einem ternären Gemisch an Molekularsieb 10A bei Raumtemperatur untersucht. Bei den Gaskomponenten handelt es sich um:

N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , CO_2 und H_2O . Diese Gase treten im Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen für abgebrannte Kernbrennstoffe auf, und beaufschlagen einen Festbett-Adsorber, der für die Abgasreinigungsstrecke vorgesehen ist.

Prinzipiell sind vier verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Unter den gegebenen Bedingungen ($20\text{ }^\circ\text{C}$, Konzentrationen ca. 1000 Vol.-ppm) ist keine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten festzustellen, d.h. die Adsorption verläuft wie bei den Einzelkomponenten. Beispiel: $NO - CO_2$ und $NO - N_2O$.
2. Bei fehlender Wechselwirkung der beiden Gase miteinander tritt im Normalfall eine teilweise oder vollständige Verdrängung der schwächer adsorbierten Komponente ein. Der Verdrängungseffekt ist dabei umso stärker, je größer der Unterschied in den Adsorptionskoeffizienten beider Komponenten ist. Beispiele: $N_2O - CO_2$, $N_2O - NH_3$, $H_2O - CO_2$, $H_2O - NH_3$.
3. Stehen die beiden Gase in anziehender Wechselwirkung miteinander, wird die Adsorption beider Komponenten verstärkt. Beispiel: $NH_3 - CO_2$. NH_3 und CO_2 werden dabei im Molverhältnis 2:1 adsorbiert, aber es ist unter den Versuchsbedingungen keine Salzbildung erkennbar.
4. Es setzt chemische Reaktion unter Salzbildung ein. Beispiel: $NH_3 - NO_2$ und $NH_3 - NO$.

Nur die Fälle 1 und 2 sind prinzipiell mit der Langmuir-Theorie zu beschreiben, jedoch wurden auch hier deutliche Abweichungen von der Theorie festgestellt.

Adsorption of Gas Mixtures on Molecular Sieves

Abstract

The dynamic coadsorption of 10 binary gas mixtures and one ternary mixture on molecular sieve 10A was studied at room temperature. The single components are: N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , CO_2 , and H_2O . These gases are components of the dissolver off-gas of reprocessing plants for spent nuclear fuels and reach an adsorber bed installed in the off-gas purification system.

Principally four different cases can be described:

1. Under the experimental conditions ($20^\circ C$, concentrations approximately 1000 vol.-ppm) no mutual interaction of both gases is observed, i.e. the adsorption is identical with the adsorption of the single components. Examples are $NO - CO_2$ and $NO - N_2O$.
2. If there is no interaction of the gases with each other, normally the more weakly adsorbed component is more or less displaced by the other gas. This effect is the stronger, the larger the difference of the adsorption coefficient of both components. Examples are: $N_2O - CO_2$, $N_2O - NH_3$, $H_2O - CO_2$, $H_2O - NH_3$.
3. In case of attractive interaction between the gas components, the adsorption of both components is enhanced. In the case of $NH_3 - CO_2$, the molar ratio of NH_3 and CO_2 in the adsorbed phase is 2:1, but there are no indications for salt formation under the experimental conditions.
4. Chemical reaction with salt formation is taking place. Examples are: $NH_3 - NO_2$ and $NH_3 - NO$.

Only the cases 1 and 2 can in principle be treated with the Langmuir-theory. However, in some cases also appreciable deviations from this theory were observed.

1. Einleitung

Für die Abtrennung des radioaktiven Kryptons aus dem Abgas von zukünftigen Wiederaufarbeitungsanlagen wird im Kernforschungszentrum Karlsruhe das Verfahren der Tieftemperatur-Rektifikation entwickelt (1). Dieses Verfahren ist der Edelgasgewinnung bei der Luftzerlegung (2) nachempfunden und setzt wie dort eine relativ aufwendige Vorreinigungsprozedur des Prozeßgases voraus, um Schadstoffe, die ausfrieren oder Anlaß zu radiolytischen Reaktionen geben könnten, vom Tieftemperaturteil der Anlage fernzuhalten. Einer dieser Vorreinigungsschritte ist die Adsorption am Festbett. In Luftzerlegungsanlagen haben sich dafür anorganische Sorbentien auf Gel- und Molekularsiebbasis am besten bewährt. Aktivkohle versucht man trotz ihrer höheren Adsorptionskapazität wegen der durch sie gegebenen Brandgefahr zu vermeiden, vor allem bei Anwesenheit von Sauerstoff und Stickoxiden.

In Tab.1 sind die wichtigsten Komponenten des Abgases angegeben, die vor dem kryogenen Anlagenteil zurückgehalten werden müssen. Die Stickoxide N_2O , NO und NO_2 stammen dabei aus dem Auflöser, H_2O aus den Waschkolonnen, CO_2 und CH_4 aus dem Trägergas Luft; Jod kann in Spuren durch die Jodfilter durchbrechen und wird an dem in der Abgasreinigungsstrecke ebenfalls vorgesehenen Reduktionskatalysator (zur Reduktion von O_2 und NO_x mit H_2) teilweise zu HJ reduziert. An diesem Katalysator kann auch CO und evtl. CH_4 aus CO_2 gebildet werden. NH_3 entsteht dort ebenfalls als Nebenreaktion aus NO_x . Außerdem sind verschiedene Kohlenwasserstoffe wie Kerosin und Tributylphosphat sowie deren Zersetzungsprodukte in geringen Konzentrationen zu erwarten. Mit einer wirkungsvollen adsorptiven Rückhaltung ist allerdings nur bei Gasen mit rel. hohem Siedepunkt (oberhalb ca. 150 K) zu rechnen. Von den in Tab.1 aufgeführ-

ten Gasen wurden hier alle mit Ausnahme von Jod, H₂ und CH₄ untersucht.

Für die richtige Auslegung des Adsorber-Festbettes müssen die dynamischen Adsorptionsdaten aller im Gasstrom vorliegenden Komponenten bekannt sein. Aus der Literatur ließen sich jedoch nur wenige Daten (zu CO₂, NH₃) entnehmen, über die Adsorption der Stickoxide so gut wie keine. Außerdem ist die Wechselwirkung einzelner Gase untereinander zu berücksichtigen. Neben gegenseitiger Verdrängung bei Komponenten, die keinerlei intermolekulare Anziehungskräfte aufeinander ausüben, ist auch eine verstärkte Adsorption bei physikalischer Wechselwirkung einzelner Komponenten bis hin zur Salzbildung bei chemischer Reaktion zu erwarten. Deshalb wurden neben den Einzelkomponenten auch verschiedene binäre und ein ternäres Gemisch untersucht. Um die Versuchszahl einzuschränken, und weil das Hauptaugenmerk dieser Studie auf das Verhalten des Adsorptivs gerichtet war, kam nur Molekularsieb 10A als einziges Adsorbens zur Anwendung.

2. Experimentelles

2.1 Apparatur

Um die Meßwerte möglichst gut in die Praxis übertragen zu können, wurde eine dynamische Apparatur verwendet, mit der Durchbruchkurven durch das Adsorberbett aufgezeichnet werden können. Abb.1 zeigt das Verfahrensfließbild dieser Apparatur. Sie ist für einen maximalen Gasfluß von 1 Nm³/h und einen maximalen Druck von 6 bar (abs.) ausgelegt und aus Edelstahl gefertigt.

Die Dosierung der Gase, die meist als 5%-ige Gemische in N_2 dem Gaslager entnommen wurden, erfolgte über Druckkonstanthalter (0-7bar), Rotameter und nachgeschalteten Druckregler. Die Konzentration der zum Trägergas N_2 dosierten Gase außer H_2O betrug höchstens 1000 Vol.-ppm. Zur Einstellung eines bestimmten H_2O -Partialdrucks wurde das Trägergas durch einen Befeuchtungs- und einen Feuchteinstellbehälter geleitet.

Das auswechselbare Adsorberbett (Länge 65 bzw. 130 cm, Durchmesser 30 cm) kann bis 600 g Adsorbens aufnehmen (Abb.2). Der Behälter kann mittels elektrischer Heizwicklung aufgeheizt und mittels Kühlwicklung über einen Kryostaten bis auf ca. $-30^{\circ}C$ abgekühlt werden. Für die Regenerierung des Adsorbers, die bei maximal $350^{\circ}C$ im Gegenstrom erfolgte, war zusätzlich eine el. Gasheizung vorgesehen. Das Bett kann über einen Bypass umfahren werden.

Bei den Gemischen mit Salzbildung (NO_2-NH_3 , $NO-NH_3$) wurde eine Glasapparatur verwendet, um die Salzbildung auch visuell verfolgen zu können (Abb.3). Hier wurde nur bei Raumtemperatur und Normaldruck gearbeitet.

2.2 Materialien

Die Gase (Messer-Griesheim GmbH) besaßen folgende Reinheitsgrade: $N_2 \geq 99,996\%$, $NH_3 \geq 99,995\%$, $NO \geq 99,85\%$, $N_2O \geq 99,0\%$, $NO_2 \geq 98,0\%$, $CO_2 \geq 99,995\%$.

Das Adsorbens war der Typ 544 der Fa. Grace mit einem Porendurchmesser von 10 Å. Die Adsorbensmenge variierte zwischen 50 und 600 g und wurde so gewählt, daß vernünftig meßbare

Durchbruchzeiten erhalten wurden. Die Eigenschaften dieses Molekularsiebes sind die folgenden (3):
Molekülformel: $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x=276$;
Struktur vom Typ X;
Korndurchmesser: 1,6-2,5 mm (Pellets);
Korndichte: 1,071 g/cm³.

Das Verhältnis der Durchmesser von Adsorberbett und Adsorbens-Pellets beträgt somit ca. 15. Die Bettschüttung war vor jedem Adsorptionsversuch durch Ausheizen bei ca. 350°C in trockenem N₂ regeneriert worden.

2.3 Analytik

Die Probenahmestellen vor und hinter dem Adsorber waren mit kontinuierlich messenden Analysengeräten verbunden. Der Analysengasstrom betrug 50 Nl/h, die Totzeit der Leitungen lag bei einigen Zehntelsekunden und ist bei den Ergebnissen (Tab. 2, 4, 6, 8, 10) jeweils verzeichnet. Folgende Meßmethoden und Geräte kamen zur Anwendung:

CO₂, NH₃ und H₂O: IR-Absorption; Modell 865, Beckman Instruments;

N₂O: IR-Absorption; Binos 1, Leybold Heraeus;

NO- und NO₂: Chemilumineszenz, wobei NO₂ an einem Konverter zu NO umgesetzt wird, so daß sich der NO₂-Gehalt als Differenz aus Gesamt-NO_x und NO ergibt; Modell NA 510-2, Meloy Laboratories;

Die Analysengeräte waren mit einem gemeinsamen Gasstrom verbunden, wobei die Analysenleitungen getrennt waren. Die Meßergebnisse wurden auf einem gemeinsamen Meßgerät aufgezeichnet.

Alle Analysengeräte mit Ausnahme desjenigen für die H₂O-Bestimmung wurden mit Eichgasen entsprechender Konzentration kalibriert.

Für die Aufzeichnung der Analysendaten stand ein Vielkanalschreiber (Typ L 2040, Linseis) zur Verfügung. Die Temperaturdaten der Meßstellen entlang des Adsorberbetts (Thermoelemente NiCr-Ni) wurden von einem Sechskanalpunktdrucker (Typ 3500, Phillips) aufgezeichnet. Ein Fließbild der gesamten analytischen Einrichtungen findet sich in Abb.4.

2.4 Meßmethodik

Die Menge des unter dynamischen Bedingungen adsorbierten Gases wird aus der Durchbruchskurve bestimmt, die unter idealisierten Bedingungen das Aussehen der Abb.5 hat.

Dabei ist c_i die Eingangskonzentration,

c_o die Ausgangskonzentration hinter dem Adsorber,

t_M die mittlere Durchbruchzeit bei $c_o=c_i/2$

Gewöhnlich wird der dynamische Adsorptionskoeffizient K_d [Nml/g] durch die Näherungsformel

$$K_d = \frac{F \cdot t_M \cdot c_i \cdot 10^{-6}}{M} \quad (1)$$

bestimmt, wobei F der Gasfluß in Nml/min ist, wenn t_M in min angegeben wird und M , die Masse des Adsorbens, in g. Wenn die Durchbruchskurve nicht ein völlig symmetrisches Aussehen hat, und das ist in der Praxis, besonders bei Mehrkomponentengemischen, fast immer der Fall, wird K_d besser mit Hilfe der Fläche A (in Abb.5 schraffiert) und Formel 2 bestimmt.

$$K_d = 10^{-6} \frac{F \cdot A}{M} \quad (2)$$

wobei A die Dimension $\sqrt{\text{Vol.-ppm} \cdot \text{min}}$ hat. A wurde planimetrisch ausgemessen.

Mit den bei bestimmten Partialdrücken p des untersuchten Gases erhaltenen Gleichgewichtsdaten für die adsorbierte Menge m (umgerechnet in g) wurde die Gültigkeit der Langmuir-Gleichung 3 a, b geprüft

$$m = \frac{b K p}{1 + K p} \quad (3a)$$

in der K die Gleichgewichtskonstante für die Adsorption und b eine weitere Konstante bedeuten (4). Nach der reziproken Gleichungsform (3b)

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b K p} \quad (3b)$$

muß eine graphische Darstellung von $\frac{1}{m}$ gegen $\frac{1}{p}$ eine Gerade ergeben, wenn die Gleichung gültig ist. Die beste Gerade wurde aus den experimentellen Punkten mit der Regressionsanalyse erhalten, wobei der Regressionskoeffizient r^2 die Qualität der Anpassung ergibt.

Bei allen Experimenten wurden die Versuchsbedingungen konstant, und zwar bei 20°C, 5 bar abs. und einem Gesamt-Gasstrom von 1 Nm³/h gehalten.

Die Totzeit der einzelnen Analysengeräte mußte nur bei den Komponenten mit sehr kurzen Durchbruchzeiten berücksichtigt werden.

Bei den Mehrkomponentengemischen wurde außerdem eine andere Methode angewendet, indem das Adsorbens zunächst mit einer Komponente ins Gleichgewicht gebracht und dann der Durchbruchversuch mit dem Gemisch durchgeführt wurde. Mit dieser Methode lassen sich besser Aufschlüsse über die gegenseitige Wechselwirkung der Adsorptiv-Komponenten erzielen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Adsorption einzelner Komponenten

3.1.1 NO

Die Ergebnisse der dynamischen Adsorptionsversuche von NO am Molekularsieb 10A sind in Tab.2 zusammengestellt, die Auswertung nach Langmuir in Tab.3. Die Langmuir-Gleichung ist im Konzentrationsbereich 250-900 vpm sehr gut erfüllt, wie die Gerade in Abb.6 erkennen läßt. Die Gleichung für die Gerade lautet:

$$\frac{bKp}{1+Kp} = \frac{1,86 \cdot 10^{-5} p}{1+7,61 \cdot 10^{-3} p} \pm 10\% \quad (4a)$$

Da das Produkt $Kp \ll 1$, gilt vereinfacht:

$$m = 1,86 \cdot 10^{-5} p \pm 10\% \quad (4b)$$

3.1.2 NO₂

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab.4 aufgeführt, ein Beispiel einer Durchbruchskurve zeigt Abb.7, Tab.5 und Abb.8 geben die Auswertung nach Langmuir wieder. Die erhaltene Gerade mit der Neigung 0 deutet an, daß der Partialdruck in dem untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens hat, daß wir uns also bereits im Sättigungsbereich der Isotherme befinden. Damit gilt die vereinfachte Langmuir-Gleichung:

$$m = b = 4,8 \cdot 10^{-1} \pm 6\% \quad (5)$$

Bei der Regenerierung des mit NO₂ beladenen Adsorbens wird NO gebildet (Abb.9). Dieser, auf der durch Zeolith katalysierten Zersetzung von NO₂ beruhende Effekt, ist aus der Literatur bekannt (5). Der erste der beiden Desorptions-Peaks hängt mit der Druckentlastung beim Beginn des Regenerierens zusammen.

3.1.3 N₂O

Abb.10 zeigt eine Durchbruchskurve für N₂O, die Daten aller Versuche befinden sich in Tab.6, während die Langmuir-Daten in Tab.7 aufgeführt sind. Die Langmuir-Isotherme (Abb.11) wird durch die Gleichung 6 gut wiedergegeben:

$$m = \frac{5,9 \cdot 10^{-3} p}{1 + 7,3 \cdot 10^{-2} p} \pm 7\% \quad (6)$$

Aus der Größe der Konstanten kann im untersuchten Partialdruckbereich geschlossen werden, daß wir uns im Übergangsbereich der m-vs.-p-Isotherme zwischen linearem und Sättigungsbereich befinden.

3.1.4 CO₂

Im Gegensatz zu den vorher genannten Adsorptiven ist CO₂ sehr gut untersucht. Deshalb sind in Abb.12 zusätzlich zur eigenen Arbeit zwei weitere CO₂-Isothermen im m-vs.-p-Diagramm gezeigt, darunter die des Herstellers des verwendeten 10A-Adsorbens, die unter statischen Bedingungen erhalten wurden (3). Die eigenen Daten befinden sich in Tab.8 und 9, Abb.13 zeigt eine Durchbruchskurve, Abb.14 die Langmuir-Gerade im

Die Gerade kann durch Gleichung 7 wiedergegeben werden.

$$m = \frac{0,03p}{1+0,46p} \pm 5\% \quad (7)$$

Wiederum liegt der untersuchte Partialdruckbereich (250 - 1000 vpm) im Übergangsbereich der m-vs.-p-Isotherme.

3.1.5 NH₃

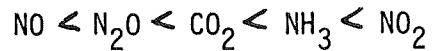
Die Adsorptionsdaten im Konzentrationsbereich 195 bis 1370 vpm befinden sich in Tab.10 und 11, eine Durchbruchskurve in Abb.15, die Langmuir-Isotherme in Abb.16.

Die Langmuir-Gerade wird durch die Gleichung 8 dargestellt:

$$m = \frac{0,22p}{1+2,34p} \pm 7\% \quad (8)$$

Sie kann als im Übergangsbereich zur Sättigung liegend klassifiziert werden.

Für die fünf untersuchten Adsorptive ergibt sich somit folgende Reihenfolge der Adsorptionskapazität des Adsorbens unter konstanten Bedingungen:



Diese Reihenfolge stimmt mit der der Siedepunkte überein (Tab.1).

3.2 Koadsorption binärer Gemische

Es wurden insgesamt neun binäre Gemische aus den fünf im vorherigen Abschnitt beschriebenen Einzelkomponenten und dazu noch H_2O vermessen. Das Trägergas N_2 wird dabei als "inert" angesehen, d.h. seine Adsorption vernachlässigt. Nach ihrem Adsorptionverhalten lassen sich diese neun Gemische in vier Klassen einteilen:

- a) Die beiden Komponenten zeigen keinerlei gegenseitige Beeinflussung ($\text{NO} - \text{CO}_2$, $\text{NO} - \text{N}_2\text{O}$);
- b) Die stärker adsorbierte Komponente verdrängt die schwächer adsorbierte ($\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$, $\text{N}_2\text{O} - \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$);
- c) Die Adsorption einer oder beider Komponenten wird verstärkt ($\text{NH}_3 - \text{CO}_2$);
- d) Es findet chemische Reaktion mit Salzbildung statt ($\text{NH}_3 - \text{NO}_2$, $\text{NH}_3 - \text{NO}$).

In dieser Reihenfolge werden die neun Systeme im folgenden beschrieben.

3.2.1 NO - CO₂

Die Ergebnisse der drei durchgeführten Versuche sind in Tab.12 aufgeführt. Jeweils ein Versuch fand mit unvorbeladenem Bett und mit dem mit einer Komponente vorgeladenen Bett statt. Die Durchbruchkurven befinden sich in den Abb.17-19. Es ist deutlich, auch beim Vergleich mit den entsprechenden singulären K_d -Werten, daß keine signifikante gegenseitige Beeinflussung festzustellen ist. Ein solches Verfahren ist nach der Langmuir-Theorie nicht zu erwarten, die eine gegenseitige Verdrängung voraussagt, insbesondere der schwächer adsorbier-ten Komponente (60% für NO, 3% für CO₂). Dies ergibt sich aus den Gleichungen 9 und 10 für binäre Koadsorption der Komponenten 1 und 2,

$$m_1 = \frac{b_1 K_1 p_1}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \quad (9)$$

$$m_2 = \frac{b_2 K_2 p_2}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \quad (10)$$

wobei die vorher bestimmten Konstanten für die Einzelkomponenten einzusetzen sind.

3.2.2 NO - N₂O

In diesem System sind die Verhältnisse ganz analog dem vorherigen. Auch hier sagt die Berechnung nach Langmuir eine gegen-

seitige Verdrängung voraus, die aber mit 9% für NO und 2% für N₂O noch innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode liegt. Ein Verdrängungseffekt ist aus den Daten (Tab.13) auch nicht zu erkennen. Die Durchbruchskurven befinden sich in den Abb.20-22.

