

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Fakultät für Chemie  
Lehrstuhl I für Technische Chemie

# Weiterentwickelte CO<sub>2</sub>-Entfernung durch Temperaturwechseladsorption mit indirekt temperierten Adsorbentien

Thomas Joachim Ried

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung  
des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Hon.-Prof. Dr. Richard W. Fischer

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen  
2. Prof. Dr.-Ing. Harald Klein

Die Dissertation wurde am 14.05.2020 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die  
Fakultät für Chemie am 25.08.2020 angenommen.

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen vom Lehrstuhl I für Technische Chemie der TU München, für die ausgezeichnete Betreuung meiner Doktorarbeit. Vielen Dank für die fruchtbaren Diskussionen, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen Freiheiten. Besonders beeindruckt hat mich die sofortige Zusage der Betreuung, auch wenn zwischen Abschluss meines Studiums und dem Startzeitpunkt der Promotion bereits 5 Jahre vergangen waren.

Ein weiterer Dank gilt der Prüfungskommission. Vielen Dank an Herrn Professor Dr. Richard Fischer für den Vorsitz und Professor Dr.-Ing. Harald Klein für die Bereitschaft der Übernahme des Korreferats.

Seitens der Linde GmbH danke ich Herrn Dr.-Ing. Christian Voss und Herrn Tobias Keller für die Ermöglichung der Promotion und das entgegengebrachte Vertrauen. Des Weiteren möchte ich mich bei der gesamten Abteilung RDA für das angenehme Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders hervorheben möchte ich Dr.-Ing. Andreas Frey, Dr.-Ing. Gabriel Salazar Duarte, Harald Hentschel, Dr. Jan Oppermann, Dr. Matthias Grahl und Werner Leitmayr. Vielen Dank, dass ihr mir immer mit Rat und Tat zur Seite standet und für die vielen konstruktiven Diskussionen. Ebenso möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Abteilung RDW für ihre Unterstützung beim Aufbau der Pilotanlage, den vielen Umbaumaßnahmen und der Umsetzung meiner Verbesserungsvorschläge bedanken. Ein weiterer Dank gilt Herrn Thomas Chichy für die Programmierung der Steuerung der Versuchsanlage und die Unterstützung bei diversen Modifikationen.

Bedanken möchte ich mich zudem bei den Studenten Maxi Eisner, Felix Rößler, Alexander Gilg, David Brandes, Joanna Simon und Ryan Yue. Jeder einzelne hat einen gewissen Beitrag zum Erfolg der Dissertation geleistet, vielen Dank dafür.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Kollegen vom Lehrstuhl I für Technische Chemie der TU München für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die angenehmen Diskussionen speziell bei den Lehrstuhlseminaren.

Meiner gesamten Familie gilt mein besonderer Dank oder wie meine beiden Idole Bud Spencer und Terence Hill in „Zwei wie Pech und Schwefel“ sagen: „Tausend und ein Dank - Tausend und zwei Dänker“. Ihr habt mir meine Ausbildung erst ermöglicht und mir all die Zeit den Rücken gestärkt. Ganz speziell möchte ich meiner Freundin für den bedingungslosen Rückhalt und die grenzenlose Unterstützung besonders in der bisher schwierigsten Phase meines Lebens danken.

# Abstract

Conventional temperature swing adsorption (TSA) is mainly applied for fine purification and removal of trace contaminants. The long cycle times of conventional TSA processes are not advantageous from the standpoint of economical bulk separation. In order to overcome this drawback, indirectly heated and cooled adsorbers, such as tube bundle adsorbers, were developed. A heat transfer fluid is used to heat up and to cool down the adsorbers. Since shorter cycle times can be realized with this concept, bulk separation becomes economically feasible. In this work, a quasi-continuous TSA process to remove CO<sub>2</sub> from an N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture with a three adsorber pilot plant is established. This process is able to separate high amounts of CO<sub>2</sub> and to produce a nearly CO<sub>2</sub> free product stream. In particular, there is no limitation on the CO<sub>2</sub> feed concentration.

The amount of purge gas has a significant influence on the performance, as most CO<sub>2</sub> is desorbing during the purge step. Depending on the purge gas flow, either the CO<sub>2</sub> capacity or the N<sub>2</sub> recovery can be increased.

At low heat transfer fluid flows, the adsorbent can not be totally heated or cooled during the given time. Nevertheless, the adsorbent is further heated up during the following purge step. As a result, the regeneration takes place at nearly the same temperature thus, the effect of the heat transfer fluid flow on the process performance is minor.

The combination of pressure and temperature swing can increase the N<sub>2</sub> recovery without decreasing the CO<sub>2</sub> capacity. The highest recovery rate can be achieved with a recycle of the tail gas. During the recycle step, the N<sub>2</sub> from the tail gas can be recovered partly. Moreover, as the CO<sub>2</sub> concentration of the recycle gas is increased, the equilibrium adsorbent loading increases additionally. As a result, the feed capacity remains on a similar level compared to the process without tail gas recycle.

The experimentally determined data are taken to validate and to adjust a 2D simulation model. For the validation, the CO<sub>2</sub> desorption, the N<sub>2</sub> recovery rate as well as the axial temperature profile are compared. The implemented adsorption kinetics are validated using breakthrough experiments. For the cyclic process, the simulation and the experiments show the same trend: a residual CO<sub>2</sub> loading is built up during the initial cycles due to the incomplete desorption. The simulated temperature inside the adsorbent bed is well reflected during the whole cycle. Considering the dead volume of the experimental set-up in the model, the simulation describes the CO<sub>2</sub> desorption correctly. The successful model validation can be seen in the good agreement between simulation and experimental results.

---

Moreover, parameter studies on the influence of the adsorption pressure, adsorption temperature and the flow direction of the heat transfer fluid on the process performance are conducted. The adsorption pressure as well as the flow direction of the heat transfer fluid have only a minor influence. The higher the adsorption temperature, the lower the temperature difference between adsorption and desorption. Thus, the working capacity decreases and so the N<sub>2</sub> recovery rate. The developed process is successfully tested and simulated for the removal of CO<sub>2</sub> from an N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture. The application of the process could therefore be expanded to different gases in future works. The development of new adsorbent, e.g. with an increased thermal conductivity can increase the performance.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>viii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>xii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Aufgabenstellung . . . . .	4
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>6</b>
2.1 Adsorption . . . . .	6
2.1.1 Grundlagen . . . . .	6
2.1.2 Prozesse . . . . .	8
2.1.3 Adsorbentien . . . . .	11
2.1.4 Gleichgewicht . . . . .	14
2.1.5 Kinetik . . . . .	19
2.1.6 Dynamik . . . . .	25
2.2 Wärmetransport . . . . .	26
2.2.1 Wärmetransport in Schüttungen . . . . .	27
2.2.2 Wärmetransport von der Adsorberwand zur Schüttung . . . . .	31
2.2.3 Wärmeübergang im Mantelraum von Rohrbündelwärmeübertragern . . . . .	32
<b>3 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung</b>	<b>34</b>
3.1 Experimenteller Aufbau . . . . .	34
3.2 Verwendete Gase . . . . .	36
3.3 Adsorbens . . . . .	36
3.4 Versuchsdurchführung . . . . .	38
3.4.1 Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung . . . . .	38
3.4.2 Durchbruchskurve . . . . .	39
3.4.3 3-Adsorberverfahren . . . . .	40
3.5 Regelung der Pilotanlage . . . . .	42

---

<b>4</b>	<b>Prozessmodellierung</b>	<b>45</b>
4.1	Modellgeometrie und Annahmen . . . . .	45
4.2	Adsorbens und Gasphase . . . . .	48
4.2.1	Massenbilanz . . . . .	49
4.2.2	Energiebilanz . . . . .	51
4.2.3	Impulsbilanz . . . . .	53
4.3	Rohrwand . . . . .	53
4.4	Wärmeträgerfluid im Mantelraum . . . . .	55
4.5	Randbedingungen . . . . .	56
4.6	Modellausgabe . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>59</b>
5.1	Aufheiz- und Abkühlversuche . . . . .	59
5.2	Durchbruchskurven . . . . .	60
5.3	Zyklischer Prozess . . . . .	62
5.3.1	Variation Spülgasmenge . . . . .	68
5.3.2	Einfluss CO <sub>2</sub> -Feedkonzentration . . . . .	69
5.3.3	Variation Wärmeträgerfluiddurchfluss . . . . .	73
5.4	Prozessoptimierung . . . . .	76
5.4.1	Druck- und Temperaturwechseladsorption . . . . .	76
5.4.2	Restgasrecycle . . . . .	82
5.5	Zusammenfassung . . . . .	86
5.6	Fehlerdiskussion . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Modellvalidierung</b>	<b>89</b>
6.1	Reduktion auf ein einzelnes Rohr des Rohrbündels . . . . .	89
6.2	Wärmetransport vom Thermalfluid zur äußeren Rohrwand . . . . .	92
6.3	Durchbruchskurve . . . . .	93
6.4	Zyklischer Prozess . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Ergebnisse Simulationsstudien und Diskussion</b>	<b>101</b>
7.1	Einfluss des Adsorptionsdrucks . . . . .	101
7.2	Variation der Adsorptionstemperatur . . . . .	102
7.3	Einfluss der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids . . . . .	103
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>106</b>
8.1	Zusammenfassung . . . . .	106
8.2	Ausblick . . . . .	109
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>111</b>
A.1	Fehlerrechnung . . . . .	111

<b>B Literatur</b>	<b>114</b>
<b>C Publikationen</b>	<b>119</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung der CO <sub>2</sub> -Konzentration in der Atmosphäre und emittierte CO <sub>2</sub> -Menge (in Anlehnung an [4]). . . . .	1
1.2	TSA mit indirekt temperierten Rohrbündeladsorbern für die CO <sub>2</sub> -Abtrennung aus Rauchgasen [19]. . . . .	3
2.1	Begriffsdefinition bei der Adsorption (in Anlehnung an [10]). . . . .	7
2.2	Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption (in Anlehnung an [10]). . . . .	7
2.3	Aufbau und Taktschema eines einfachen TSA-Prozesses (in Anlehnung an [9, 33]). . . . .	9
2.4	4-Adsorber PSA-Taktschema; E = Druckausgleich, S = Spülgasproduktion, D = Entspannung ins Restgas, R = Druckaufbau (in Anlehnung an [9]). . . . .	10
2.5	Vereinfachte Darstellung dreier Sekundärbausteine. Knotenpunkte stehen jeweils für ein Al- oder Si-Atom. Die verbindenden O-Atome sind nicht dargestellt. [39] . . . . .	12
2.6	Struktur eines a) Zeolith Typ A und b) Zeolith Typ X und Y [39]. . . . .	13
2.7	Klassifizierung von Adsorptionsisothermen [40]. . . . .	15
2.8	Ersatzschaltbild der Diffusionswiderstände aus der Bulkphase bis zur Adsorption (in Anlehnung an [10]). . . . .	19
2.9	Potentialdiagramm der Adsorbensoberfläche inklusive Energiebedarf für Desorption und Stofftransport in der adsorbierten Phase (in Anlehnung an [10]). . . . .	23
2.10	Beladungs- und Konzentrationsprofil eines Adsorbenspartikels nach dem Linear-Driving-Force-Ansatz (in Anlehnung an [10]). . . . .	24
2.11	Zeitlicher Partialdruckverlauf in der Adsorbensschüttung über die Bettlänge $H$ während der Adsorption (in Anlehnung an [31]). . . . .	25
2.12	Durchbruchskurve des Adsorptivs $i$ mit Durchbruchzeit $t_B$ . b) steht exemplarisch für ein Adsorbens mit einer langsameren Kinetik als a) (in Anlehnung an [31]). . . . .	26
2.13	Einheitszelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung nach Zehner/Bauer/Schlünder [53]. . . . .	27
2.14	Radiale Schüttungsporosität in Abhängigkeit des Abstandes zur Wand [58]. . .	29
2.15	Makroskopische Strömungsverteilung mit Wandeffekt bei der Durchströmung einer Schüttung (in Anlehnung an [65]). . . . .	30

3.1	Vereinfachter Aufbau der Pilotanlage. . . . .	34
3.2	3-Adsorber-Taktschema. . . . .	40
4.1	Vereinfachte graphische Darstellung der Geometrie des Simulationsmodells: ① Molsieb (MS), Silicagel (SG) und Totvolumen (DV); ② Rohrwand; und ③ Wärmeträgerfluid. . . . .	46
4.2	Infinitesimales 2D-Kontrollvolumen der Adsorbens und Gasphase mit den Abmessungen $\Delta r$ und $\Delta z$ inklusive der ein- und austretenden Stoffmengenströme $\dot{N}$ , der ein- und austretenden konvektiven Wärmeströme $\dot{H}$ , der Wärmeleitungsströme $\dot{Q}_\lambda$ und der Quell- bzw. Speicherterme für Wärme $\dot{W}_Q$ und Masse $\dot{W}_N$ . . . . .	49
4.3	Infinitesimales 2D-Kontrollvolumen der Rohrwand mit den Abmessungen $\Delta r$ und $\Delta z$ inklusive der ein- und austretenden Wärmeströme $\dot{Q}_\lambda$ und dem Speicherterm für Wärme $\Delta U_w$ . . . . .	54
4.4	Infinitesimales 1D-Kontrollvolumen des Wärmeträgerfluids im Mantelraum mit der Abmessung $\Delta z$ inklusive der ein- und austretenden konvektiven $\dot{H}_{HTF,\lambda}$ und Wärmeleitungsströme $\dot{Q}_{HTF,\lambda}$ , den Wärmestrom zur Rohrwand $\dot{Q}_{HTF,\alpha}$ und dem Speicherterm $\Delta U_{HTF}$ . . . . .	55
5.1	Axiales Temperaturprofil der nicht-durchströmten Aufheiz- und Abkühlversuche bei variierendem Thermalölvolumenstrom. . . . .	59
5.2	CO <sub>2</sub> -Durchbruchskurven bei 35 °C und 200 °C. . . . .	60
5.3	Axiales Temperaturprofil während der CO <sub>2</sub> -Durchbruchsexperimente bei variierender Adsorbermanteltemperatur. . . . .	61
5.4	Thermalölein- und Austrittstemperaturen der drei Adsorber über einen Zyklus. . . . .	63
5.5	Axiales Temperaturprofil der Adsorbenschüttung von Adsorber 1 über einen kompletten Zyklus. . . . .	64
5.6	CO <sub>2</sub> -Konzentrationsverlauf und Restgasfluss während des Heiz- und Spülschritts von Adsorber 1. . . . .	66
5.7	Druckverlust über Adsorber 1 im Laufe der Adsorption und benötigte Produktmenge, um den Druck von Adsorber 1 während des Kühltakts konstant zu halten. . . . .	67
5.8	Einfluss der Spülgasmenge auf CO <sub>2</sub> -Feedkapazität und N <sub>2</sub> -Ausbeute. . . . .	69
5.9	Einfluss der CO <sub>2</sub> -Feedkonzentration auf das axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus für die Messreihen MR 1, MR 3 und MR 4. . . . .	71
5.10	CO <sub>2</sub> -Isotherme an 13X für 35 °C inklusive der Betriebspunkte von Messreihe MR 1, MR 3 und MR 4 aus Tabelle 5.1. . . . .	72
5.11	Adsorptionseenthalpie von CO <sub>2</sub> an 13X nach Dunne et al. [89]. . . . .	72
5.12	Thermalfluidein- und austrittstemperaturen für verschiedene Wärmeträgerfluidströme der drei Adsorber über einen Zyklus. . . . .	74
5.13	Einfluss des Wärmeträgerfluidstroms auf das axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus für die Messreihen MR 5 und MR 8. . . . .	75
5.14	3-Adsorber-Taktschema der Druck- und Temperaturwechseladsorption. . . . .	77

---

5.15	Adsorberdrücke und Thermalfluideintrittstemperaturen der drei Adsorber während des PTSA-Verfahrens über einen Zyklus. . . . .	78
5.16	Axiales Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus im PTSA-Verfahren. . . . .	80
5.17	CO <sub>2</sub> -Gehalt im Restgas und Restgasdurchfluss während des Heiztakts 2 und des Spültakts von Adsorber 1 während des PTSA-Verfahrens. . . . .	81
5.18	3-Adsorber-Taktschema mit Restgasrecycle. . . . .	82
5.19	CO <sub>2</sub> -Gehalt im Restgas, Restgasfluss und Recyclegasfluss während Heiz- und Spültakt beim 3-Adsorberverfahren mit Restgasrecycle von Adsorber 1. . . . .	84
5.20	Axiales Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus des 3-Adsorberverfahrens mit Restgasrecycle. . . . .	85
6.1	Vergleich des axialen Temperaturprofils des nicht-durchströmten Aufheiz- und Abkühlversuchs zweier verschiedener Rohre (R1 und R2) des Rohrbündels. . . . .	90
6.2	Vergleich des axialen Temperaturprofils zweier parallel durchströmter Rohre (R1 und R2) von Adsorber 1 über einen Zyklus. . . . .	91
6.3	Vergleich des experimentellen und des simulierten Temperaturverlaufs im Kern der Schüttung im Adsorberkopf während des indirekten Aufheizens und Abkühlens ohne Durchströmung. . . . .	92
6.4	Vergleich der experimentellen und der simulierten Ergebnisse der Durchbruchkurve. . . . .	93
6.5	Relative Änderung der simulierten Restbeladung im Vergleich zum vorangegangenen Zyklus. . . . .	96
6.6	Vergleich des experimentellen axialen Temperaturprofils von Adsorber 1 über einen Zyklus mit den simulierten Werten. . . . .	97
6.7	Vergleich der experimentellen und der simulierten CO <sub>2</sub> -Desorption während des Heiz- und des Spülschritts im zyklisch stationären Zustand von Adsorber 1. . . . .	97
6.8	Vergleich des experimentellen und des simulierten Produktstromes, um den Adsorberdruck während des Kühlschritts konstant zu halten. . . . .	99
7.1	Einfluss des Adsorptionsdrucks auf Feedkapazität und N <sub>2</sub> -Ausbeute. . . . .	102
7.2	Einfluss der Adsorptionstemperatur auf Feedkapazität und N <sub>2</sub> -Ausbeute. . . . .	103
7.3	Optionen der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids im Mantelraum der Adsorber. . . . .	104
7.4	Vergleich der axialen Temperaturprofile von Adsorber 1 über einen Zyklus mit unterschiedlicher HTF-Flussrichtung: Oben = HTF-Eintritt am Adsorberkopf, unten = HTF-Eintritt am Adsorber unten. . . . .	104

