

Motivation und Ziel

Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan, enthält aber auch Spuren von schwefelhaltigen Komponenten, die aufgrund ihrer toxischen und korrosiven Eigenschaften zur Einhaltung von Qualitätsstandards entfernt werden müssen. Ein industriell gängiges Verfahren ist die Festbettadsorption an Zeolithen in zyklischen Temperaturwechsel-Adsorptions-Prozessen (TSA). Zur Auslegung der Anlagen werden Stoffdaten und eine möglichst genaue Kenntnis des Adsorptionsverhaltens benötigt; dieses Ziel verfolgt die Kooperation zwischen dem Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und den Unternehmen BASF und CWK.

Dabei soll vor allem der Einfluss der Kationen im Zeolith auf die Adsorption von H₂S analysiert werden. Um Rückschlüsse auf Adsorptionsmechanismen ziehen zu können, wird die Adsorption von H₂S an LTA-Zeolithen mit unterschiedlichen Verhältnissen an Natrium- und Calciumkationen untersucht. Hierfür werden kumulative Durchbruchkurven bei verschiedenen Temperaturen gemessen und sowohl komplette Adsorptionsisothermenfelder als auch kinetische Daten bestimmt. Darauf aufbauend werden mechanistische Vorschläge entwickelt und der Einfluss verschiedener Adsorptionsplätze diskutiert.

Methoden

Versuchsanlage:

- Rohgaskonditionierung durch thermische Durchflussregler (Adsorptiv + N₂ Matrixgas)
- Vertikaler Festbettadsorber
- Quasi-kontinuierliche Gasanalyse durch Mikro-Gaschromatograph (μ-GC)
- Temperatur bis zu 300°C, Druck 1,3 bar abs.