3.2.3 N₂O - CO₂

Die Versuchsdaten sind in Tab.14 dargestellt. Die Langmuir-Gleichungen 9 und 10 sagen für N₂O eine Verringerung des K_d-Wertes um 30-55% (je nach CO₂-Konzentration) voraus, für CO₂ um 0-12%. Daß eine Verdrängung tatsächlich stattfindet, ist aus Abb.23 zu ersehen, wo die Durchbruchkurve von N₂O früher erscheint und längere Zeit über die Eingangskonzentration hinausschießt, bevor sie schließlich den c_i-Wert erreicht. Ebenso deutlich ist der Effekt aus den beiden Versuchskurven mit vorgesättigtem Bett (Abb.24 und 25) zu erkennen. Während die von der Langmuir-Gleichung vorausgesagte Verdrängung für CO₂ sehr gut vorausgesagt wird (maximaler Fehler: 5%), ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei N₂O schlechter (die Fehler der einzelnen Versuche reichen von 4 bis 53%).

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen stehen die von Brunauer angegebenen Daten für die Adsorption von N₂O und CO₂ an Aktivkohle (9), wo die Anwesenheit von CO₂ die Adsorption von N₂O verstärkt.

3.2.4 N₂O - NH₃

Dieses System verhält sich dem System N₂O - CO₂ sehr ähnlich, nur daß das im Vergleich zu CO₂ stärker adsorbierte NH₃ das N₂O so gut wie vollständig verdrängt (Durchbruchskurven mit

und ohne Vorbeladung in Abb.26-28). Das wird auch gut von der Langmuir-Gleichung vorhergesagt. Die für NH_3 vorhergesagte Abnahme von K_d liegt mit 1-7% noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Die Meßdaten befinden sich in Tab.15.

3.2.5 $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Auch im System $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ist der Unterschied der Adsorption der beiden Komponenten so groß, daß die schwächer adsorbierte Komponente (CO_2 in diesem Fall) vollständig verdrängt wird. Das wird durch die experimentellen Daten (Tab.16) und die Durchbruchskurven (Abb.29 und 30) belegt. In Abb.29 erscheint eine gleichzeitige Verdrängung von H_2O überraschend. Es ist jedoch anzunehmen, daß dieser Effekt nur vorgetäuscht wird, da der H_2O -Partialdruck über den langen Versuchszeitraum von 17 h nicht völlig konstant war. Außerdem ist ein Analysenfehler nicht auszuschließen, da die H_2O -Analyse nicht geeicht war. Die mittlere H_2O -Konzentration wird mit 1900 vpm $\pm 8\%$ angenommen. Bei dem nur kurze Zeit dauernden Versuch mit H_2O -vorgesättigtem Bett (Abb.30) tritt der Effekt erwartungsgemäß nicht auf.

3.2.6 $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$

Ganz analog verhält sich das System $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$, d.h. die schwächer adsorbierte Komponente NH_3 wird durch H_2O ebenfalls verdrängt (Abb.31): Die Fläche des desorbierten NH_3 entspricht im Durchbruchdiagramm völlig der Fläche des adsorbierten NH_3 im Rahmen der Fehlergrenzen. Die Durchbruchzeit für NH_3 ist deutlich kürzer als beim entsprechenden Versuch ohne H_2O . Ein Teil der Durchbruchskurve für H_2O ist gestrichelt gezeichnet,

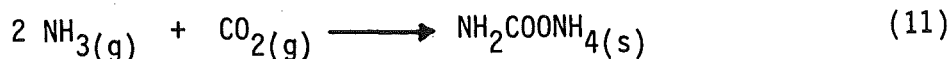
da auch hier der H_2O -Partialdruck über die gesamte Versuchsdauer nicht konstant und die H_2O -Analytik nicht geeicht war. Wie nicht anders zu erwarten, ist der Adsorptionskoeffizient von NH_3 am vorher mit H_2O gesättigten Bett gegenüber dem trockenen Bett drastisch, d.h. etwa um den Faktor 10 verkleinert. (Abb.32, sowie Tab.17 und 10). Im Gegensatz zum CO_2 (Abb.30) wird aber noch etwas NH_3 adsorbiert, was sich auch in einer schwachen, aber merklichen Verdrängung von H_2O äußert. Es besteht somit eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der beiden NH_3 - H_2O -Versuche, mit und ohne H_2O -Vorbeladung des Bettes, die vorerst unerklärt bleiben muß.

3.2.7 NH_3 - CO_2

Dieses System läßt sich mit der Langmuir-Theorie nicht behandeln, weil eine der Grundvoraussetzungen dieser Theorie nicht erfüllt ist, wonach die koadsorbierten Gase nicht miteinander wechselwirken dürfen. Das Adsorptionsverhalten von CO_2 und NH_3 zeigt aber, daß eine verstärkte Adsorption beider Gase eintritt (Abb.33), daß also gegenseitige Anziehungskräfte vorliegen. Interessant ist dabei der Verlauf der Durchbruchkurve für CO_2 : die zunächst weitgehend normal aussehende Kurve zeigt schon unterhalb der Eingangskonzentration Sättigungserscheinungen, die offenbar von einer verstärkten Adsorption infolge des koadsorbierten NH_3 herrühren. Erst mit zunehmender Adsorption von NH_3 kommt es auch zum vollen CO_2 -Durchbruch. Die Daten (Tab.18) ergeben eine Erhöhung der CO_2 -Adsorption um 200-300%, die der NH_3 -Adsorption um 25-45%. Besonders deutlich tritt der Effekt bei den Versuchen mit vorbeladenem Bett zutage (Abb.34 und 35), wo sich die verstärkte Adsorption der voradsorbierten Komponente nach beginnender Adsorption der zweiten Komponente in einer vorübergehenden Ab-

nahme der Ausgangskonzentration bemerkbar macht.

Es war nun zu erklären, ob die gegenseitige Wechselwirkung so stark ist, daß sie zu einer Verbindungsbildung nach Gleichung 11 führt.



Die Verbindung Ammoniumcarbaminat ist ein Salz, das das Adsorbent verstopfen könnte.

Bei der Durchführung der Versuche wurde keine Druckerhöhung beobachtet, die von einer Salzbildung verursacht hätte werden müssen. Es läßt sich aber auch zeigen, daß aus Gründen der Thermodynamik unter den Versuchsbedingungen ($T=293 \text{ K}$, $c_{\text{NH}_3} \approx c_{\text{CO}_2} \approx 1000 \text{ vpm}$) Reaktion 11 nicht stattfinden kann.

Die freie Energie der Reaktion ΔG ist

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{(p_{\text{NH}_3})^2 \cdot (p_{\text{CO}_2})} \quad (12)$$

Mit $\Delta G^0 = -7,2582 \text{ kcal/mol}$ (7) ergibt sich:

$$\Delta G = 2,02 \text{ kcal/mol,}$$

d.h. $\Delta G > 0$ und die Reaktion kann nicht spontan ablaufen.

Das technische Verfahren zur Darstellung von Ammoniumcarbaminat arbeitet auch bei wesentlich höheren Temperaturen und Drücken (423 K , 100 atm.) (8).

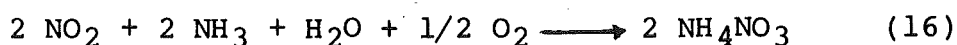
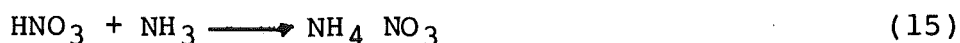
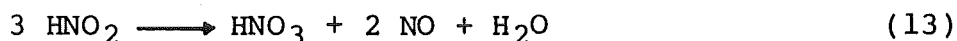
Die beobachtete Wechselwirkung zwischen NH_3 und CO_2 kann daher nur physikalischer Natur sein. Aufgrund des beobachteten Molverhältnisses NH_3/CO_2 im Adsorbat von ungefähr 2 (Tab.18) ist jedoch anzunehmen, daß je zwei Molekeln NH_3 in der Nachbarschaft einer CO_2 -Molekel adsorbiert sind. Damit wäre eine gewisse Ordnung in der adsorbierten Phase gegeben, die als Vorstufe für Reaktion 11 anzusehen ist.

Ähnliche Effekte verstärkter Adsorption bei Anwesenheit mehrerer Adsorptive sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden (9,11), aber erst aus jüngster Zeit datiert ein Versuch von Barrer und Klinowski, dieses Phänomen in einem Modell quantitativ zu beschreiben (10).

3.2.8 $\text{NH}_3 - \text{NO}_2$

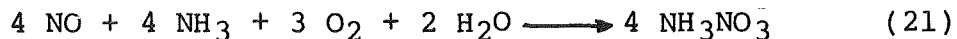
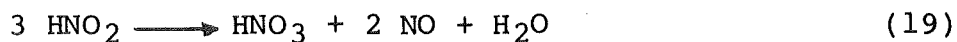
Mit diesem Gasgemisch sind keine Durchbruchversuche mit brauchbaren Meßergebnissen durchzuführen, da eine augenblickliche Salzbildung schon in der Gasphase stattfindet. Das zeigt sich auch schon durch die Bildung eines sichtbaren weißen Niederschlages in der Glasapparatur und durch Druckerhöhung im Adsorberbett. Bei dem Niederschlag handelt es sich um Ammoniumnitrat, wie eine qualitative Analyse ergab, aber nicht um Ammoniumnitrit.

Da das vom Hersteller gelieferte NO_2 in Luft verdünnt war, und da der verwendete N_2 Spuren von H_2O enthielt (5vpm), kann folgende Reaktionssequenz formuliert werden:



3.2.9 NH₃ - NO

Bei Verwendung von NO anstelle von NO₂ wurde ebenfalls die Bildung eines weißen Niederschlages verbunden mit einer Druckerhöhung im Absorberbett beobachtet, nur erfolgte der Vorgang wesentlich langsamer als im vorigen Fall. Auch hier bestand der Niederschlag ausschließlich aus Ammoniumnitrat. Die zur Bildung von Nitrat notwendigen Substanzen O₂ und H₂O waren nur in Spuren vorhanden (jeweils 5 vpm in N₂), was die langsame Salzbildung nach den Gleichungen 17-21 erklärt.



3.3 Koadsorption des ternären Gemisches CO₂ - NH₃ - H₂O

Mit den untersuchten binären Gemischen wurden die denkbaren prinzipiellen Fälle erfaßt, nämlich

- kein erkennbarer gegenseitiger Einfluß,
- gegenseitige Verdrängung,
- verstärkte Adsorption infolge gegenseitiger Anziehung,
- Salzbildung.

Eine Ausweitung des experimentellen Programms auf polynäre Systeme erschien nur sinnvoll, wenn beispielhaft aus der Vielzahl der denkbaren Möglichkeiten Prinzipien der sich bei der Koadsorption abspielenden Vorgänge aufgezeigt werden könnten. Als solcher Fall erschien das ternäre System CO₂ - NH₃ - H₂O günstig, weil hier gegenseitige Anziehung

(CO₂ - NH₃) mit gegenseitiger Verdrängung (CO₂ - H₂O, NH₃ - H₂O) in Konkurrenz liegen. Ohne die hier noch fehlende theoretische Behandlung ist es a priori nicht möglich, eine Voraussage zu machen, welcher Effekt die Oberhand behalten würde.

Wie aus den Durchbruchskurven in Abb.36 zu ersehen ist, zeigen CO₂ und NH₃ zunächst das erwartete binäre Verhalten, d.h. die CO₂-Kurve besitzt ein Plateau unterhalb von C_i, um erst mit dem NH₃ voll durchzubrechen. Die Adsorption von CO₂ ist im Vergleich zu CO₂ allein deutlich erhöht (31 Nml/g gegenüber ca. 20 Nml/g). Da NH₃ aber vom H₂O bereits deutlich verdrängt wird (63 Nml/g gegenüber ca. 100 Nml/g für NH₃ allein), kann der Verstärkungseffekt für die CO₂-Adsorption nicht mehr voll zum Tragen kommen. Nach dem vollen Durchbruch von CO₂ und NH₃ (C₀ = C_i) bekommt mit dem einsetzenden Durchbruch von H₂O die Verdrängungswirkung die Oberhand: sowohl die CO₂ - wie auch die NH₃-Kurve übersteigt die entsprechenden C_i-Werte. Die in Tab.19 angegebenen K_d-Werte (15 Nml/g für CO₂, 36 Nml/g für NH₃) stellen die Differenz aus zunächst adsorbierter und anschließend verdrängter Menge, d.h. die im Bett verbleibende Restmenge dar. Die Verdrängung durch H₂O ist also keineswegs vollständig. Offenbar ist die H₂O-Adsorption ebenfalls verringert, wie die Zeit des beginnenden Durchbruchs (t_D) andeutet (220 min gegenüber 375 min, Tab.17).

Diese Effekte werden durch den Versuch am mit H₂O vorbeladenen Bett bestätigt (Tab.19, Abb.37): die Adsorption von CO₂ und NH₃ ist von vornherein sehr stark abgeschwächt, aber immer noch deutlich stärker als bei den Versuchen mit den binären Gemischen von CO₂ oder NH₃ mit H₂O.

H₂O wird vom vorgesättigten Bett deutlich verdrängt. Eine genaue Quantifizierung der verdrängten Menge ist wegen der fehlenden H₂O-Eichung nicht möglich.

4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Bei der Koadsorption binärer Gasgemische an Molekularsieb 10A sind vier verschiedene Fälle zu unterscheiden, die an einer Reihe von Beispielen untersucht wurden.

Dies sind:

- Keine erkennbare gegenseitige Beeinflussung unter den gegebenen Bedingungen (20°C , Konzentrationen ca. 1000 Vol.-ppm). Beispiel: $\text{NO} - \text{CO}_2$ und $\text{NO} - \text{N}_2\text{O}$.
- Teilweise oder vollständige Verdrängung der schwächer adsorbierten Komponente bei abstoßender Wechselwirkung der beiden Gase. Je größer der Unterschied in der Adsorptionskapazität, desto stärker der Verdrängungseffekt.
Beispiel: $\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$, $\text{N}_2\text{O} - \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ und $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$.
- Verstärkte Adsorption beider Komponenten. Dieser Fall tritt auf, wenn die beiden Gase in anziehender Wechselwirkung miteinander stehen. Beispiel: $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$. NH_3 und CO_2 werden dabei im Molverhältnis 2:1 adsorbiert.
- Chemische Reaktion unter Verbindungsbildung.
Beispiel: $\text{NH}_3 - \text{NO}_2$ und $\text{NH}_3 - \text{NO}$.

Nur die ersten beiden Fälle sind prinzipiell mit der Langmuir-Theorie zu beschreiben, jedoch wurden deutlich Abweichungen festgestellt.

Im ternären System $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ kommt sowohl die verstärkte Adsorption von CO_2 und NH_3 als auch die Verdrängung durch H_2O zum Zuge. Insgesamt ist die Verdrängung ausschlaggebend. Praktische Bedeutung haben diese Koadsorptionseffekte insofern, als bei der Reinigung von feuchten Gasgemischen mit einer ver-

ringerten Adsorberkapazität für alle Gase im Vergleich zu trockenen Gasen zu rechnen ist. Die Adsorberbetten sind entsprechend auszulegen, d.h. mit Zuschlägen zu versehen.

In dem selteneren Fall, daß ein Verstärkungseffekt auftritt, gilt das Gegenteil.

Salzbildung muß vermieden werden, weil dadurch das Bett verstopft werden kann. Bei der Bildung von NH_4NO_3 ist zudem beim Regenerieren des Adsorberbettes mit Verpuffungen zu rechnen.

Literatur

- 1) R. v. Ammon, W. Bumiller, E. Hutter und G. Neffe, Proceed. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. (M. First, Ed.), 1981, S. 202 ff.
- 2) H. Baldus, H. Knapp und R. Schlatterer in Chem. Technologie, Bd. 2, Anorg. Technologie II (K. Winnacker, L. Kuchler, Hrsg.), C. Hanser Verlag, München 1970, S. 409 - 510.
- 3) Grace, Molekularsiebe Bulletin, Grace GmbH, Bad Homburg.
- 4) I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1980).
- 5) D.T. Pence, T.R. Thomas, Proc. 2nd AEC Environmental Protection Conf., WASH-1332/74, Vol. 1, 427 (1974).
- 6) R.M. Wright et al., NASA CR-2277 (1973).
- 7) Handbook of Chemistry and Physics, 43rd ed., Chem. Publ. Co., Cleveland 1961.
- 8) Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Vol. 8, S. 381, Urban und Schwarzberg 1957.
- 9) S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapours", Vol. 1, S. 474 ff, University Press, Princeton, 1945.
- 10) R.M. Barrer, J. Klinowski, J. Chem. Soc. Faraday II, 74, 904 (1978).
- 11) R.M. Barrer, A.G. Kanellopoulus, J. Chem. Soc. A., Part I, 1970, 765.

Tab. 1 : Schmelz- und Siedepunkte einiger Abgaskomponenten bei 1 bar

Substanz	Schmelzpunkt (K)	Siedepunkt (K)
CH ₄	89.2	109.2
NO	109.6	121.5
N ₂ O	182.4	184.6
NH ₃	195.5	239.8
CO ₂	216.5/5.2 bar	194.7 Subl.
HI	222.4	237.9
NO ₂	262	294.3
H ₂ O	273.2	373.2
I ₂	486.8	558.4

Tab. 2: Dynamische Adsorption von NO in N₂ an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 20°C (Gesamt-Gasfluß: 1 Nm³/h)

Versuch N ^o	M (g)	C _i ^{NO} (Vol.-ppm)	t _M (min)	Totzeit (min)	K _d (Nml/g)
1	600	530	2,4	0,46	2,9 · 10 ⁻²
2	"	915	2,4	0,42	4,8 · 10 ⁻²
3	"	250	2,2	0,44	1,3 · 10 ⁻²
4	"	750	2,2	0,44	3,4 · 10 ⁻²
5	"	345	2,2	0,46	1,7 · 10 ⁻²
6	"	850	2,3	0,44	4,4 · 10 ⁻²
7	"	300	2,4	0,46	1,6 · 10 ⁻²
8	"	635	2,4	0,46	3,3 · 10 ⁻²
9	"	455	2,3	0,47	2,4 · 10 ⁻²
10	"	835	2,2	0,49	4,0 · 10 ⁻²

Tab. 3: Adsorption von NO - Prüfung mit Langmuir-Gleichung (4a)

Versuch N ^o	p (mmHg)	m (exp.) (g/g)	m (ber.) (g/g)	Abweichung (%)
1	2,0	3,9 · 10 ⁻⁵	3,7 · 10 ⁻⁵	5
2	3,4	6,4 · 10 ⁻⁵	6,1 · 10 ⁻⁵	5
3	0,94	1,7 · 10 ⁻⁵	1,7 · 10 ⁻⁵	0
4	2,8	4,6 · 10 ⁻⁵	5,1 · 10 ⁻⁵	10
5	1,3	2,3 · 10 ⁻⁵	2,4 · 10 ⁻⁵	4
6	3,2	5,9 · 10 ⁻⁵	5,8 · 10 ⁻⁵	2
7	1,1	2,1 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁵	5
8	2,4	4,4 · 10 ⁻⁵	4,4 · 10 ⁻⁵	0
9	1,7	3,2 · 10 ⁻⁵	3,1 · 10 ⁻⁵	3
10	3,1	5,4 · 10 ⁻⁵	5,6 · 10 ⁻⁵	4

Tab. 4: Dynamische Adsorption von NO_2 in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 20°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N ^o	M (g)	$C_i^{\text{NO}_2}$ (Vol.-ppm)	t_M (min)	Totzeit (min)	K_d (Nml/g)
1	50	930	$4,3 \cdot 10^2$	-	$1,3 \cdot 10^2$
2	"	882	$4,6 \cdot 10^2$	0,43	$1,4 \cdot 10^2$
3	"	1728	$2,2 \cdot 10^2$	0,30	$1,3 \cdot 10^2$
4	"	1440	$2,7 \cdot 10^2$	-	$1,3 \cdot 10^2$
5	"	1880	$2,0 \cdot 10^2$	0,55	$1,3 \cdot 10^2$

Tab. 5: Adsorption von NO_2 - Prüfung mit Langmuir-Gleichung (5)

Versuch N ^o	p (mmHg)	m (exp.) (g/g)	m (ber.) (g/g)	Abweichung (%)
1	3,5	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	0
2	3,3	$5,1 \cdot 10^{-1}$	"	6
3	6,5	$4,8 \cdot 10^{-1}$	"	0
4	5,4	$4,8 \cdot 10^{-1}$	"	0
5	7,1	$4,8 \cdot 10^{-1}$	"	0

Tab. 6: Dynamische Adsorption von N_2O in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und $20^\circ C$ (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N°	M (g)	$C_i^{N_2O}$ (Vol.-ppm)	t_M (min)	Totzeit (min)	K_d (Nml/g)
1	75	972	38	0,18	8,5
2	"	765	40	"	6,8
3	"	500	43	"	4,9
4	"	243	46	"	2,5
5	"	340	45	"	3,5
6	50	795	29	"	8,0
7	75	360	47	"	4,0
8	600	300	372	"	3,1
9	300	775	167	"	7,1