# Tabellenverzeichnis

2.1	IUPAC-Klassifizierung nach Porendurchmesser [38]. . . . .	12
2.2	Übersicht relevanter Zeolithe in der Adsorptionstechnik [9]. . . . .	13
3.1	Charakteristische Position der Thermoelemente im Zentrum der Schüttung von Adsorber 1. . . . .	35
3.2	Übersicht der verwendeten Gase. . . . .	36
3.3	Kritischer Moleküldurchmesser verschiedener Gase [39]. . . . .	36
3.4	Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Adsorbentien [9, 10, 31]. . . . .	37
3.5	Versuchsbedingungen der CO <sub>2</sub> -Durchbruchkurven bei 35 °C (DBK 1) und 200 °C (DBK 2). . . . .	39
4.1	Randbedingungen der Simulation von Adsorbens und Gasphase. . . . .	57
4.2	Randbedingungen der Simulation von Rohrwand und Wärmeträgerfluid. . . . .	58
5.1	Versuchsbedingungen variierender CO <sub>2</sub> -Feedgehalt. . . . .	70
5.2	Versuchsbedingungen variierender Wärmeträgerfluidvolumenströme. . . . .	73
5.3	Versuchsbedingungen für den zyklischen 3-Adsorber PTSA-Prozess im Vergleich zum Verfahren mit Produktpülung. . . . .	77
5.4	Versuchsbedingungen für das 3-Adsorberverfahren mit Restgasrecycle im Vergleich zum Verfahren mit Produktpülung ohne Recycle. . . . .	83
6.1	Versuchsbedingungen der CO <sub>2</sub> -Durchbruchkurven für die Modellvalidierung. . . . .	93
6.2	Relativer Vergleich der integrierten Flächen unterhalb der experimentellen und der simulierten Temperaturkurven während der Durchbruchversuche. . . . .	95
6.3	Versuchsbedingungen für den zyklischen 3-Adsorber TSA-Prozess zur Modellvalidierung. . . . .	95
6.4	Vergleich von Schlüsselparametern der Modellvalidierung des zyklischen Prozesses. . . . .	99
6.5	Einfluss des CO <sub>2</sub> -Feedgehalts und des Feedflusses auf den simulierten CO <sub>2</sub> -Durchbruch und die N <sub>2</sub> -Ausbeute. . . . .	100

# Nomenklatur

## Lateinische Formelzeichen

$A$	Oberfläche	$m^2$
$B$	Parameter des Zehner/Bauer/Schlünder Modells	-
$b$	Langmuirparameter	1/bar
$c$	Konzentration	$mol/m^3$
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität	$J/(kg \cdot K)$
$D$	Dispersions-/Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$D_{12}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$D_i$	Adsorberdurchmesser	m
$d$	Durchmesser	m
$E$	Energie	J
$e$	Regeldifferenz	-
$H$	Adsorberhöhe	m
$\dot{H}$	Konvektiver Wärmestrom	W
$\Delta H_{ads}$	Adsorptionsenthalpie	J/mol
$J_i$	Stoffmengenstromdichte	$mol/(m^2 \cdot s)$
$K_{CO_2}$	CO <sub>2</sub> -Kapazität	NI/h
$K_D$	Regelparameter des D-Reglers	-
$K_I$	Regelparameter des I-Reglers	-
$K_P$	Regelparameter des P-Reglers	-
$K_r$	Korrekturfaktor radiale Dispersion	-
$K_v$	Durchflussfaktor eines Ventils	$m^3/h$
$k_{LDF,i}$	Kinetischer Parameter	1/s
$M$	Molekulargewicht	kg/kmol
$m$	Masse	kg
$N$	Parameter des Zehner/Bauer/Schlünder Modells	-
$\dot{N}$	Stoffmengenstrom	mol/s
$N_A$	Avogadro-Konstante	1/mol
$n$	Anzahl der Rohre einer Reihe eines Rohrbündels	-
$p$	Druck	bar
$\dot{Q}_\lambda$	Wärmeleitungstrom	W

$q$	Beladung	mol/kg
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	W/m <sup>2</sup>
$q_\infty$	Sättigungsbeladung	mol/kg
$R$	Allgemeine Gaskonstante	J/(mol·K)
$r$	Radius	m
$S$	Abstand zwischen Umlenklechen	mm
$s_2$	Parameter des Rohrbündels	mm
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$t_B$	Durchbruchzeit	s
$U$	Innere Energie	J
$u$	Geschwindigkeit	m/s
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$V_D$	Atomares Diffusionsvolumen	cm <sup>3</sup>
$\dot{V}_n$	Normvolumenstrom bei 273.15 K und 1013 mbar	NI/h
$\dot{W}_N$	Massenquell- bzw. -speicherterm	mol/s
$\dot{W}_Q$	Wärmequell- bzw. -speicherterm	W
$x_i$	Gehalt der adsorbierten Komponente i	-
$Y_{N_2}$	Stickstoffausbeute	%
$y_i$	Gehalt der Komponente i	-
$y_R$	Stellsignal	-

### Griechische Formelzeichen

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> ·K)
$\beta$	Stoffdurchgangskoeffizient	m/s
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	-
$\varepsilon$	Porosität	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	Pa·s
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
$\bar{\lambda}$	Freie Weglänge	m
$\mu$	Chemisches Potential	J/mol
$\pi$	Spreitungsdruck	N/m
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Molekülquerschnitt	m <sup>2</sup>
$\tau$	Tortuosität	-
$\phi$	Verhältnis Rohrmantelfläche zu Mantelvolumen des Rohrbündeladsorbers	1/m
$\Psi$	Freie Querschnittsfläche des Rohrbündels	-

**Hochgestellte Indizes**

0	Reinstoff
*	Gleichgewicht
<i>S</i>	Dampfdruck

**Tiefgestellte Indizes**

<i>a</i>	außen
<i>Ads</i>	Adsorbens
<i>ax</i>	axial
<i>B</i>	Durchbruch
<i>bed</i>	Adsorbensschüttung
<i>CO<sub>2</sub></i>	Kohlendioxid
<i>D</i>	diffusiv
<i>des</i>	Desorption
<i>eff</i>	effektiv
<i>g</i>	Gasphase
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	innen
<i>i</i>	Komponente i
<i>in</i>	Eintritt
<i>int</i>	interpartikulär
<i>j</i>	Komponente j
<i>k</i>	r- bzw. z-Koordinatenrichtung
<i>Kn</i>	Knudsen
<i>Konv</i>	Konvektiv
<i>lam</i>	laminare Strömung
<i>n</i>	Normbedingungen
<i>N<sub>2</sub></i>	Stickstoff
<i>p</i>	Partikel
<i>Pro</i>	Produkt
<i>r</i>	radiale Richtung
<i>rad</i>	radial
<i>RG</i>	Restgas
<i>S</i>	Oberflächendiffusion
<i>t</i>	Rohr (tube)
<i>V</i>	Ventil
<i>w</i>	Wand
<i>z</i>	z-Richtung

**Dimensionslose Kennzahlen**

<i>Bi</i>	Biot-Zahl
<i>Nu</i>	Nusselt-Zahl
<i>Pe</i>	Péclet-Zahl
<i>Pr</i>	Prandtl-Zahl
<i>Rep</i>	Partikel Reynolds-Zahl
<i>Sc</i>	Schmidt-Zahl
<i>Sh</i>	Sherwood-Zahl

**Abkürzungen**

BET	<u>B</u> runauer <u>E</u> mmett <u>T</u> eller
CCS	CO <sub>2</sub> Abtrennung und Speicherung ( <u>C</u> arbon <u>C</u> apture and <u>S</u> torage)
CCU	CO <sub>2</sub> Abtrennung und Verwendung ( <u>C</u> arbon <u>C</u> apture and <u>U</u> tilization)
CSA	Konzentrationswechseladsorption ( <u>C</u> oncentration <u>S</u> wing <u>A</u> dsorption)
D	Entspannung ins Restgas ( <u>D</u> ump)
DV	Totvolumen ( <u>D</u> ead <u>V</u> olume)
E	Druckausgleich ( <u>E</u> qualization)
ESA	Elektrothermische Temperaturwechseladsorption ( <u>E</u> lectrothermal <u>S</u> wing <u>A</u> dsorption)
exp	<u>E</u> xperimenteller Wert
HTF	Wärmeträgerfluid ( <u>H</u> eat <u>T</u> ransfer <u>F</u> luid)
IAST	Theorie der ideal adsorbierten Lösung ( <u>I</u> deal <u>A</u> dsorbed <u>S</u> olution <u>T</u> heory)
IUPAC	<u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> ppplied <u>C</u> hemistry
LDF	Lineares Konzentrationsgefälle ( <u>L</u> inear <u>D</u> riving <u>F</u> orce)
MOF	Metallorganische Gerüstverbindungen ( <u>M</u> etal <u>O</u> rganic <u>F</u> ramework)
MS	<u>M</u> olsieb
MTZ	<u>M</u> assen- <u>T</u> ransfer- <u>Z</u> one
PSA	Druckwechseladsorption ( <u>P</u> ressure <u>S</u> wing <u>A</u> dsorption)
PTSA	Druck- und Temperaturwechseladsorption ( <u>P</u> ressure and <u>T</u> emperature <u>S</u> wing <u>A</u> dsorption)
R	Druckaufbau ( <u>R</u> epressurization)
RAST	Theorie der realen adsorbierten Lösung ( <u>R</u> eal <u>A</u> dsorbed <u>S</u> olution <u>T</u> heory)
RG	<u>R</u> estgas
sim	<u>S</u> imulierter Wert
S	Gleichstromentspannung zur Spülgasproduktion ( <u>S</u> upply purge)
SG	<u>S</u> ilicagel

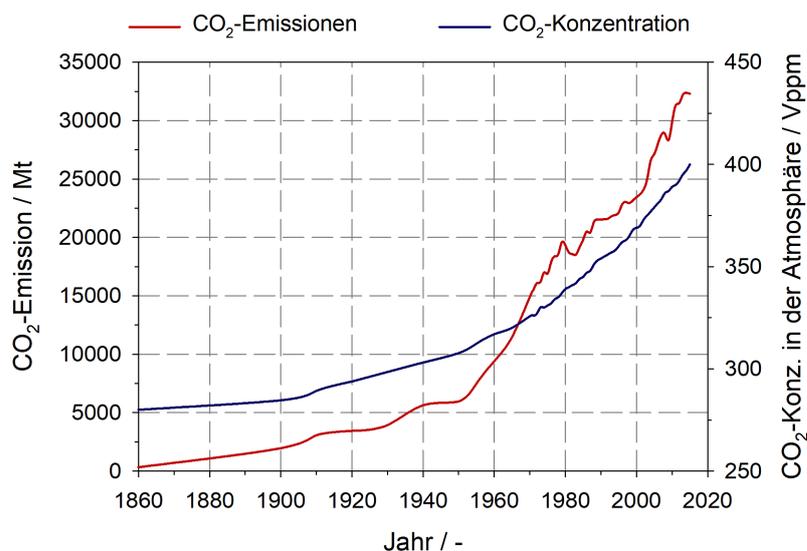
TC	Thermoelement ( <u>T</u> hermo <u>c</u> ouple)
TSA	Temperaturwechseladsorption ( <u>T</u> emperature <u>S</u> wing <u>A</u> dsorption)
VOC	Flüchtige organische Verbindungen ( <u>V</u> olatile <u>O</u> rganic <u>C</u> ompounds)
ZBS	<u>Z</u> ehner/ <u>B</u> auer/ <u>S</u> chlünder

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Im Zuge des Kyoto-Protokolls [1] und des Pariser Übereinkommens zum weltweiten Klimaschutz werden verschiedene Möglichkeiten speziell zur Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes untersucht. Ziel ist es, den Treibhauseffekt und somit die Erwärmung der Erde auf 2 °C zu begrenzen, bezogen auf die vorindustrielle Zeit. [2] CO<sub>2</sub> besitzt mit ca. 80 % den größten Anteil an emittierten klimaschädlichen Gasen pro Jahr [3]. Speziell durch den Einfluss des Menschen wird der CO<sub>2</sub>-Haushalt der Erde spürbar beeinflusst. Dies zeigt sich an der angestiegenen CO<sub>2</sub>-Menge in der Atmosphäre, die von ca. 300 Vppm vor der Industrialisierung auf aktuell über 400 Vppm angestiegen ist [4].

Der Zusammenhang zwischen Industrialisierung und CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre wird in Abbildung 1.1 verdeutlicht.



**Abbildung 1.1:** Entwicklung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre und emittierte CO<sub>2</sub>-Menge (in Anlehnung an [4]).

Es gibt verschiedene Ansätze um den CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu reduzieren: Erhöhung von Wirkungsgraden, Vermeidung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes oder das Abtrennen und Speichern von entstandenem

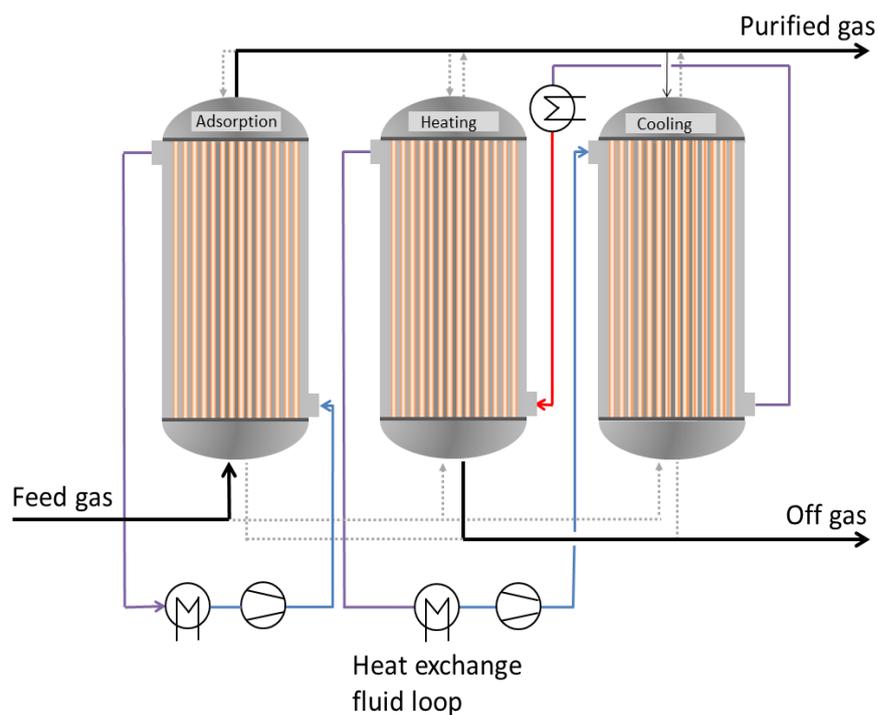
CO<sub>2</sub> (engl.: Carbon Capture and Storage, kurz: CCS). Alternativ kann das CO<sub>2</sub> als Basischemikalie eingesetzt werden (engl.: Carbon Capture and Utilization, kurz: CCU). [5, 6] Im Zuge von CCS und CCU werden diverse Trennverfahren zum Abtrennen von CO<sub>2</sub> aus Abgasströmen untersucht, modifiziert und neu entwickelt. Hierbei zeigt sich die Adsorption als Trenntechnik mit großem Potential. [7, 8]

Adsorptionsverfahren werden typischerweise nach der Art der Adsorbensregenerierung eingeteilt. Großtechnische Bedeutung haben vor allem die Temperaturwechsel- (engl.: Temperature Swing Adsorption, kurz: TSA) und die Druckwechseladsorption (engl.: Pressure Swing Adsorption, kurz: PSA). Prinzipiell kann mit beiden Methoden CO<sub>2</sub> aus Abgasströmen abgetrennt werden. [9] Der Fokus im Folgenden liegt auf der TSA.

TSA's werden üblicherweise zur Abtrennung stark adsorbierender Komponenten eingesetzt, wie Wasser oder CO<sub>2</sub>. Bei einer klassischen TSA erfolgt die Regenerierung des Adsorbens durch Temperaturerhöhung. Zum Aufheizen, bzw. zum Abkühlen des Adsorbens, durchströmt temperiertes Regeneriergas das Adsorbens. Als Regeneriergas dient ein Teil des gereinigten Produkts, Stickstoff oder ein Inertgas. Da die Adsorption ein diskontinuierliches Verfahren ist, sind mindestens zwei Adsorber nötig, um einen quasi-kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Ein Adsorber befindet sich im Adsorptionsschritt und übernimmt die eigentliche Trennaufgabe, während der andere Adsorber regeneriert wird. Aufgrund der üblicherweise limitierten Regeneriergasmenge und der geringen Wärmeleitfähigkeit konventioneller Adsorbentien dauert die Temperierung des Adsorbens relativ lange. Dadurch ergeben sich Zykluszeiten von mehreren Stunden bis Tagen. Als Konsequenz werden TSA's üblicherweise nur zur Abtrennung von Spurenkonzentrationen oder zur Feinreinigung eingesetzt. [9, 10] Die Zykluszeiten müssen signifikant reduziert werden, um eine TSA auch zur Abtrennung höherer Konzentrationen, wie bei CCS oder CCU gefordert, wirtschaftlich einsetzen zu können. Mit diesem Ziel wurden neue TSA-Verfahren entwickelt, welche den Einsatz einer TSA zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen erst ermöglichen.

Generell lassen sich zwei verschiedene Konzepte zur Reduktion der Zykluszeit unterscheiden: Elektrothermische Temperaturwechseladsorption (engl.: Electrothermal Swing Adsorption, kurz: ESA) und indirekt temperierte Adsorber. Bei beiden Methoden ist die Temperierung unabhängig von der Regeneriergasmenge. Durch die Entkopplung können Heiz- und Kühlzeiten und folglich die komplette Zykluszeit deutlich reduziert werden. [8] Bei einem ESA-Prozess wird das Adsorbens indirekt aufgeheizt indem eine Spannung angelegt wird [11] oder durch Mikrowellen [12]. Für die Induktionsdesorption ist zwingend ein elektrisch leitfähiges Adsorbens nötig. Ein weiterer Nachteil ist, dass nur der Heizschritt indirekt durchgeführt werden kann, nicht aber der Kühlschritt. Zur Kühlung des Adsorbens wird nach wie vor ein Regeneriergas benötigt. [8] Im Gegensatz dazu erfolgt die Adsorbentemperierung bei einer indirekten TSA über ein Wärmeträgerfluid, welches nicht in direktem Kontakt mit dem Adsorbens steht. Prinzipiell existieren bei diesem Verfahren zwei verschiedene Zonen: Eine für das Wärmeträgerfluid

und eine für das Adsorbens und Prozessgas. Zwischen den Zonen ist kein Stofftransport möglich, einzig Wärmeübertragung tritt auf. Dieser indirekte Wärmetransport kann mittels Rohrbündelwärmeübertrager oder strukturierter Adsorbentien, wie z.B. Hohlfasern [13], realisiert werden. Bei Rohrbündeladsorbern kann sich das Adsorbens sowohl in den Rohren [14], als auch im Mantelraum [15] befinden. Die Rohre können mit Finnen versehen werden, um den Wärmeübergang zu erhöhen [15]. Dieser Aufbau ermöglicht eine Verkürzung des Heiz- sowie des Kühlschritts und ermöglicht zusätzlich die Abfuhr der freiwerdenden Adsorptionswärme während des Adsorptionsschritts. Da die Adsorption ein exothermer Prozess ist, wird Energie in Form von Wärme frei. Ohne die indirekte Kühlung während der Adsorption kann sich das Adsorbens, in Abhängigkeit des Stoffsystems und der Konzentration der abzutrennenden Komponente, signifikant erwärmen. Als Konsequenz reduziert sich die Arbeitsbelastung. [16–18] Speziell bei der Abtrennung höherer Gehalte, wie bei CCS oder CCU, ist dieser Aspekt nicht zu vernachlässigen. Abbildung 1.2 zeigt ein Schema einer 3-Adsorber-TSA mit indirekt beheizt und gekühlten Adsorbern, wie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt.



