

# Adsorption

Betreuer: Univ. Prof. Dr. Hofbauer

Durchgeführt von:

Marion Pucher	Mtk.Nr.:0125440	Kennzahl: S26
Matthias Steiger	Mtk.Nr.:0125435	Kennzahl: S29

Datum der Übung: 16.3.2004



## 1. Ziel der Übung

Aus einem Gasgemisch mit dem Trägergas Luft und dem Adsorptiv Kohlendioxid sollte das Kohlendioxid selektiv abgetrennt werden. Als Adsorbens wurde ein schwach basisches Anionenaustauscherharz mit Diethylamin auf poröser quervernetzter Polyesterolmatrix verwendet.

Der Reaktor wurde durch Einstellen unterschiedlicher Gasleerrohrgeschwindigkeiten sowohl als Festbett- als auch als Wirbelschichtadsorber betrieben. Für beide Betriebszustände wurden die Durchbruchkurve und der Verlauf der Temperatur am Adsorberein- und -austritt ermittelt. Aus den Massenbilanzen konnten die adsorbierte Menge Kohlendioxid und die Gleichgewichtsbeladung für eine bestimmte Kohlendioxid Eingangskonzentration bestimmt werden.

Für den Festbettreaktor wurde die Zonenverteilung im Festbettadsorber (Länge des unbenutzten Bettes LUB, Massenübergangszone MTZ und die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Beladungsfront) ermittelt.

Die integrale molare Adsorptionenthalpie wurde für den Wirbelschicht- und den Festbettadsorber aus der Enthalpiebilanz berechnet.

Die Konzentration des Adsorptivs wurde mittels eines Infrarotmessgerätes gemessen und, wie die Temperaturverläufe, am Computer aufgezeichnet.

## 2. Versuchsaufbau und Ablauf

### a) Wirbelschichtadsorber

Bevor der Luftstrom einschaltet wurde, wurden die Hähne (3) und (10) geöffnet damit der Gasweg nicht verschlossen und der Aufbau eines zu hohen Druckes in der Apparatur verhindert wurde. Anschließend wurde bis zur Einstellung eines stationären Stroms unbeladene Luft, die einem Pressluftsystem entnommen wurde, durch die Apparatur geleitet. Der Vordruck im Pressluftsystem wurde auf etwa 5 bar und der Vordruck am Regelventil auf etwa 3 bar eingestellt.

Da der Hahn (3) bereits geöffnet worden war, konnte der Luftvolumenstrom mithilfe des Rotameters (5) auf etwa 5 cm eingestellt werden. Anschließend wurde am Adsorber eine Isolierung angebracht. Es wurde am Druckreduzierventil der Kohlendioxid Flasche (7) ein Vordruck von etwa 3 bar eingestellt. Das Nadelventil (8) wurde 2 Umdrehungen geöffnet und anschließend der Absperrhahn des Druckreduzierventils, gleichzeitig konnte mit der Messung mithilfe des Infrarotanalysators und des Messcomputer der Betrieb begonnen werden. Es wurden der Temperaturverlauf und die Kohlendioxidkonzentration des ausströmenden Gases aufgenommen. Der Temperaturfühler war im Reaktor im Kontakt mit dem Adsorbens installiert.

Die Messzeit betrug 30 Minuten. In dieser Zeit wurden alle 2 Sekunden vom Messprogramm die Werte aufgezeichnet. Während der Adsorption wurde darauf geachtet, dass der Volumenstrom der Luft und der Vordruck konstant blieben.

Nachdem die Messung automatisch vom Computer nach 30 Minuten beendet worden war, wurde das Nadelventil (8) und das Druckreduzierventil (7) der CO<sub>2</sub> Flasche geschlossen.

### b) Desorption

Hahn (9) wurde geöffnet und Hahn (10) geöffnet. Die Messung wurde gleichzeitig mit dem Einschalten des Gasvorwärmers gestartet. Nachdem die Messung nach 45 Minuten automatisch beendet wurde, wurde die Isolierung abgenommen und der Gasvorwärmer abgeschaltet. Hahn (9)

wurde geöffnet und Hahn (10) geschlossen. Anschließend wurde durch den mit Kaltwasser gekühlten Kühler der Luftstrom, zur schnelleren Abkühlung des Adsorbers, geleitet. Nachdem der Reaktor abgekühlt war, wurde die Wasserversorgung des Kühlers abgestellt.