Tab. 7: Adsorption von N_2O - Prüfung mit Langmuir-Gleichung (6)

Versuch N°	p (mmHg)	m (exp.) (g/g)	m (ber.) (g/g)	Abweichung (%)
1	3,6	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0
2	2,9	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	7
3	1,9	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	2
4	0,91	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	2
5	1,3	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	1
6	3,0	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	7
7	1,4	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	5
8	1,1	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	2
9	2,9	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0

Tab. 8: Dynamische Adsorption von CO_2 in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 20°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N ^o	M (g)	$C_i^{\text{CO}_2}$ (Vol.-ppm)	t_m (min)	Totzeit (min)	K_d (Nml/g)
1	75	925	92	0,4	20
2	"	970	96	"	21
3	300	555	513	"	16
4	"	815	416	"	19
5	"	260	698	"	9,9
6	"	390	609	"	13
7	"	850	400	"	19
8	"	975	375	"	20
9	"	300	675	"	11

Tab. 9: Adsorption von CO_2 - Prüfung mit Langmuir-Gleichung (7)

Versuch N ^o	p (mmHg)	m (exp.) (g/g)	m (ber.) (g/g)	Abweichung (%)
1	3,5	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0
2	3,6	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	5
3	2,1	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0
4	3,1	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	0
5	0,98	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0
6	1,5	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0
7	3,2	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	3
8	3,7	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	2
9	1,1	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0

Tab. 10: Dynamische Adsorption von NH_3 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 20°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N°	M (g)	$C_i^{\text{NH}_3}$ (Vol:ppm)	t_M (min)	Totzeit (min)	K_d (Nml/g)
1	75	240	$1,6 \cdot 10^3$	0,4	$8,6 \cdot 10^1$
2	"	620	$7,0 \cdot 10^3$	"	$9,7 \cdot 10^1$
3	"	320	$1,2 \cdot 10^3$	"	$8,8 \cdot 10^1$
4	"	1015	$4,9 \cdot 10^3$	0,3	$1,1 \cdot 10^2$
5	"	1370	$3,8 \cdot 10^3$	0,4	$1,2 \cdot 10^2$
6	"	970	$5,3 \cdot 10^3$	0,2	$1,1 \cdot 10^2$
7	50	1160	$2,9 \cdot 10^3$	-	$1,1 \cdot 10^2$
8	"	1120	$3,2 \cdot 10^3$	-	$1,2 \cdot 10^2$
9	"	195	$1,2 \cdot 10^3$	-	$7,9 \cdot 10^1$

Tab. 11: Adsorption von NH_3 - Prüfung mit Langmuir-Gleichung (8)

Versuch N°	p (mmHg)	m (exp.) (g/g)	m (ber.) (g/g)	Abweichung (%)
1	0,90	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	2
2	2,3	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	7
3	1,2	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	3
4	3,8	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	1
5	5,1	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	6
6	3,6	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0
7	4,4	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	2
8	4,2	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	7
9	0,73	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	2

Tab. 12: Dynamische Koadsorption von CO_2 und NO in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 20°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N°	M (g)	C_i (Vol.-ppm)		t_M (min.)		K_d (Nml/g)	
		CO_2	NO	CO_2	NO	CO_2	NO
		1 a)	600	890	835	792	-
2	300	885	845	390	1,3	19	$4,1 \cdot 10^{-2}$
3 b)	300	850	835	-	1,2	-	$3,1 \cdot 10^{-2}$

- a) Die Kolonne war vorgesättigt mit NO , $K_d = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ Nml/g}$
 b) Die Kolonne war vorgesättigt mit CO_2 , $K_d = 19 \text{ Nml/g}$

Tab. 13: Dynamische Koadsorption von N_2O und NO in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 20°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N°	M (g)	C_i (Vol.-ppm)		t_m (min.)		K_d (Nml/g)	
		NO	N_2O	NO	N_2O	NO	N_2O
		1	600	850	300	-	330
2 a)	"	850	300	1,9	-	$4,4 \cdot 10^{-2}$	-
3 b)	"	850	300	-	360	-	2,9

- a) Die Kolonne war vorgesättigt mit N_2O , $K_d = 3,1 \text{ Nml/g}$
 b) Die Kolonne war vorgesättigt mit NO , $K_d = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ Nml/g}$

Tab. 14: Dynamische Koadsorption von N_2O und CO_2 in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und $20^\circ C$ (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/h$)

Versuch N ^o	M (g)	C _i (Vol.-ppm)		t _M (min.)		K _d (Nml/g)	
		CO ₂	N ₂ O	CO ₂	N ₂ O	CO ₂	N ₂ O
		1	75	953	340	$9,4 \cdot 10^1$	37
2	"	373	962	$1,4 \cdot 10^2$	35	11	6,0
3	"	603	500	$1,2 \cdot 10^2$	38	16	2,7
4	"	1120	250	$8,7 \cdot 10^1$	36	22	1,2
5 a)	"	970	360	$9,1 \cdot 10^1$	47	19	2,3
6 b)	"	970	360	$9,6 \cdot 10^1$	20	20	1,7
7 b)	300	975	360	$3,8 \cdot 10^2$	85	20	1,8

a) Die Kolonne war vorgesättigt mit N_2O , $K_d \approx 4 \text{ Nml/g}$

b) Die Kolonne war vorgesättigt mit CO_2 , $K_d = 21 \text{ Nml/g}$ in
Vers. 6 und 20 Nml/g in Vers. 7

Tab. 15: Dynamische Koadsorption von N_2O und NH_3 in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und $20^\circ C$ (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N_2O	M (g)	C_i (Vol.-ppm)		t_M (min.)		K_d (Nml/g)	
		N_2O	NH_3	N_2O	NH_3	N_2O	NH_3
		1 a)	50	795	1145	-	$3,1 \cdot 10^2$
2 b)	"	788	1160	0	-	0	-
3	"	525	1120	26	$3,1 \cdot 10^2$	0	$1,2 \cdot 10^2$
4	"	792	435	26	$6,7 \cdot 10^2$	0	$9,6 \cdot 10^1$
5 b)	"	790	1120	0,57	-	0,17	-

a) Die Kolonne war vorgesättigt mit N_2O , $K_d = 8,0 \text{ Nml/g}$

b) Die Kolonne war vorgesättigt mit NH_3 , $K_d = 1,1 \cdot 10^2 \text{ Nml/g}$

Tab. 16: Dynamische Koadsorption von CO_2 und H_2O in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 18°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N ^o	M (g)	C ₁ (Vol.-ppm)		t _M (min)		t _D (min)		K _d (Nml/g)	
		CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O
		1	50	980	ca. 2000	55		402	
2*	50	910	ca. 1900	0		-		0	-

* Die Kolonne war vorgesättigt mit H_2O , $K_d = \text{ca. } 280 \text{ Nml/g}$

Tab. 17: Dynamische Koadsorption von NH_3 und H_2O in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 18°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$).

Versuch N ^o	M (g)	C ₁ (Vol.-ppm)		t _M (min)		t _D (min)		K _d (Nml/g)	
		NH ₃	H ₂ O	NH ₃	H ₂ O	NH ₃	H ₂ O	NH ₃	H ₂ O
		1	50	900	ca. 1900	210		375	
2*	50	900	ca. 1900	35		-		10	-

* Die Kolonne war vorgesättigt mit H_2O , $K_d = \text{ca. } 280 \text{ Nml/g}$

Tab. 18: Dynamische Koadsorption von NH_3 und CO_2 in N_2 an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 20°C (Gesamt-Gasfluß: $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Versuch N ^o	M (g)	C _i (Vol.-ppm)		t _M (min.)		K _d (Nml/g)	
		CO ₂	NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂	NH ₃
		1	75	972	1015	$1,1 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^2$
2	"	580	320	$1,2 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^3$	59	130
3	"	590	1370	$5,2 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$	69	150
4	"	1130	655	$9,9 \cdot 10^1$	$9,7 \cdot 10^2$	90	150
5 a)	"	925	960	-	$6,7 \cdot 10^2$	-	150
6 b)	"	995	970	$3,1 \cdot 10^2$	-	67	-
7	"	970	960	$1,2 \cdot 10^2$	$6,5 \cdot 10^2$	64	140

a) Die Kolonne war vorgesättigt mit CO_2 , $K_d = 20 \text{ Nml/g}$

b) Die Kolonne war vorgesättigt mit NH_3 , $K_d = 1,1 \cdot 10^2 \text{ Nml/g}$

Tab. 19: Dynamische Koadsorption von CO₂, NH₃ und H₂O in N₂ an Molekularsieb 10A bei 5 bar abs. und 18°C (Gesamt-Gasfluß: 1 Nm³/h)

M (g)	C _i (Vol.-ppm)			t _M (min)			t _D (min)			K _d (Nml/g)		
	CO ₂	NH ₃	H ₂ O	CO ₂	NH ₃	H ₂ O	CO ₂	NH ₃	H ₂ O	CO ₂	NH ₃	H ₂ O
	50	902	910	ca.1900	80	210	ca.220	15	36	ca.270		
50 ^{x)}	910	915	ca.1900	6	63	-	12	28	-			

x) Die Kolonne war vorgesättigt mit H₂O, K_d = ca. 280 Nml/g

Legenden zu den Abbildungen

- Abb. 1 : Fließschema der dynamischen Adsorptions-Apparatur.
- Abb. 2 : Detail-Zeichnung der Adsorberkolonne.
- Abb. 3 : Fließschema der vereinfachten Apparatur mit Glas-
kolonne zum Studium salzbildender Reaktionen.
- Abb. 4 : Fließschema der analytischen Einrichtungen.
- Abb. 5 : Idealisierte Durchbruchskurve.
- Abb. 6 : Langmuir-Isotherme für die Adsorption von NO an Mole-
kularsieb 10A.
- Abb. 7 : Durchbruchskurve von NO₂ an Molekularsieb 10A
(Vers.-Nr. 5).
- Abb. 8 : Langmuir-Isotherme für die Adsorption von NO₂ an
Molekularsieb 10A.
- Abb. 9 : Desorptionskurve für NO₂ und daraus gebildetem NO
von Molekularsieb 10A beim Regenerieren.
- Abb. 10 : Durchbruchskurve von N₂O an Molekularsieb 10A
(Vers.-Nr. 5).
- Abb. 11 : Langmuir-Isotherme für die Adsorption von N₂O an
Molekularsieb 10A.
- Abb. 12 : Adsorptionsisothermen (m-vs.-p-Diagramm) für CO₂
an Molekularsieb 10A.
- Abb. 13 : Durchbruchskurve von CO₂ an Molekularsieb 10A
(Vers.-Nr. 5)
- Abb. 14 : Langmuir-Isotherme für die Adsorption von CO₂ an
Molekularsieb 10A.

- Abb. 15 : Durchbruchskurve von NH_3 an Molekularsieb 10A
(Vers.-Nr. 3)
- Abb. 16 : Langmuir-Isotherme für die Adsorption von NH_3 an
Molekularsieb 10A.
- Abb. 17 : Durchbruchskurven von NO und CO_2 an unvorbehandel-
tem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 2)
- Abb. 18 : Durchbruchskurven von NO und CO_2 an mit CO_2 vor-
beladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 1)
- Abb. 19 : Durchbruchskurven von NO und CO_2 an mit CO_2 vor-
beladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 3).
- Abb. 20 : Durchbruchskurven von NO und N_2O an unvorbehandel-
tem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 2).
- Abb. 21 : Durchbruchskurven von NO und N_2O an mit N_2O vor-
beladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 1).
- Abb. 22 : Durchbruchskurven von NO und N_2O an mit NO vorbe-
ladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 3)
- Abb. 23 : Durchbruchskurven von N_2O und CO_2 an unvorbehan-
deltem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 1).
- Abb. 24 : Durchbruchskurven von N_2O und CO_2 an mit N_2O vor-
beladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 5).
- Abb. 25 : Durchbruchskurven von N_2O und CO_2 an mit CO_2 vorbe-
ladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 6).
- Abb. 26 : Durchbruchskurven von N_2O und NH_3 an unvorbehan-
deltem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 3).

- Abb. 27 : Durchbruchskurven von N_2O und NH_3 an mit N_2O vorbeladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 1).
- Abb. 28 : Durchbruchskurven von N_2O und NH_3 an mit NH_3 vorbeladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 2).
- Abb. 29 : Durchbruchskurven von CO_2 und H_2O an unvorbehandeltem Molekularsieb 10A.
- Abb. 30 : Durchbruchskurven von CO_2 und H_2O an mit H_2O vorbeladenem Molekularsieb 10A.
- Abb. 31 : Durchbruchskurven von NH_3 und H_2O an unvorbehandeltem Molekularsieb 10A.
- Abb. 32 : Durchbruchskurven von NH_3 und H_2O an mit H_2O vorbeladenem Molekularsieb 10A.
- Abb. 33 : Durchbruchskurven von NH_3 und CO_2 an unvorbehandeltem Molekularsieb 10A.
- Abb. 34 : Durchbruchskurven von NH_3 und CO_2 an mit CO_2 vorbeladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 5).
- Abb. 35 : Durchbruchskurven von NH_3 und CO_2 an mit NH_3 vorbeladenem Molekularsieb 10A (Vers.-Nr. 6).
- Abb. 36 : Durchbruchskurven von CO_2 , NH_3 und H_2O an unvorbehandeltem Molekularsieb 10A.
- Abb. 37 : Durchbruchskurven von CO_2 , NH_3 und H_2O an mit H_2O vorbeladenem Molekularsieb 10A.