**Abbildung 1.2:** TSA mit indirekt temperierten Rohrbündeladsorbern für die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Rauchgasen [19].

Verschiedene Forschergruppen zeigen, dass die beschriebenen neuen TSA-Konzepte für den Einsatz zur  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus Rauchgasen geeignet sind [17–23]. Den größten Einfluss hat die Regeneriertemperatur [15, 19, 22, 24] und die Spülgasmenge [24], die benötigt wird, um das desorbierte  $\text{CO}_2$  aus dem Adsorber auszutragen. Es wird zudem gezeigt, dass sich durch eine geeignete Prozessführung und Verschaltung mehrerer Adsorber eine sehr hohe  $\text{CO}_2$ -Ausbeute bei hoher Reinheit erzielen lässt [20]. Der spezifische Energiebedarf für die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung

mittels TSA liegt unterhalb des Energiebedarfs konventioneller Prozesse, wie z.B. einer Aminwäsche [19, 20, 25].

Neben der CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Abgasströmen können diese neuen TSA-Verfahren auch für andere Trenn- und Reinigungsaufgaben eingesetzt werden. Sircar [14] beschreibt die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abtrennung aus Luft. Clausse et al. [26] trennen flüchtige organische Verbindungen (engl.: volatile organic compounds, kurz: VOC) aus Abgasströmen mittels einer indirekt temperierten TSA ab. Weitere Beispiele sind die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Erdgas [27] oder die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Synthesegas [28]. Alternative Verfahren, wie z.B. die Aminwäsche, oder eine PSA können diese Trennaufgabe ebenfalls bewerkstelligen, jedoch fällt die CO<sub>2</sub>-reiche Fraktion auf niedrigem Druck an. Zur anschließenden stofflichen Nutzung oder zur Sequestration ist eine energieintensive Verdichtung des Kohlenstoffdioxids erforderlich. Zudem entfällt bei Adsorptionsverfahren der Umgang mit Chemikalien.

## 1.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung eines TSA-Verfahrens, um ein CO<sub>2</sub>-freies Produkt zu erzeugen. Auf Basis der in der Literatur beschriebenen indirekten TSA-Verfahren soll ein quasi-kontinuierlicher Prozess entwickelt werden. Ein Beispiel liefert Salazar Duarte, der ein TSA-Verfahren mit indirekt temperierten Adsorbentien zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Rauchgasen untersuchte. Zusätzlich wurde in seiner Arbeit ein mathematisches Modell zur Beschreibung des TSA-Prozesses erstellt. Hierfür wurde der Wärmetransport in der Adsorbentschüttung detailliert untersucht. [29]

Mithilfe einer Pilotanlage soll CO<sub>2</sub> aus einem N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch abgetrennt werden. Zuerst gilt es die Pilotanlage in Betrieb zu nehmen und die Steuerung inklusive der Regelparameter zu parametrieren. Anschließend wird der entwickelte Prozess optimiert. In geeigneten Parameterstudien soll der Einfluss auf die N<sub>2</sub>-Ausbeute und die Feedkapazität experimentell untersucht werden.

Die experimentellen Daten werden verwendet, um das bestehende Simulationsmodell von Salazar Duarte [29] an die Prozessbedingungen anzupassen, zu erweitern und zu validieren. In das Modell soll das entwickelte Taktschema und ein geeignetes Koadsorptionsmodell implementiert werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte:

- Kapitel 1: Überblick über den Stand der Technik und der Aufgabenstellung.
- Kapitel 2: Vorstellung der Grundlagen der Adsorption sowie der Basis für die mathematische Beschreibung des Adsorptionsprozesses.

- Kapitel 3: Beschreibung des Aufbaus der Versuchsanlage und die Versuchsdurchführung. Die Versuche gliedern sich in Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung, Aufnahme einer Durchbruchskurve und den zyklischen 3-Adsorberprozess.
- Kapitel 4: Erklärung des Aufbaus des Simulationsmodells und der zugrundeliegenden Gleichungen inklusive der Randbedingungen.
- Kapitel 5: Darstellung der experimentellen Ergebnisse und Diskussion.
- Kapitel 6: Modellvalidierung durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit denen der Simulation. Unterteilung in Untersuchung des Wärmetransports, der Durchbruchskurve und den zyklischen Prozess.
- Kapitel 7: Parameterstudie zum Einfluss des Adsorptionsdrucks, der Adsorptionstemperatur und der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids mithilfe des validierten Simulationsmodells. Vergleich der N<sub>2</sub>-Ausbeute und der CO<sub>2</sub>-Feedkapazität.
- Kapitel 8: Zusammenfassung der Arbeit und einen Ausblick über potentielle, zukünftige Forschungsthemen.

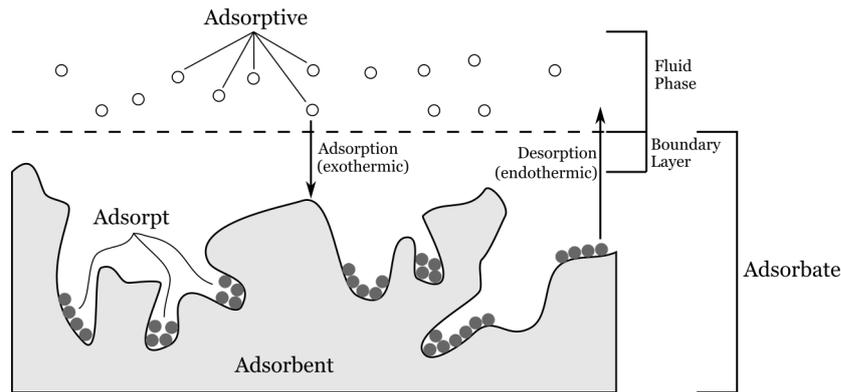
# 2 Theoretischer Hintergrund

## 2.1 Adsorption

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Adsorption sowie die wichtigsten Fachbegriffe erklärt. Des Weiteren werden einige typische Adsorbentien, das Adsorptionsgleichgewicht und auch die Kinetik der Adsorption beschrieben. Viele Aspekte gelten sowohl für die Gas- als auch die Flüssigphasenadsorption. Der Fokus dieser Arbeit liegt jedoch ausschließlich auf der Gasphasenadsorption.

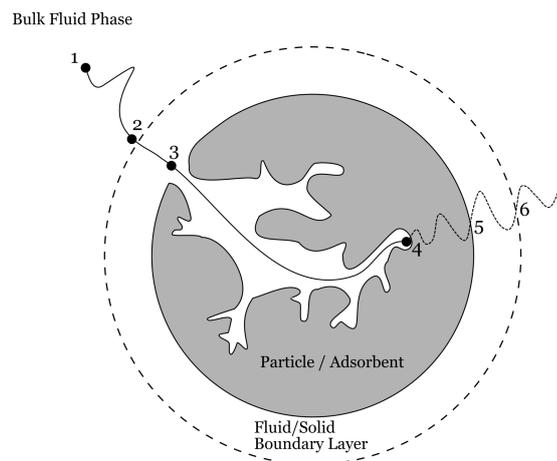
### 2.1.1 Grundlagen

Die Adsorption beschreibt die Anlagerung eines Atoms oder Moleküls aus der Gas- oder Flüssigphase an einen Feststoff. Die Umkehrung dieses Vorgangs nennt sich Desorption. Abbildung 2.1 zeigt einen Ausschnitt der Feststoffoberfläche und verdeutlicht die im folgenden genannten Begriffe. Prinzipiell wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Die Bindung bei der Physisorption beruht auf intermolekularen Kräften, wie van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Dipolkräfte. Im Gegensatz dazu geht das Fluid bei der Chemisorption eine chemische Bindung mit dem Feststoff ein und ist somit deutlich stärker gebunden. Bei dem Feststoff handelt es sich üblicherweise um ein poröses Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche, welches als Adsorbens bezeichnet wird. Befindet sich das zu adsorbierende Molekül noch in der gasförmigen Phase wird es als Adsorptiv bezeichnet; Nach der Adsorption als Adsorpt. Das Adsorpt zusammen mit dem Adsorbens bildet das Adsorbat. Bei der Adsorption wird Energie in Form von Wärme frei, da es sich um einen exothermen Prozess handelt. Diese Energie wird als Adsorptionenthalpie bezeichnet und dient als Maß der Bindungsstärke. [30–32]



**Abbildung 2.1:** Begriffsdefinition bei der Adsorption (in Anlehnung an [10]).

Während den Adsorptionsprozessen liegt ein komplexes Zusammenspiel von Stoff- und Wärmetransportvorgängen vor. Abbildung 2.2 zeigt die einzelnen Stofftransportvorgänge aus der Bulkphase bis an die innere Oberfläche eines porösen Adsorbenspartikels. Zusätzlich ist die Abfuhr der freiwerdenden Adsorptionswärme dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption (in Anlehnung an [10]).

Die einzelnen Teilschritte aus Abbildung 2.2 sind:

- 1 → 2 : Äußerer Stofftransport: Konvektiver und diffusiver Stofftransport des Adsorptivs aus der Bulkphase an die Grenzschicht um das Adsorbenspartikel.
- 2 → 3: Stofftransport in der Grenzschicht: Diffusiver Stofftransport durch die Grenzschicht an die Oberfläche des Adsorbensorns (Filmdiffusion).
- 3 → 4: Innerer Stofftransport: Diffusiver Stofftransport in den Poren. Überlagerung verschiedener Diffusionsmechanismen, wie Knudsendiffusion, freie Gasdiffusion, Oberflächendiffusion, viskose Strömung und interkristalliner Diffusion, anschließend Adsorption

und Bildung des Adsorbatkomplexes unter Freisetzung der Adsorptionsenthalpie. Eine detaillierte Erläuterung der einzelnen Diffusionsmechanismen erfolgt in Kapitel 2.1.5.

4 → 5: Wärmetransport im Partikel: Abfuhr der freiwerdenden Adsorptionswärme durch Wärmeleitung im Adsorbenspartikel an die Grenzschicht.

5 → 6: Wärmetransport in der Grenzschicht: Wärmeleitung durch die Grenzschicht um das Adsorbenskorn.

6 → 7: Äußerer Wärmetransport: Abtransport der thermischen Energie von der Grenzschicht in die Bulkphase mittels Konvektion und Strahlung.

Bei der Desorption laufen die einzelnen Schritte aus Abbildung 2.2 in umgekehrter Reihenfolge ab. Ad- und Desorption stehen bei Adsorptionsprozessen im thermodynamischen Gleichgewicht. [10, 33]

In der Adsorbensschüttung tritt parallel zur Wärmeübertragung durch Konvektion, Wärmestrahlung auf. Bei Adsorptionsprozessen wird der Wärmetransport durch Strahlung üblicherweise nicht berücksichtigt. Aufgrund der geringen Temperaturdifferenzen in der Adsorbensschüttung, wodurch benachbarte Adsorbenspartikel annähernd dieselbe Temperatur besitzen, ist der Einfluss der Wärmestrahlung im Vergleich zur konvektiven Wärmeübertragung vernachlässigbar. [33]

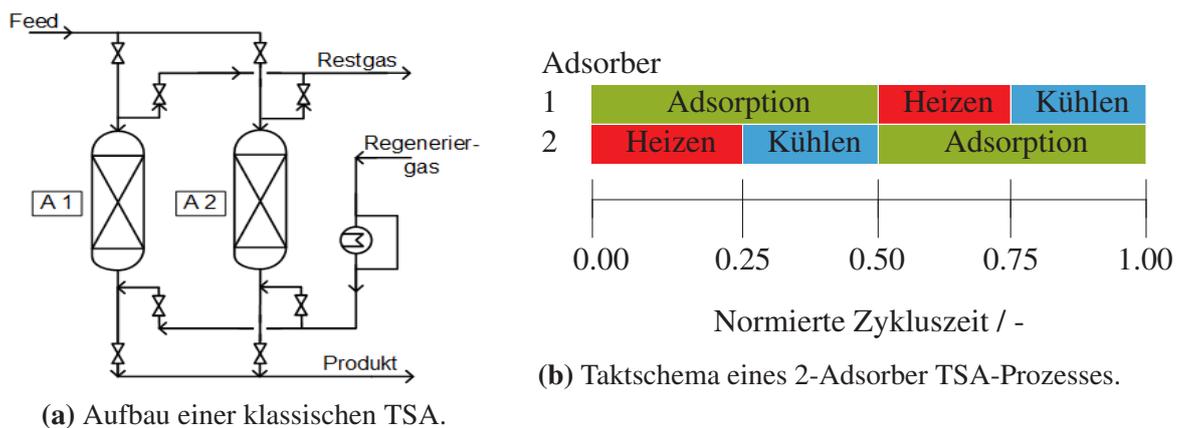
## 2.1.2 Prozesse

Aufgrund ihres exothermen Charakters zählt die technische Adsorption zu den thermischen Trennverfahren. Generell werden Adsorptionsprozesse in der Industrie zur Gastrennung und -reinigung eingesetzt. Da die Adsorption ein diskontinuierliches Verfahren ist, sind mindestens zwei Adsorber nötig, um einen quasi-kontinuierlichen Prozess zu realisieren. Mindestens ein Adsorber befindet sich im Adsorptionsschritt, in dem die abzutrennende Komponente adsorbiert. Das Adsorbens der anderen Adsorber wird währenddessen regeneriert, was bedeutet, dass die adsorbierten Komponenten wieder desorbieren. Die Methode der Adsorbensregenerierung liefert eine gängige Grundlage zur Klassifizierung von Adsorptionsprozessen. Es wird zwischen Temperaturwechsel-, Druckwechsel und Konzentrationswechseladsorptionsanlagen (engl.: Concentration Swing Adsorption, kurz: CSA) unterschieden. [9] Des Weiteren existieren Verfahren, welche verschiedene Regeneriermechanismen kombinieren, z.B. Druck- und Temperaturwechsel (PTSA-Verfahren) [34].

Bei einer konventionellen TSA erfolgt die Regenerierung des Adsorbens bei deutlich höherer Temperatur als die Adsorption. Das Aufheizen des Adsorbens erfolgt durch ein heißes Regeneriergas, z.B. gereinigtes Produkt, Stickstoff oder ein Inertgas, welches den Adsorber durchströmt. Anschließend wird kaltes Regeneriergas durch den Adsorber geleitet, um das

Adsorbens wieder abzukühlen. Das Regeneriergas hat nicht nur die Aufgabe der Temperierung des Adsorbens, sondern fungiert ebenfalls als Spülgas, d.h. spült die desorbierten Komponenten aus dem Adsorber. [9, 35] Unter speziellen Voraussetzungen kann der Kühltakt ohne negative Folgen entfallen und direkt nach dem Heizschritt mit der Adsorption begonnen werden [36]. Aufgrund der üblicherweise limitierten Regeneriergasmenge dauert der Regenerierschritt relativ lange, so dass Zykluszeiten von 8-12 Stunden resultieren. Durch diese langen Zykluszeiten ist ein TSA-Prozess nur für die Abtrennung von Spurenkomponenten oder Verunreinigungen im unteren Prozentbereich wirtschaftlich [10]. Müssen größere Mengen abgetrennt werden, wird mehr Adsorbens benötigt, um die geforderte Produktreinheit zu gewährleisten. Folglich sind ebenfalls eine höhere Regeneriergasmenge oder längere Regenerierzeiten das Resultat. Des Weiteren wird bei der Adsorption höherer Gehalte eine nennenswerte Adsorptionswärme freigesetzt, die das Adsorbens erwärmt und somit die Adsorbenskapazität reduziert. Dies führt wiederum zu größeren Adsorbensmengen.

Üblicherweise werden TSAs zur Abtrennung stark adsorbierender Komponenten oder zur Feinreinigung eingesetzt. Große Anwendung finden sie in der Gastrocknung und CO<sub>2</sub>-Abtrennung, z.B. vor kryogenen Luftzerlegern. Abbildung 2.3 zeigt einen vereinfachten Aufbau und ein Taktschema eines 2-Adsorber TSA-Prozesses.



**Abbildung 2.3:** Aufbau und Taktschema eines einfachen TSA-Prozesses (in Anlehnung an [9, 33]).

Die Adsorptionsrichtung in Abbildung 2.3a ist von oben nach unten. Prinzipiell kann die Strömungsrichtung auch umgekehrt werden, in Abhängigkeit der auftretenden Druckverluste bei der Durchströmung. Die Regeneration findet in umgekehrter Strömungsrichtung zur Adsorption statt. Die desorbierten Verunreinigungen werden zusammen mit dem Regeneriergas ins Restgas geleitet. Je nach Anwendungsgebiet wird dieses Restgas einer weiteren Aufbereitung zugeführt oder verworfen.

Aus dem Taktschema aus Abbildung 2.3b ist ersichtlich, dass sich die beiden Adsorber abwechselnd im Adsorptionsschritt oder in der Regenerierphase befinden. Durch diese Verschaltung wird permanent Feed abgenommen und kontinuierlich gereinigtes Produkt erzeugt. Ebenso wird

konstant Regeneriergas benötigt, um entweder zu kühlen oder zu heizen. [9]

Bei der PSA erfolgt die Regenerierung des Adsorbens durch Druckabsenkung, welche durch Anlegen eines Vakuums verstärkt werden kann. Üblicherweise wird zusätzlich zur Druckabsenkung das Adsorbens mit Produkt gespült, um die Desorption zu verstärken und die desorbierten Komponenten auszutragen. Während der Regeneration kann es zu einer starken Abkühlung des Adsorbens kommen, da die Desorption ein endothermer Prozess ist. Durch die Abkühlung wird das thermodynamische Gleichgewicht verschoben und so die Adsorption begünstigt und die Regeneration verschlechtert. Um diesen Malus einzugrenzen, werden bevorzugt Adsorbentien mit schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens eingesetzt. Die Zykluszeit ist im Vergleich zu TSA-Anlagen deutlich kürzer und liegt im Bereich von Minuten. Dies ermöglicht eine wirtschaftliche Bulkphasentrennung. Die bedeutendsten Anwendungsgebiete der Druckwechseladsorption finden sich im Bereich der Wasserstoffreinigung und der nicht-kryogenen Luftzerlegung. [33] In Abbildung 2.4 ist ein Taktschema einer PSA mit vier Adsorbern dargestellt.

Adsorber												
1	Adsorption			E1	S	E2	D	Spülen	R2	R1	R	
2	D	Spülen	R2	R1	R		Adsorption		E1	S	E2	
3	E1	S	E2	D	Spülen	R2	R1	R		Adsorption		
4	R1	R		Adsorption			E1	S	E2	D	Spülen	R2

**Abbildung 2.4:** 4-Adsorber PSA-Taktschema; E = Druckausgleich, S = Spülgasproduktion, D = Entspannung ins Restgas, R = Druckaufbau (in Anlehnung an [9]).