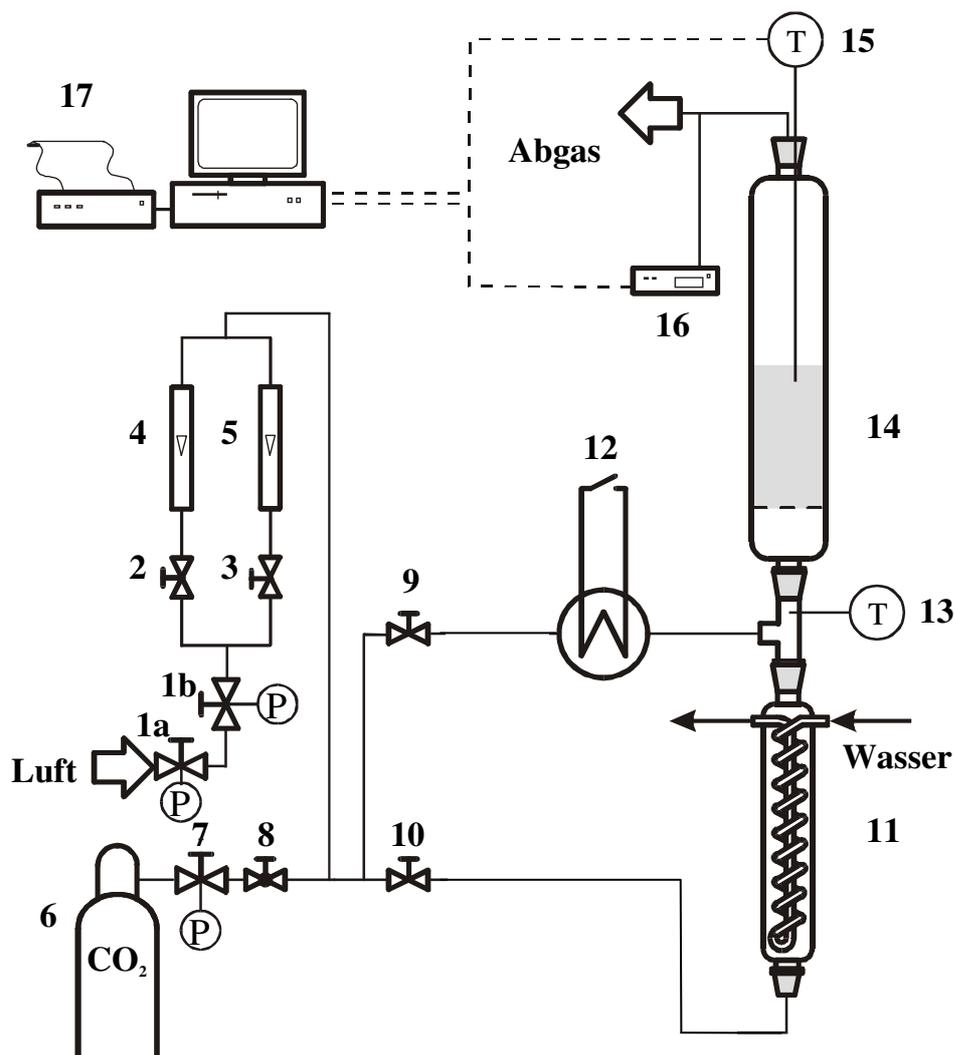
c) Festbettadsorber

Nachdem Hahn (2) geöffnet worden war, wurde der Hahn (3) geschlossen. Anschließend wurde der Luftstrom so eingestellt, dass sich der Schwebekörper des Rotameters bei etwa 13,9 cm befand. Die Durchführung erfolgte wie beim Wirbelschichtbetrieb, abgesehen davon, dass das Nadelventil (8) nur einmal umgedreht wurde und dass keine Isolierung am Adsorber angebracht wurde.

d) Desorption

Für die Desorption wurde der Hahn (3) geschlossen und der Hahn (2) geöffnet. Es wurde das Luftstromvolumen so eingestellt, dass die Anzeige am Rotameter auf etwa 5 cm stand, d.h. die Desorption wurde wieder im Wirbelschichtbetrieb durchgeführt. Die weiteren Arbeitsschritte wurde wie unter b) beschrieben durchgeführt, nur die Abkühlung wurde folgendermaßen durchgeführt: nachdem die Gasvorwärmung abgeschaltet und die Isolierung abgenommen worden war, wurde der Gasstrom nicht über den Wasserkühler geleitet, sondern zur Abkühlung des Gasvorwärmers weiter fluidisiert. Anschließend wurde das Pressluftsystem abgeschaltet und der Hahn des Druckreduzierventils (1a) zgedreht.

Dem folgenden Fließbild kann der Versuchsaufbau entnommen werden:



### 3. Auswertung

Werte der verwendeten Konstanten in den Berechnungen

Dichte der Luft bei 25 °C	1,161 kg/m <sup>3</sup>
Dichte von CO <sub>2</sub> bei 25 °C	1,787 kg/m <sup>3</sup>
spez. Wärmekapazität der Luft bei 1 atm	1,007 J/(g·K)
spez. Wärmekapazität des Adsorbens	1,400 J/(g·K)
Masse des Adsorbens	166 g

Die Dichten von CO<sub>2</sub> und Luft ebenso wie die Werte für die Wärmekapazität wurden als konstant angenommen, d.h. ihre Temperaturabhängigkeit in diesem Versuch vernachlässigt.