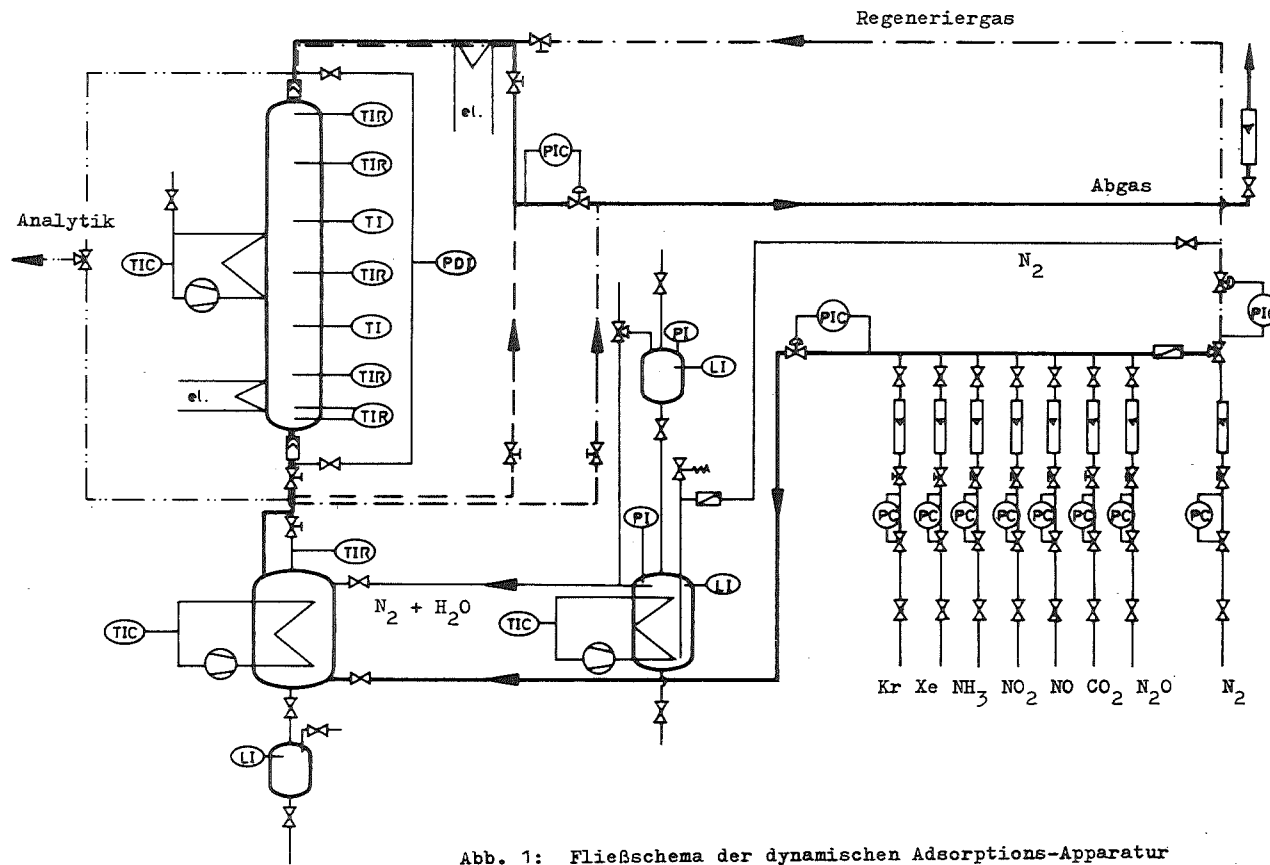


Abb. 1: Fließschema der dynamischen Adsorptions-Apparatur

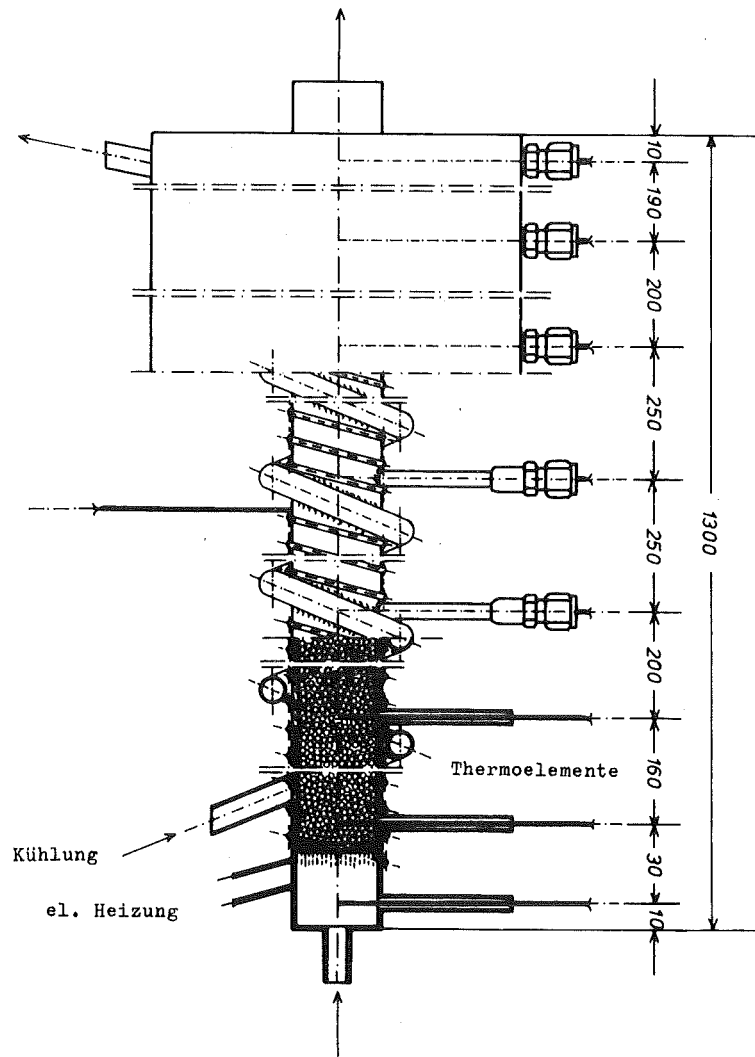


Abb. 2: Die Adsorber-Kolonne

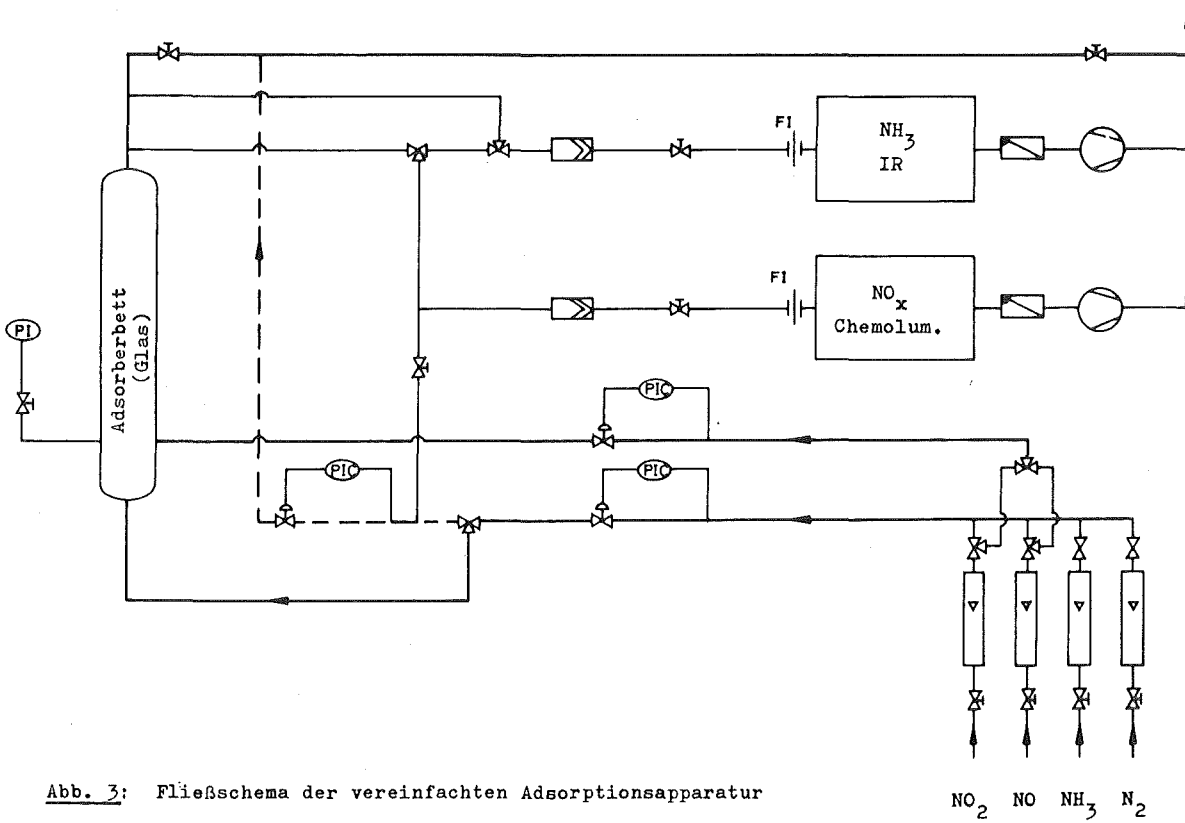


Abb. 3: Fließschema der vereinfachten Adsorptionsapparatur

NO₂ NO NH₃ N₂

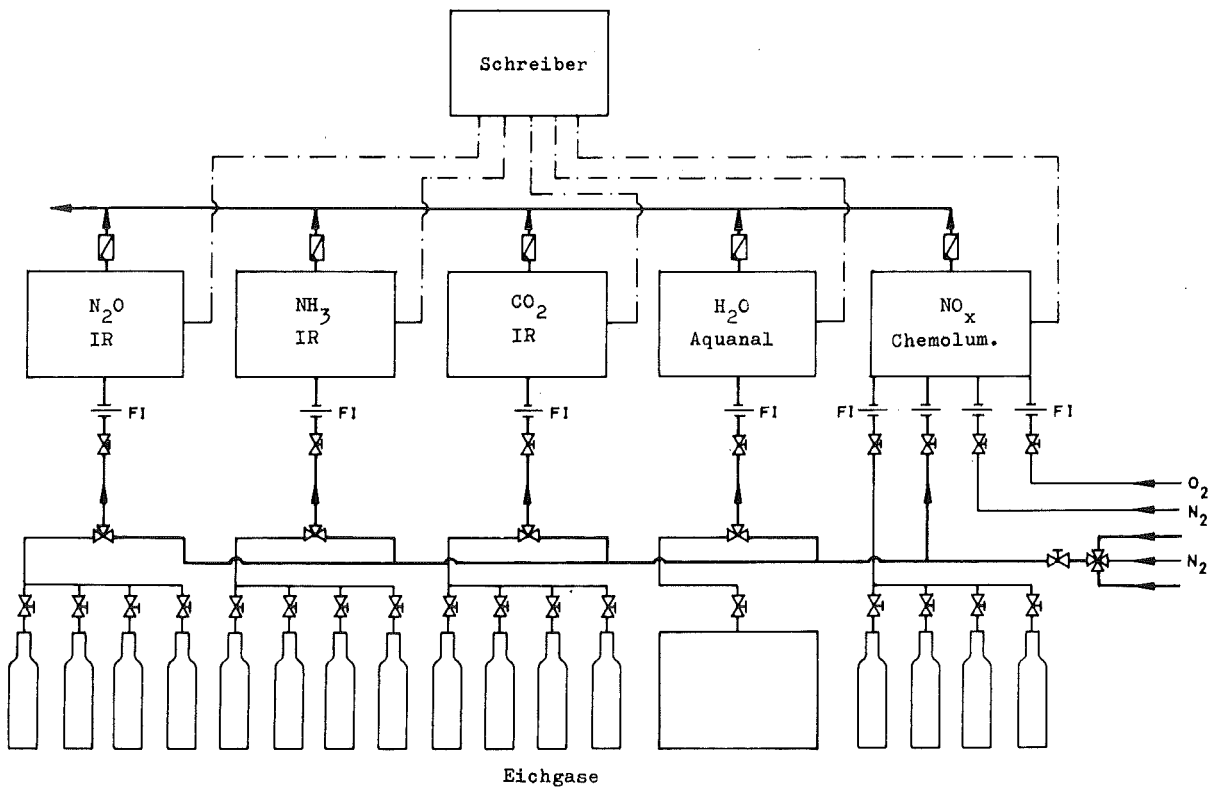


Abb. 4: Fließschema der analytischen Einrichtungen

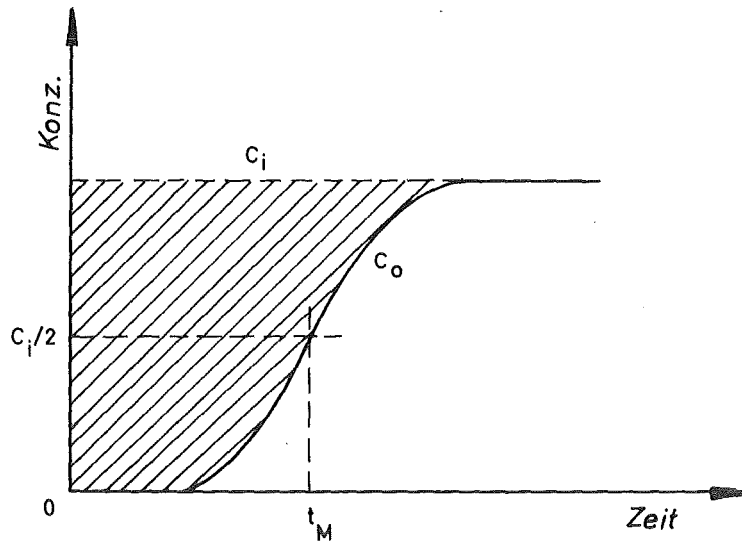


Abb. 5: Idealisierte Durchbruchskurve

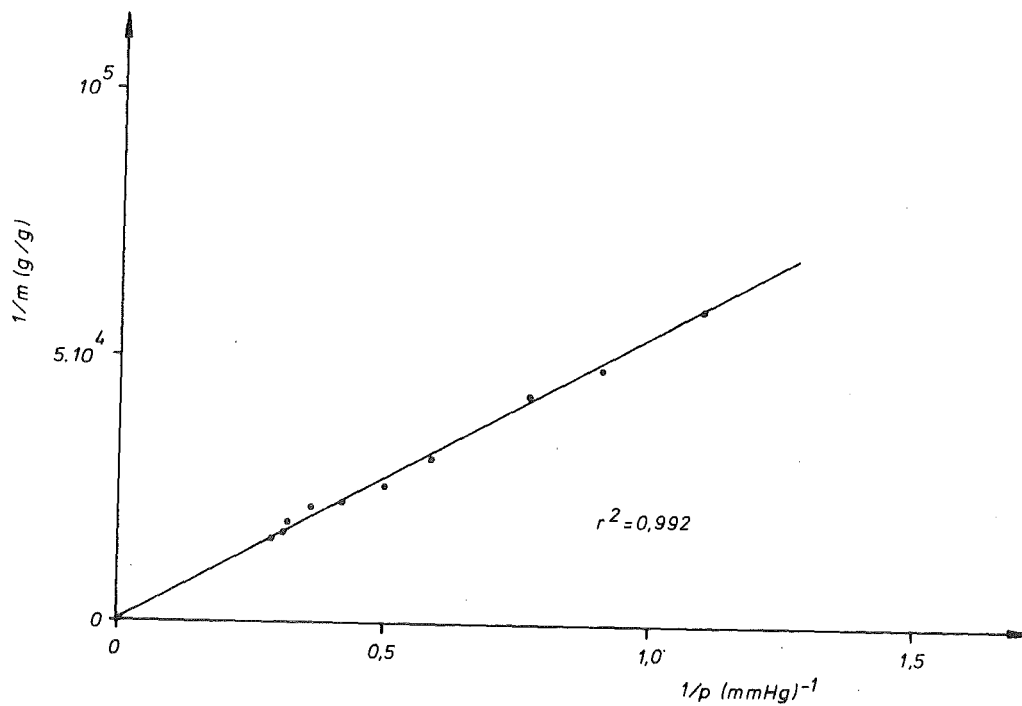


Abb. 6: Langmuir-Isotherme für die Adsorption von NO an Molekularsieb 10 A

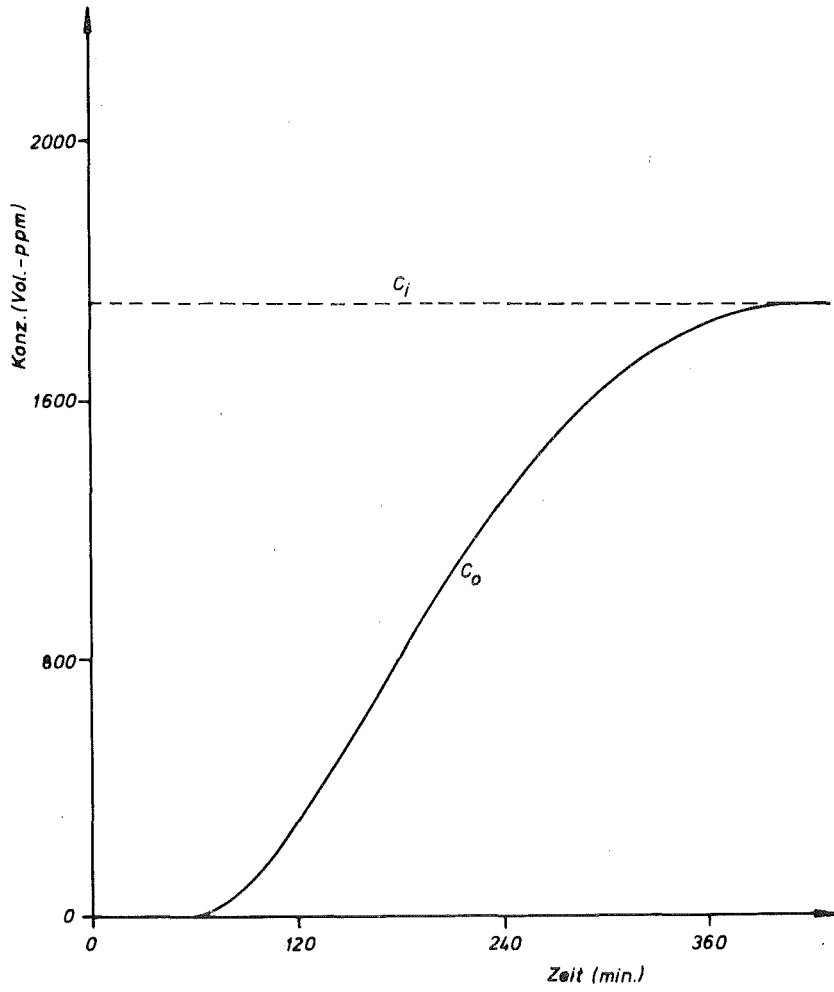


Abb. 7: Durchbruchskurve von NO₂ an Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 5)

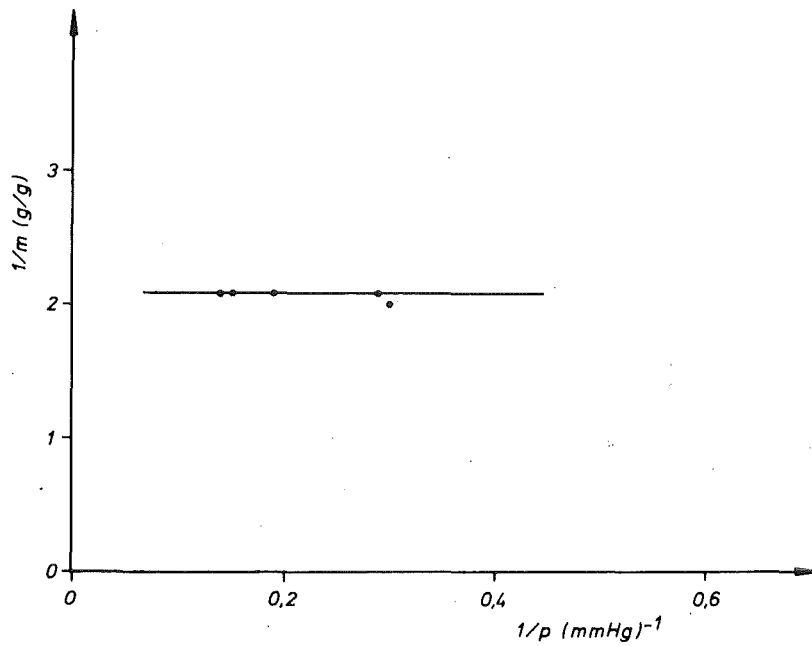


Abb. 8: Langmuir-Isotherme für die Adsorption von NO₂ an Molekularsieb 10 A

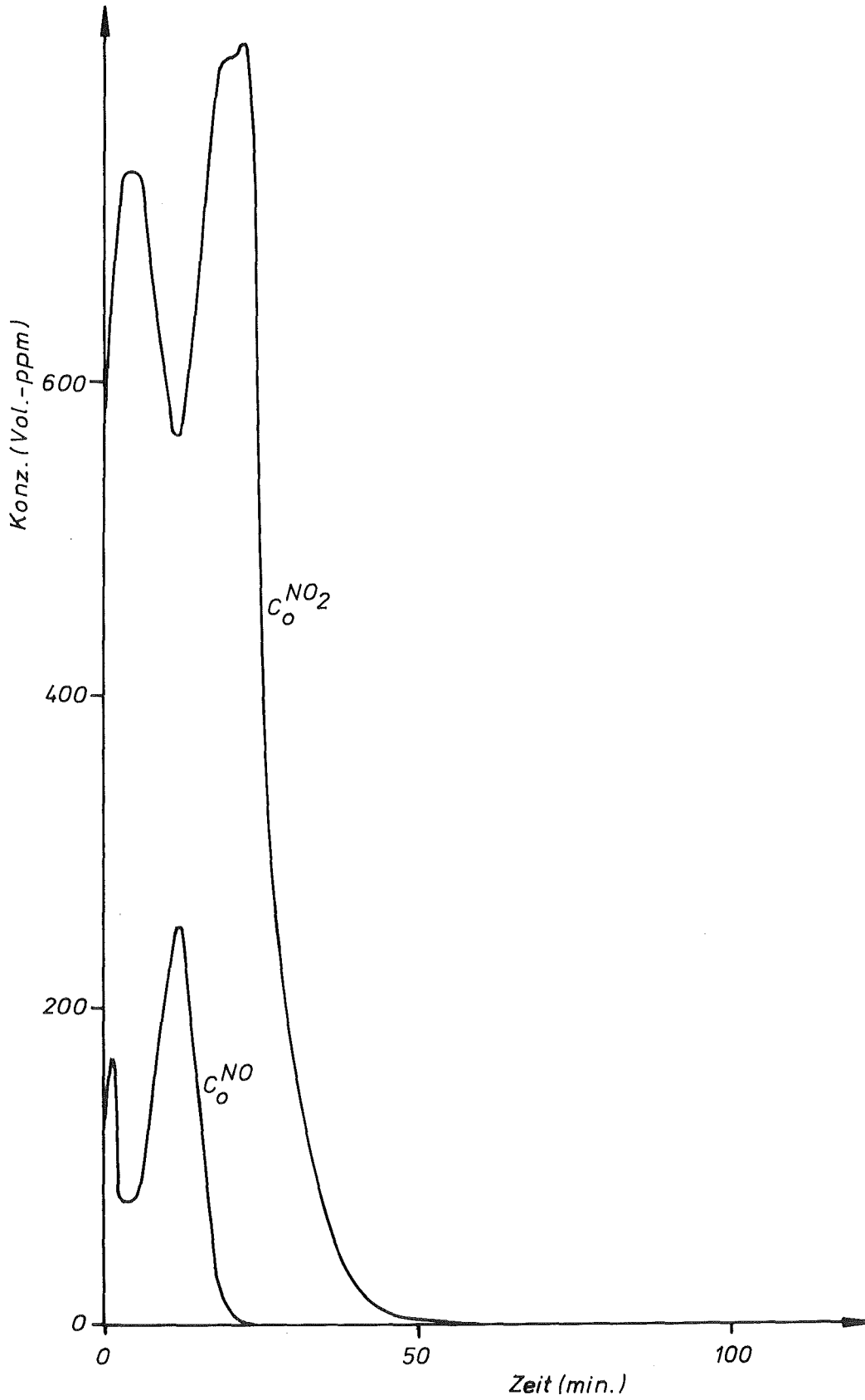


Abb. 9: Desorptionskurve von NO_2 und daraus gebildetem NO beim Regenerieren von Molekularsieb 10 A

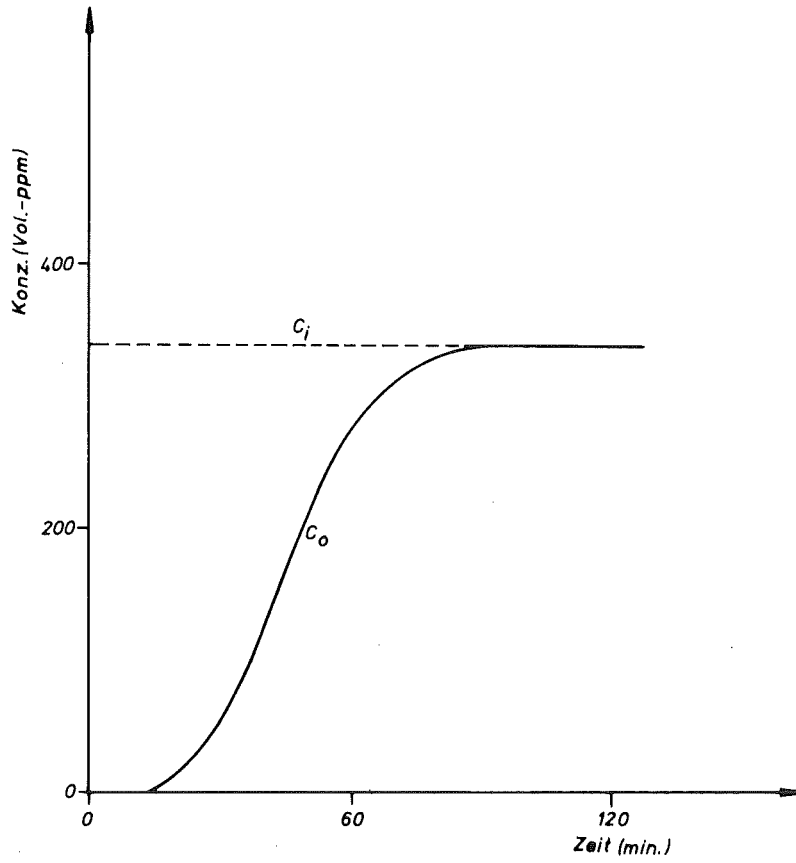


Abb. 10: Durchbruchkurve von N₂O an Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 5)