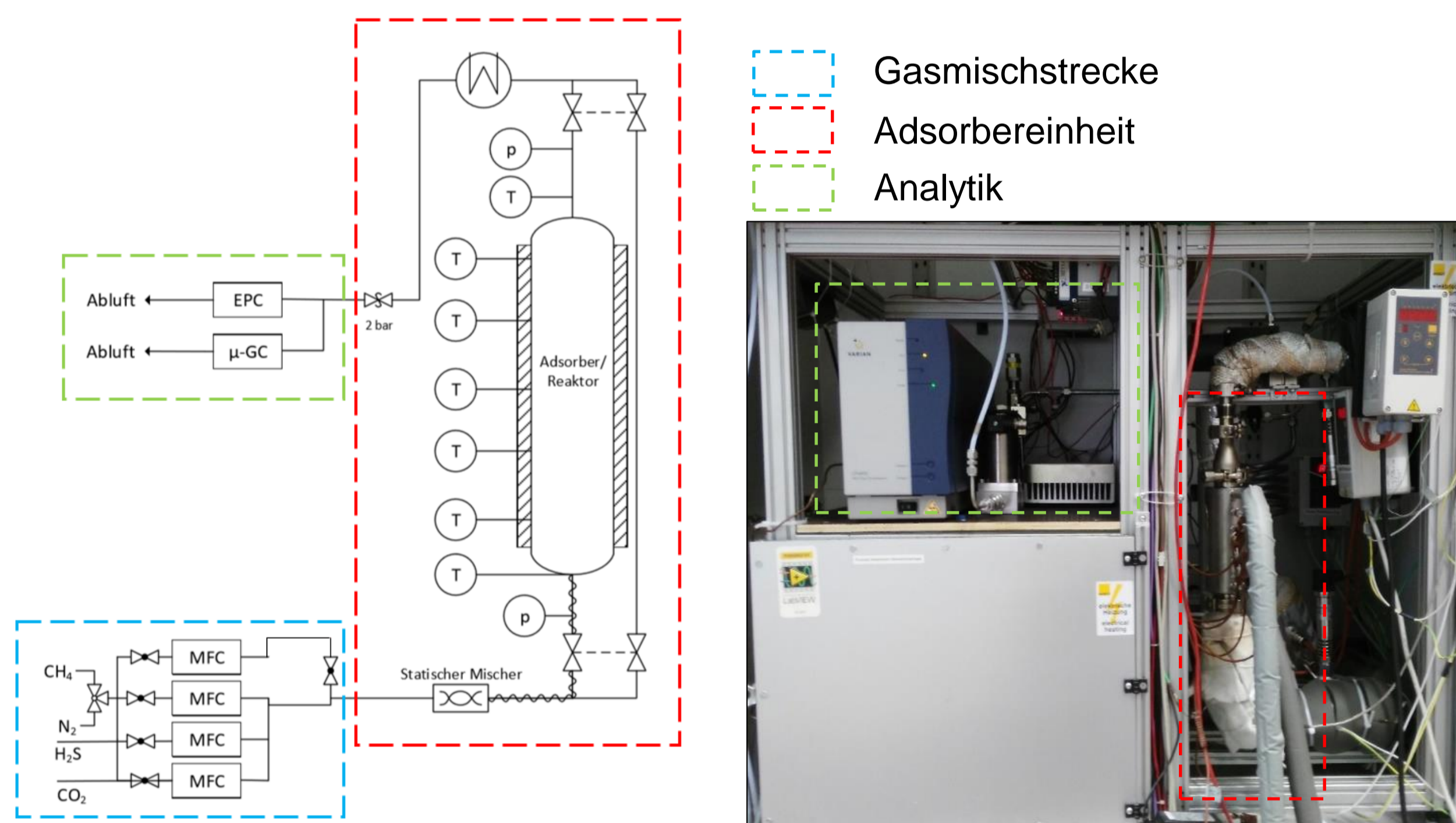


Abb. 1: Fließbild und Foto des Versuchsaufbaus

Methoden:

- Kumulative Durchbruchkurvenexperimente bei 25°C und 85°C → Isothermen

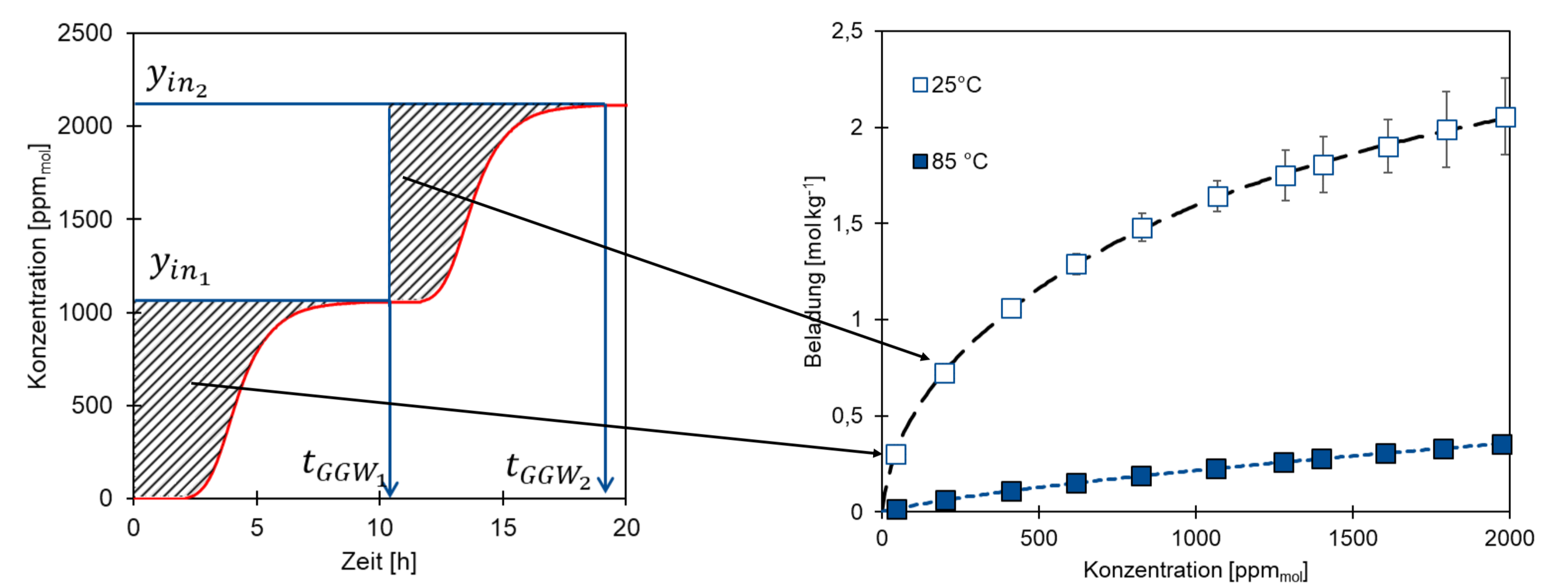


Abb. 2: Berechnung der Gleichgewichtsbeladung aus kumulativen Durchbruchkurven

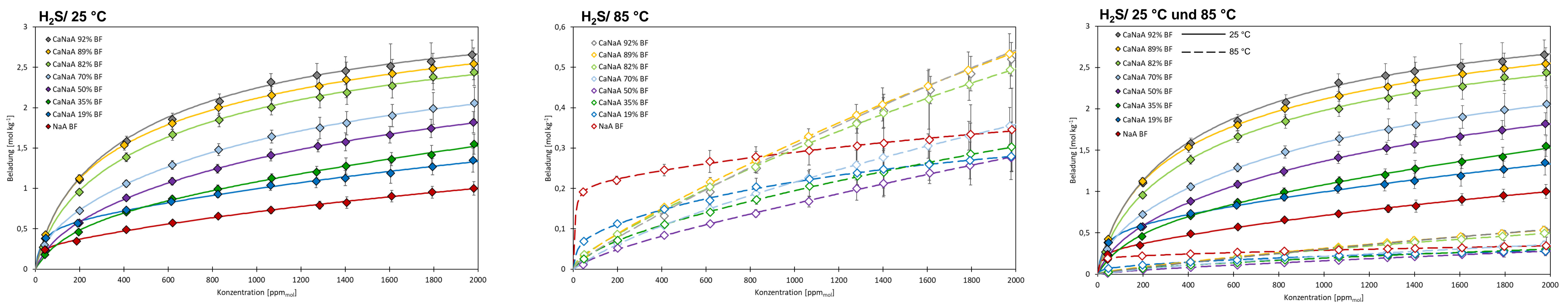
- Modellierung der Adsorptionsisotherme mit Dual-Site-Langmuir-Isotherme:

$$X_{eq}(T, p_{i,eq}) = X_{mon,1}(T) \cdot \frac{b_1(T) \cdot p_i}{1 + b_1(T) \cdot p_i} + X_{mon,2}(T) \cdot \frac{b_2(T) \cdot p_i}{1 + b_2(T) \cdot p_i}$$

Material:

- Adsorptiv: H₂S
- Adsorbentien: 8 LTA Zeolithe (CWK) mit Na⁺- und Ca²⁺-Kationen, binderfrei (BF)
- Austauschgrade der Zeolithe zwischen 0 % (nur Na⁺-Kationen) und 92% (überwiegend Ca²⁺-Kationen)

Ergebnisse und Diskussion


 Abb. 3: Adsorptionsisothermen von H₂S an LTA Zeolithen mit verschiedenen Austauschgraden bei 25 °C (links) und bei 85 °C (Mitte) sowie ein Vergleich der Isothermen bei beiden Temperaturen (rechts)

- Ein hoher Ca²⁺-Kationenanteil führt zu einer Kapazitätserhöhung, da stärkere Wechselwirkungen zwischen Ca²⁺ und H₂S als zwischen Na⁺ und H₂S auftreten
- Gruppenbildung: Ähnliche Isothermenform bei NaA BF und CaNaA 19 % BF (Gruppe 1) und bei Isothermen zwischen CaNaA 35 % BF und CaNaA 92 % BF (Gruppe 2)
- Existenz von zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen:
 - Platz A: Ausbildung starker Wechselwirkungen, in geringer Anzahl vorhanden
 - Platz B: Ausbildung schwächerer Wechselwirkungen, in großer Anzahl vorhanden
- Gruppe 1: Platz A und B vorhanden, Gruppe 2: nur Platz B vorhanden
- Verringerung der Kapazität von H₂S an allen Materialien bei Temperaturerhöhung auf 85 °C
- **NaA BF**: bei niedrigen Konzentrationen ist eine geringere Temperaturabhängigkeit zu erkennen als bei höheren Konzentrationen; **CaNaA BF**: gleichbleibende Temperaturabhängigkeit über den gesamten Konzentrationsbereich
- Platz A: wenig temperaturabhängig, Verringerung der Platzanzahl bei der Erhöhung des Austauschgrads → Chemisorption mit Na⁺-Kationen, die nur schwach ans Gitter gebunden sind und beim Ionenaustausch als erstes aus dem Gitter entfernt werden
- Platz B: stärker temperaturabhängig, bei allen Materialien vorhanden → Physisorption an Kationen, stärkere Wechselwirkungen zwischen Ca²⁺ und H₂S als zwischen Na⁺ und H₂S

Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Adsorption von H₂S an LTA-Zeolithen mit unterschiedlich hohen Kationenaustauschgraden bei 25 °C und 85 °C zeigen sich zwei unterschiedliche Isothermenformen, die auf zwei verschiedene Adsorptionsplätze hindeuten. Es wird das Auftreten eines chemisorptiven Mechanismus bei niedrigen Austauschgraden vermutet. Bei höheren Austauschgraden verschwinden die Chemisorptionsplätze und es dominiert ein physisorptiver Mechanismus.

Durch die Messung von Einzeldurchbruchkurven an den LTA-Zeolithen und die Durchführung von dynamischen Simulationen sollen zukünftig kinetische Parameter bestimmt werden, um den Einfluss der Calciumkationen auf die Kinetik der Adsorption von H₂S zu bestimmen. Zudem sollen die Experimente auf weitere, im Erdgas enthaltene Schwefelkomponenten, wie CH₃SH und C₂H₅SH, ausgeweitet werden.

Danksagung

Der Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik bedankt sich bei der **BASF Catalysts GmbH** für die finanzielle und fachliche Unterstützung und bei der **Chemiewerk Bad Köstritz GmbH** für die Bereitstellung der Adsorbentien sowie die fachliche Unterstützung.