#### 3.1 Wirbelschichtbetrieb

Es soll die Gleichgewichtsbeladung  $X_g$  sowie die integrale Reaktionsenthalpie bestimmt werden.

##### 3.1.1 Messwerte für den Wirbelschichtbetrieb

Luftstrom $\left(\dot{V}_L\right)$	1777,0 [L/h]
CO <sub>2</sub> -Endkonzentration = $c_0$	2,88 [Vol% CO <sub>2</sub> ]
Konzentrationsintegral	4322,1 [Vol%·s]
Temperaturintegral	54911,9 [°C·s]
Temperatur der zugeführten Luft = $T_{L,zu}$	20,97 [°C]
Temperaturdiff. am Versuchsende = $\Delta T'$	4,66 [°C]
Messdauer ( $t_e - t_0$ )	1800 [s]

Die Werte der benötigten Integrale wurden durch den Messcomputer berechnet.

##### 3.1.2 Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung

Die Gleichgewichtsbeladung  $X_g$  berechnet sich aus der adsorbierten Menge des Adsorptivs bezogen auf die Gesamtmasse Adsorbens. Um die Adsorbatmenge zu bestimmen ist folgende Massenbilanz angestellt worden:

$$\Delta m_{Ad} = m_{zu} - m_{ab}$$

$$m_{zu} = \dot{V}_L \cdot \frac{100}{100 - c_0} \cdot \frac{c_0}{100} \cdot (t_e - t_0) \cdot \rho_{CO_2}$$

$$m_{ab} = \dot{V}_L \cdot \rho_{CO_2} \cdot \int_{t_0}^{t_e} \frac{100}{100 - c(t)} \cdot \frac{c(t)}{100} dt$$

In den folgenden Tabellen sind die berechneten Werte ausgewiesen:

<b>m<sub>zu</sub></b>	47 [g]
<b>m<sub>ab</sub></b>	38 [g]
<b><math>\Delta m_{ad}</math></b>	9 [g]
<b>mol CO<sub>2</sub></b>	0,204 [mol]

Somit ergibt sich die Gleichgewichtsbeladung:

$$X_g = \frac{\Delta m_{ad}}{m_{ads}} = \frac{9}{166} = 0,054 \text{ g CO}_2/\text{g Adsorbens}$$

### 3.1.3 Bestimmung der integralen Adsorptionenthalpie

Die molare integrale Adsorptionenthalpie berechnet man über die Enthalpiebilanz, wobei der Luftvolumenstrom und die Betterwärmung berücksichtigt wird. Die integrale Adsorptionenthalpie ( $\Delta h_{ad}$ ) entspricht dabei der Differenz aus in das System eingebrachter ( $H_{L,zu}$ ) und abgeführter Wärmemenge ( $H_{L,ab}$ ) unter Berücksichtigung der Betterwärmung ( $\Delta H_b$ ):

$$H_{L,zu} - H_{L,ab} - \Delta H_b = \Delta h_{ad} \cdot n$$

Wobei gilt:

$$H_{L,zu} = \dot{V}_L \cdot \rho_L \cdot c_{pL} \cdot T_{L,zu} \cdot (t_e - t_0)$$

$$H_{L,ab} = \dot{V}_L \cdot \rho_L \cdot c_{pL} \cdot \int_{t_0}^{t_e} T_{L,ab}(t) dt$$

$$\Delta H_b = m_b \cdot c_{pb} \cdot \Delta T'$$

Es ergeben sich daher folgende Werte:

$H_{L,zu}$	21782,8 [J]
$H_{L,ab}$	31689,1 [J]
$\Delta H_b$	1083,0 [J]
$n \cdot \Delta h_{ad}$	-10989,2 [J]
$\Delta h_{ad}$	<b>-54,0 [kJ]/[mol]</b>

### 3.2 Festbettbetrieb

Es soll die Gleichgewichtsbeladung  $X_g$ , die integrale Reaktionsenthalpie, sowie die Länge der LUB, MÜZ und deren Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt werden.

#### 3.2.1 Werte für den Festbettbetrieb

Luftstrom $\left( \dot{V}_L \right)$ [4]	285,6 [L/h]
CO <sub>2</sub> -Endkonzentration = $c_0$	4,78 [Vol% CO <sub>2</sub> ]
Konzentrationsintegral	69827,5 [Vol%·s]
Durchbruchzeit = $t_b$	812 [s]
Durchbruch der äquivalenten Front = $t_{0,5}$	1041,2 [s]
Höhe des Adsorberbettes	15,8 [cm]
Messdauer ( $t_e - t_0$ )	1800 [s]

### 3.2.2 Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung und der integralen molaren Reaktionsenthalpie

Um die Gleichgewichtsbeladung und die integrale Reaktionsenthalpie zu bestimmen, wurde die gleiche Vorgehensweise wie beim Wirbelschichtbetrieb angewandt. Es seien daher hier nur mehr die berechneten Werte ausgewiesen.