Während des Adsorptionsschritts wird Feedgas üblicherweise von unten in den Adsorber geleitet. Die Verunreinigungen adsorbieren und gereinigtes Produkt verlässt den Adsorber auf der Kopfseite. Anschließend wird über vier Schritte der Druck im Adsorber abgebaut. In den Schritten E1 und E2 (engl.: Equalization) wird die gespeicherte Produktmenge im Kopf des Adsorbers genutzt. Hierfür wird auf der Kopfseite Gas entnommen und in einen anderen Adsorber geleitet, der sich zeitgleich im R1 bzw. R2-Schritt (engl.: Repressurization) befindet. Die Druckabsenkung im E2 wird gestoppt, bevor die abzutrennende Komponente durchbricht. Diese Schritte werden als Druckausgleiche bezeichnet. Durch die Druckausgleiche kann die Ausbeute der schwächer adsorbierenden Komponenten signifikant gesteigert werden. Wird direkt nach dem Adsorptionsschritt auf Desorptionsdruckniveau entspannen, ohne das gespeicherte Gas zumindest teilweise zu nutzen, geht zu viel Produkt verloren. Im S-Schritt (engl.: Supply purge) wird der Adsorber ebenfalls über die Kopfseite entspannt. Das abströmende Gas dient als Spülgas für den Adsorber, der sich parallel im Spülschritt befindet. Durch diesen Spülschritt werden die desorbierten Komponenten aus dem Adsorber gespült. Während des Spülschritts

wird der Partialdruck der abzutrennenden Komponente in der Gasphase abgesenkt und somit das Gleichgewicht weiter in Richtung Desorption verschoben. Im D-Schritt (Dump) wird der Adsorber nach unten auf das Regenerationsdruckniveau entspannt. Dieses abströmende Gas wird zusammen mit dem abströmenden Gas aus dem Spülschritt als Restgas zusammengefasst. Dieses Restgas wird zum Beispiel bei einer H<sub>2</sub>-PSA üblicherweise thermisch verwertet. Im Anschluss an den Spültakt folgt der Druckaufbau. In den Takten R1 und R2 wird der Druck durch das abströmende Gas aus den E1- und E2-Takten erhöht. Im finalen R-Takt wird entweder Feed oder gereinigtes Produkt zugeführt, um anschließend wieder auf Adsorptionsdruckniveau zu gelangen. Anschließend kann der Zyklus von Neuem mit dem Adsorptionsschritt beginnen. Die drei anderen Adsorber durchlaufen zeitversetzt dieselbe Sequenz. [9]

Bei einer CSA erfolgt die Desorption der adsorbierten Komponenten durch Verdrängung. Ein Beispiel hierfür ist die Regeneration mittels Wasserdampf. Nahezu alle gebräuchlichen Adsorbentien besitzen eine sehr hohe Wasseraffinität, d.h. Wasser wird bevorzugt adsorbiert. Durch die Wasseradsorption werden bereits adsorbierte Komponenten verdrängt und gehen in die Gasphase über. Anschließend muss in diesem Fall das Wasser wieder desorbiert werden, bevor der Adsorber wieder in den Adsorptionsschritt wechseln kann. [10, 35]

### **2.1.3 Adsorbentien**

Die geeignete Wahl der Adsorbentien entscheidet maßgeblich über die Trennleistung des Adsorptionsprozesses. Da die Adsorption nur auf der Oberfläche stattfindet werden üblicherweise poröse Materialien mit einer großen spezifischen Oberfläche eingesetzt. Je nach Trennaufgabe gibt es verschiedene Anforderungen an die Adsorbentien. Generell sind eine hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität sowie eine hohe Selektivität bei geringen Kosten gefordert. Des Weiteren soll das Adsorbens eine gute Kinetik der abzutrennenden Komponente, einen definierten Partikel- und Porendurchmesser aufweisen. In technischen Adsorptionsprozessen werden häufig verschiedene Adsorbentien kombiniert, so dass jede Schicht eine spezifische Trennaufgabe übernimmt. [31]

Speziell der Porendurchmesser spielt für Adsorptionsprozesse eine entscheidende Rolle. Die Porengröße beeinflusst die Kinetik, sprich die Geschwindigkeit der Adsorption. Des Weiteren kann aufgrund des Verhältnisses von Poren- zu Moleküldurchmesser eine Gastrennung erfolgen. [37] Gemäß der internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) lassen sich die Poren in drei verschiedene Klassen einteilen, siehe Tabelle 2.1.

**Tabelle 2.1:** IUPAC-Klassifizierung nach Porendurchmesser [38].

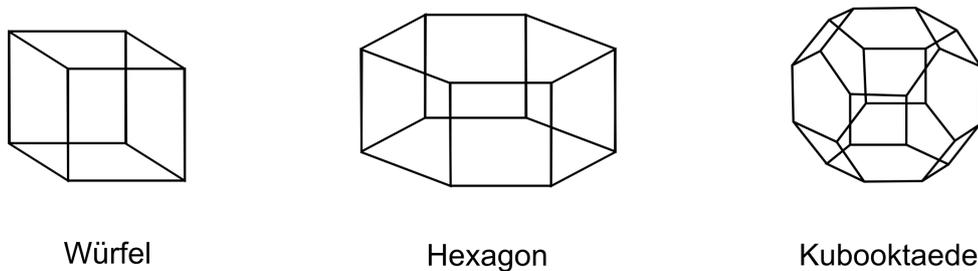
Porenklasse	Porendurchmesser / nm
Mikroporen	< 2.0
Mesoporen	2.0 – 50
Makroporen	> 50

Im Folgenden werden die wichtigsten technischen Adsorbentien vorgestellt.

### 2.1.3.1 Zeolithe

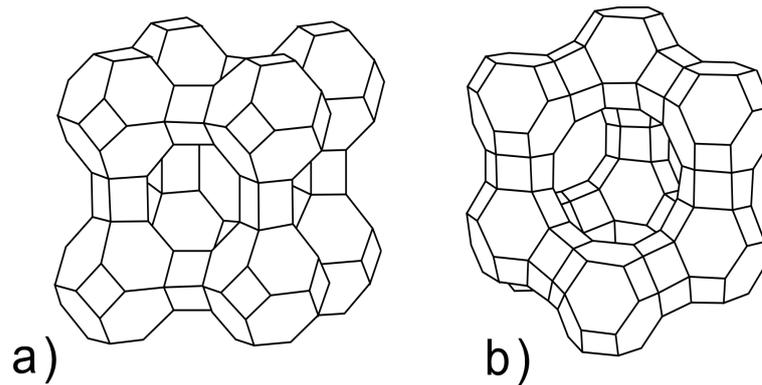
Zeolithe, auch Molekularsieb genannt, sind poröse Feststoffe aus kristallinen Alumosilicate. Sie bestehen hauptsächlich aus  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. Diese Primärbausteine werden über ein Sauerstoffion zu Sekundärbausteinen verbunden. So können beispielsweise acht Tetraeder zu einer Würfelstruktur kombiniert werden. Die negative Ladung der  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder wird durch ein Metallkation kompensiert. Neben Calcium-, Kalium- oder Natriumkationen ist Wasser in Form von Kristallwasser im Komplex gebunden.

Abbildung 2.5 zeigt Beispiele verschiedener Sekundärbausteine. Für eine vereinfachte Darstellung werden nur jeweils die Aluminium- und die Siliziumatome der primären Bausteine dargestellt. Die Sauerstoffatome liegen jeweils in der Nähe der Mitte auf einer Kante. [39]



**Abbildung 2.5:** Vereinfachte Darstellung dreier Sekundärbausteine. Knotenpunkte stehen jeweils für ein Al- oder Si-Atom. Die verbindenden O-Atome sind nicht dargestellt. [39]

Durch Verknüpfung der Sekundärbausteine aus Abbildung 2.5 lassen sich wiederum neue Käfigstrukturen erzeugen. Werden beispielsweise acht Kubooktaeder über die quadratischen Flächen mit Würfeln zusammengefügt, so ergibt sich eine Würfelstruktur die als Zeolith-Kristall Typ A bezeichnet wird. Beim Typ X und Y sind die sechseckigen Flächen der Kubooktaeder mittels hexagonaler Prismen verbunden. Die Käfigstrukturen des Typ A und X bzw. Y sind in Abbildung 2.6 graphisch dargestellt.



**Abbildung 2.6:** Struktur eines a) Zeolith Typ A und b) Zeolith Typ X und Y [39].

Das Si/Al-Verhältnis liegt bei einem Typ A Zeolithen zwischen 1 und 6. Die Kationen bestimmen jeweils die Porengröße. Anhand dieser Porengröße werden verschiedene A-Typen definiert: 3A, 4A und 5A sind die am häufigsten eingesetzten. Tabelle 2.2 zeigt eine Übersicht gebräuchlicher Zeolithtypen, deren Kation und charakteristischen Porendurchmesser.

Einziger Unterschied zwischen Typ X und Y ist ihr Si/Al-Verhältnis; sie besitzen dieselbe Käfigstruktur. Beim Typ X liegt ein Si/Al-Verhältnis von 1 – 1.5 vor, wohingegen beim Typ Y das Verhältnis größer 1.5 ist. Verglichen zum Typ A besitzen diese Zeolithe deutlich größere Porenöffnungen. Durch Ionenaustausch kann die Selektivität maßgeblich modifiziert werden. [9, 39]

**Tabelle 2.2:** Übersicht relevanter Zeolithe in der Adsorptionstechnik [9].

Typ	Kation	Effektiver Porendurchmesser / nm
3A	K <sup>+</sup>	0.29
4A	Na <sup>+</sup>	0.38
5A	Ca <sup>2+</sup>	0.44
10X	Ca <sup>2+</sup>	0.80
13X	Na <sup>+</sup>	0.74
Y	Na <sup>+</sup>	0.80

Für die technische Anwendung in Adsorptionsprozessen werden die Zeolithkristalle mithilfe eines Binders zu Kugeln oder Pellets geformt. Je nach Trennaufgabe, bzw. in Abhängigkeit des kritischen Moleküldurchmessers der abzutrennenden Komponente, ist ein entsprechender Zeolith auszuwählen. Neben der Adsorption werden Zeolithe als Katalysator und als Ionenaustauscher in Waschmitteln zur Wasserenthärtung eingesetzt [10].

### 2.1.3.2 Kohlenstoffhaltige Adsorbentien

Aktivkohlen und Kohlenstoffmolekularsiebe können als kohlenstoffhaltige Adsorbentien zusammengefasst werden. Aktivkohlen bestehen zum größten Teil aus Kohlenstoff und weisen ein breites Porenspektrum bei einer hohen spezifischen Oberfläche auf. Die Herstellung erfolgt aus Nussschalen, Torf, Holz-, Braun- oder Steinkohle. Für die Anwendung in Adsorptionsanlagen werden Granulate oder Pellets verwendet. Typische Einsatzgebiete liegen in der Abtrennung von Lösemitteln, Kohlenwasserstoffen, CO<sub>2</sub> oder schwefelhaltige Komponenten.

Kohlenstoffmolekularsiebe werden durch eine spezielle Nachbehandlung der Aktivkohle hergestellt. Durch diesen Herstellprozess ergeben sich Porendurchmesser in einem definierten Bereich. Nur die Moleküle mit einem kleineren Moleküldurchmesser als der Porendurchmesser können adsorbieren. Folglich kann eine Trennung aufgrund des Moleküldurchmessers erfolgen. Dies wird als Molekularsiebeffekt bezeichnet. Durch diese spezielle Eigenschaft können Kohlenstoffmolekularsiebe zum Beispiel für die Gewinnung von Stickstoff aus Luft eingesetzt werden. [10]

### 2.1.3.3 Silicagel

Silicagel oder auch Kieselgel wird aus Kieselsäure hergestellt und besitzt ein glasartiges Aussehen. Das Porengefüge wird durch Waschung und Trocknung beeinflusst, wodurch eng- und weitporige Silicagele resultieren. Der Porendurchmesser liegt zwischen 2 und 10 nm. [31] In der chemischen Struktur von Silicagelen sind Siliziumatome mit Sauerstoffatomen verbunden, die nach außen hin mit OH-Gruppen gesättigt sind. Durch diese OH-Gruppen können bevorzugt Wasser, Alkohole und Amine über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden. Für die Desorption von Wasser ist eine mäßige Temperaturerhöhung auf ca. 150 °C ausreichend. Folglich werden Silicagele typischerweise als Trocknungsmittel eingesetzt. [10] Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Trennung von Kohlenwasserstoffen, da bevorzugt ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen adsorbieren [9].

### 2.1.4 Gleichgewicht

Das thermodynamische Gleichgewicht der Adsorption wird üblicherweise mittels Adsorptionsisothermen beschreiben. Eine Isotherme beschreibt den Zusammenhang zwischen Beladung, d.h. der adsorbierten Menge, und dem Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase. 1985 teilte die IUPAC die Adsorptionsisothermen in sechs verschiedene Gruppen ein. Thommes et al. [40] haben diese Klassifizierung überarbeitet und aktualisiert, siehe Abbildung 2.7. Die Pfeile stehen für die Messrichtung bzw. für Ad- oder Desorption.

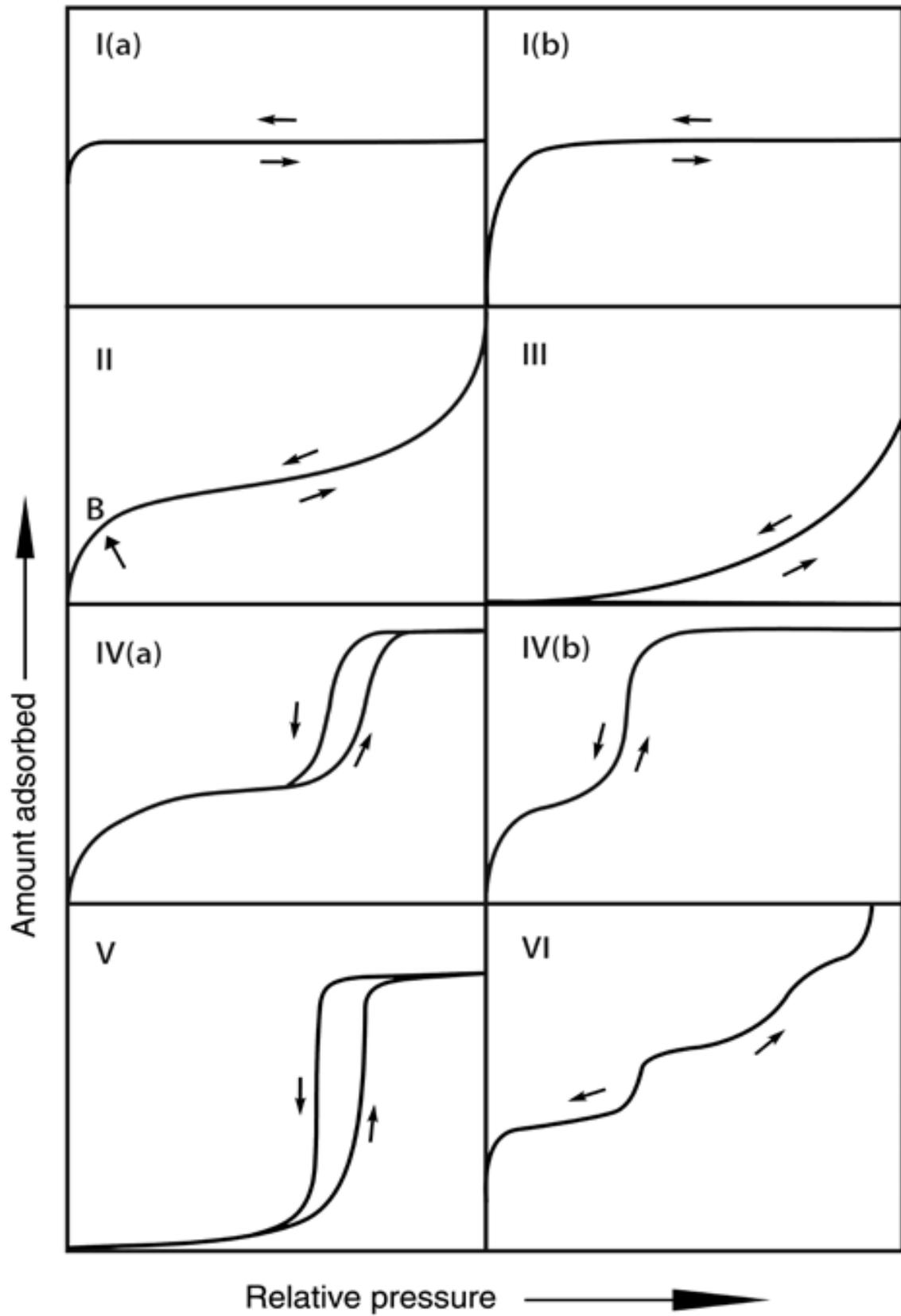


Abbildung 2.7: Klassifizierung von Adsorptionsisothermen [40].

Die Typ I Isotherme aus Abbildung 2.7 steigt zu Beginn schlagartig an, flacht anschließend ab und erreicht einen Grenzwert. Dieser Typ beschreibt die Monolagenadsorption, d.h., ist die Oberfläche des Adsorbens vollständig belegt, findet keine weitere Adsorption mehr statt. Bei der Monolagenadsorption ist jedes adsorbierte Molekül in direktem Kontakt mit der Oberfläche des Adsorbens. Mikroporöse Adsorbentien mit einer relativ kleinen äußeren Oberfläche (Oberfläche außerhalb der Poren) weisen ein Adsorptionsverhalten gemäß Typ I auf, wie z.B. Zeolithe. Die von Typ II beschriebene Adsorptionsisotherme zeigt zu Beginn ebenfalls eine Monolagenadsorption. Bei weiterer Erhöhung des Partialdrucks setzt Mehrschichtenadsorption ein, bei der nicht mehr alle adsorbierten Moleküle in direktem Kontakt mit dem Adsorbens stehen. Typ II tritt bei der Physisorption an nichtporösen oder Adsorbens mit hauptsächlich Makroporen auf. Typ III weist einen exponentiellen Anstieg der Beladung mit steigendem Partialdruck auf. Dieser Typ zeigt keine eindeutige Monolagenadsorption, sondern einen fließenden Übergang zur Mehrschichtenadsorption. Bei Typ IV tritt zu Beginn bei kleinen Partialdrücken eine Monolagenadsorption auf. Bei höheren Partialdrücken setzt Kapillarkondensation ein. Bei der Kapillarkondensation kondensieren die adsorbierten Moleküle zu einer flüssigkeitsähnlichen Phase in den Poren. [40] Dieses Phänomen tritt bei Porendurchmessern kleiner 100 nm auf [10]. Durch die Kapillarkondensation kommt es zur Ausbildung einer Hysterese. Existieren bei einem definierten Partialdruck zwei verschiedene Gleichgewichtsbeladungen, wird dies als Hysterese bezeichnet. Je nachdem, ob der Partialdruck während der Messung der Isotherme erhöht oder abgesenkt wird (Ad- oder Desorption), ergeben sich unterschiedliche Beladungen. Typisch für Typ IV-Isothermen ist ein Sättigungsplateau bei hohen Partialdrücken. Der Typ V ist zu Beginn vergleichbar mit dem Typ III: Bei geringen Partialdrücken liegen schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens vor, so dass nur eine sehr geringe Beladung resultiert. Erst mit erhöhtem Partialdruck können allmählich mehr Moleküle adsorbieren. Im Gegensatz zur Typ III Isotherme tritt bei Typ V Kapillarkondensation auf und somit ein signifikant unterschiedlicher Verlauf. Durch die Kapillarkondensation tritt ebenfalls wie bei Typ IV eine Hysterese auf. Die Mehrlagenadsorption in einzelnen Schichten wird durch den Typ VI beschrieben. Jede Stufe steht für die vollständige Beladung einer Schicht. [40]

#### 2.1.4.1 Reinstoffadsorption

Um Isothermen mathematisch zu beschreiben, wurden diverse theoretische, physikalische oder empirische Modelle entwickelt. Am weitesten verbreitet sind die Modelle von Langmuir, Freundlich, Toth, Sips oder BET. [37] Der Inhalt dieses Kapitels bezieht sich ausschließlich auf die Langmuir-Isothermenbeschreibung, da diese für die Simulation des Adsorptionsprozesses in dieser Arbeit verwendet wird.

