Adsorption leichter Kohlenwasserstoffe an mikroporösen Adsorbentien bei tiefen Temperaturen

Sonja Schmittmann[1], Christoph Pasel[1], Michael Luckas[1], Dieter Bathen[1,2]

1) Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Lotharstr. 1, 47057 Duisburg, Deutschland
2) Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Bliersheimer Str. 60, 47229 Duisburg, Deutschland

Motivation und Ziele

Die Abtrennung von Spuren kurzkettiger Kohlenwasserstoffe (KW) aus Prozessgasen gewinnt in umwelt- und verfahrenstechnischen Anwendungen an Bedeutung, z.B. an LNG-Terminals oder bei der Olefin/Paraffin-Trennung. Hierzu können adsorptive Verfahren verwendet werden. Die Kapazität kommerzieller Adsorbentien ist jedoch für eine wirtschaftliche Abtrennung unter Umgebungsbedingungen zu gering. Durch Temperaturabsenkung ist es möglich, diese Kapazität deutlich zu erhöhen.

Daten zur Adsorption bei Temperaturen unter 20 ˚C sind allerdings nur in unzureichendem Maße vorhanden. Das Ziel dieses Projekts ist daher, den Temperatureinfluss auf die Thermodynamik und die Kinetik der Adsorption kurzkettiger Kohlenwasserstoffe zu quantifizieren. Ob eine Temperaturabsenkung insgesamt sinnvoll ist, lässt sich anhand des temperaturabhängigen Verhältnisses aus Durchbruchsbeladung zu Gleichgewichtsbeladung feststellen.

Methoden

Versuchsanlage:

- Gasgemisch mit 5-1250 Pa C_xH_y in N_2 wird mit thermischen Durchflussreglern eingestellt
- Thermische Konditionierung des Adsorbens mit Tiefkälte-Umwälzthermostat bis -80 ˚C
- Kontinuierliche Gasanalyse durch Flammenionisationsdetektor (FID)

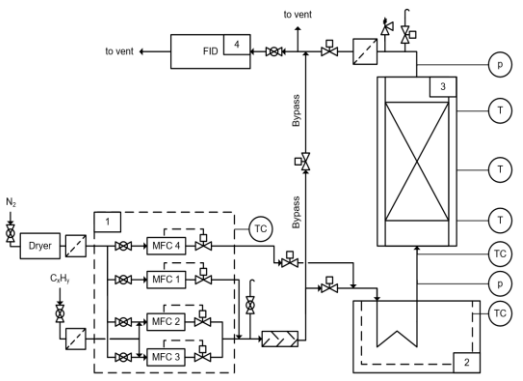

Abb. 1: Aufbau der Versuchsanlage

Methoden:

- Durchbruchskurven (DBK) von C_1-C_4-KW an Schüttungen (150 g) der mikroporösen Aktivkohle Norit RX 1.5 Extra (AK) und des Zeolithen 13X (13X), -80 ˚C bis +20 ˚C
- Ableiten von Gleichgewichtsbeladungen mit Massenbilanz um den Adsorber
- Modellierung von Adsorptionsisothermen mit T-abhängiger Toth-Isotherme:

$$X_{eq}(T, p_{i,eq}) = X_{mon}(T) * \frac{b(T) * p_{i,0}}{\left(1 + (b(T) * p_{i,0})^{n(T)}\right)^{\frac{1}{n(T)}}}$$

- Berechnung des Bettausnutzungsgrades: $\eta_{Bett} = \frac{X_{Durchbruch}}{X_{Gleichgewicht}}$

Ergebnisse und Diskussion

Aktivkohle

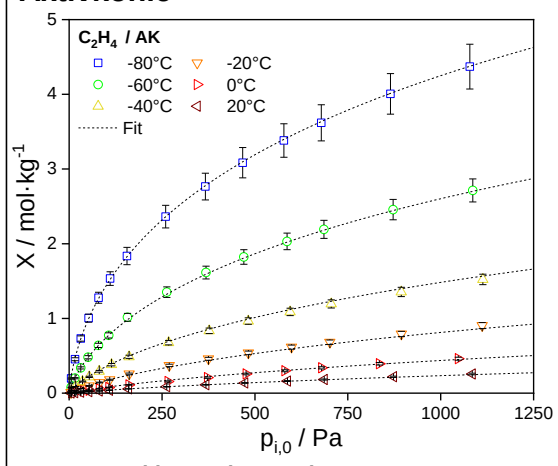

Abb. 2: Ethen-Isothermen an AK

- Ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Adsorption
- Globaler Fit mit Toth-Isotherme(R^2>0,99)
- Deutliche Steigerung der Kapazität durch Temperaturabsenkung [1]