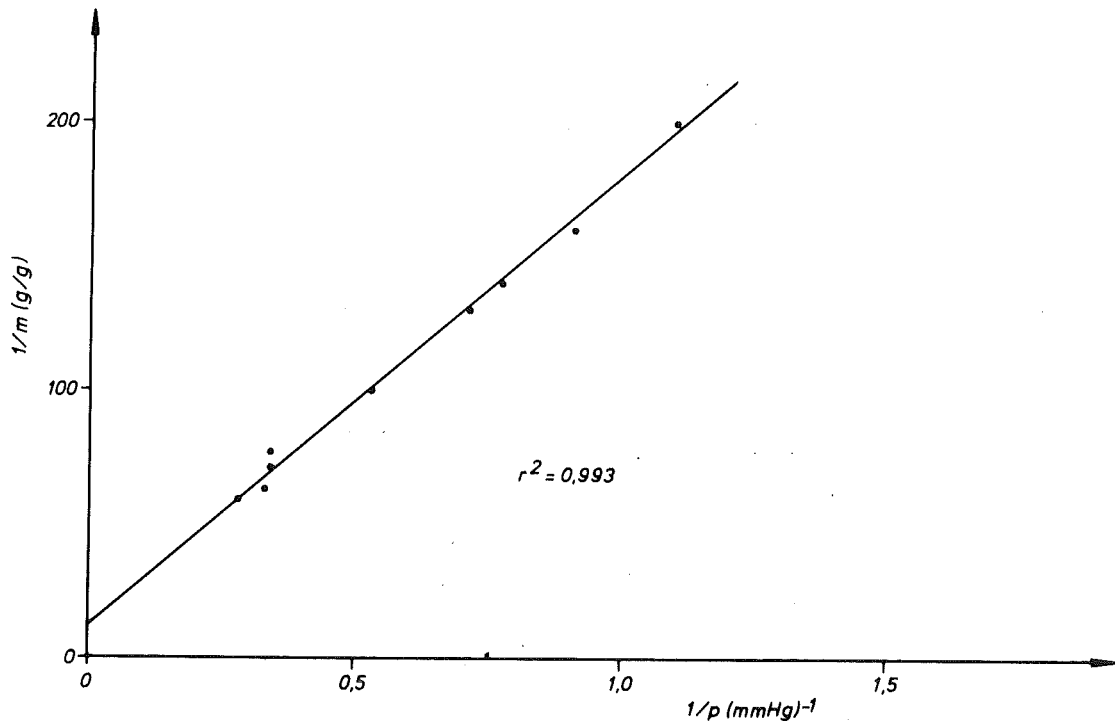


Abb. 11: Langmuir-Isotherme für die Adsorption von N₂O an Molekularsieb 10 A

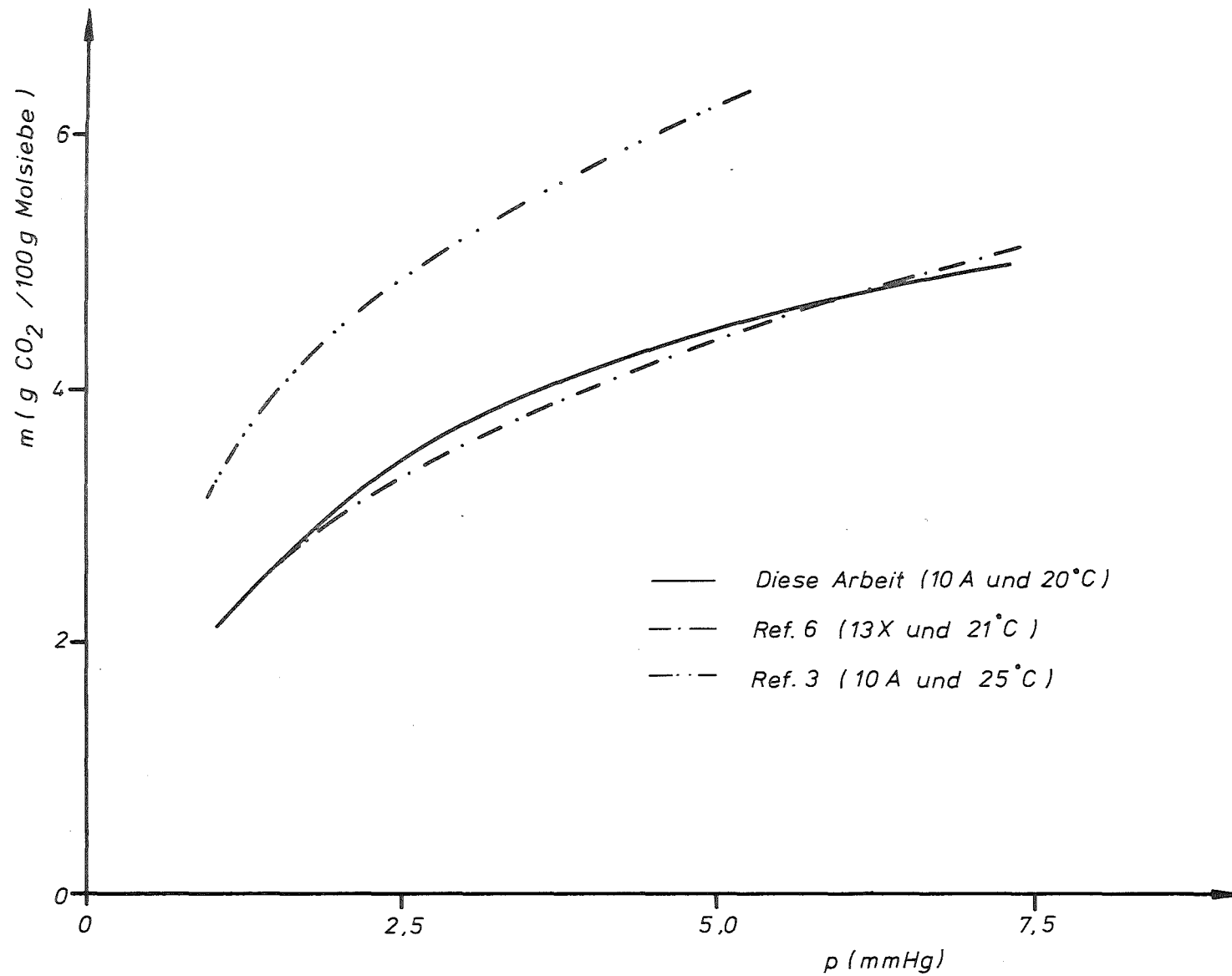


Abb. 12: Adsorptionsisothermen für CO₂ an Molekularsieb 10 A

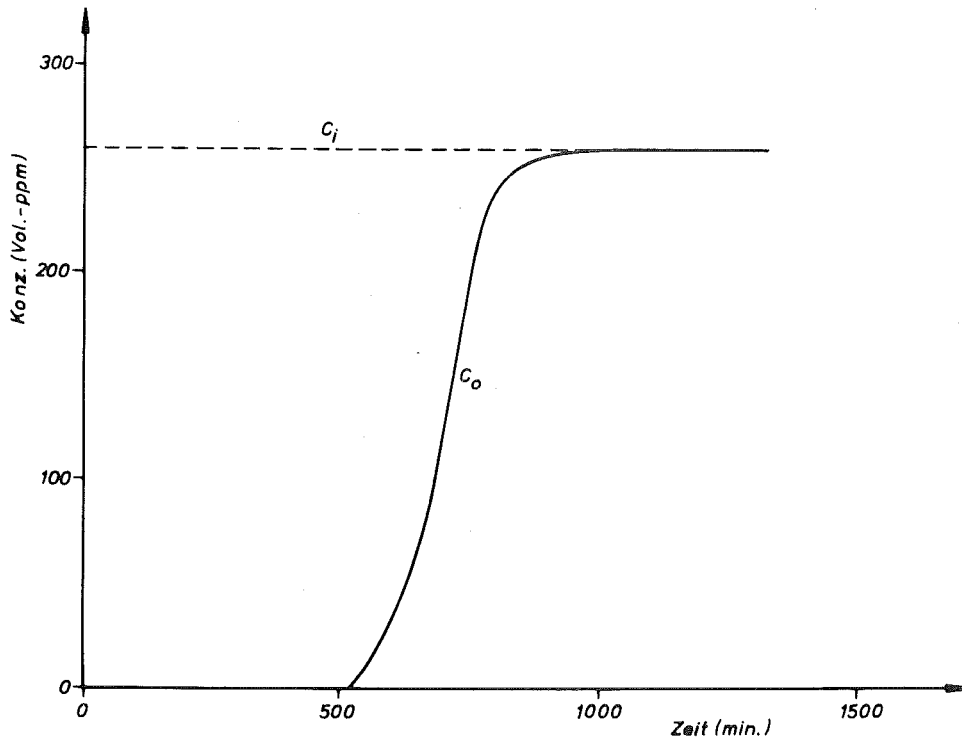


Abb. 13: Durchbruchskurve von CO₂ an Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 5)

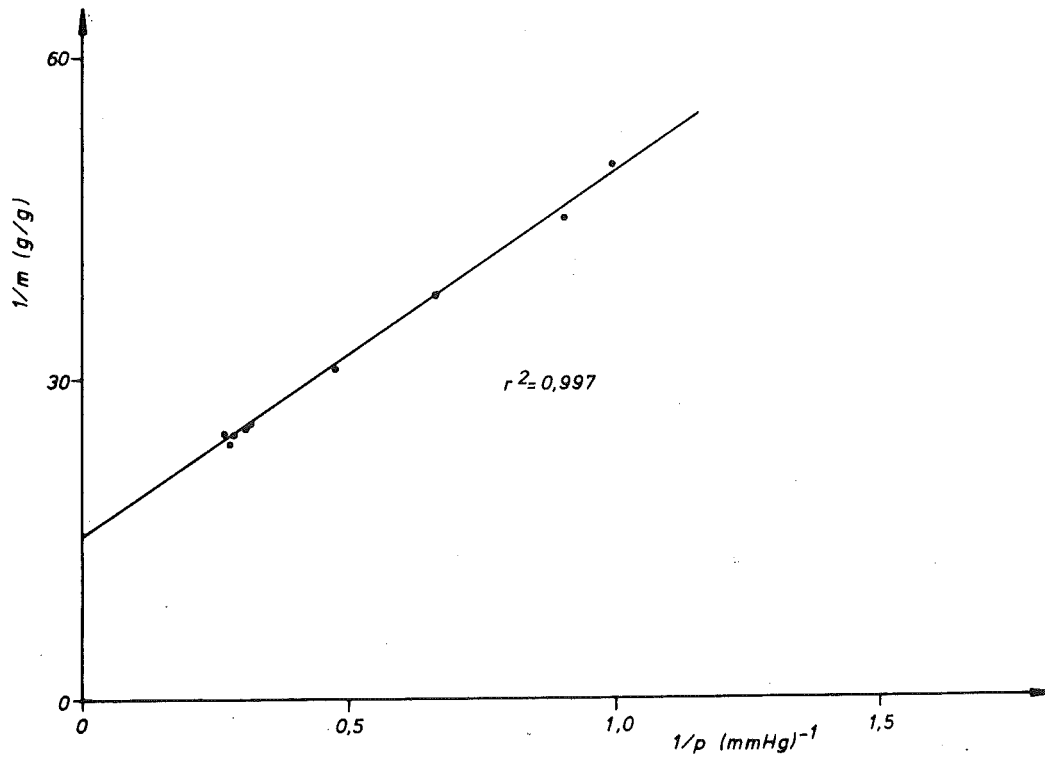


Abb. 14: Langmuir-Isotherme für die Adsorption von CO₂ an Molekularsieb 10 A

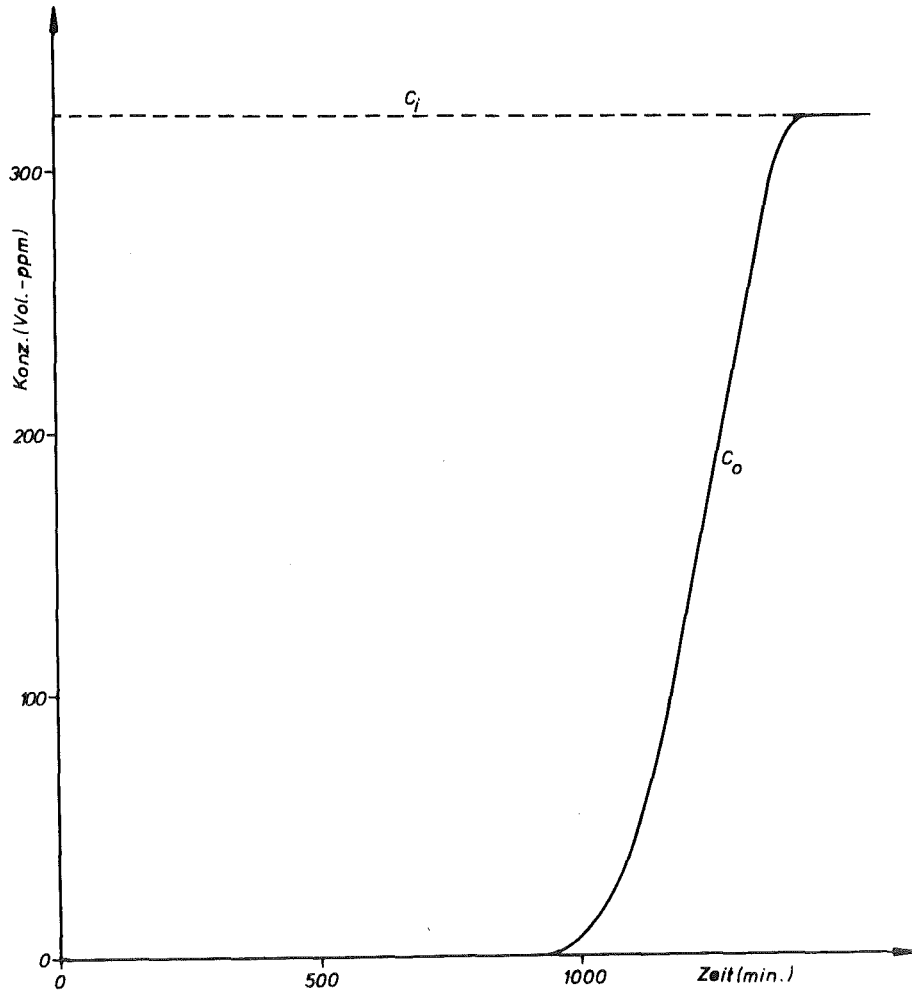


Abb. 15: Durchbruchskurve von NH₃ an Molekularsieb 10 A (Vers. Nr.-3)

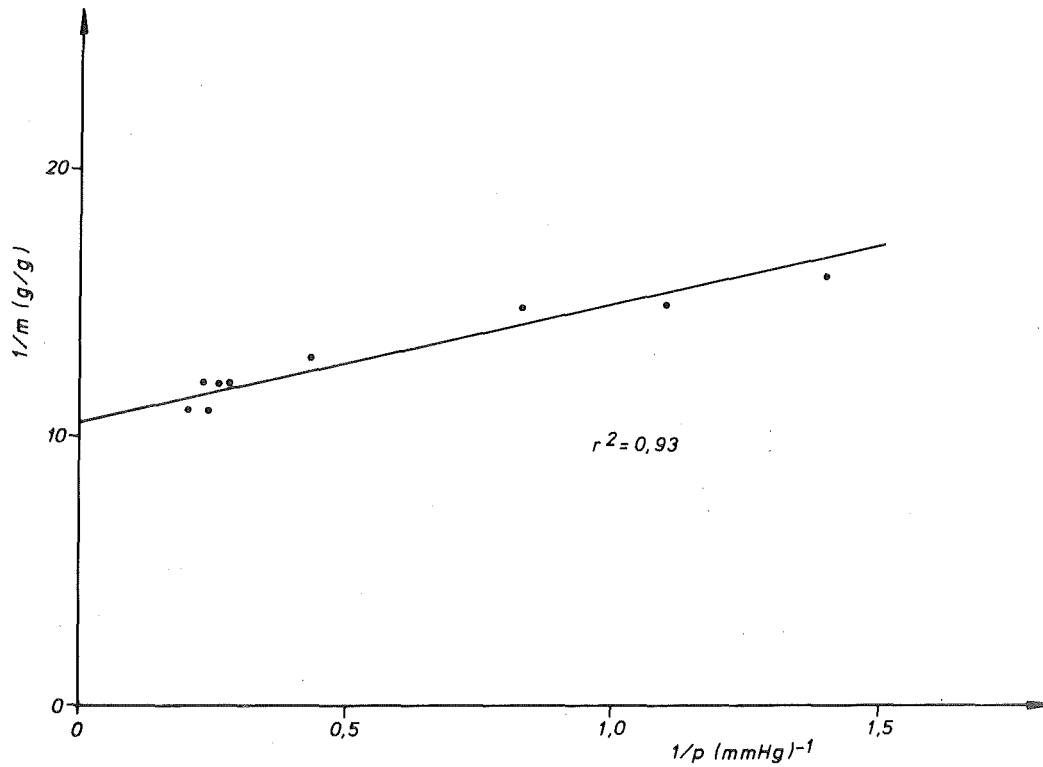


Abb. 16: Langmuir-Isotherme für die Adsorption von NH₃ an Molekularsieb 10 A

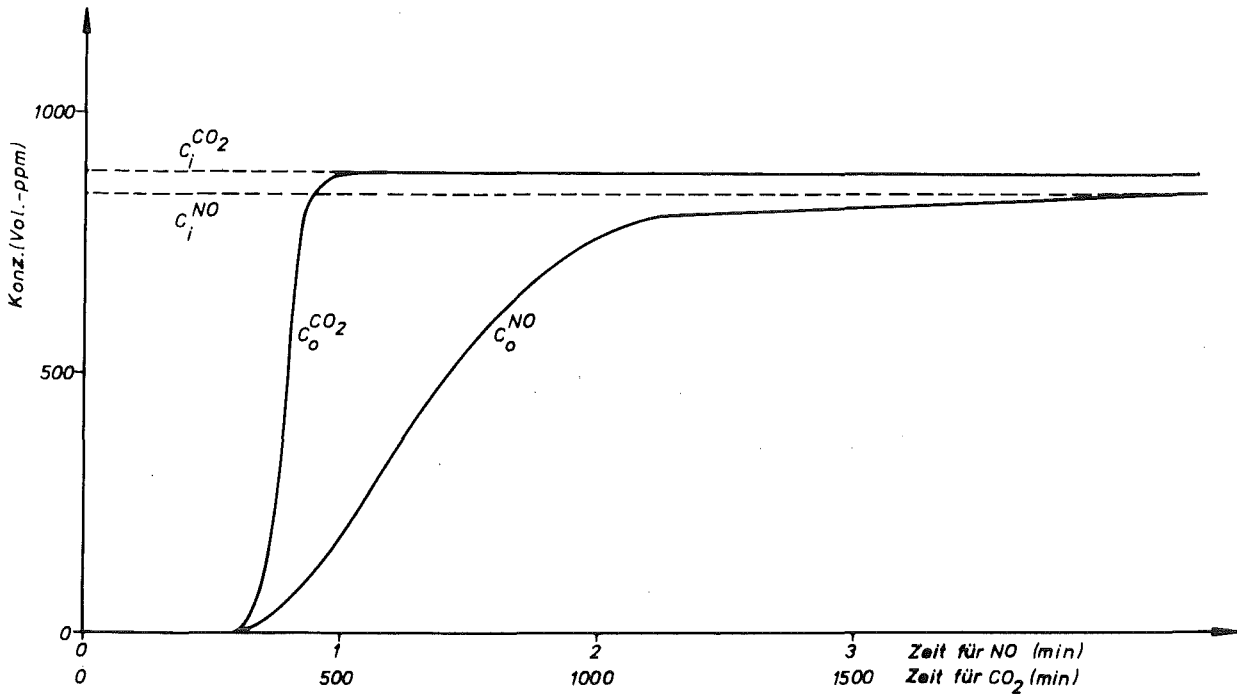


Abb. 17: Durchbruchskurven von NO und CO₂ an unvorbehandeltem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 2)

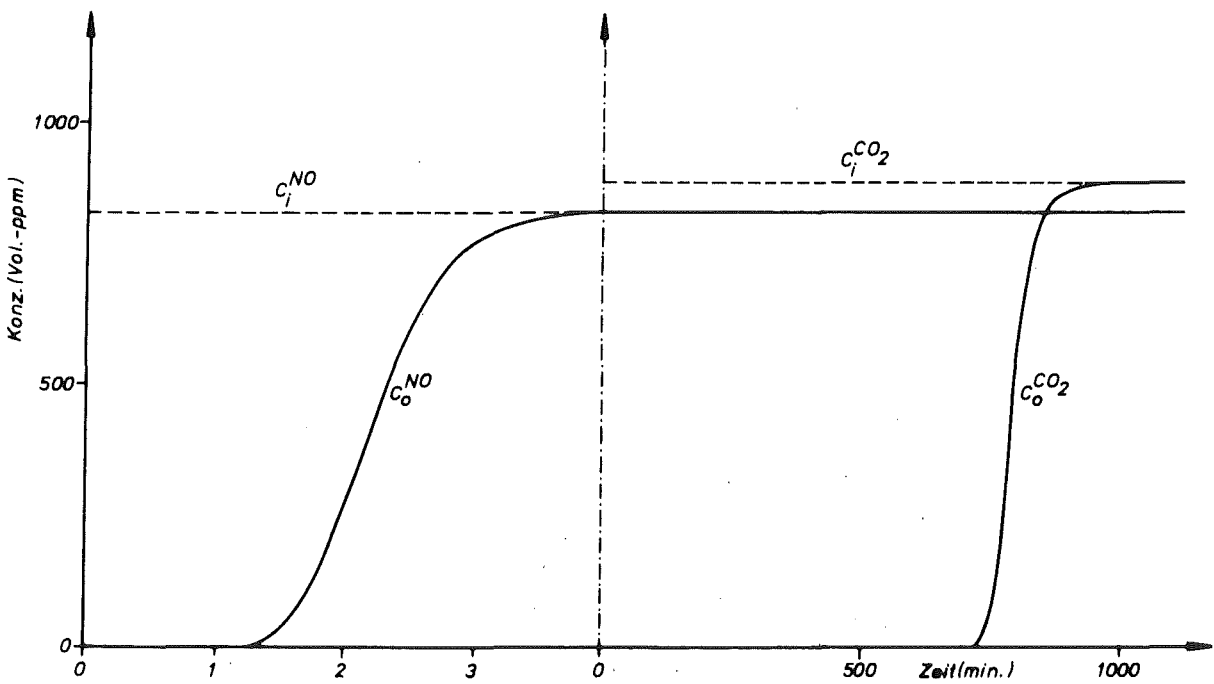


Abb. 18: Durchbruchskurven von NO und CO₂ an mit NO vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 1)