Die Langmuir-Gleichung ist thermodynamisch und physikalisch basiert und legt folgende Annahmen zu Grunde [10, 37]:

- Energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze
- Alle Adsorptionsplätze sind zugänglich und besetzbar
- Keine Wechselwirkung der adsorbierten Komponenten
- Gasphase verhält sich nach dem idealen Gasgesetz
- Ausschließlich Monolagenadsorption

Die Langmuir-Gleichung beschreibt somit eine Isotherme vom Typ I aus Abbildung 2.7. Mathematisch kann die Gleichgewichtsbeladung mit folgender Formel errechnet werden:

$$q_i^* = q_\infty \cdot \left( \frac{b(T) \cdot p_i}{1 + b(T) \cdot p_i} \right) \quad (2.1)$$

Der temperaturabhängige Langmuir-Parameter  $b$  wird durch Formel 2.2 beschrieben. [37]

$$b(T) = b_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R \cdot T}\right) \quad (2.2)$$

Basierend auf der klassischen Langmuir-Isotherme kann die dual-site Langmuir-Isotherme abgeleitet werden. Entgegen der grundlegenden Annahmen beschreibt sie zwei energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze. Mathematisch lässt sie sich als Summe zweier Langmuirterme ausdrücken, siehe Formel 2.3. [9] Laut Li et al. [41] lässt sich mit einer dual-site Langmuir-Isotherme die CO<sub>2</sub>-Adsorption an Zeolithe 13X gut beschreiben.

$$q_i^* = q_{\infty,1} \cdot \left( \frac{b_1(T) \cdot p_i}{1 + b_1(T) \cdot p_i} \right) + q_{\infty,2} \cdot \left( \frac{b_2(T) \cdot p_i}{1 + b_2(T) \cdot p_i} \right) \quad (2.3)$$

#### 2.1.4.2 Mehrkomponentenadsorption

Die Aufgabe industrieller Adsorptionsprozesse besteht üblicherweise in der Trennung von Gasgemischen. Folglich liegt äußerst selten eine ausschließliche Reinstoffadsorption vor. Durch die verschiedenen Komponenten im Gasgemisch tritt Koadsorption aber auch eine Verdrängung schwächer adsorbierter Komponenten auf. Es gibt eine Mehrzahl von Koadsorptionsmodellen, teilweise thermodynamisch begründet, teilweise empirisch. Für technische Adsorptionsprozesse wird am häufigsten die von Myers und Prausnitz [42] postulierte Theorie der ideal adsorbierten Lösung (engl.: Ideal Adsorbed solution theory, kurz: IAST) angewendet. Obwohl sich viele Gemische nicht ideal verhalten ist die IAST eine praktikable und einfache Annäherung, um aus den Reinstoffisothermen die Mehrkomponentenadsorption abzuleiten. [31]

Bei der IAST wird von einer adsorbierten Lösung ausgegangen und somit die Analogie zum

Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht gezogen. Als Basis für das thermodynamische Gleichgewicht wird angenommen, dass das chemische Potential der Gasphase gleich dem chemischen Potential der adsorbierten Phase entspricht [33]:

$$\mu_{i,g} = \mu_{i,ads} \quad (2.4)$$

Das chemische Potential der Gasphase kann mittels Formel 2.5 beschrieben werden.

$$\mu_{i,g} = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{y_i \cdot p}{p^*}\right) \quad (2.5)$$

Die Berechnung des chemischen Potentials der adsorbierten Phase erfolgt über Formel 2.6.

$$\mu_{i,ads} = \mu_i^0(T, \pi) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i^S(\pi)}{p^*}\right) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad (2.6)$$

Der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  ist ein Maß für reales Verhalten. Da bei der IAST-Modellvorstellung Idealität angenommen wird, ist  $\gamma_i$  gleich eins. Aufgrund der Analogie zwischen adsorbierter und flüssiger Phase wird die Konzentration der adsorbierten Komponente mit  $x_i$  bezeichnet. Da das chemische Potential vom Spreitungsdrucks  $\pi$  und der Temperatur abhängt, kann das chemische Potential der adsorbierten Phase auch in Abhängigkeit des Dampfdrucks  $p_i^S(\pi)$  beschrieben werden. [37]  $p_i^S(\pi)$  entspricht dem Partialdruck der reinen Komponente, falls in der adsorbierten Phase der Spreitungsdruck  $\pi$  herrscht [43]. Werden Gleichung 2.5 und 2.6 in Gleichung 2.4 eingesetzt, so ergibt sich:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^S(\pi) \quad (2.7)$$

Als Spreitungsdruck  $\pi$  wird die Änderung der Oberflächenspannung durch die Adsorption bezeichnet [31]. Bei der IAST wird angenommen, dass das Adsorbat als zweidimensionales Gas beschrieben werden kann. Folglich kann der Spreitungsdruck in Abhängigkeit der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Fläche berechnet werden, siehe Formel 2.8.

$$\pi = \frac{q_i \cdot R \cdot T}{A} = \frac{R \cdot T}{A} \int_0^{p_i^S} \frac{q_i(p_i)}{p_i} dp_i \quad (2.8)$$

Nach der IAST entspricht der Spreitungsdruck der reinen Komponente gleich dem Spreitungsdruck der Komponente in der Mischung und zusätzlich auch dem Spreitungsdruck aller Komponenten, siehe Formel 2.9.

$$\pi_1 = \pi_2 = \dots = \pi \quad (2.9)$$

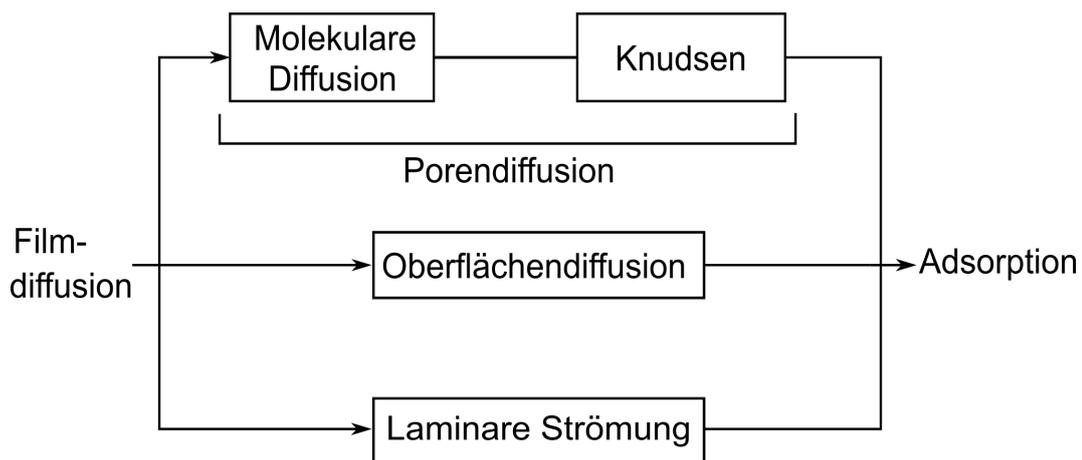
Für einige Isothermengleichungen lässt sich Gleichung 2.8 analytisch lösen. So kann z.B. für eine Langmuir-Isotherme die Gleichgewichtsbeladung der Mischung aus den Reinstoffisothermen berechnet werden. Für eine Langmuir-Isotherme ergibt sich: [37]

$$\frac{A \cdot \pi}{R \cdot T} = q_{\infty} \cdot \ln(1 + b_i(T) \cdot p_i) \quad (2.10)$$

Für stark nicht-ideale Gasgemische wurde u.a. die Theorie der realen adsorbierten Lösung (engl.: real adsorbed solution theory, kurz: RAST) entwickelt. Zur Berechnung der RAST werden die Aktivitätskoeffizienten benötigt. Es existieren diverse Berechnungsmöglichkeiten für die Aktivitätskoeffizienten, wofür aber experimentelle Daten für das jeweilige Stoffsystem erforderlich sind. [37] Ladshaw et al. [44] und Qi et al. [45] stellen jeweils eine Methode vor, mit welcher die Aktivitätskoeffizienten ohne Messung von Mehrkomponentenisothermen bestimmt werden können.

### 2.1.5 Kinetik

Die Adsorptionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit des Stofftransports von der fluiden Phase zum adsorptiven Zentrum. Dieser ist maßgeblich durch Diffusionsvorgänge im Adsorbenskorn und im Grenzfilm um den Partikel bestimmt, siehe Abbildung 2.2. Die einzelnen Diffusionsmechanismen können als Transportwiderstände gesehen werden. [10] Abbildung 2.8 zeigt den Zusammenhang der verschiedenen Diffusionsmechanismen bei der Adsorption.



**Abbildung 2.8:** Ersatzschaltbild der Diffusionswiderstände aus der Bulkphase bis zur Adsorption (in Anlehnung an [10]).

Die Filmdiffusion beschreibt den äußeren Stofftransport zwischen Bulkphase und Partikeloberfläche. Alle anderen Transportmechanismen beschreiben Vorgänge innerhalb des Adsorbenspartikels, bzw. der Poren. Die molekulare Gasdiffusion in den Poren und die Knudsen-Diffusion werden als Porendiffusion zusammengefasst. Parallel dazu verlaufen die Oberflächendiffusion und die laminare Strömung. [10] Der diffusive Stofftransport lässt sich allgemein über das erste Fick'sche Gesetz [46, 47] beschreiben, siehe Gleichung 2.11.

$$J_i = -D_{12} \cdot \nabla c_i = -c \cdot D_{12} \cdot \nabla y_i \quad (2.11)$$

Das Fick'sche Gesetz ist ein empirischer Ansatz und gilt formell nur für binäre Gemische oder für verdünnte Spezies in Mehrkomponentengemischen. Maxwell und Stefan entwickelten einen Ansatz, der auch für den Stofftransport bei Mehrkomponentensystemen angewendet werden kann. Basierend auf den Maxwell-Stefan Ansätzen wurden eine Reihe von Modellen entwickelt, wie z.B. dusty gas model. [48]

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Stofftransportmechanismen aus der Abbildung 2.8 erklärt.

### 2.1.5.1 Filmdiffusion

Die Filmdiffusion beschreibt den Stofftransport in der Grenzschicht um das Adsorbenspartikel (siehe Abbildung 2.2 Schritt 2 → 3). Der Stoffdurchgang ist abhängig von den Strömungsbedingungen und wird durch den Stoffdurchgangskoeffizienten  $\beta$  beschrieben. Üblicherweise wird ein lineares Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht angenommen. Für die Filmdiffusion vereinfacht sich Gleichung 2.11 zu:

$$J_i = \beta \cdot (c_{i,g} - c_{i,p}) \quad (2.12)$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient kann mittels Gleichung 2.13 einer Sherwood-Korrelation von Wakao und Funazkri [49] berechnet werden.

$$Sh = \frac{\beta \cdot d_p}{D_{12}} = 2 + 1.1 \cdot Sc^{(1/3)} \cdot Re_p^{0.6} \quad (2.13)$$

Gemäß Gleichung 2.13 nähert sich die Sherwood-Zahl für sehr kleine Partikel-Reynolds-Zahlen dem Grenzwert 2. Die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  wird in Kapitel 2.1.5.2 beschrieben. Die Schmidt- und Reynolds-Zahl können mit folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$Sc = \frac{\eta_g}{\rho_g \cdot D_{12}} \quad (2.14)$$

$$Re_p = \frac{u_0 \cdot d_p \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (2.15)$$

Mithilfe einer Biot-Zahl für den Stoffübergang lässt sich der Einfluss der Filmdiffusion am Gesamtwiderstand ermitteln. Ist die Biot-Zahl größer als 50 kann der Stofftransportwiderstand im Grenzfilm um den Partikel im Vergleich zu den intrapartikulären Diffusionswiderständen vernachlässigt werden. Die Biot-Zahl für den Stoffübergang kann gemäß 2.16 berechnet werden. [37]

$$Bi_{mod} = \frac{\beta \cdot d_p}{2 \cdot \varepsilon_p \cdot D_{int}} \quad (2.16)$$

### 2.1.5.2 Porendiffusion

Der Diffusionsstrom in den Poren wird mit Gleichung 2.17 beschrieben. Um den Einfluss des Porennetzwerks zu berücksichtigen, wird ein Tortuositätsfaktor  $\tau$  eingefügt. Er beschreibt die Zugänglichkeit, Erweiterungen, Verengungen und Vernetzung der Poren.  $1/\tau$  wird als Labyrinthfaktor bezeichnet. Zusätzlich zu  $\tau$  muss die Porosität des Partikels  $\varepsilon_p$  mitberücksichtigt werden. Werden diese beiden Faktoren in Gleichung 2.17 eingefügt, resultiert ein effektiver Diffusionskoeffizient:

$$J_i = -c \cdot \frac{\varepsilon_p \cdot D_i}{\tau} \nabla y_i = -c \cdot D_{eff} \nabla y_i \quad (2.17)$$

Innerhalb des Adsorbenspartikels dominieren zwei Diffusionsmechanismen: Molekulare Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion. Bei der Knudsen-Diffusion ist der Stofftransport durch Zusammenstöße zwischen Adsorptiv und Porenwand dominierend. Sie tritt auf, wenn die freie Weglänge  $\bar{\lambda}$  größer als der Porendurchmesser ist.  $\bar{\lambda}$  kann mittels folgender Formel berechnet werden:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2} \cdot \frac{V}{N_A} \quad (2.18)$$

Der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient ist definiert als:

$$D_{Kn,eff} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\varepsilon_p \cdot d_{Pore}}{\tau^{1.7}} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot M_i}} \quad (2.19)$$

Ist die freie Weglänge deutlich kleiner als der Porendurchmesser tritt molekulare Diffusion auf: Es treten häufiger Stöße zwischen den Adsorptiven als mit der Porenwand auf. [31, 47] Eine empirische Korrelation von Fuller [50] ermöglicht die Berechnung eines binären Diffusionskoeffizienten von Komponente 1 durch Komponente 2 ( $D_{12}$ ):

$$D_{12} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1.75} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{P \cdot \left( V_{D1}^{1/3} + V_{D2}^{1/3} \right)^2} \quad (2.20)$$

Durch den Labyrinthfaktor und die Partikelporosität lässt sich aus Gleichung 2.20 der effektive molekulare Diffusionskoeffizient berechnen.

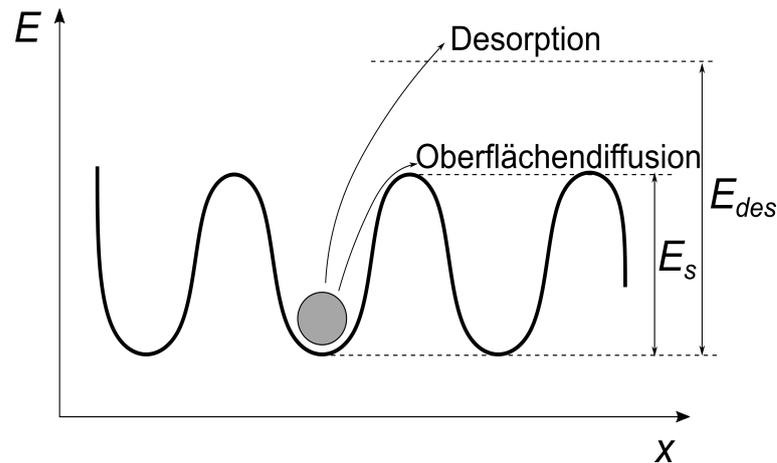
$$D_{M,eff} = \frac{\varepsilon_p \cdot D_{12}}{\tau} \quad (2.21)$$

Liegt die freie Weglänge in der Größenordnung des Porendurchmessers treten sowohl Knudsen, als auch molekulare Diffusion auf. Der effektive Diffusionskoeffizient des Übergangsgebiets kann mithilfe der Gleichung 2.22 berechnet werden. [31, 47]

$$D_{Pore,eff} = \left( \frac{1}{D_{Kn,eff}} + \frac{1}{D_{M,eff}} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

### 2.1.5.3 Oberflächendiffusion

Die Oberflächendiffusion beschreibt den Stofftransport innerhalb der adsorbierten Phase. Dieser Diffusionsmechanismus ist abhängig von der Bindungsenergie und der Beladung. Generell tritt Oberflächendiffusion bei sehr hohen Bindungsenergien und bei sehr hohen Beladungen auf. [35] Abbildung 2.9 zeigt die benötigte Energie für die Oberflächendiffusion und die der Desorption eines adsorbierten Moleküls.



**Abbildung 2.9:** Potentialdiagramm der Adsorbensoberfläche inklusive Energiebedarf für Desorption und Stofftransport in der adsorbierten Phase (in Anlehnung an [10]).