<b>m<sub>zu</sub></b>	12,8 [g]
<b>m<sub>ab</sub></b>	5,4 [g]
<b>Δm<sub>ad</sub></b>	7,4 [g]
<b>mol CO<sub>2</sub></b>	0,169 [mol]

$$X_g = \frac{\Delta m_{ad}}{m_{ads}} = \frac{7,4}{166} = 0,045 \text{ g CO}_2/\text{g Adsorbens}$$

<b>H<sub>L, zu</sub></b>	3646,2 [J]
<b>H<sub>L, ab</sub></b>	6476,6 [J]
<b>ΔH<sub>b</sub></b>	5854,2 [J]
<b>n * Δh<sub>ad</sub></b>	-8684,5 [J]
<b>Δh<sub>ad</sub></b>	<b>-51,4 [kJ]/[mol]</b>

### 3.2.3 Bestimmung der MÜZ / LUB und der Wanderungsgeschwindigkeit

Setzt man eine symmetrische Massenübergangszone mit konstanter Ausdehnung und gleich bleibender mittlerer Wanderungsgeschwindigkeit der Beladungsfront ( $u_m$ ) voraus, dann berechnet sich die Länge des unbenutzten Bettes (LUB) mit Hilfe der Festbetthöhe ( $z$ ), des Durchbruchzeitpunktes ( $t_b$ ) und der Durchbruchzeit  $t_{0,5}$  für die äquivalente stöchiometrische Front. Dabei bezeichnet  $t_{0,5}$  jenen Zeitpunkt, zu dem die Flächenanteile unter- und oberhalb der Durchbruchkurve gleich groß sind.

$$LUB = u_m \cdot (t_{0,5} - t_b) = \frac{z}{t_{0,5}} \cdot (t_{0,5} - t_b)$$

⇓

$$u_m = \frac{z}{t_{0,5}} = 1,52 \cdot 10^{-2} \frac{cm}{s}$$

$$LUB = u_m \cdot (t_{0,5} - t_b) = 3,48 \cdot cm$$

$$MÜZ = 2 \cdot LUB = u_m \cdot 2 \cdot (t_{0,5} - t_b) = 6,96 cm$$

### 3.3 Graphische Darstellung der Messergebnisse

Die gemessenen Werte der CO<sub>2</sub> Konzentration und der Temperatur wurden in den folgenden Diagrammen über der Versuchszeit aufgetragen. Um einen besseren Überblick zu erhalten wurden beide Kurvenverläufe in ein Diagramm gezeichnet. In den Adsorptionsdarstellungen sind auch die markanten Zeitpunkte erwähnt. Die Desorptionsdiagramme sollen hier auch angeführt sein um die fachgerecht Regeneration der Säule darzustellen.