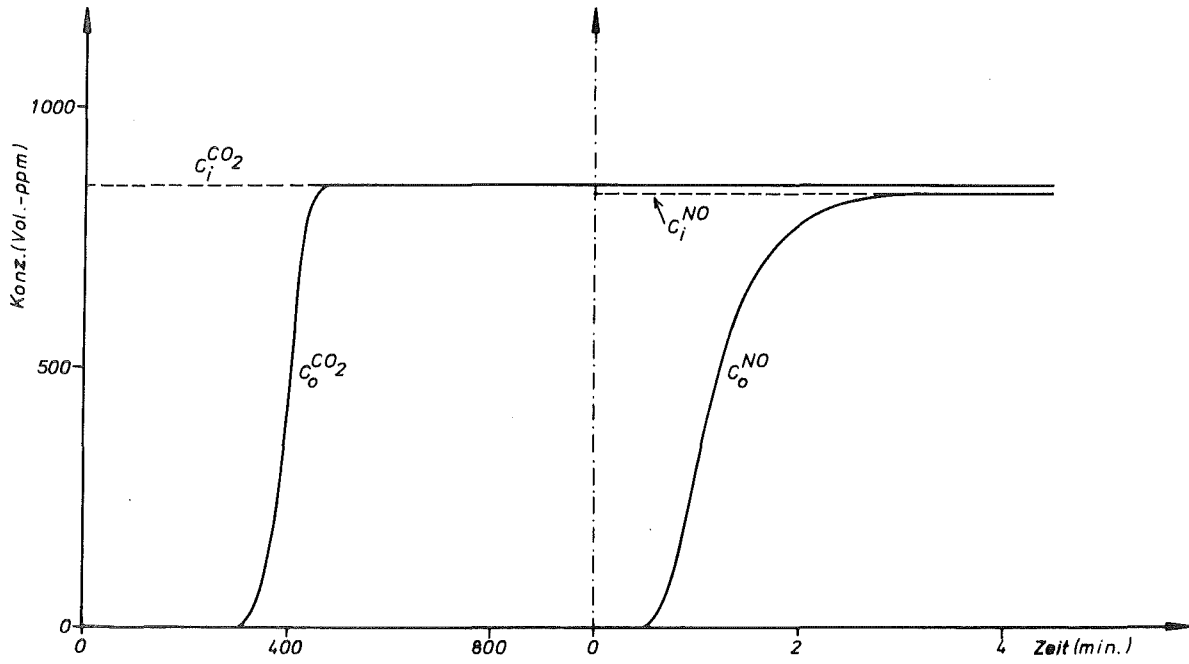


Abb. 19: Durchbruchkurven von NO und CO₂ an mit CO₂ vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 3)

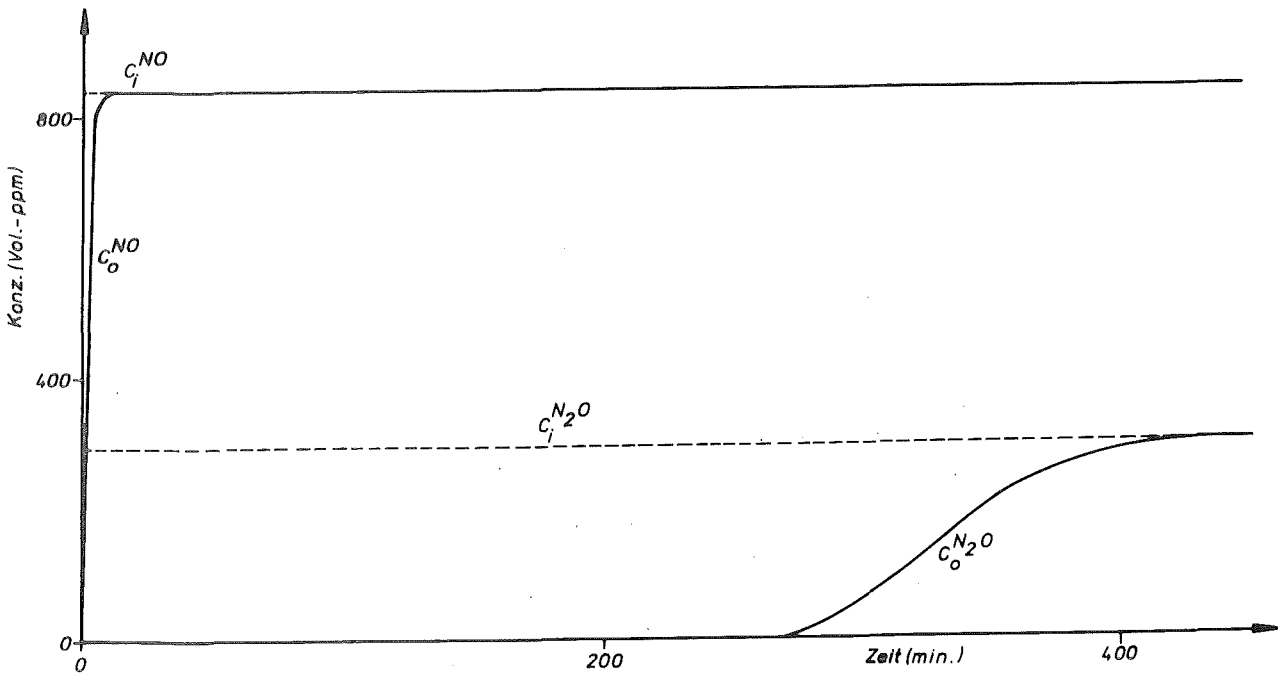


Abb. 20: Durchbruchkurven von NO und N₂O an unvorbehandeltem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 2)

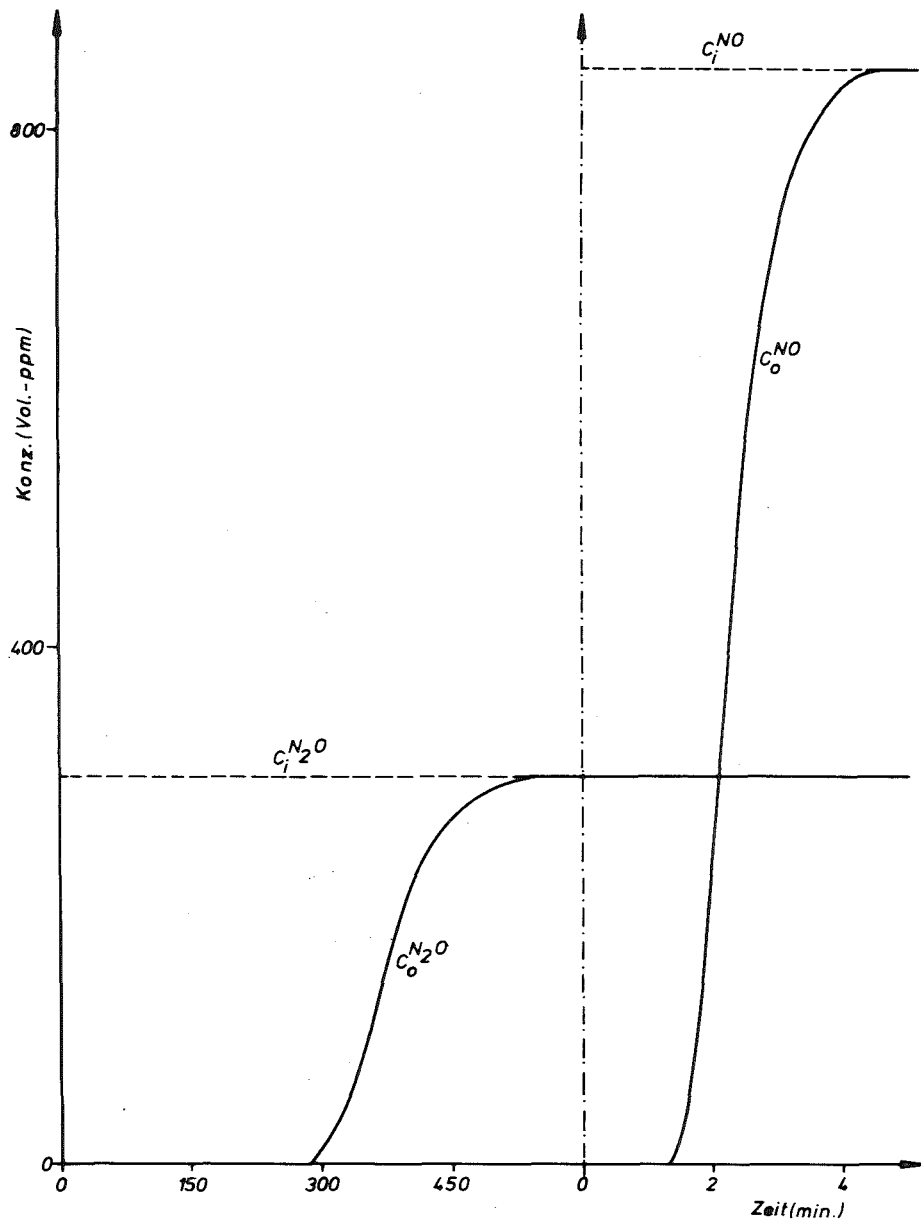


Abb. 21: Durchbruchskurven von NO und N_2O an mit N_2O vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 1)

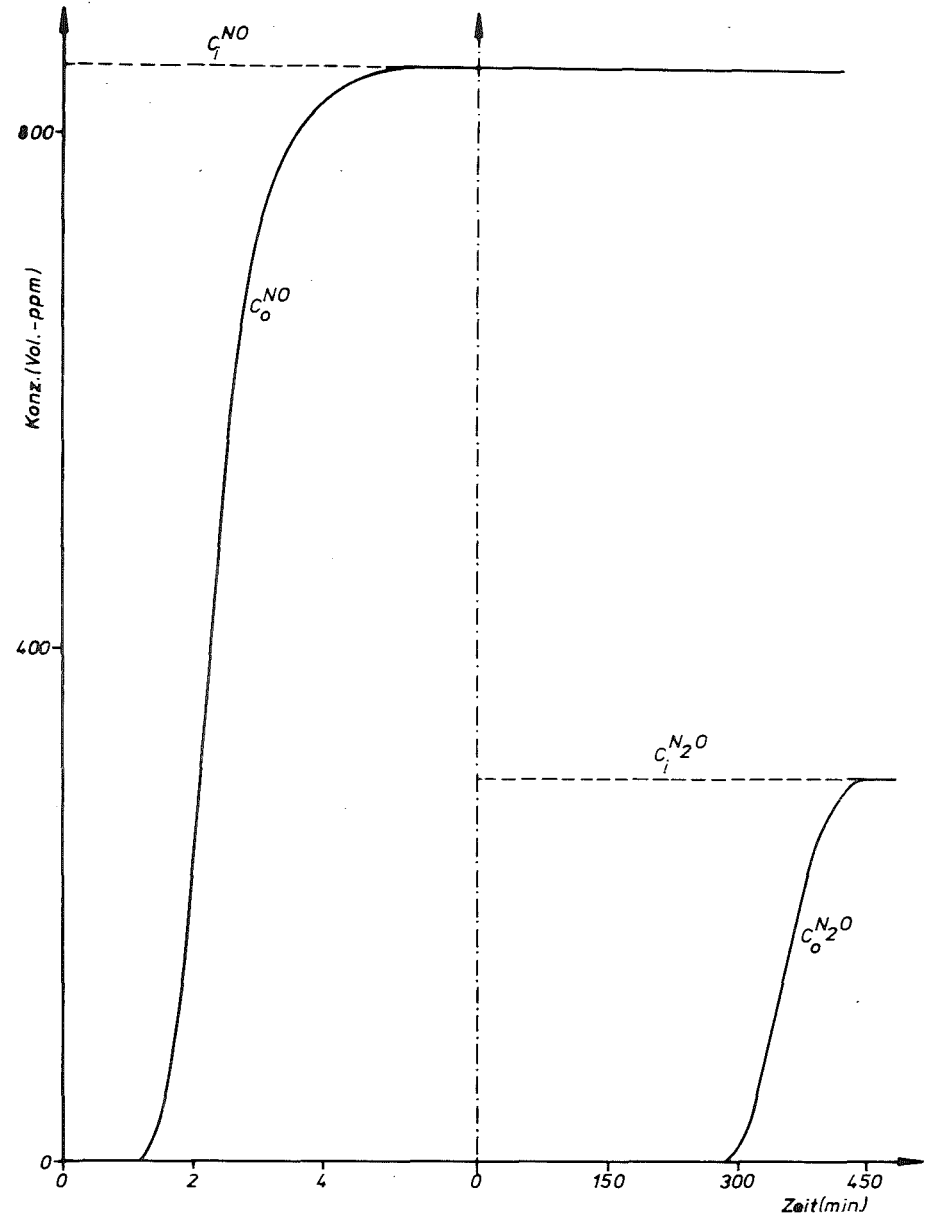


Abb. 22: Durchbruchskurven von NO und N_2O an mit NO vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 3)

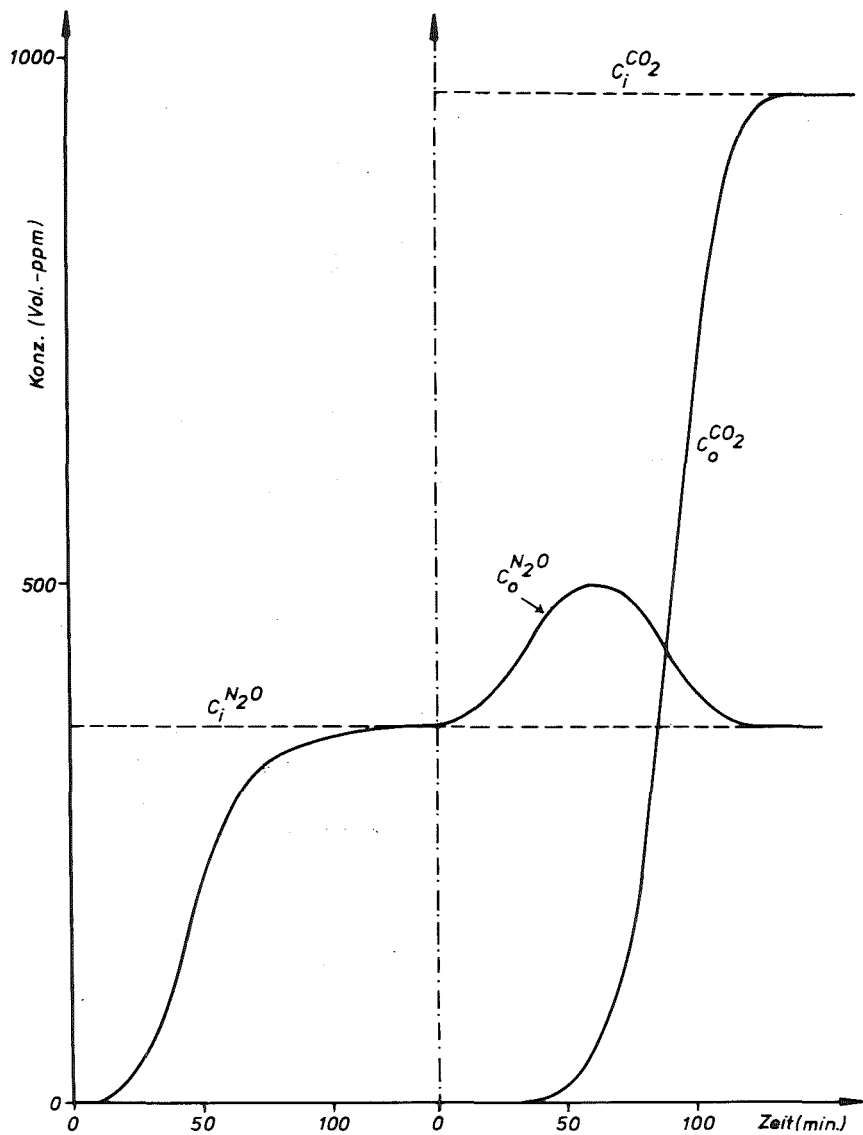


Abb. 24: Durchbruchkurven von N_2O und CO_2 an mit N_2O vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 5)

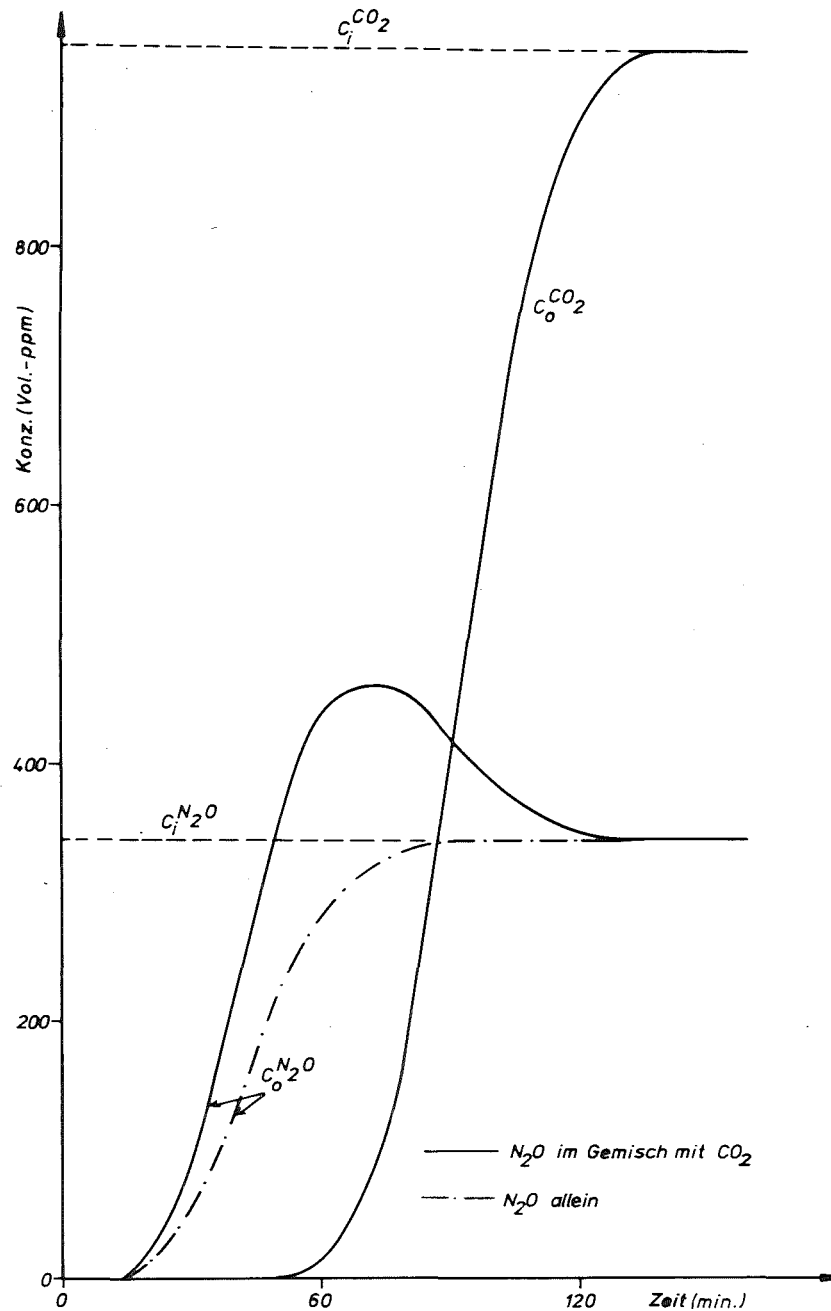


Abb. 23: Durchbruchkurven von N_2O und CO_2 an unvorbehandeltem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 1)