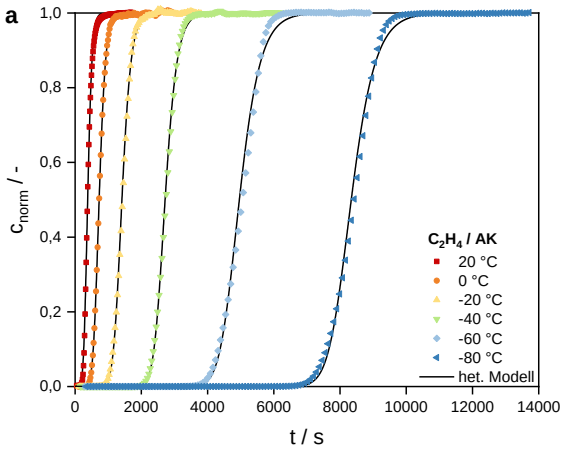

Abb. 3: Ethen-DBK an AK

- Für konkave Isothermen übliche S-Form der DBK
- Temperaturabsenkung führt zu Verbreiterung der Massentransferzone ⇒ höhere Beladung
- Kinetikmodell [2] beschreibt die DBK mit R^2>0,98

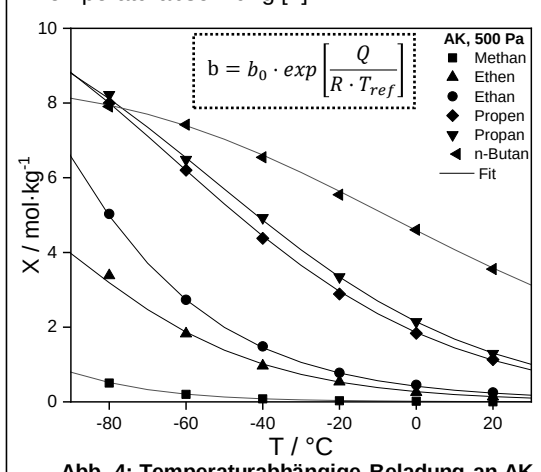

Abb. 4: Temperaturabhängige Beladung an AK

- S-Kurve setzt sich aus zwei Bereichen zusammen:

1. Exponentieller Anstieg der Affinität mit beginnender Temperaturabnahme
2. Bei Erreichen der Sättigung flacht Kurve ab

- Temperaturabhängigkeit in diesem T.-Bereich für schwach adsorbierende Moleküle stärker ausgeprägt

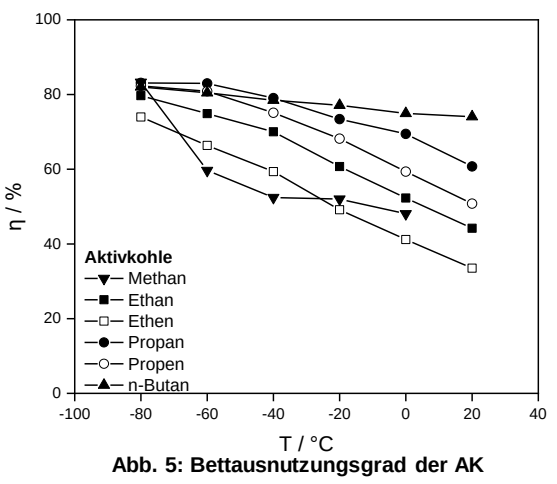

Abb. 5: Bettausnutzungsgrad der AK

- Steigende Bettausnutzungsgrade mit Abnahme der Temperatur für alle Adsorptive
- Größter Zugewinn für schwach adsorbierende Komponenten
- Kein wesentlicher Unterschied zwischen Alkanen und Alkenen [3]

Zeolith 13X

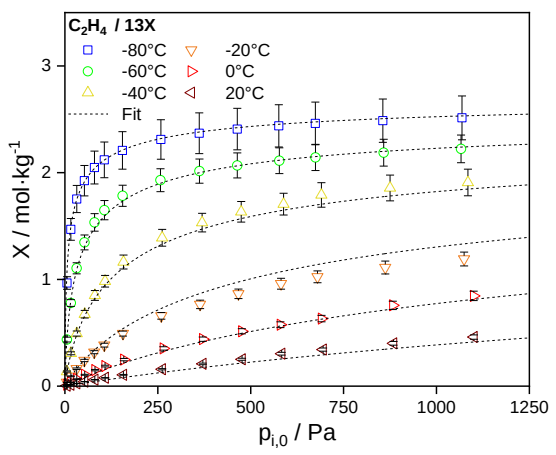

Abb. 6: Ethen-Isothermen an 13X

- Erreichen der Sättigung ab -60 ˚C
- Toth-Fit geeignet für Adsorption an Zeolithen
- Verfünffachung der Beladung bei Temperaturabsenkung von +20 ˚C auf -80 ˚C