Die energetischen Minima in Abbildung 2.9 beschreiben den adsorbierten Zustand eines Moleküls. Angenommen sind energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze. Um das adsorbierte Molekül zu desorbieren ist  $E_{des}$  nötig. Für einen Wechsel zwischen den einzelnen Adsorptionsplätzen und somit für die Oberflächendiffusion ist  $E_s$  aufzubringen. Nur wenn  $E_s$  kleiner als die Desorptionsenergie ist, kann es zur Oberflächendiffusion kommen. [35]

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten existieren verschiedene Korrelationen. Da die Oberflächendiffusion parallel zur Porendiffusion stattfindet, kann der Stofftransport durch die Oberflächendiffusion aktuell nicht unabhängig von anderen Diffusionsmechanismen gemessen werden. Folglich sind für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten Annahmen zu treffen oder Anpassungen an experimentelle Daten nötig. [37, 51]

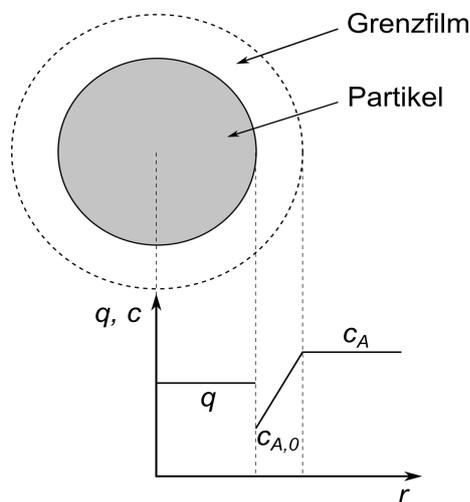
#### 2.1.5.4 Laminare Strömung in den Poren

Ist der Porendurchmesser größer als die freie Weglänge und erfolgt zusätzlich eine Änderung des Gesamtdrucks, z.B. Druckabsenkung wie bei einem PSA-Verfahren, so tritt eine laminare Strömung innerhalb der Poren auf. Diese Strömung überlagert die Diffusion und kann durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz beschrieben werden. In Analogie zu den anderen Diffusionsmechanismen wird hierfür auch ein effektiver Diffusionskoeffizient definiert, siehe Gleichung 2.23. [31, 47]

$$D_{lam} = \frac{d_{Pore}^2 \cdot \rho_g}{32 \cdot \eta_g \cdot \tau^{2.6}} \cdot \frac{R \cdot T}{M_i} = \frac{d_{Pore}^2 \cdot p}{32 \cdot \eta_g \cdot \tau^{2.6}} \quad (2.23)$$

### 2.1.5.5 Linear-Driving-Force-Ansatz

Ein weit verbreitetes Modell zur Beschreibung der Adsorptionskinetik ist der Ansatz des linearen Konzentrationsgefälles (engl.: Linear Driving Force approach, kurz: LDF-Ansatz). Dieser fasst die Widerstände der verschiedenen Transportmechanismen der vorherigen Kapitel zu einem globalen, effektiven Stofftransportkoeffizienten  $k_{LDF}$  zusammen. Dieser globale Widerstand wird auf den Grenzfilm um das Adsorbenspartikel bezogen. Der LDF-Ansatz nimmt eine konstante Beladung über den Partikelradius und ein lineares Konzentrationsprofil im Grenzfilm an. Folglich ist der LDF-Ansatz formell ausschließlich für lineare Adsorptionsisothermen gültig. Abbildung 2.10 zeigt den Beladungsverlauf und das Konzentrationsprofil eines Adsorbenspartikels mit dem LDF-Ansatz.



**Abbildung 2.10:** Beladungs- und Konzentrationsprofil eines Adsorbenspartikels nach dem Linear-Driving-Force-Ansatz (in Anlehnung an [10]).

Gleichung 2.24 beschreibt die Änderung der Beladung über der Zeit nach dem LDF-Ansatz. Als Triebkraft dient die Differenz aus der Gleichgewichtsbeladung und der aktuellen Beladung.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{LDF,i} \cdot (q_i^* - q_i) \quad (2.24)$$

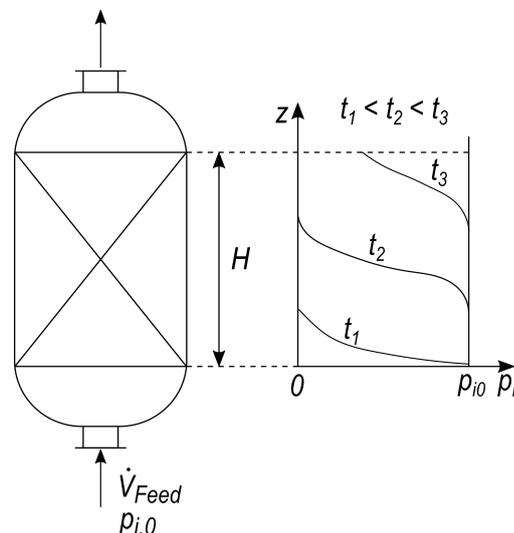
Unter der Annahme einer linearen Adsorptionsisotherme kann  $k_{LDF}$  nach dem Ansatz von Glueckauf [52] und einem modifizierten Mersmann-Ansatz mit folgender Formel angenähert werden:

$$k_{LDF,i} = 60 \cdot \frac{D_{ges}}{d_p^2} = \frac{60}{d_p^2} \cdot \frac{D_{Pore,eff}}{1 + R \cdot T \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial q_i^*}{\partial p_i}} \quad (2.25)$$

Gleichung 2.25 gilt jedoch nur für porediffusionslimitierte Prozesse. Treten laminare Strömung, Oberflächen- oder Filmdiffusion auf, so müssen deren Diffusionskoeffizienten bei der Berechnung des gesamten Diffusionskoeffizienten  $D_{ges}$  berücksichtigt werden. [10, 31]

### 2.1.6 Dynamik

Die Adsorbensschüttung in Adsorptionsprozessen wird häufig als Festbett ausgeführt [35]. Während der Durchströmung eines Festbettes ergibt sich eine zeitliche Änderung der Gaskonzentration bzw. des Partialdrucks einer Komponente und des örtlichen Beladungsprofils. Abbildung 2.11 zeigt den zeitlichen Partialdruckverlauf der Komponente  $i$  über die Adsorbereittlänge.



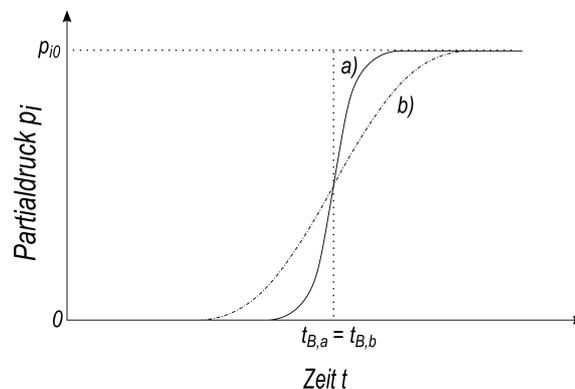
**Abbildung 2.11:** Zeitlicher Partialdruckverlauf in der Adsorbensschüttung über die Bettlänge  $H$  während der Adsorption (in Anlehnung an [31]).

Mit fortschreitender Zeit wandert die Adsorptionsfront weiter in Richtung Ausgang und führt schlussendlich zum Durchbruch der Komponente  $i$ . Solange  $i$  noch nicht vollständig durchgebrochen ist, d.h. die Austrittskonzentration noch nicht der eintretenden entspricht, kann die Schüttung ausgehend von der Adsorbereintrittsseite in folgende verschiedene Zonen eingeteilt werden:

- Gleichgewichtszone 1: Das Adsorbens ist gemäß der Gleichgewichtsbeladung vollständig beladen. Die Gaskonzentration des Adsorptivs entspricht der Eintrittskonzentration.
- Massen-Transfer-Zone (kurz: MTZ): In diesem Bereich findet aktuell die Adsorption statt. Die Adsorptionsfront und somit auch die MTZ wandern im zeitlichen Verlauf durch den Adsorber.

- Gleichgewichtszone 2: Das Adsorbens in diesem Bereich ist noch unbeladen und die Gas-konzentration des Adsorptivs ist gleich Null. Durch fortschreiten der Adsorptionsfront wird dieser Bereich immer kleiner und verschwindet schlussendlich mit dem Durchbruch des Adsorptivs.

Der zeitliche Konzentrationsverlauf einer Komponente am Austritt eines Adsorbers wird als Durchbruchskurve (kurz: DBK) bezeichnet. Die Steigung der Kurve wird maßgeblich von der Isothermenform und der Kinetik beeinflusst. Eine langsamere Kinetik bedeutet eine breitere Massen-Transfer-Zone und somit eine flachere Durchbruchskurve und umgekehrt. Die Durchbruchzeit hängt von der Adsorbensmenge und der Adsorptionskapazität bezüglich des Adsorptivs ab. Zur Verdeutlichung des Einflusses der Kinetik zeigt Abbildung 2.12 zwei verschiedene Durchbruchskurven einer Komponente  $i$  an einem Adsorbens. [10]



**Abbildung 2.12:** Durchbruchskurve des Adsorptivs  $i$  mit Durchbruchzeit  $t_B$ . b) steht exemplarisch für ein Adsorbens mit einer langsameren Kinetik als a) (in Anlehnung an [31]).

## 2.2 Wärmetransport

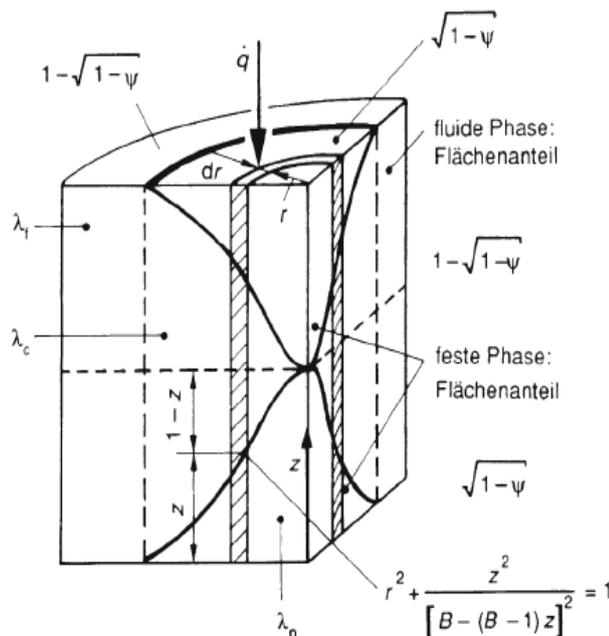
Neben dem Stofftransport spielt der Wärmetransport eine entscheidende Rolle für die Ad- und Desorption. Nicht nur bei TSA-Prozessen wo die Schüttung während der Regenerierphase aufgeheizt und wieder abgekühlt wird, sondern auch bei PSA-Prozessen bedingt durch die Adsorptionenthalpie. Generell kann zwischen dem inneren Wärmetransport, dem Wärmetransport von der Adsorberwand bis zur Schüttung und dem äußeren Wärmetransport unterschieden werden. [9] Speziell bei den TSA-Konzepten mit indirekter Temperierung über den Adsorberrmantelraum, muss der äußere Wärmetransport berücksichtigt werden, um den Adsorptionsprozess vollständig zu beschreiben [29].

## 2.2.1 Wärmetransport in Schüttungen

Die Haupteinflussparameter für den Wärmetransport in Festbetten sind die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität der Schüttung, die Strömungsgeschwindigkeit, der Leerraumanteil und die Stoffdaten des Fluids [53]. In den folgenden beiden Unterkapiteln wird näher auf die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung und die Wärmeleitung durch Konvektion eingegangen.

### 2.2.1.1 Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen

Die Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen  $\lambda_{bed}$  hängt von der Wärmeleitfähigkeit der Partikel  $\lambda_p$ , der Schüttungsporosität  $\varepsilon$  und der Wärmeleitfähigkeit des Fluids  $\lambda_g$  ab, welches sich in den Zwischenräumen befindet. Des Weiteren haben die Partikeleigenschaften einen Einfluss, wie z.B. Form und Korngrößenverteilung. Die Wärmeleitfähigkeit des Fluids wird wiederum von Druck und Temperatur bestimmt. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit ist sehr komplex, weshalb diverse Modellansätze existieren. Ein weitverbreiteter, praktikabler Ansatz ist das Modell von Zehner/Bauer/Schlünder (kurz: ZBS-Modell). Diesem Modell liegt eine Einheitszelle zugrunde, die stellvertretend für die gesamte Schüttung steht. Als Vereinfachung werden ausschließlich parallel verlaufende Wärmestromlinien angenommen. Die Einheitszelle des ZBS-Modells ist in Abbildung 2.13 dargestellt.



**Abbildung 2.13:** Einheitszelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung nach Zehner/Bauer/Schlünder [53].

Abbildung 2.13 zeigt eine zylindrische Zelle, in der sich ein zylindrischer Kern befindet, der vom Fluid umgeben ist. Im Kern befinden sich zwei gegenüberliegende Partikelhälften. Die kugelförmigen Partikel werden als nicht kugelförmige simuliert, um die vereinfachende Annahme von parallel verlaufenden Wärmestromlinien auszugleichen. Zur Beschreibung dieser Modellpartikel wird ein Verformungsparameter  $B$  eingefügt. Die Abweichung zwischen Messwerten und Ergebnissen des ZBS-Modells für die Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung liegt innerhalb  $\pm 30\%$ . Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung nach dem ZBS-Modell lässt sich mit folgenden Gleichungen berechnen: [53]

$$\lambda_{bed} = \lambda_g \cdot \left( 1 - \sqrt{1-\varepsilon} + \sqrt{1-\varepsilon} \cdot k_c \right) \quad (2.26)$$

Mit:

$$k_c = \frac{2}{N} \cdot \left[ \frac{B}{N^2} \cdot \frac{k_p - 1}{k_p} \cdot \ln \left( \frac{k_p}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right] \quad (2.27)$$

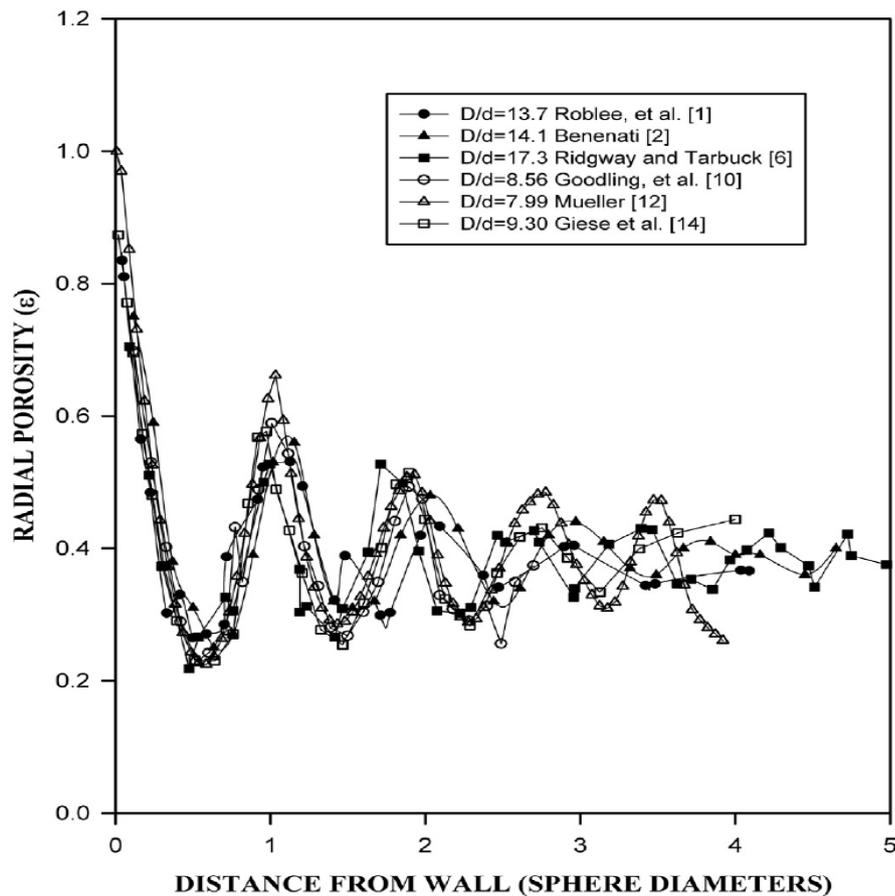
$$N = 1 - \frac{B}{k_p} \quad (2.28)$$

$$k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_g} \quad (2.29)$$

$$B = 1.25 \cdot \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{10/9} \quad (2.30)$$

Um die Partikelform, Wärmestrahlung und die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zu berücksichtigen, existiert eine Erweiterung des ZBS-Modells [54, 55].

Anhand der Gleichungen 2.26 ist zu erkennen, dass die Schüttungsporosität eine entscheidende Rolle bei der Berechnung spielt. Die Porosität beschreibt den Hohlraumanteil einer Schüttung. Den größten Einfluss auf die Porosität besitzt das Verhältnis zwischen Rohr- bzw. Adsorberdurchmesser zu Partikeldurchmesser  $D_i/d_p$ . Weitere Einflussfaktoren sind die Partikelform, das Material, die Partikeldichte und die Füllmethode. [56] Zusätzlich besitzt die Partikelverteilung einen maßgeblichen Einfluss: Monodisperse Schüttungen besitzen einen größeren Hohlraumanteil als polydisperse [53, 57]. Die Bedeutung der Wand reduziert sich mit steigender Entfernung hin zum Zentrum der Schüttung. Generell tritt in direkter Wandnähe ein lokales Porositätsmaximum auf. Zur Verdeutlichung ist der radiale Verlauf der Porosität einer Schüttung von gleich großen Kugeln in Abhängigkeit des Wandabstandes in Abbildung 2.14 dargestellt.



**Abbildung 2.14:** Radiale Schüttungsporosität in Abhängigkeit des Abstandes zur Wand [58].

Abbildung 2.14 zeigt die höchste Porosität direkt an der Wand. Anschließend werden periodische Schwankungen der Porosität gemessen. Das erste Minimum tritt bei einem halben Partikeldurchmesser Abstand zur Wand und das erste Maximum bei einem Partikeldurchmesser auf. Mit zunehmendem Wandabstand werden die Schwankungen geringer. Ab einem Wandabstand des ca. fünffachen Partikeldurchmessers, weist die Schüttung eine nahezu homogene Porosität auf. [53, 58, 59] Daraus lässt sich ableiten, dass je größer der Rohr-, bzw. Adsorberdurchmesser bezogen auf den Partikeldurchmesser ist, desto geringer ist der Einfluss der Rohrwand auf die Porosität. Kwapinski et al. [60] nennt ein  $D_i/d_p$ -Verhältnis von 20 als Grenzwert. Ist das Verhältnis deutlich größer so kann der Wandeeinfluss vernachlässigt werden und mit einer mittleren Bettporosität gerechnet werden. [60]

Zur Berechnung der mittleren Bettporosität existieren diverse empirische Formeln [58]. Ganz allgemein liegt die Porosität bei dicht gepackten Schüttungen aus Kugeln mit dem gleichen

Durchmesser zwischen 0.36 und 0.42. [53, 59, 61, 62] Im VDI-Wärmeatlas [53] ist die Formel von Sonntag [63] genannt:

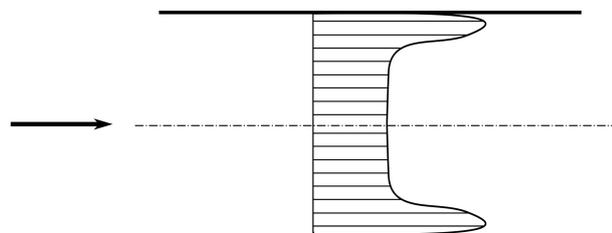
$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + (1 - \varepsilon_{\infty}) \cdot \frac{0.526}{D_i/d_p} \quad (2.31)$$

Mit  $\varepsilon_{\infty}$  als Grenzwert für die Porosität, der von der Füllmethode abhängt.