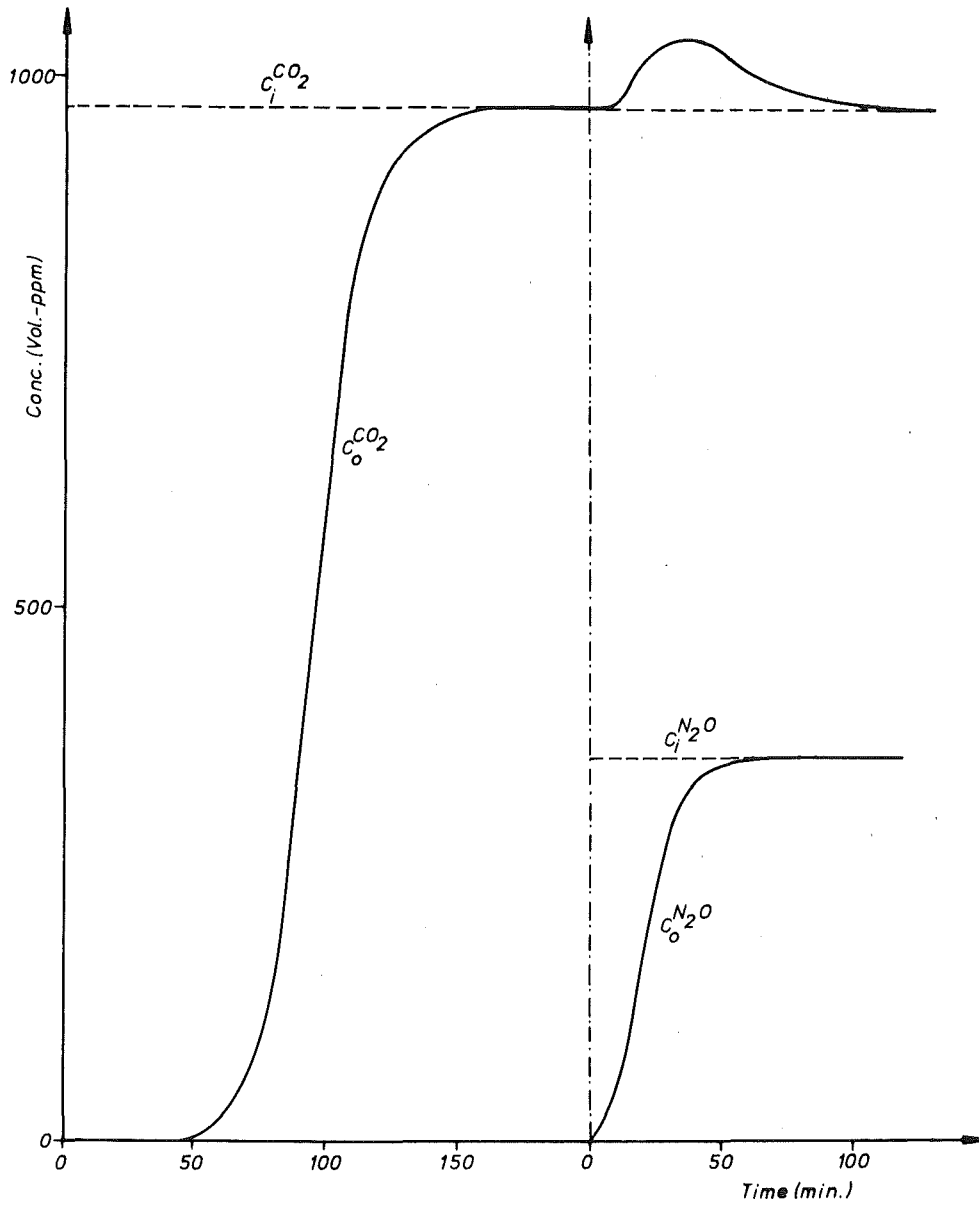


Abb. 25: Durchbruchkurven von N_2O und CO_2 an mit CO_2 vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 6)

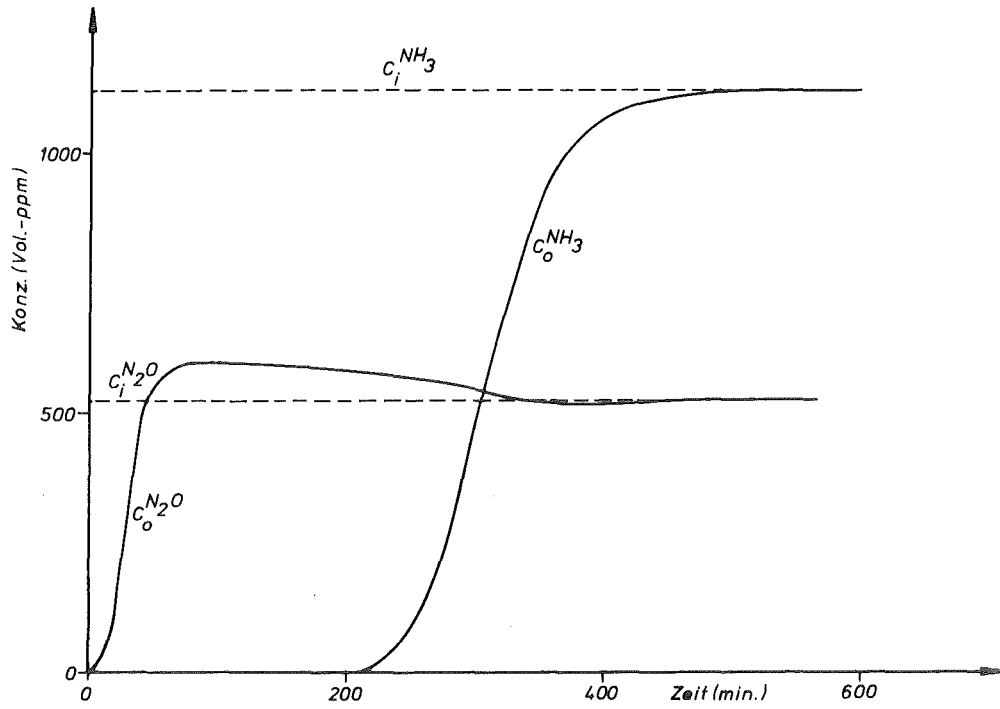


Abb. 26: Durchbruchkurven von N_2O und NH_3 an unvorbehandeltem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 3)

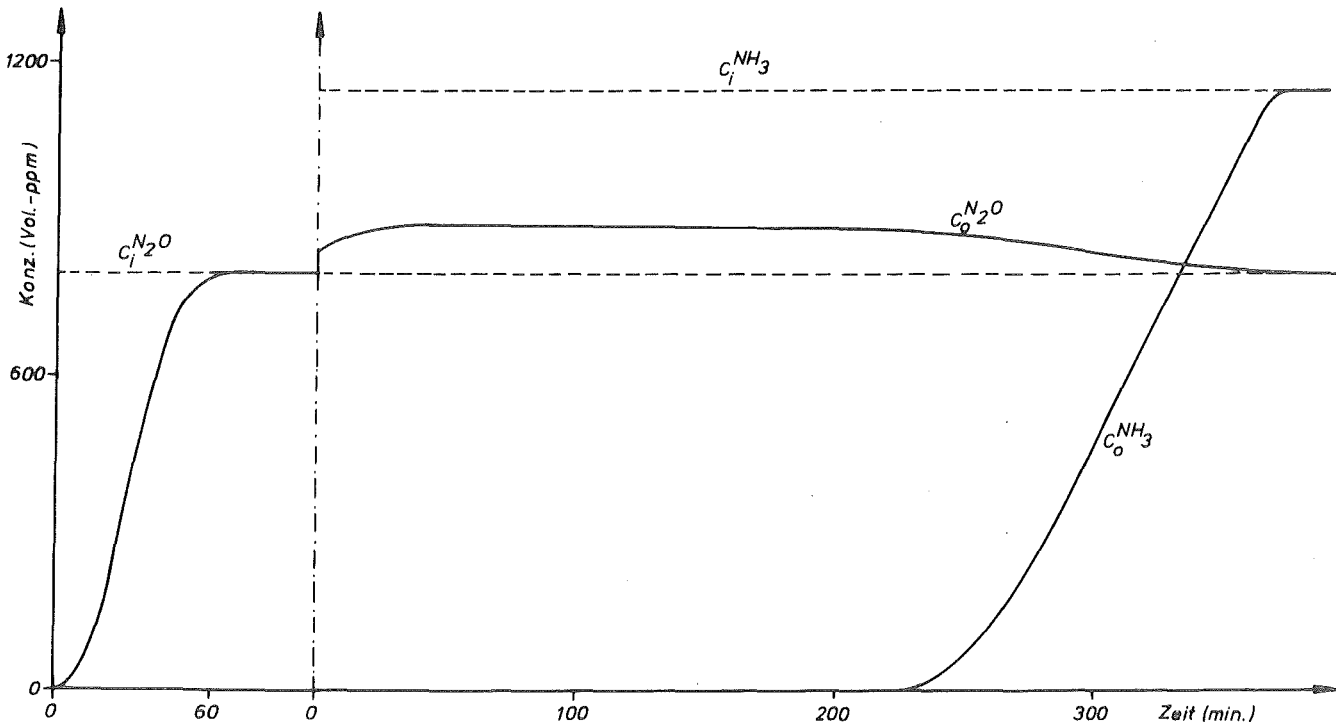


Abb. 27: Durchbruchkurven von N_2O und NH_3 an mit N_2O vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 1)

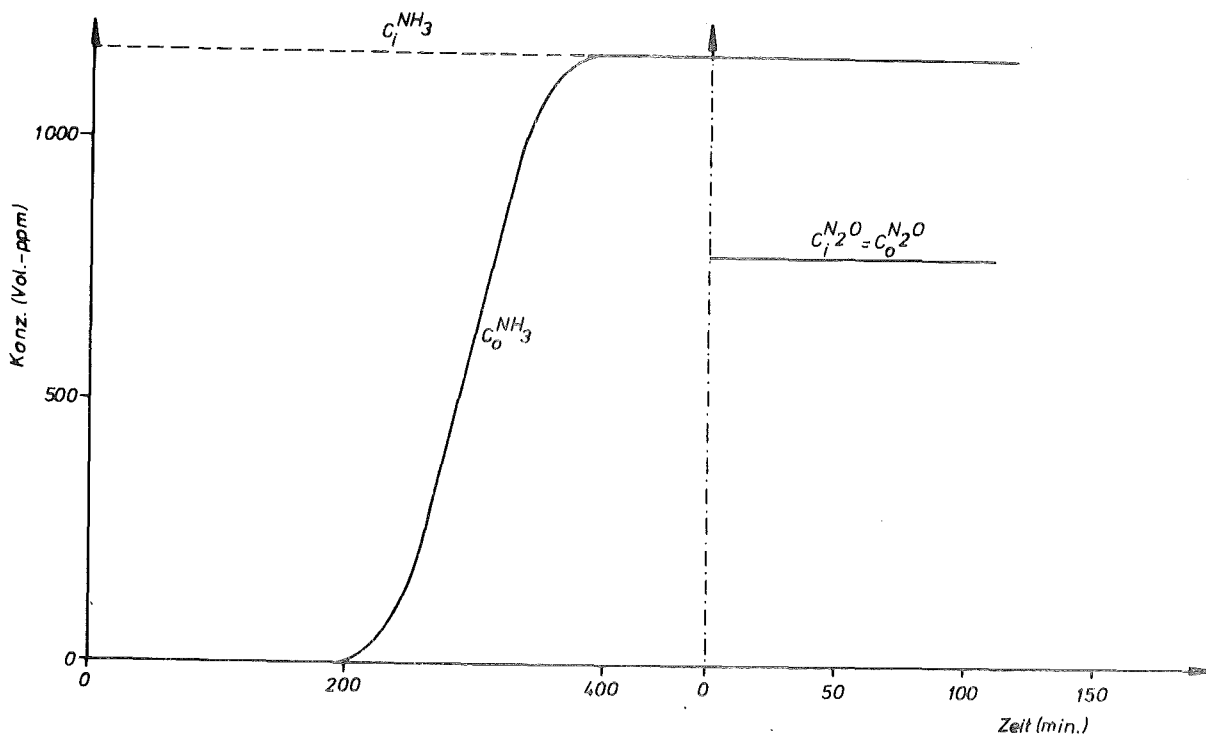


Abb. 28: Durchbruchskurven von N_2O und NH_3 an mit NH_3 vorbeladenem Molekularsieb 10 A (Vers.-Nr. 2)

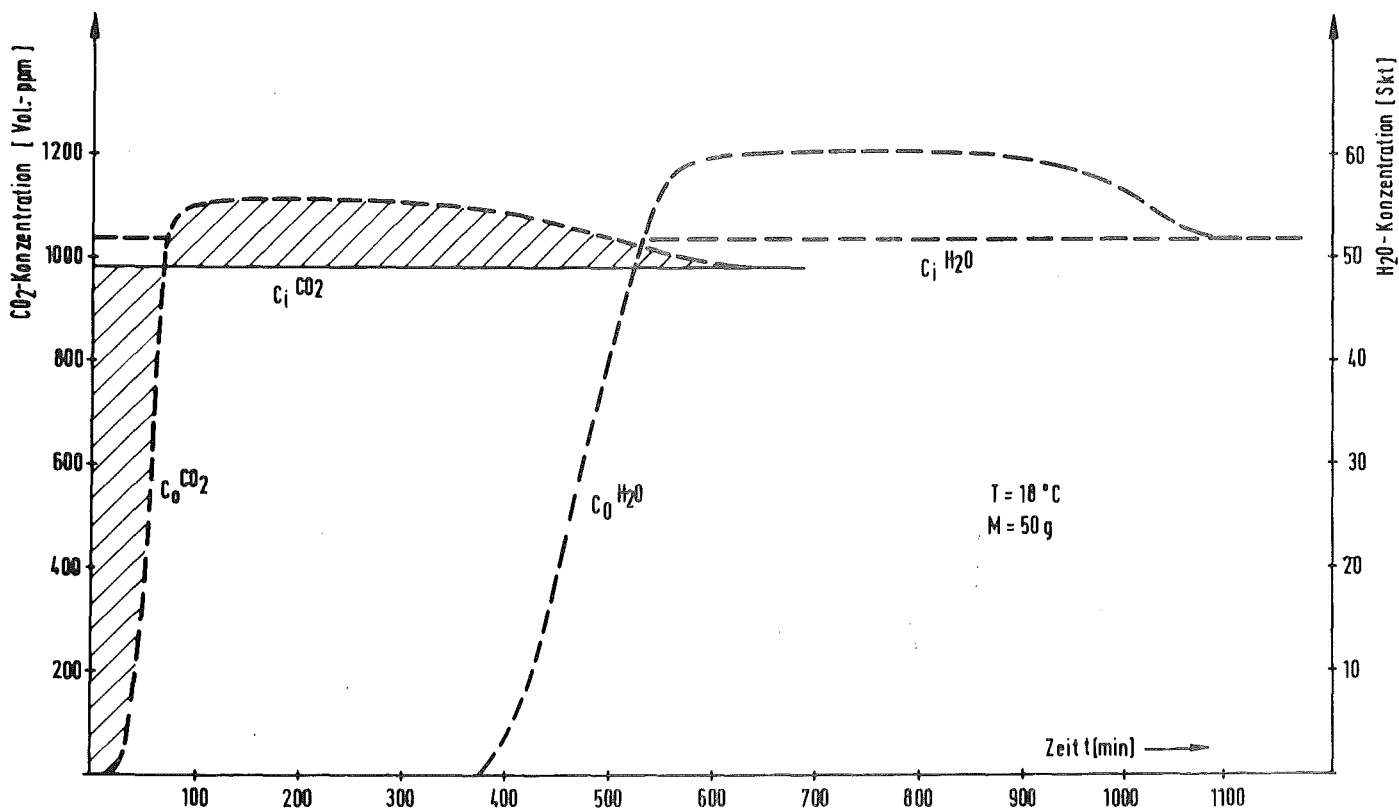


Abb. 29: Durchbruchskurven von CO_2 und H_2O an unvorbehandeltem Molekularsieb 10A

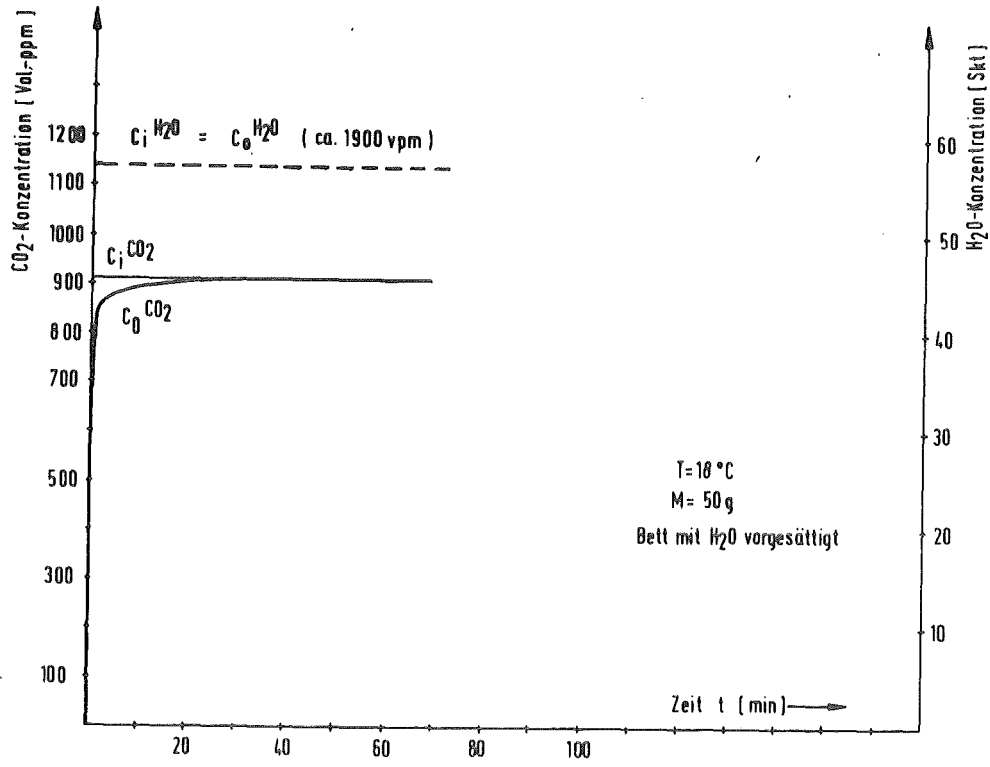


Abb. 30: Durchbruchskurven von CO_2 und H_2O an mit H_2O vorbeladenem Molekularsieb LOA

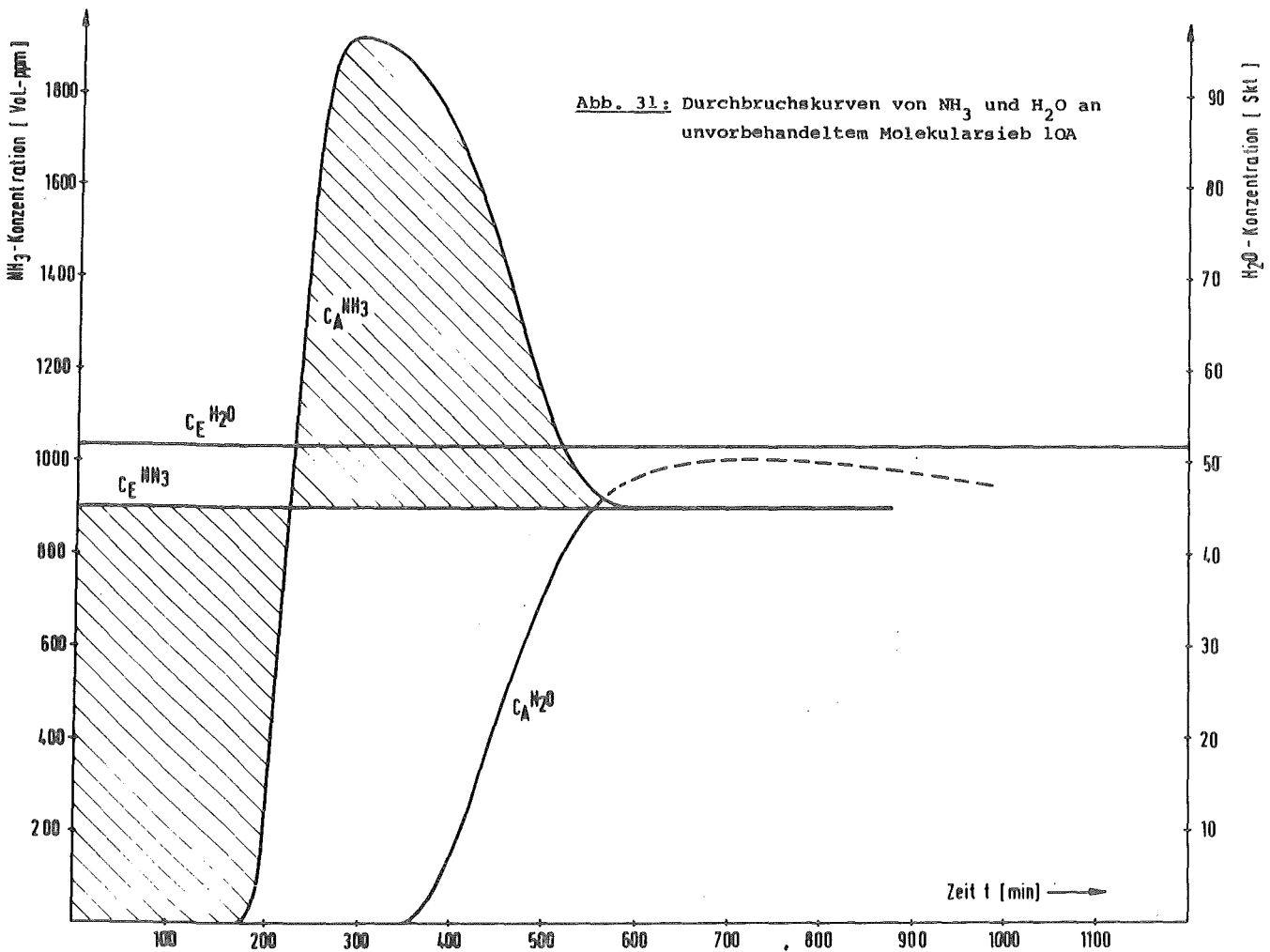


Abb. 31: Durchbruchskurven von NH_3 und H_2O an unvorbehandeltem Molekularsieb LOA