Diagramm 1

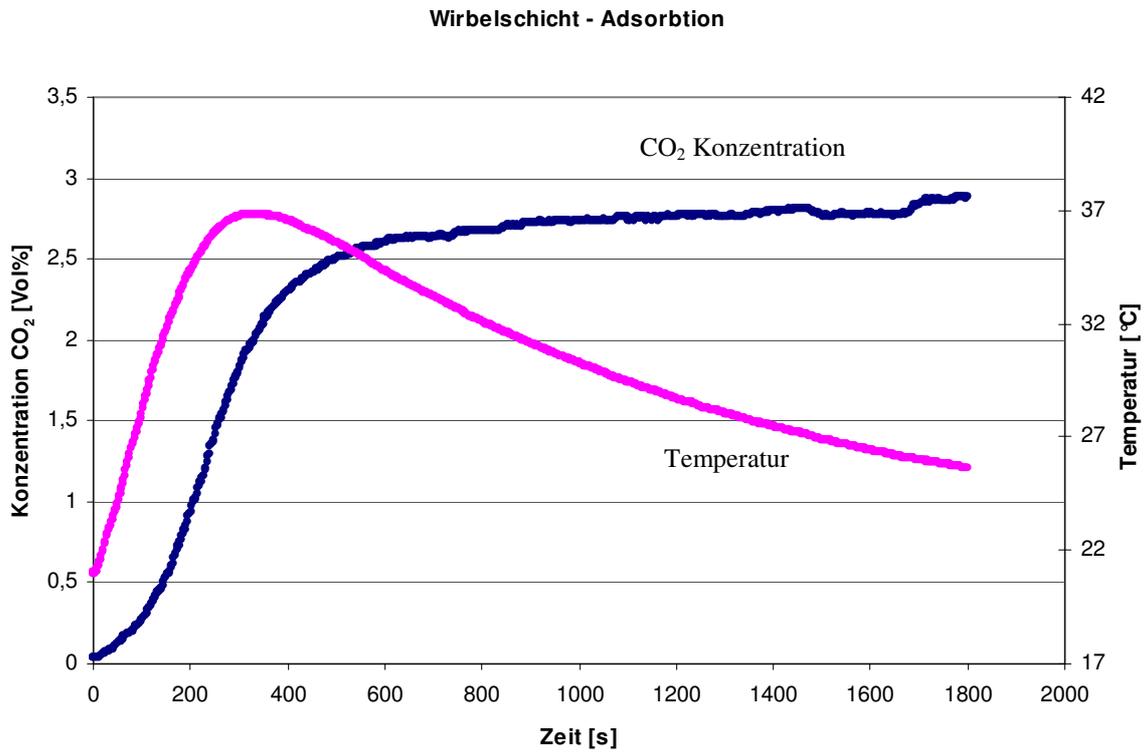


Diagramm 2

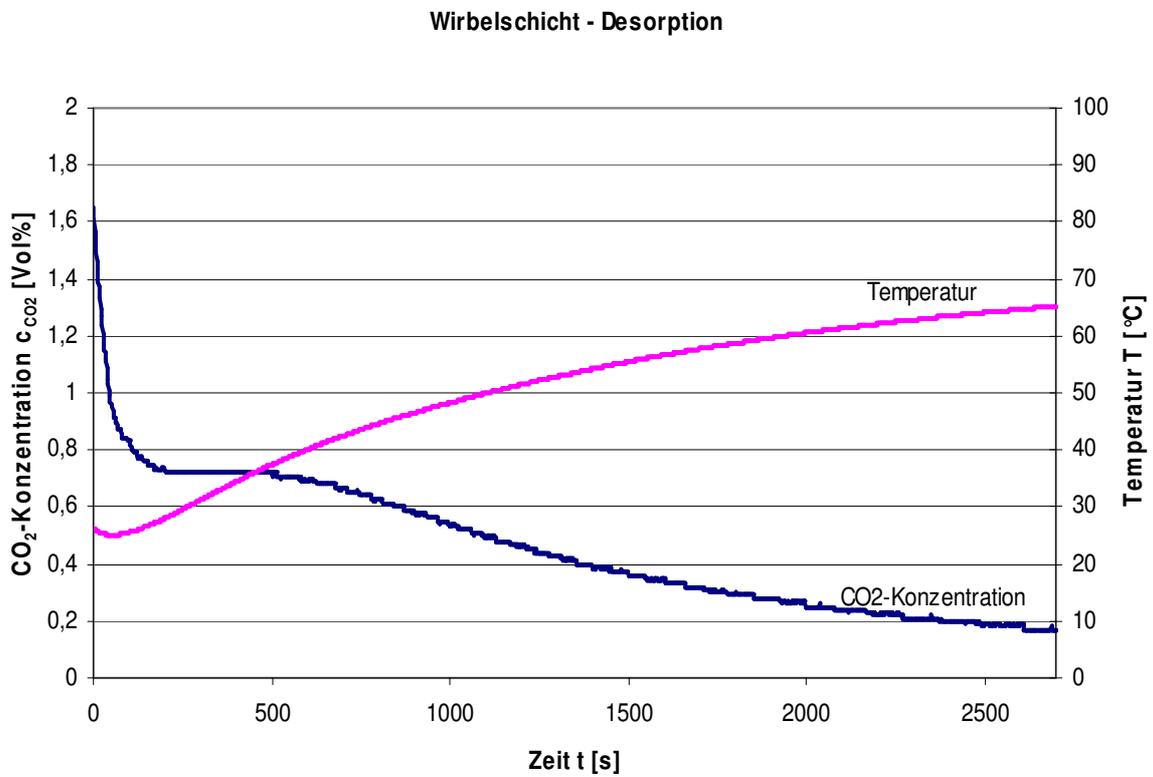