### 2.2.1.2 Wärmeleitung in durchströmten Schüttungen

Zur Beschreibung des Wärmetransports in durchströmten Schüttungen wird generell zwischen homogenen und heterogenen Modellen unterschieden. Im Gegensatz zu den heterogenen Modellen stehen bei den homogenen Modellen die feste und die fluide Phase im thermischen Gleichgewicht, d.h., es liegen keine Temperaturgradienten zwischen den beiden Phasen vor. Die homogenen Kontinuumsmodelle können in zwei weitere Klassen unterteilt werden:  $\Lambda_r(r)$ - und  $\alpha_w$ -Modelle. Bei  $\Lambda_r(r)$ -Modellen ist die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung sowie die Schüttungsporosität abhängig vom Abstand zur Wand. Bei den  $\alpha_w$ -Modellen wird eine konstante Porosität über den Strömungsquerschnitt angenommen. Des Weiteren wird die Wandreibung vernachlässigt, so dass eine über den Querschnitt konstante Leerrohrgeschwindigkeit resultiert. [53]

An der Wand überlagern sich zwei gegensätzliche Effekte: Wandreibung und der erhöhte Leerraumanteil. Bedingt durch die erhöhte Porosität in der Nähe der Wand, siehe Abbildung 2.14, treten dort bevorzugt Bypassströmungen auf [64–66]. Generell gilt: Je geringer  $Re_p$ , desto größer der Einfluss der Wand [67]. Eine schematische Darstellung des radialen Strömungsprofils bei der Durchströmung eines Rohres, gefüllt mit Kugeln gleichen Durchmessers, ist in Abbildung 2.15 dargestellt.



**Abbildung 2.15:** Makroskopische Strömungsverteilung mit Wandeffekt bei der Durchströmung einer Schüttung (in Anlehnung an [65]).

Das Strömungsprofil aus Abbildung 2.15 korreliert mit dem radialen Profil der Porosität aus Abbildung 2.14: Die höchste Strömungsgeschwindigkeit tritt in Wandnähe auf. Dadurch erfolgt ein erhöhter Wärmetransport im Bereich der Wand, da der Wärmetransport direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit ist. Dieses Phänomen kann lediglich mit dem  $\Lambda_r(r)$ -Modell beschrieben werden. Problematisch ist jedoch die exakte Bestimmung von  $\varepsilon(r)$ .

Die axiale und die radiale Wärmeleitfähigkeit wird mit folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\frac{\lambda_{eff,ax}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + \frac{Pe_0}{2} \quad (2.32)$$

$$\frac{\lambda_{eff,rad}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + \frac{Pe_0}{8} \quad (2.33)$$

$$Pe_0 = \frac{u_0 \cdot \rho_g \cdot c_{p,g} \cdot d_p}{\lambda_g} \quad (2.34)$$

Die molekulare Péclet-Zahl ist dabei ein Maß für die verschiedenen Wärmeübertragungsmechanismen: Bei geringen Péclet-Zahlen, sprich bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten, erfolgt der axiale Wärmetransport über die Wärmeleitung der Partikel. Bei einer mittleren Péclet-Zahl dominiert die Wärmeübertragung zwischen Fluid und Partikel. Ab diesem Zustand treten deutliche Temperaturgradienten zwischen den beiden Phasen auf. Folglich ist ab dieser Péclet-Zahl ein heterogenes Modell zu bevorzugen. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten tritt hauptsächlich Wärmeleitung innerhalb der Partikel auf.

Um eine geeignete Modellauswahl zu treffen, ist zum einen eine exakte Kenntnis der Porosität und zum anderen Kenntnis über die auftretenden radialen Temperaturgradienten nötig. Sehr hohe Gradienten ergeben sich, z.B. bei stark exothermen Reaktionen in Rohrbündelreaktoren, wo die Wärme mittels Wärmeträgerfluid über den Mantelraum abgeführt wird. Um speziell den Bereich der Rohrwand exakt zu beschreiben, ist das  $\Lambda_r(r)$ -Modell zu bevorzugen. Treten nur geringe radiale Temperaturgradienten auf, oder ist das  $D_i/d_p$ -Verhältnis sehr groß, d.h. der Einfluss der Wand gering, so liefert das  $\alpha_w$ -Modell ebenfalls sehr gute Ergebnisse. Zusammenfassend ist das  $\Lambda_r(r)$ -Modell komplexer und exakter, aber auch numerisch aufwendiger. Je nach Randbedingungen, speziell bei großen  $D_i/d_p$ -Verhältnissen, ist eine detaillierte radiale Auflösung nicht zwingend nötig. [53]

## 2.2.2 Wärmetransport von der Adsorberwand zur Schüttung

Der Wärmeübergangskoeffizient von der Adsorberwand zur Adsorbensschüttung  $\alpha_w$  kann mithilfe von Nusselt-Korrelationen berechnet werden. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Korrelationen, deren genereller Aufbau eine Abhängigkeit von der Reynolds- und der Prandtl-Zahl beschreibt. Zusätzlich wird ein Grenzwert hinzugefügt, damit  $\alpha_w$  nicht gegen Null geht, wenn das Bett nicht durchströmt wird. [53, 68, 69] Nilles [70] stellte anhand experimenteller

Untersuchungen eine Korrelation auf, die den Wärmeübergang von der Wand an die Schüttung beschreibt.

$$Nu_{\alpha} = \frac{\alpha_w \cdot d_p}{\lambda_g} = \left( 1.3 + \frac{5}{D_i/d_p} \right) \cdot \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + 0.19 \cdot Re_p^{0.75} \cdot Pr^{0.33} \quad (2.35)$$

$$Pr = \frac{c_{p,g} \cdot \eta_g}{\lambda_g} \quad (2.36)$$

### 2.2.3 Wärmeübergang im Mantelraum von Rohrbündelwärmeübertragern

Zur Berechnung des Wärmeübergangs auf der Mantelseite von Rohrbündelwärmeübertragern beschreibt der VDI-Wärmeatlas [53] geeignete Nusselt-Korrelationen. Diese Korrelationen sind auch für TSA-Prozesse mit indirekt temperierten Rohrbündeladsorbern gültig, bei denen auf der Mantelseite ein Wärmeträgerfluid (engl.: heat transfer fluid, kurz: HTF) strömt.

$$Nu_{HTF} = \frac{\alpha_{HTF} \cdot \pi \cdot d_a}{2 \cdot \lambda_{HTF}} = f_W \cdot f_N \cdot f_A \cdot \left( 0.3 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \right) \quad (2.37)$$

$f_W$ ,  $f_N$  und  $f_A$  sind Korrekturfaktoren, die die Geometrie des Rohrbündelwärmeübertragers berücksichtigen. Mithilfe der Gleichungen 2.38 bis 2.40 können diese bestimmt werden. Die Nusselt-Zahlen für das laminare ( $Nu_{lam}$ ) und für das turbulente Regime ( $Nu_{turb}$ ) können mit Formel 2.41 bzw. 2.42 berechnet werden:

$$f_W = 1.13 \quad (2.38)$$

$$f_N = \frac{1 + (n-1) \cdot f_A}{n} \quad (2.39)$$

$$f_A = 1 + \frac{2 \cdot d_a}{3 \cdot s_2} \quad (2.40)$$

$$Nu_{lam} = 0.664 \cdot \sqrt{Re_{HTF}} \cdot \sqrt[3]{Pr_{HTF}} \quad (2.41)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0.037 \cdot Re_{HTF}^{0.8} \cdot Pr_{HTF}}{1 + 2.443 \cdot Re_{HTF}^{-0.1} \cdot (Pr_{HTF}^{2/3} - 1)} \quad (2.42)$$

Die Reynolds- und Prandtl-Zahl des Wärmeträgerfluids sind definiert als: [53]

$$Re_{HTF} = \frac{u_{z,HTF} \cdot \rho_{HTF} \cdot L}{\Psi \cdot \eta_{HTF}} = \frac{\dot{V}_{HTF}}{D_i \cdot S} \cdot \frac{\rho_{HTF} \cdot L}{\Psi \cdot \eta_{HTF}} \quad (2.43)$$

$$Pr_{HTF} = \frac{\eta_{HTF} \cdot c_{p,HTF}}{\lambda_{HTF}} \quad (2.44)$$

$\Psi$  beschreibt die freie Querschnittsfläche im Mantelraum des Rohrbündeladsorbers und wird mit folgender Formel berechnet:

$$\Psi = 1 - \frac{n \cdot d_a^2}{D_i^2} \quad (2.45)$$

# 3 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau der verwendeten Pilotanlage, die Wahl der Adsorbentien und das experimentelle Vorgehen. Teile dieses Kapitels sind bereits in [71] veröffentlicht.

## 3.1 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 3.1 ist ein schematischer Aufbau der Pilotanlage dargestellt. Es sind nicht alle Messstellen abgebildet, um einen besseren Überblick zu erhalten.

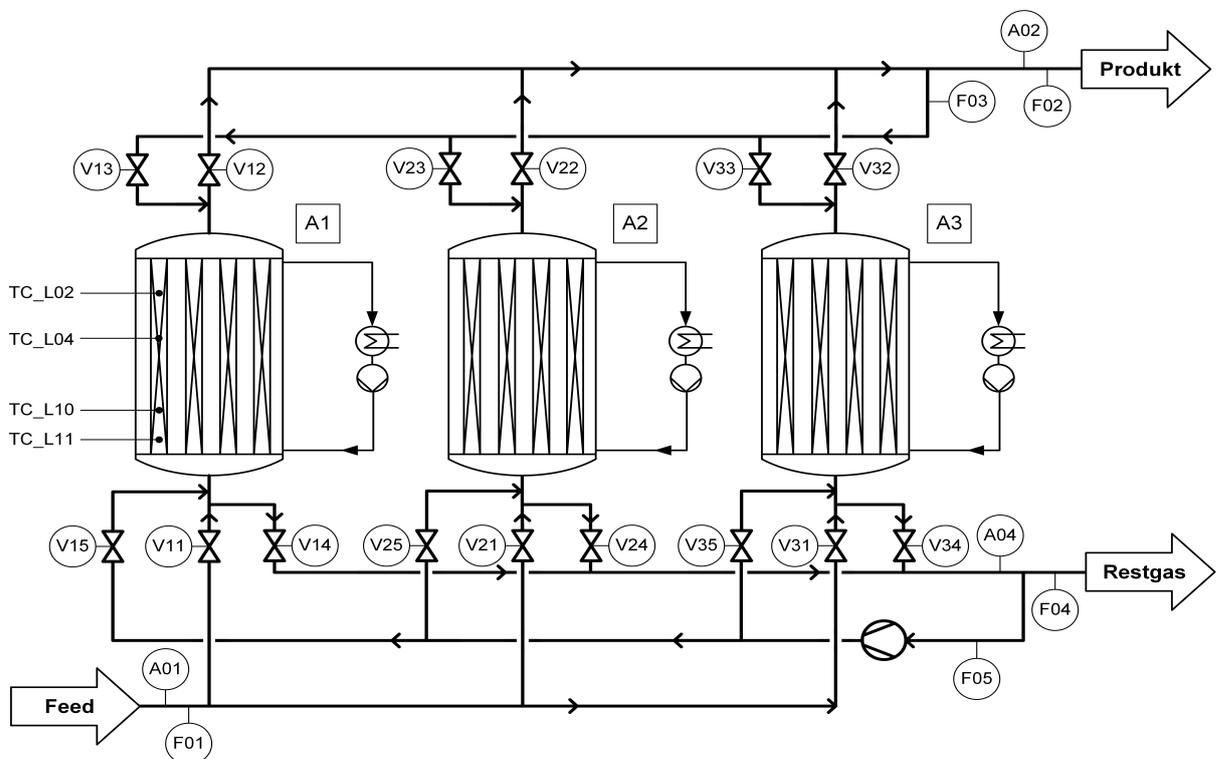


Abbildung 3.1: Vereinfachter Aufbau der Pilotanlage.

Die Anlage besteht aus zwei Hauptkomponenten: Die drei Rohrbündeladsorber und das Heiz-/Kühlsystem. Die Rohre der Adsorber sind etwa 2 m lang bei einem Innendurchmesser von ca. 33 mm. Die Wahl des Innendurchmessers ist das Ergebnis einer Optimierungsstudie von Salazar Duarte [19]. Der Adsorber, die Adsorberrohre sowie alle anderen Rohrleitungen sind aus nicht-rostendem, austenitischem Stahl gefertigt. In die Adsorberrohre wird das Adsorbens eingefüllt und im Mantelraum strömt ein Thermalfluid. Das Thermalfluid ist Teil des Heiz-/Kühlsystems und übernimmt die Temperierung des Adsorbens. Hierfür wird ein synthetisches Öl verwendet. Die Strömungsrichtung des Öls ist von unten nach oben. Jeder Adsorber besitzt seinen eigenen Heiz-/Kühlkreislauf, so dass je nach Prozessschritt unterschiedlich temperiert werden kann. Als Regelgröße dient jeweils die Öleintrittstemperatur in den Adsorber. Um Wärmeverluste an die Umgebung zu minimieren, sind die Adsorber und alle Leitungen des Thermalfluids vollständig isoliert.

In Adsorber 1 sind zusätzliche Thermoelemente im Zentrum der Schüttung eingebracht. Da die Adsorption ein exothermer Prozess ist, kann die Adsorptionsfront durch diese Thermoelemente visualisiert werden [18]. Tabelle 3.1 beschreibt die Lage von vier repräsentativen Thermoelementen.

**Tabelle 3.1:** Charakteristische Position der Thermoelemente im Zentrum der Schüttung von Adsorber 1.

Thermoelement	Axiale Position
TC_L02	Rohrende
TC_L04	Rohrmitte
TC_L10	Beginn Zeolithschicht
TC_L11	Mitte Silicagelschicht

Die Durchflussmessungen F01, F03 und F05 erfolgen mittels Coriolis-Massendurchflussmesser. Der Produkt- (F02) und der Restgasstrom (F04) werden über Gasuhren erfasst. Die Umrechnung in  $\text{Nm}^3/\text{h}$  erfolgt in der anschließenden Datenauswertung über die jeweils gemessene Temperatur und den Druck. Bei den Massenströmen wird zusätzlich die Gaszusammensetzung für die Umrechnung benötigt. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Feed (A01), Produkt (A02) und im Restgas (A04) wird jeweils online mit einem Infrarotanalysator gemessen. Über die Massenbilanz wird der  $\text{N}_2$ -Gehalt errechnet. Um den Produkt- und Restgasvolumenstrom vollständig zu erfassen, wird das Gas, welches durch die Analytik strömt, wieder zurück vor die Gasuhren geleitet. Generell ist ein Kreislaufprozess realisiert, d.h., das Produkt und das Restgas werden anschließend wieder gemischt und mithilfe eines Kompressors auf den nötigen Druck verdichtet und als Feedgas bereitgestellt.

Jeder Adsorber ist mit fünf Prozessgasventilen ausgestattet. Je nach Prozessschritt werden ein oder zwei Ventile pro Adsorber geöffnet. Die Ventile werden vom Prozessleitsystem gesteuert, indem das Taktschema implementiert ist. In Abhängigkeit des Takts sind die Ventile entweder druck-, temperatur- oder zeitregelt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Sequenzen

und der dazugehörigen Ventilstellungen liefert Kapitel 3.4.3. Die exakte Beschreibung der Regelung erfolgt in Kapitel 3.5. Neben der Regelung des TSA-Prozesses werden auch die Messdaten mittels der Steuerungssoftware erfasst.

## 3.2 Verwendete Gase

Eine Übersicht der verwendeten Gase inklusive der Kalibrier gases ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

**Tabelle 3.2:** Übersicht der verwendeten Gase.

Gas	Zusammensetzung	Lieferant
N <sub>2</sub>	≥ 99.999 Vol-% N <sub>2</sub>	Linde
CO <sub>2</sub>	≥ 99.5 Vol-% CO <sub>2</sub>	Linde
Kalibriergas 1	15.2 Vol-% CO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	Linde
Kalibriergas 2	341 Vppm CO <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>	Linde

Das Feed zur Anlage wird aus den Komponenten N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> mithilfe von Massendurchflussreglern gemischt. Folglich kann jeder beliebige CO<sub>2</sub>-Gehalt im Feed eingestellt werden. Im zyklisch stationären Betrieb während eines Experiments ist der CO<sub>2</sub>-Gehalt konstant. Zwischen verschiedenen Messreihen kann der CO<sub>2</sub>-Gehalt um ± 1 Vol-% schwanken. Zusätzlich zu den Hauptkomponenten N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> können geringe Spuren von Wasser im Gas enthalten sein.

## 3.3 Adsorbens

Ziel dieser Arbeit ist die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus einem N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch. Wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben, ist bei der Wahl der Adsorbentien speziell der Porendurchmesser von entscheidender Bedeutung. Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht über die auftretenden Gaskomponenten und deren kritischen Moleküldurchmesser.

**Tabelle 3.3:** Kritischer Moleküldurchmesser verschiedener Gase [39].

Molekül	Kritischer Durchmesser / nm
N <sub>2</sub>	0.36
CO <sub>2</sub>	0.33
H <sub>2</sub> O	0.27

Für diese Trennaufgabe bieten sich Zeolithe an, da diese von den konventionellen Adsorbentien die höchste  $\text{CO}_2$ -Adsorptionskapazität besitzen [7, 72]. Ein Vergleich der Moleküldurchmesser aus Tabelle 3.3 mit den Porendurchmessern der Zeolithe aus Tabelle 2.2 ergibt, dass sowohl  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{H}_2\text{O}$  an allen genannten Molekularsieben bis auf den Zeolith 3A adsorbieren können. Nur bei der Verwendung von 3A Molsieb würde ein Siebeffekt auftreten, d.h., bedingt durch die Porenöffnung kann nur Wasser adsorbieren. Deshalb sind prinzipiell alle anderen Zeolithe für diese Trennaufgabe einsetzbar. Zeolith 13X eignet sich am besten für die  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus  $\text{N}_2$  aufgrund seiner hohen  $\text{CO}_2$ -Adsorptionskapazität [73, 74]. In Gegenwart von Wasser reduziert sich die  $\text{CO}_2$ -Kapazität von 13X jedoch drastisch [23, 72, 75, 76]. Da Spuren von Wasser im Feed enthalten sein können, ist somit eine Art Schutzschicht [41] nötig. Als Konsequenz wird eine geringe Menge Silicagel eingesetzt, um das potentiell vorhandene Wasser zu ad- und unter den gegebenen Randbedingungen auch wieder zu desorbieren. Folglich ist jedes Adsorberrohr mit 10 % Silicagel (SG) und 90 % Zeolith 13X (MS) gefüllt.

Laut Gleichung 2.25 ist die Kinetik umso schneller, je geringer der Adsorbenspartikeldurchmesser. Aus diesem Grund wird ein 13X Zeolith mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0.61 mm ausgewählt. Bedingt durch den Herstellungsprozess besitzt das verwendete 13X eine relativ breite Partikelgrößenverteilung. Eine Partikelgrößenanalyse ergibt einen minimalen Partikeldurchmesser von 0.45 mm und einen maximalen von 0.9 mm. Tabelle 3.4 fasst die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der verwendeten Adsorbentien zusammen.