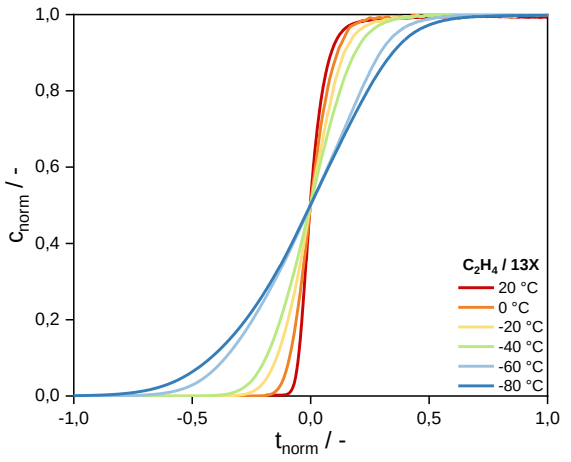

Abb. 7: Ethen-DBK an 13X

- Temperaturabsenkung führt zu Verbreiterung der Massentransferzone und verlangsamter Kinetik
- Aufschlüsselung der Diffusionsmechanismen über dynamische Simulation möglich [2]

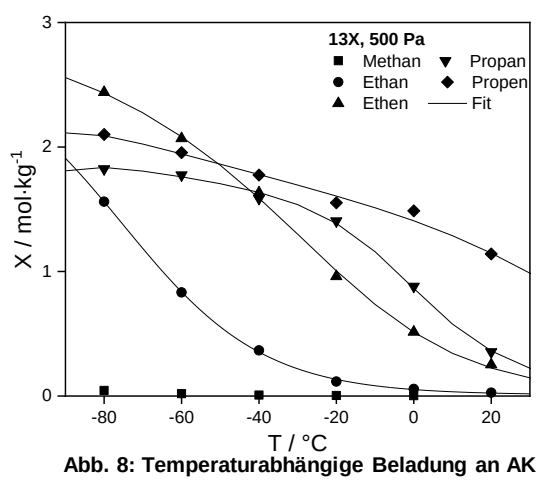

Abb. 8: Temperaturabhängige Beladung an AK

- Mit abnehmender Affinität zur Oberfläche verschiebt sich der Bereich des exponentiellen Anstiegs zu tieferen Temperaturen
- Deutlicher Unterschied zwischen Alkanen und Alkenen aufgrund der Oberflächenchemie des Zeolithen [3]

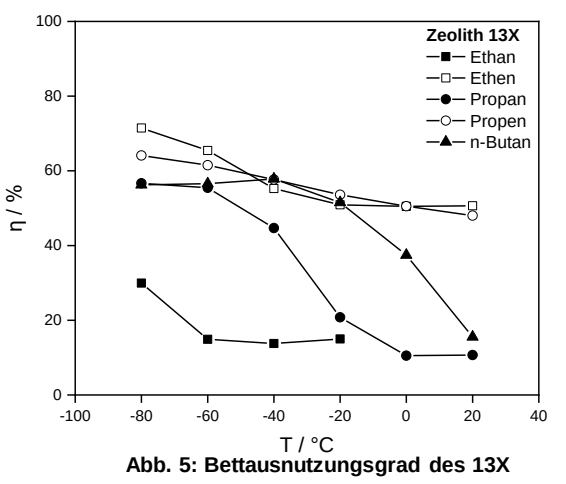

Abb. 5: Bettausnutzungsgrad des 13X

- Bettausnutzungsgrad steigt stark an für Alkane
- Hoher Bettausnutzungsgrad für Alkene aufgrund

1. starker Wechselwirkungen zwischen Kationen des Zeolithen und π-Elektronen der Alken-Doppelbindung [3]
2. schneller Kinetik durch Meso-/Makroporen

[1] Schmittmann, S. et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 10540−10549
[2] Birkmann, F. et al., J. Chem. Eng. Data 2017, 62, 1973−1982
[3] Schmittmann, S. et al., J. Chem. Eng. Data 2020, 65, 2, 706–716

Fazit und Ausblick

Adsorptionsgleichgewichte und Durchbruchskurven von C_1-C_4-Kohlenwasserstoffen im Spurenbereich an mikroporöser Aktivkohle und Zeolith 13X bei Temperaturen zwischen +20 ˚ C und -80 ˚ C zeigen eine ausgeprägte Zunahme der Kapazität bei Absenken der Temperatur. Die Typ-I-Isothermen können mit der temperaturabhängigen Toth-Isotherme gut angenähert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Beladungszunahme ist abhängig von der Affinität zur Oberfläche (Affinität ↘, T.-Abhängigkeit ↗). Die Massentransferzonen der Durchbruchskurven sind bei tiefen Temperaturen leicht verbreitert. Der Bettausnutzungsgrad zeigt, dass diese Verbreiterung aufgrund verlangsamter Kinetik durch die starke Kapazitätszunahme deutlich überkompensiert wird. Aktivkohle weist gegenüber Zeolith 13X eine höhere Beladung für alle KW auf. Bei Zeolith 13X steigt der Bettausnutzungsgrad der Alkane stark an. Insgesamt macht das Absenken der Temperatur eine wirtschaftliche Abtrennung von Kohlenwasserstoffen aus Prozessgasen möglich. Zukünftig werden Adsorptionsisothermen von Gemischen der kurzkettigen KW aufgenommen, sodass der Temperatureinfluss auf die Konkurrenzadsorption quantifiziert werden kann.

Der Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik bedankt sich bei der DFG für die Förderung des Projekts (Ba 2012/8-1).