Diagramm 3

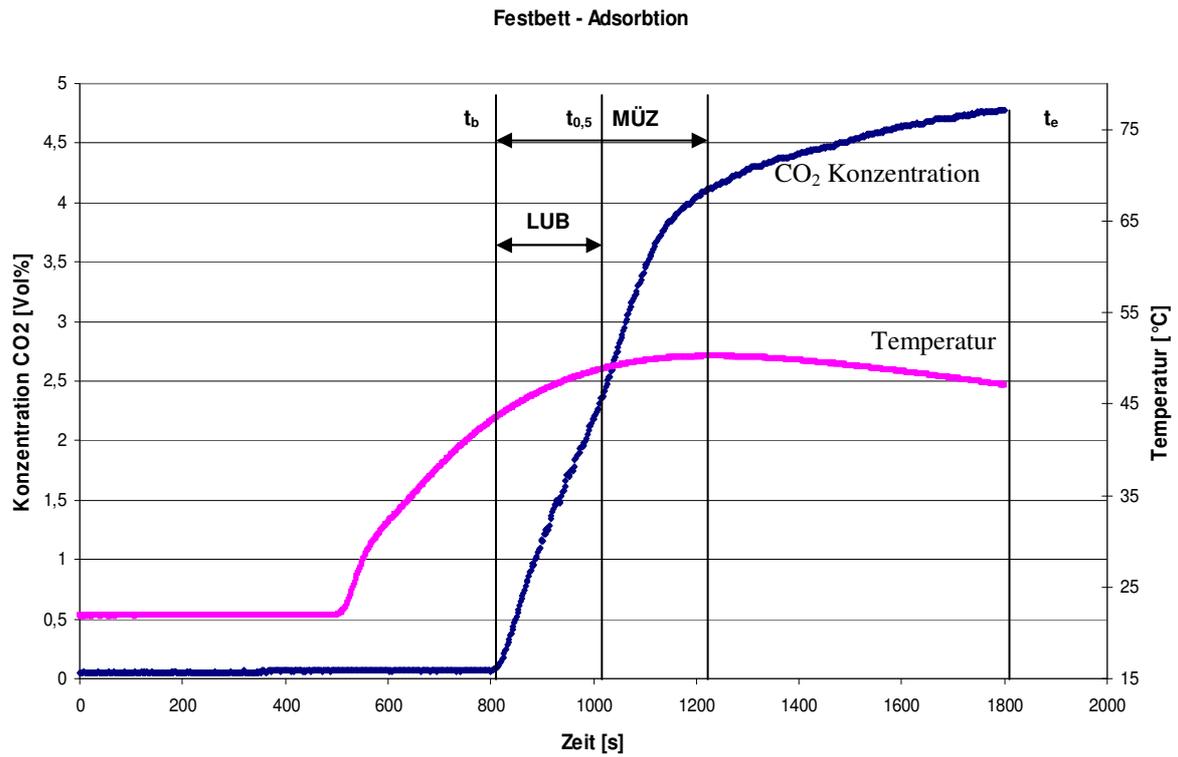
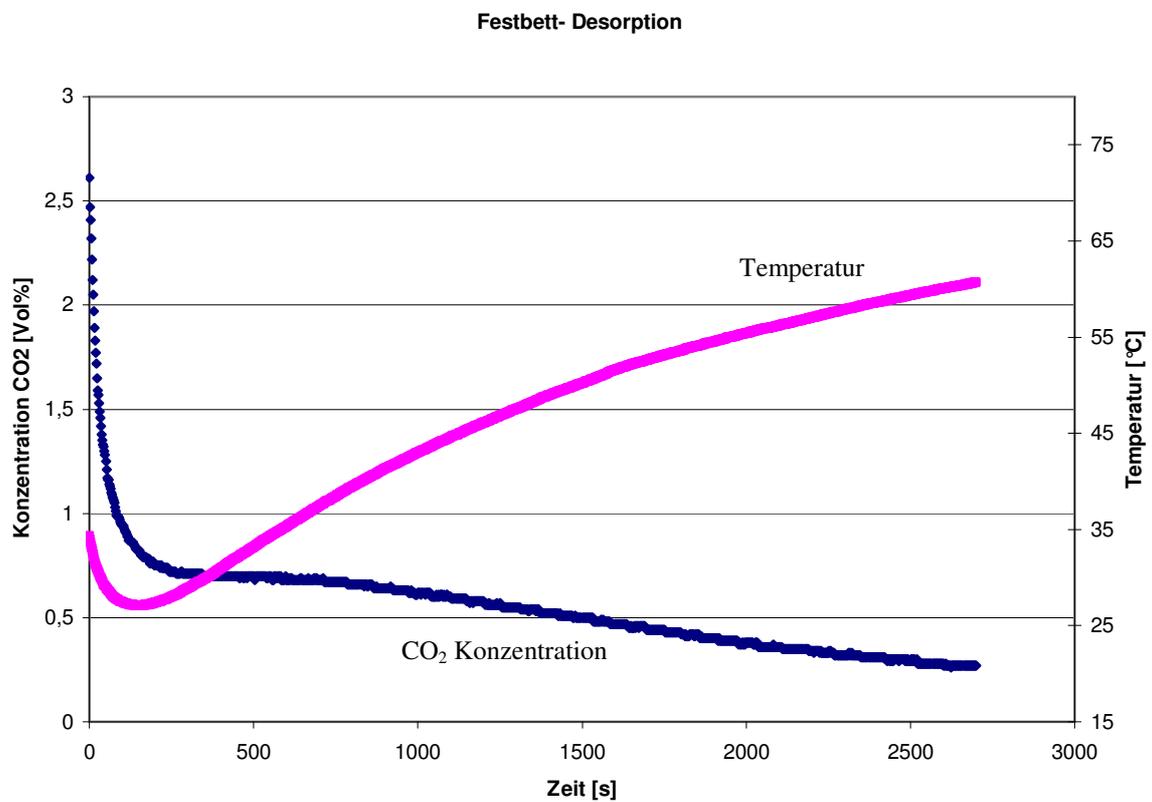