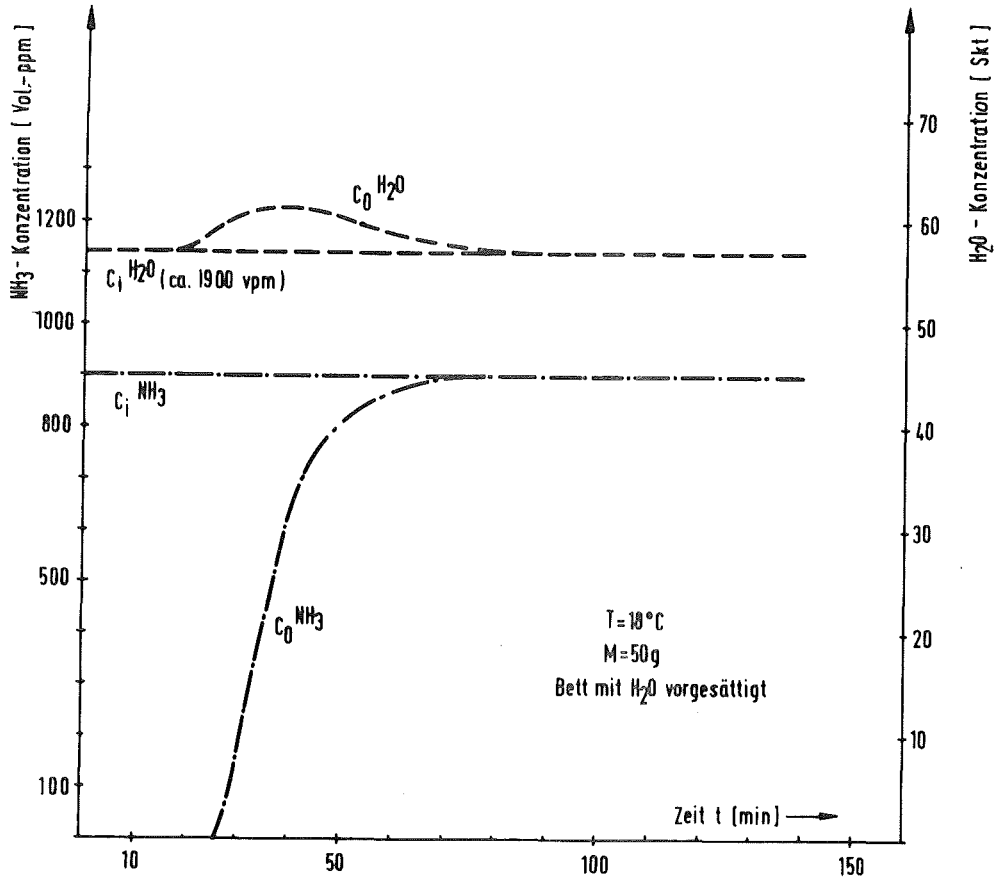


Abb. 32: Durchbruchskurven von NH_3 und H_2O an mit H_2O vorbeladenem Molekularsieb LOA

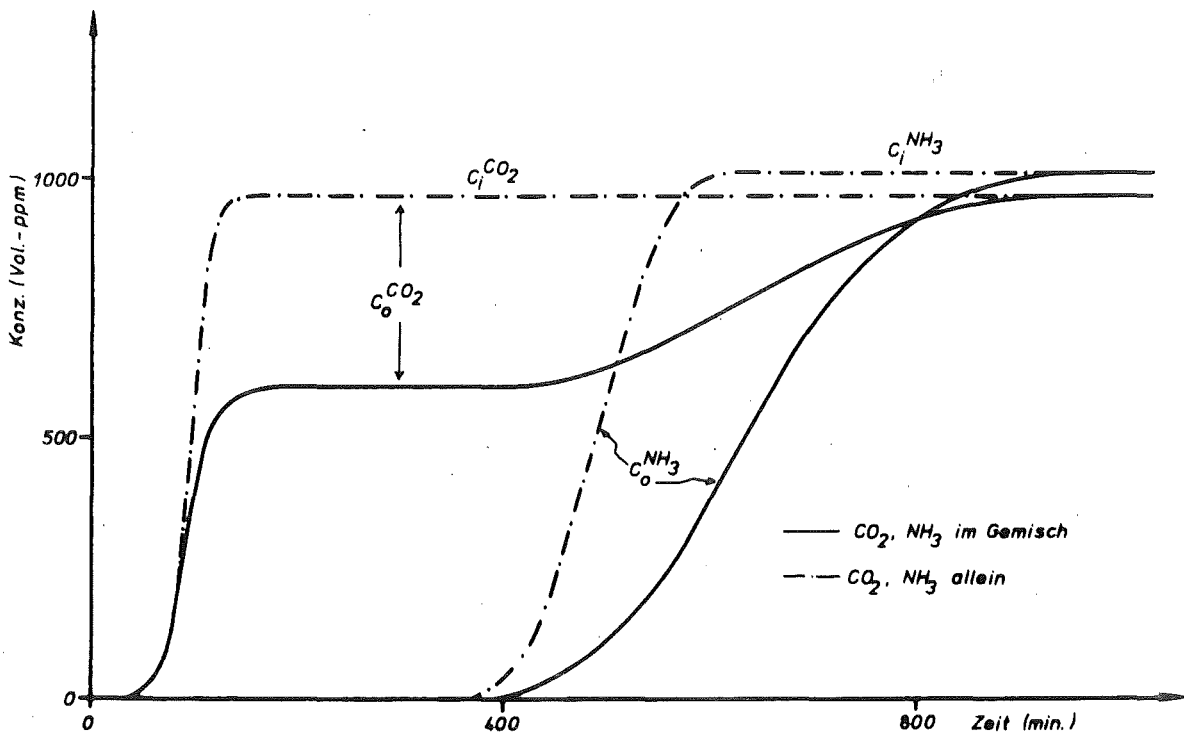


Abb. 33: Durchbruchskurven von NH_3 und CO_2 an unvorbehandeltem Molekularsieb 10 A

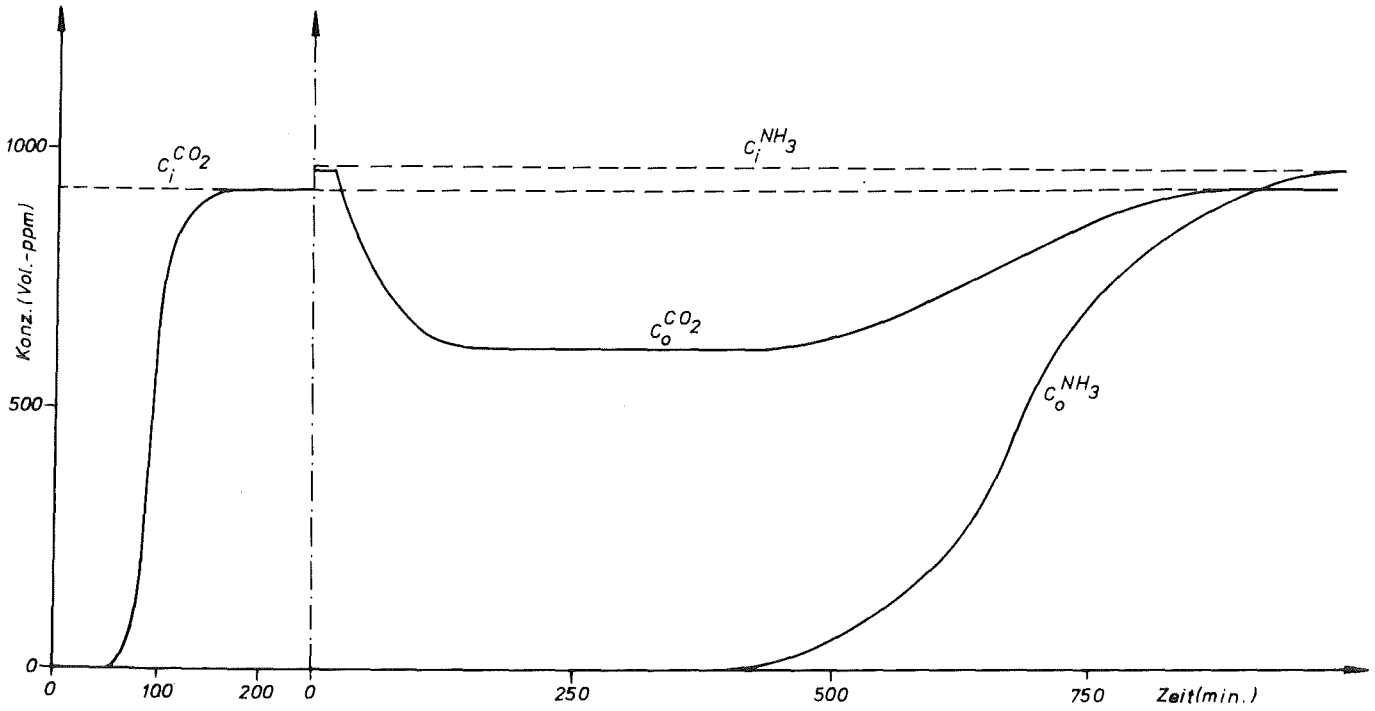


Abb. 34: Durchbruchskurven von NH₃ und CO₂ an mit CO₂ vorbeladenem Molekularsieb 10 A

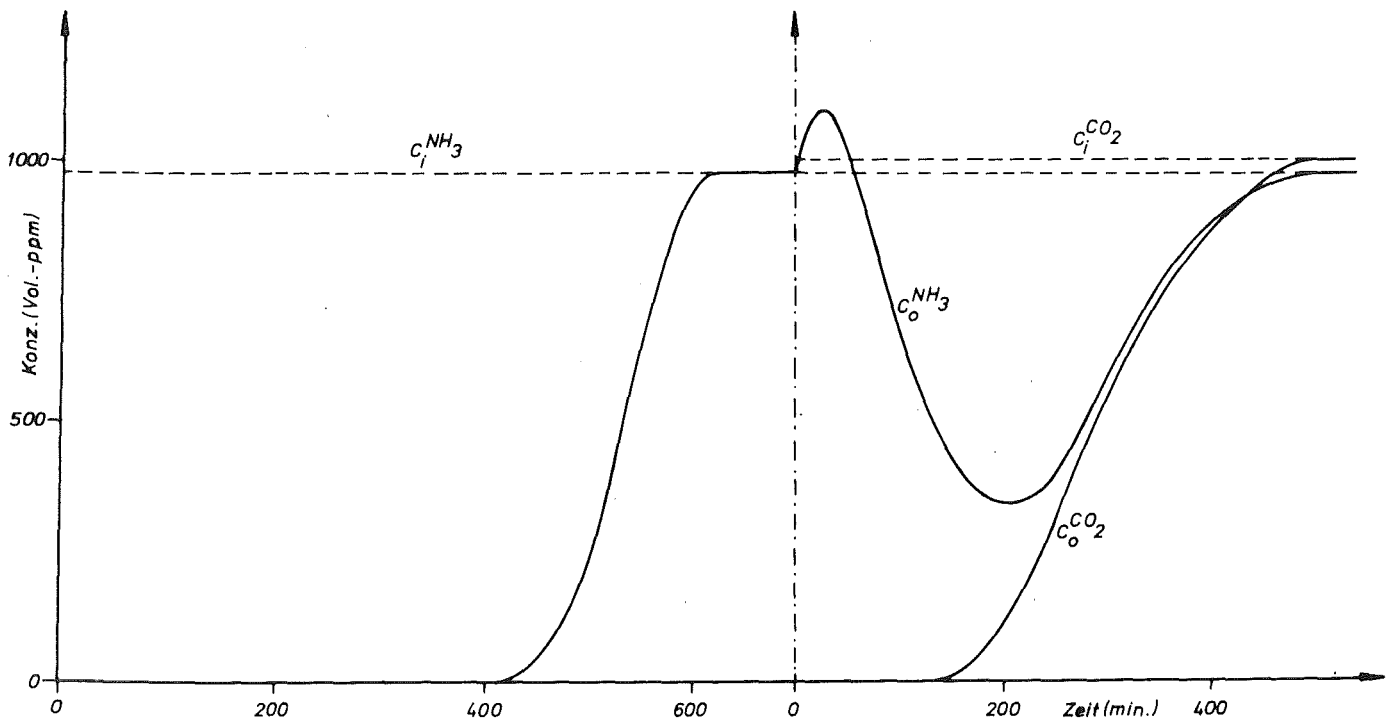


Abb. 35: Durchbruchskurven von NH₃ und CO₂ an mit NH₃ vorbeladenem Molekularsieb 10 A

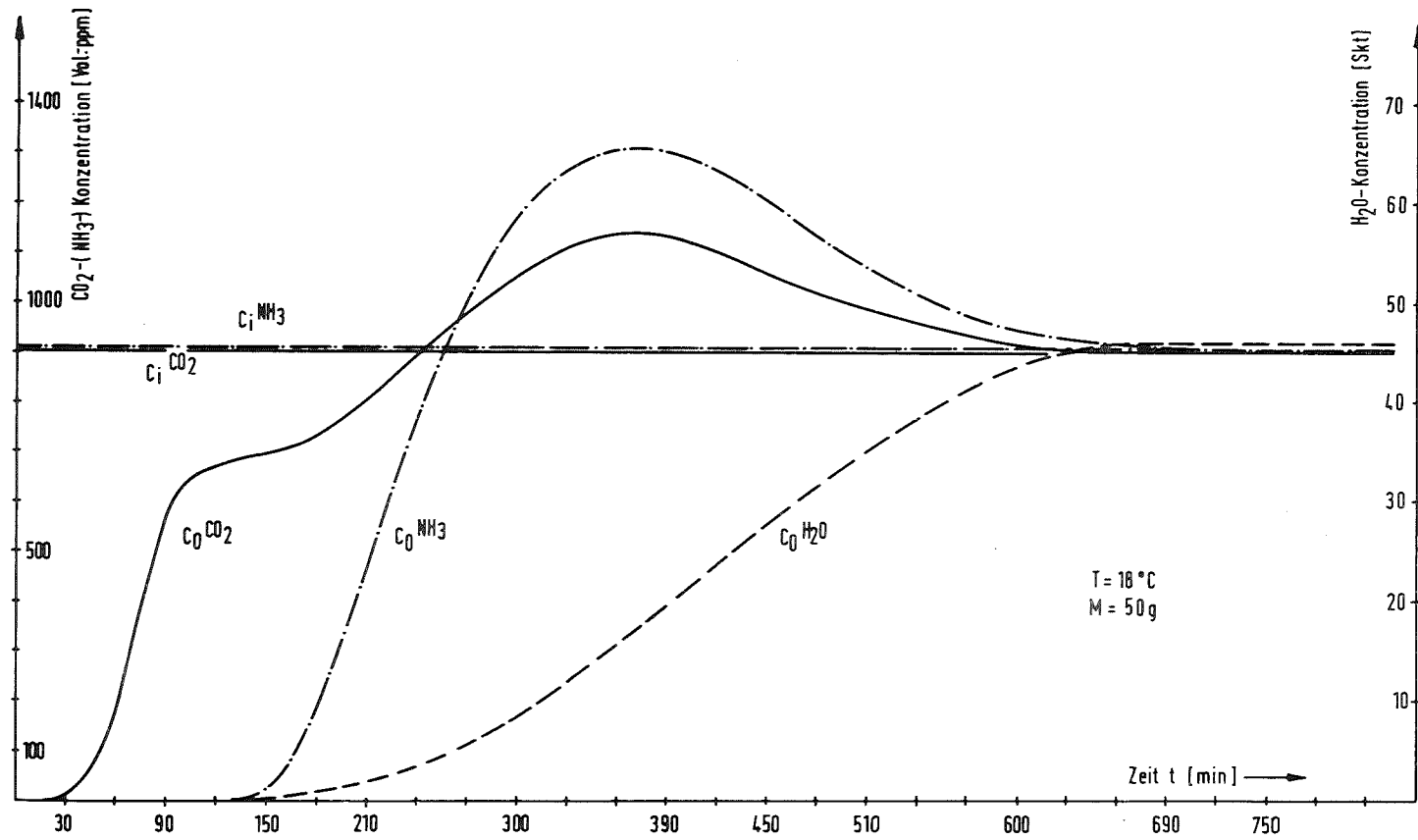


Abb. 36: Durchbruchskurven von CO₂, NH₃ und H₂O an unvorbehandeltem Molekularsieb 10 A

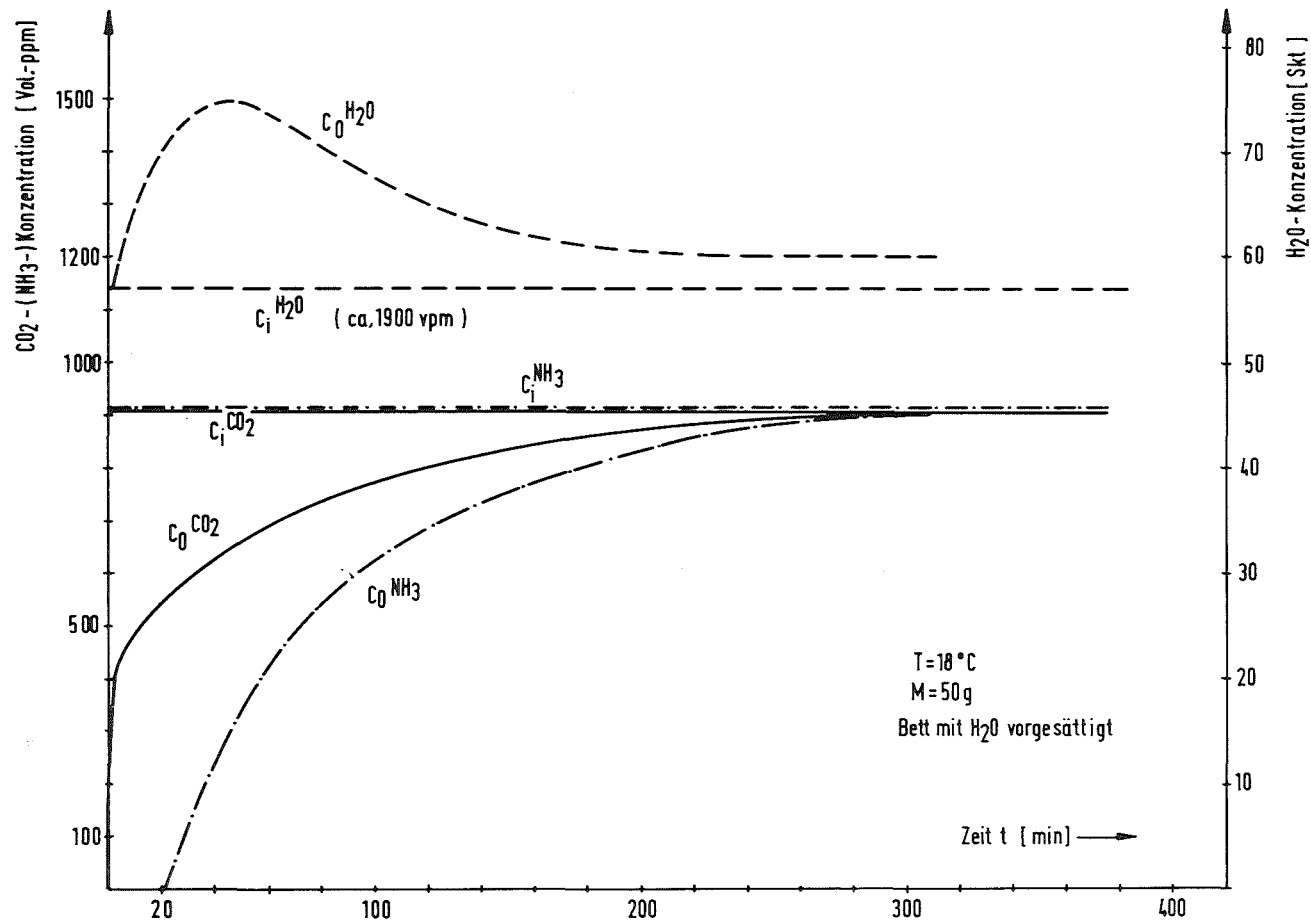


Abb. 37: Durchbruchskurven von CO_2 , NH_3 und H_2O an mit H_2O vorbeladenem Molekularsieb 10 A