

Volkmar Chowanietz ¹, Christoph Pasel ¹, Michael Luckas ¹, Dieter Bathen ^{1,2}

¹ Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Essen, Lotharstr. 1, 47057 Duisburg

² Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Bliersheimer Str. 60, 47229 Duisburg

Motivation und Ziele

Erd- und Biogase enthalten organische und anorganische Schwefelverbindungen (z.B. H_2S , COS , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), die aufgrund ihrer toxischen und korrosiven Eigenschaften abgeschieden werden müssen, bevor eine technische Nutzung möglich ist. Zu den industriell etablierten Abscheidungsverfahren gehört die adsorptive Entschwefelung. Um diese Anlagen und Prozesse sicher auslegen und optimieren zu können, ist eine genaue Kenntnis der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften der verwendeten Adsorbentien notwendig. Trotz der Vielzahl von betriebenen Anlagen existieren jedoch noch große Lücken im Bereich der thermodynamischen und kinetischen Stoffdaten und beim Verständnis der komplexen Stoffaustauschprozesse in den Adsorbentien.

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es daher, die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften kommerziell verfügbarer Adsorbentien bei der Entfernung der genannten Schwefelverbindungen zu untersuchen. Dazu werden aus Durchbruchkurven-Experimenten Adsorptionsisothermen für binäre und ternäre Stoffsysteme bei unterschiedlichen Temperaturen extrahiert. Im Anschluss werden die zeitabhängigen Konzentrationsprofile bei der Desorption durch Temperaturwechsel (TSA-Prozess) gemessen. Basierend auf den ermittelten Daten werden mittels dynamischer Simulationen effektive Stoffdurchgangskoeffizienten ermittelt, mit denen die Prozesskinetik im betrachteten Temperaturfeld beschrieben werden kann.

Versuchsanlage und Methoden

Versuchsanlage:

- o Rohgaskonditionierung durch thermische Durchflussregler
 - Adsorptive + Matrixgas (Stickstoff oder Methan)
- o Vertikaler Festbettadsorber
- o Quasi-kontinuierliche Gasanalyse durch Micro-Gaschromatograph ($\mu\text{-GC}$)
- o Prozesstemperaturen bis 300°C
- o Rohrleitungs-/Behälteroberflächen durch Beschichtung passiviert

Methoden:

- o Konditionierung des Adsorbens in einem Trockenschrank
- o Messung von separaten oder kumulativen Durchbruchkurven bei unterschiedlichen Adsorptivkonzentrationen und Temperaturen
- o Berechnung von Isothermen über Massenbilanzen
- o Extraktion von kinetischen Koeffizienten über dynamische Simulationen mit Aspen Custom Modeler®



Abb. 1:
Gasmischsystem



Abb. 2:
Festbettadsorber

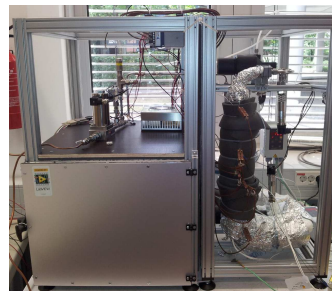


Abb. 3:
Versuchsanlage (ohne $\mu\text{-GC}$)

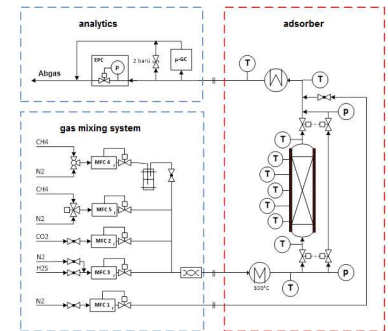


Abb. 4:
Fließbild der Versuchsanlage

Ergebnisse und Diskussion

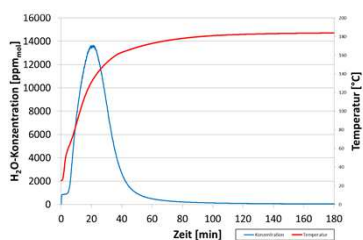


Abb. 5: Konzentrationsprofil der Desorption bei 175°C; Vorbeladen bei 850ppm, 25°C

- o Deutlicher Desorptionspeak nach kurzer Aufheizphase
- o Reduzierung des Temperaturgradienten durch endotherme Desorption
- o Auswertung durch Massenbilanzen
 - Nach 1,5h über 95% des zuvor adsorbierten Wassers desorbiert

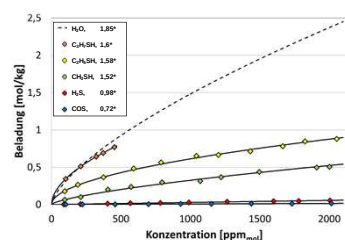


Abb. 6: Adsorptionsisothermen für verschiedene Adsorptive aus Methan, 25°C

* Dipolmoment in Debye

- o Geringe Kapazität für H_2S und COS
- o Signifikante Kapazitätssteigerung für leichte Mercaptane
- o Kapazität höher, je größer das Dipol-Moment des Adsorptivs

Fazit und Ausblick

Die durchgeführten Experimente untersuchen die Sorptionseigenschaften eines Silicagels für diverse Schwefelkomponenten und H_2O , eine in Erdgas vorkommenden Störkomponente. Es zeigt sich dabei eine starke Abhängigkeit der Kapazität vom Dipolmoment der Adsorptive. Im weiteren Verlauf des Projekts werden die Sorptionseigenschaften von H_2O , CO_2 und H_2S im Temperaturfeld detaillierter untersucht. Nach Vermessung der o.g. binären Systeme werden ternäre Systeme untersucht.

Parallel zu den Experimenten werden die Stoffsysteme mit dem Tool Aspen Custom Modeler dynamisch simuliert. Es wird ein linear driving force(LDF)-Modell mit Bilanzgleichungen für den Stoff- und Wärmetransport verwendet. Dabei wird als Modellparameter der effektive Stoffdurchgangskoeffizient angepasst.

Danksagung

Der Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik bedankt sich bei der BASF Catalysts GmbH für die finanzielle und fachliche Unterstützung des Forschungsprojekts.