Diagramm 4



#### 4. Interpretation und Auslegung der Ergebnisse

Gut ist aus den Diagrammen zu erkennen, dass nach dem Durchbruch die CO<sub>2</sub> Konzentration nicht konstant ist und ansteigt - beim Festbettbetrieb stärker als bei der Wirbelschicht. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, dass die Adsorption an der Säule noch nicht abgeschlossen ist. Es gibt immer noch unbesetzte Stellen an denen Adsorptiv gebunden werden kann. Beim Festbett gibt es davon natürlich mehr, da die Durchmischung nicht so gut ist, wie in der Wirbelschicht.

Einen interessanten Aspekt liefert der Vergleich der Gleichgewichtsbeladungen. Jene der Wirbelschicht ist deutlich größer als jene des Festbettbetriebes. Die Gründe hierfür sind vielschichtig:

- Im Wirbelschichtbetrieb wurde eine deutlich größere Gasmenge durch den Adsorber geleitet, wodurch auch eine größere Menge an Kohlendioxid zur Adsorption zur Verfügung stand. Dieser Effekt hätte zwar keine Auswirkung auf den Prozess falls es zu einer wirklichen Gleichgewichtseinstellung vor Versuchsende gekommen wäre, da aber wie oben erwähnt der Adsorptionsvorgang am Versuchsende noch nicht abgeschlossen war, ist davon auszugehen, dass die bereitgestellte Gasmenge durchaus einen Effekt hatte.
- Weiters wurde durch den größeren Gasstrom im Wirbelschichtbetrieb eine ständige Durchmischung des Adsorptivs erreicht. Dadurch wird die beim exothermen Prozess der Adsorption freiwerdende Wärme besser abgeführt, wodurch es auch zu einem geringeren Temperaturanstieg in der Wirbelschicht kommt. Die Gleichgewichtsbeladung ist aber temperaturabhängig: je größer die Temperatur ist, umso geringere Mengen an CO<sub>2</sub> werden adsorbiert, da mit steigender Temperatur das Gleichgewicht in Richtung der Desorption verschoben wird.
- Durch die in der Wirbelschicht stattfindende Durchmischung stand weiters eine größere aktive Oberfläche zur Verfügung, die somit auch mehr Kohlendioxid adsorbieren kann. Im Festbettbetrieb liegen die Polymerkügelchen dicht nebeneinander und es kann außerdem zur Bildung von Kanälen kommen, durch welche das Gas strömt, die aber rasch mit CO<sub>2</sub> gesättigt sind. In der Wirbelschicht hingegen ist aufgrund der ständigen Durchmischung die Wahrscheinlichkeit größer, dass das Gas auf aktive Oberflächen trifft und eine gleichmäßigere Adsorption erfolgt.

Vergleicht man die Durchbruchzeiten der beiden Betriebsweisen, so lässt sich erkennen, dass der Durchbruch in der Wirbelschicht bereits zu Beginn eintritt, im Festbett aber erst nach etwa 13min.

Dies lässt sich einerseits dadurch erklären, dass in der Wirbelschicht ein größerer Gasstrom durchgeleitet wurde, andererseits aber über die Betriebsweise an sich. Aufgrund der ständigen Durchmischung ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass CO<sub>2</sub>-Moleküle den Adsorber passieren, ohne mit dem Adsorbens in Kontakt zu kommen.

Daraus lassen sich nun bereits Aussagen bezüglich der Auslegung von CO<sub>2</sub>-Abscheidern treffen: ist eine möglichst vollständige Kohlendioxid-Abscheidung erwünscht, ist der Festbettbetrieb zu bevorzugen.

Die Wirbelschicht ist für eine schnelle Gleichgewichtseinstellung geeignet. Deren Reinigungseffekt lässt aber zu wünschen übrig.

Analog zu den Durchbruchzeiten steigt auch die Temperatur in der Wirbelschicht schon zu Beginn, im Festbett aber erst nach ca. 5min. Auch dies lässt sich mit der Durchmischung in der Wirbelschicht erklären, da dadurch die entstehende Adsorptionswärme mit dem Gasstrom besser abtransportiert werden kann. Deshalb steigt im Festbett (trotz fehlender Isolation!) die Temperatur viel höher als in der Wirbelschicht und ist auch am Ende der Messung mit 47,03°C deutlich höher als die 25,63°C der Wirbelschicht.

Im Festbett wird die zu Beginn nur schwer abtransportierbare Wärme fast gänzlich zur Erwärmung des Bettes verwendet. Erst wenn das Bett bis ans Ende erwärmt ist, steigt auch die Temperatur des austretenden Gases. Diese Wanderung der heißen Zone kann man an der Säule sehr gut fühlen.

Der schwierige Abtransport der Wärmeenergie im Festbett ist wie oben erwähnt ein Grund warum die Gleichgewichtszustand in den beiden Betriebsarten unterschiedlich ist. Auch der starke Anstieg der Konzentrationskurve nach dem Durchbruch des Adsorptivs im Festbett kann dadurch erklärt werden. Das Bett beginnt nun langsam Abzukühlen wodurch die Kapazität des Aggregats steigt und eine weitere Adsorption zu verzeichnen ist.

## 5. Legende der verwendeten Symbole

$c$ .....	Adsorptivkonzentration im Abgas	[Vol%]
$c_{pB}$ .....	spezifische Wärmekapazität des unbeladenen Adsorbens	[Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$c_{pCO_2}$ .....	spezifische Wärmekapazität des Adsorptivs	[Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$c_{pL}$ .....	spezifische Wärmekapazität der Luft	[Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$c_0$ .....	Adsorptivkonzentration am Adsorbereingang	[Vol%]
$H_{Lab}$ .....	Enthalpie der aus dem Adsorber austretenden Luft	[J]
$H_{Lzu}$ .....	Enthalpie der in den Adsorber eintretenden Luft	[J]
$h_{Ad}$ .....	differentielle Adsorptionsenthalpie	[Jmol <sup>-1</sup> ]
$h_B$ .....	Bindungsenthalpie	[Jmol <sup>-1</sup> ]
$h_V$ .....	Verdampfungsenthalpie	[Jmol <sup>-1</sup> ]
LUB.....	Länge des unbenutzten Bettes	[m]
MÜZ.....	Länge der Massenübergangszone	[m]
$m_{ab}$ .....	Masse des aus dem Adsorber austretenden Adsorptivs	[g]
$m_B$ .....	Masse des unbeladenen Adsorbens	[g]
$m_F$ .....	Adsorbensmasse ohne der Masse die der LUB entspricht	[g]
$m_{MÜZ}$ .....	Adsorbensmasse in der MÜZ	[g]
$m_{zu}$ .....	Masse des in den Adsorber eintretenden Adsorbens	[g]
$n$ .....	Anzahl der im Gleichgewicht adsorbierten Mole Adsorptiv	[mol]
$R$ .....	allgemeine Gaskonstante	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$T_{Lab}$ .....	Temperatur der austretenden Luft	[°C]
$T_{Lzu}$ .....	Temperatur der eintretenden Luft	[°C]
$t_b$ .....	Durchbruchzeit	[s]
$t_e$ .....	Versuchszeitende	[s]
$t_0$ .....	Versuchszeitanfang	[s]
$t_{0,5}$ .....	Durchbruchzeit für die äquivalente stöchiometrische Front	[s]
$u_m$ .....	mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der MÜZ	[m s <sup>-1</sup> ]
$\dot{V}_L$ .....	Luftvolumenstrom	[m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$X$ .....	Beladung	[mol g <sup>-1</sup> ] ; [g g <sup>-1</sup> ]
$X_g$ .....	Gleichgewichtsbeladung	[g g <sup>-1</sup> ]
$z$ .....	Höhe des Adsorberbettes	[m]
$z_F$ .....	Höhe des Adsorberbettes bis zur äquivalenten stöchiometrischen Front	
.....	zur Durchbruchzeit	[m]
$\Delta_{Ad}$ .....	Der Gleichgewichtsbeladung entsprechende Menge Adsorptiv	[g]
$\Delta H_B$ .....	Restenthalpieanteil im Adsorbens zum Zeitpunkt $t_e$	[J]
$\Delta h_{Ad}$ .....	integrale molare Adsorptionsenthalpie	[Jmol <sup>-1</sup> ]
$\Delta T$ .....	Temperaturdifferenz zwischen ein- und austretendem Gasstrom	[°C]
$\Delta T'$ .....	Temperaturdifferenz zwischen ein- und austretendem Gasstrom	
.....	am Versuchsende $t_e$	[°C]
$\rho_{CO_2}$ .....	Dichte des Adsorptivs (CO <sub>2</sub> )	[g m <sup>-3</sup> ]
$\rho_L$ .....	Dichte des Trägergases (Luft)	[g m <sup>-3</sup> ]