**Tabelle 3.4:** Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Adsorbentien [9, 10, 31].

Parameter	Zeolith 13X	Silicagel	Einheit
$d_p$	0.61	2.0	mm
$\lambda_p$	0.21	0.62	W/(m·K)
$Bi$	0.852	2.958	-
$\varepsilon_p$	0.60	0.45	-
$\tau$	10	4	-
$\varepsilon$	0.33	0.38	-
$d_{Kn}$	0.74	2.20	nm

Die Partikelwärmeleitfähigkeit  $\lambda_p$  und der Anpassungsparameter  $Bi$  für den nicht-convektiven Teil des Wärmeübergangs von der Rohrwand zur Schüttung aus Tabelle 3.4 werden analog zu Salazar Duarte [29] bestimmt. Der Parameter  $Bi$  ersetzt den Term  $\left(1.3 + \frac{5}{D_i/d_p}\right)$  aus Gleichung 2.35. Dieser Anpassungsparameter ist notwendig, um das Aufheiz- und Abkühlverhalten mathematisch bestmöglich zu beschreiben. Der Wert für den Parameter  $\tau$  resultiert aus den Simulationen der Durchbruchkurve aus Kapitel 6.3.

Die Porosität der Zeolith 13X-Schicht wird anhand von experimentellen Druckverlustmessungen angepasst. Formel 2.31 kann für das verwendete 13X nicht angewendet werden, da diese Formel nur für monodisperse Schüttungen gültig ist. Polydisperse Schüttungen lassen sich dichter packen und besitzen somit eine geringere Porosität als monodisperse [53]. Der Einfluss der

Porosität der Silicagel-Schicht auf den Druckverlust des gesamten Rohres ist vernachlässigbar. Die Korngrößenverteilung des verwendeten Silicagels ist recht einheitlich, weshalb die Formel 2.31 von Sonntag zur Berechnung der Porosität verwendet werden kann.

## 3.4 Versuchsdurchführung

Die Versuche lassen sich in drei Unterkapitel gliedern: Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung, Aufnahme einer Durchbruchkurve und das zyklische 3-Adsorberverfahren. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit werden alle Versuche mehrmals durchgeführt. Bei den zyklischen Adsorptionsversuchen werden jeweils mehrere Zyklen betrachtet, um die Ergebnisse unter stationären Bedingungen vergleichen zu können. Zusätzlich wird in diesem Kapitel die Steuerung und Regelung der Versuchsanlage beschrieben.

### 3.4.1 Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung

Zur Ermittlung des Wärmeübergangs vom Wärmeträgerfluid auf die äußere Rohrwand und zur Bestimmung der minimalen Heiz- und Kühlzeiten, werden Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung durchgeführt. Über die Thermoelemente im Zentrum der Schüttung kann der Temperaturanstieg, bzw. -abfall gemessen werden. Untersucht wird der Einfluss des Thermalöl volumensstroms. Die Versuche werden jeweils unter konstantem Wärmeträgerfluidstrom und nach folgendem Schema durchgeführt:

- (1) Temperierung des Adsorbers auf 35 °C
- (2) Zufuhr von reinem Stickstoff zur Druckerhöhung auf ca. 2 bara
- (3) Alle Ventile des Adsorbers schließen
- (4) Erhöhung der HTF-Eintrittstemperatur auf 200 °C mit einer Heizrampe von 10 K/min
- (5) Halten der Temperatur
- (6) Abkühlen auf 35 °C mit einer Kühlrampe von 10 K/min

### 3.4.2 Durchbruchskurve

Zur Bestimmung der Durchbruchskurve von  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$  wird mit einem vollständig regenerierten Adsorbensbett gestartet. Für Adsorber 1 werden folgende Schritte durchgeführt:

- (1) Temperierung des Adsorbers auf die gewünschte Betttemperatur. Die Öleintrittstemperatur und der Durchfluss bleiben während des gesamten Experiments konstant
- (2) Zufuhr von reinem Stickstoff zur Druckerhöhung auf 40 bara
- (3) Alle Ventile des Adsorbers schließen
- (4) Durch die Druckerhöhung und die dadurch stattfindende Adsorption steigt die Temperatur im Adsorbensbett. Sobald die Schüttung wieder auf die gewünschte Temperatur abgesunken ist, erfolgt die Feedzufuhr über V11.
- (5) Öffnen von V12, um eine Durchströmung des Adsorberrohres zu ermöglichen
- (6) Druckregler des Adsorberdrucks aktivieren
- (7) Durchflussregler der Feedmenge aktivieren
- (8) Gaszufuhr zur Analytik über A02 öffnen

Tabelle 3.5 fasst die Versuchsbedingungen zweier exemplarischer Durchbruchskurven für zwei verschiedene Schüttungstemperaturen zusammen. Während der Durchbruchsexperimente wird kontinuierlich der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Produkt (A02) mittels IR-Analysator gemessen.

**Tabelle 3.5:** Versuchsbedingungen der  $\text{CO}_2$ -Durchbruchskurven bei  $35\text{ °C}$  (DBK 1) und  $200\text{ °C}$  (DBK 2).

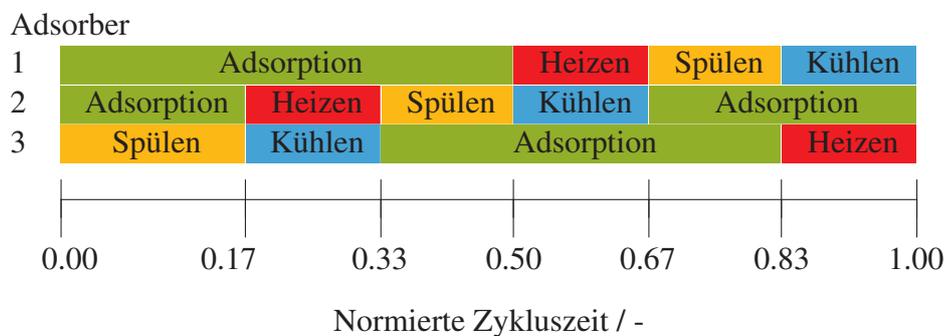
Parameter	DBK 1	DBK 2	Einheit
HTF-Temperatur	35	200	$\text{°C}$
$\dot{V}_{n,Feed}$	1.02	0.74	$\text{Nm}^3/\text{h}$
$\text{CO}_2$ -Gehalt im Feed	6.5	4.2	Vol-%
$\text{N}_2$ -Gehalt im Feed	93.5	95.8	Vol-%
Feedtemperatur	18	16	$\text{°C}$
Druck	40	40	bara

Um beide Durchbruchskurven bei einer vergleichbaren Strömungsgeschwindigkeit durchzuführen, wird der Feedfluss bei  $200\text{ °C}$  Schüttungstemperatur reduziert. Die Feedtemperatur kann bedingt durch den Versuchsaufbau nicht beeinflusst werden.

Im Anschluss an ein Durchbruchexperiment wird das Adsorbens regeneriert. Hierfür wird der Adsorber entspannt und über das Thermalfluid auf 220 °C aufgeheizt. Im nächsten Schritt wird der Adsorber mit einer geringen Menge Stickstoff durchströmt um das desorbierende CO<sub>2</sub> auszutragen. Sobald der CO<sub>2</sub>-Gehalt im abströmenden Gas unterhalb 200 Vppm liegt, ist die Regeneration beendet.

### 3.4.3 3-Adsorberverfahren

Für einen quasi-kontinuierlichen Adsorptionsprozess sind wie bereits erwähnt mindestens zwei Adsorber nötig. Für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus einem N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch mit indirekt temperierten Adsorbentien wird ein 3-Adsorber Taktschema entwickelt. Der Vorteil von drei Adsorbentien liegt in der Möglichkeit der Wärmeintegration. Bei der Wärmeintegration wird die abgeführte thermische Energie des abzukühlenden Adsorbentien, dem aufzuheizendem Adsorber zugeführt. Dadurch kann der Energiebedarf der TSA signifikant reduziert werden. [77] Die drei Adsorber können so verschaltet werden, dass während ein Adsorber gekühlt wird, gleichzeitig ein anderer aufgeheizt wird. Abbildung 3.2 zeigt so ein Taktschema eines 3-Adsorber TSA-Verfahrens. Die normierte Zykluszeit bezieht sich auf die Dauer eines Ad- und Desorptionszyklus und ist unterteilt in sechs gleich lange Takte. Dieses Taktschema ist angelehnt an die von Bonjour et al. [24] und Hosseini et al. [78] publizierten Adsorbersequenzen.



**Abbildung 3.2:** 3-Adsorber-Taktschema.

Die einzelnen Sequenzen aus Abbildung 3.2 werden im Folgenden anhand des Adsorbentien 1 erklärt. Adsorber 1 beginnt im Adsorptionsschritt, der sich in drei Takte unterteilen lässt. Während der drei Adsorptionstakte wird Feed von unten über Ventil V11 in den Adsorber geleitet. Das Feed ist eine Mischung aus Stickstoff und Kohlendioxid. CO<sub>2</sub> adsorbiert an den ausgewählten Adsorbentien stärker als der N<sub>2</sub>, so dass CO<sub>2</sub> abgetrennt wird. Der gereinigte Stickstoffstrom verlässt den Adsorber auf der Kopfseite über Ventil V12. Während des Adsorptionsschritts wird der Adsorber permanent indirekt gekühlt, um die freiwerdende Adsorptionswärme abzuführen. Dadurch wird die Massen-Transfer-Zone schmaler und die Durchbruchzeit verlängert sich. [16–18] Im ersten und dritten Adsorptionstakt wird nur jeweils die halbe Feedmenge in den

Adsorber geleitet. Parallel zu diesen Takten befindet sich jeweils ein anderer Adsorber ebenfalls im Adsorptionstakt, so dass beide Adsorber parallel durchströmt werden.

Sobald das vordere Ende der MTZ das Ende der Adsorbenschüttung erreicht hat, beginnt die Regenerierphase. Diese unterteilt sich in drei Schritte: Heizen, Spülen und Kühlen. Während des Heizschritts wird das Adsorbens indirekt auf 200 °C aufgeheizt. Dieses Temperaturniveau stellt laut [19, 22] einen guten Kompromiss zwischen Energiebedarf und Arbeitskapazität dar. Die desorbierenden Komponenten werden ins Restgasystem über V14 geleitet, um keinen Druckanstieg im Adsorber aufgrund der Temperaturerhöhung zu erhalten. Ist die Regeneriertemperatur erreicht, wird eine geringe Menge des gereinigten Produkts durch den warmen Adsorber geleitet, um das desorbierte Kohlendioxid auszutragen. Des Weiteren wird durch diesen Spülschritt der CO<sub>2</sub>-Partialdruck in der Gasphase abgesenkt, was die Regeneration zusätzlich begünstigt. Das desorbierende Gas wird zusammen mit dem Spülgas ebenfalls über Ventil V14 in das Restgassystem geleitet. Anschließend folgt der Kühlschritt indem der Adsorber indirekt auf Adsorptionstemperaturlevel von 35 °C abgekühlt wird. Um den Druck konstant zu halten, wird während des Kühlschritts gereinigtes Produkt in den Adsorber geleitet. Ohne diese Gaszufuhr würde der Druck im Adsorber aufgrund von Adsorption und Volumenkontraktion der Gasphase signifikant abfallen. Anschließend ist der Adsorber wieder bereit, um im Adsorptionsschritt zu starten. Die beiden anderen Adsorber durchlaufen dieselben Schritte nur zeitversetzt. Folglich befindet sich im Laufe des gesamten Zyklus immer mindestens ein Adsorber im Adsorptionsschritt und erzeugt gereinigtes N<sub>2</sub>. Von außen betrachtet liegt somit ein quasi-kontinuierlicher Prozess vor.

Zur Charakterisierung dieses Adsorptionsprozesses lassen sich als Kenngrößen die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität und die N<sub>2</sub>-Ausbeute definieren. Anhand dieser Kennzahlen zusammen mit dem CO<sub>2</sub>-Desorptionsverhalten, kann eine Prozessoptimierung durchgeführt werden. Die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität beschreibt den CO<sub>2</sub>-Mengenstrom, welcher abgetrennt werden kann. Bei konstantem CO<sub>2</sub>-Durchbruch ins Produkt dient die Feedkapazität als Maß für die Arbeitsbelastung und damit für die Regeneriergüte und kann mithilfe folgender Formel bestimmt werden:

$$K_{CO_2} = \dot{V}_{n,Feed} \cdot y_{CO_2,Feed} \quad (3.1)$$

Die N<sub>2</sub>-Ausbeute kann mittels Formel 3.2 berechnet werden.

$$Y_{N_2} = \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{n,Pro}}{y_{N_2,Feed} \cdot \dot{V}_{n,Feed}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Die  $\text{CO}_2$ -Desorption wird durch die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Restgas  $y_{\text{CO}_2, \text{RG}}$  und dem Restgasfluss  $\dot{V}_{n, \text{RG}}$  beschrieben. Für den Heiz- und Spültakt kann die  $\text{CO}_2$ -Ausschleusung wie folgt berechnet werden:

$$V_{\text{CO}_2, \text{Takt}} = \int_0^{t_{\text{Takt}}} y_{\text{CO}_2, \text{RG}} \cdot \dot{V}_{n, \text{RG}} \cdot dt \quad (3.3)$$

Um verschiedene Experimente zu vergleichen werden jeweils die Mittelwerte der experimentellen Daten über zwei Zyklen im stationären Betriebszustand gebildet. Der stationäre Zustand wird für die zyklischen TSA-Prozesse jeweils nach ca. 5 Zyklen erreicht.

### 3.5 Regelung der Pilotanlage

Die Aufgabe der Regelung ist eine bestimmte physikalische Größe auf einen gewünschten Wert zu bringen, dort zu halten oder einen bestimmten zeitlichen Verlauf vorzugeben. Für den geschilderten TSA-Prozess sind die zu regelnden Größen: Druck, Temperatur oder Durchfluss. Die Regler vergleichen permanent den Sollwert (Führungsgröße) mit dem Istwert (Regelgröße) und bilden in Abhängigkeit der Regeldifferenz  $e$  ein Stellsignal  $y_R$ . Im vorliegenden Fall entspricht dies entweder dem Anpassen der Ventilstellung des jeweiligen Regelventils oder der Temperatur des Thermalfluids.

Bei den Reglern wird anhand ihrer Arbeitsweise zwischen P-, I- und D-Regler unterschieden. Der P-Regler steht für den Proportionalregler; nur bei einer Regeldifferenz wird der Ausgangswert des Reglers mit dem P-Anteil  $K_P$  multipliziert, wodurch eine Veränderung des Ausgangssignals resultiert, siehe Gleichung 3.4. Der  $K_P$ -Wert wird auch als Verstärkung bezeichnet. Vorteil des P-Reglers ist die schnelle Ansprechzeit durch das unmittelbare Eingreifen. Als Nachteile sind die Ungenauigkeit und die bleibende Regeldifferenz zu nennen.

$$y_R(t) = K_P \cdot e(t) \quad (3.4)$$

Der integrierte Regler (I-Regler) nutzt das Zeitintegral der Sollwertabweichung als Regelgröße, siehe Formel 3.5. Dieser Regler ermöglicht eine exaktere Einhaltung der Sollwerte als der reine P-Regler, ist aber langsamer und neigt zu Schwingungen.

$$y_R(t) = K_I \cdot \int_0^t e(t) \quad (3.5)$$

Der D-Regler beeinflusst den Reglerausgang, basierend auf der Änderungsgeschwindigkeit der Regeldifferenz. Da dieser Reglertyp zeitlich kontante Abweichungen nicht kompensieren kann, kommt dieser nur in Verbindung mit anderen Reglern zum Einsatz. In Gleichung 3.6 ist die Wirkungsweise eines D-Reglers beschrieben.

$$y_R(t) = K_D \cdot \frac{de(t)}{dt} \quad (3.6)$$

Bei hohen Anforderungen an die Regelgenauigkeit und -geschwindigkeit werden die drei vorgestellten Basisregler zu einem PID-Regler kombiniert. [79]

Zur Steuerung und Regelung der Pilotanlage werden in der Steuerungssoftware des Prozessleitsystems das Taktschema aus Abbildung 3.2 und die zugehörigen Ventilstellungen parametrisiert. Je nach Takt werden die Ventile zeit-, durchfluss oder druckgeregelt angesteuert. Die Feed- (V11, V21 und V31) und Produktventile (V12, V22 und V32) werden jeweils zeitlich vollständig geöffnet, bzw. geschlossen. Der Feedfluss F01 zur Anlage wird über ein vorgeschaltetes Ventil geregelt, welches nicht in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Während der Paralleladsorptionstakte teilt sich das Gas aufgrund der Druckverluste über die Adsorber, inklusive der Ventile gleichmäßig auf die zwei Adsorber auf. Es gibt keine aktive Strömungsverteilung. Die Ventile V13, V23 und V33 regeln während des Spültakts den Spülgasfluss F03. Im Kühltakt ist die Regelgröße der Adsorberdruck, d.h., das Ventil öffnet so weit, dass der Druck im Adsorber konstant gehalten wird. Folglich werden die Ventile Vx3 entweder durchfluss- oder druckgeregelt.

Die Restgasventile V14, V24 und V34 sind während des Heiztakts druckgeregelt und im Spültakt vollständig geöffnet. Die Ventile V15, V25 und V35 werden nur für den Prozess aus Kapitel 5.4.2 benötigt und werden analog zu den Feed- und Produktventilen ausschließlich zeitlich angesteuert.

Für die druck- und durchflussgeregelt Ventile werden jeweils vorkonfigurierte PID-Regler parametrisiert. Dabei werden die Regelparameter  $K_P$ ,  $K_I$  und  $K_D$  an die jeweiligen Anforderungen angepasst, um erstens ein schnelles Ansprechverhalten des Reglers und zweitens eine geringe Regelabweichung zu gewährleisten. Jeder Regler besitzt somit seine eigenen Einstellungen um den optimalen Betrieb der Anlage zu ermöglichen. Analog zu den Gasventilen wird die Eintrittstemperatur des Wärmeträgerfluids in den Adsorber mittels PID-Regler geregelt. Im Adsorptions- und im Spültakt wird die Temperatur konstant gehalten. In den Heiz- und Kühltakten wird die Solltemperatur über eine vorgegebene zeitliche Rampe erhöht bzw. verringert.

Im Vorfeld einer Versuchsreihe werden Ventilberechnungen durchgeführt, um geeignete Sitz-/Kegelgarnituren der Regelventile auszuwählen. Nur wenn die Ventile richtig definiert sind, ist eine vernünftige Regelung der einzelnen Takte möglich. Zur Dimensionierung eines Regelventils dient der  $K_V$ -Wert. Dieser gibt an, wie viel Menge eines Gases oder Flüssigkeit durchgesetzt werden kann. Laut Definition entspricht der  $K_V$ -Wert der Wassermenge in  $\text{m}^3/\text{h}$ , die bei 1 bar Druck und einer Wassertemperatur von 5 - 40 °C durch das Ventil strömt. Zur Berechnung

des benötigten  $K_v$ -Wertes eines Ventils muss bei Gasen generell zwischen unterkritischen und überkritischen Druckverhältnissen unterschieden werden. Bei einer unterkritischen Strömung liegt  $p_2 < \frac{p_1}{2}$  und somit der Druckverlust über die Armatur bei  $\Delta p < \frac{p_1}{2}$ . Der Index 1 bezieht sich auf die Bedingungen vor und der Index 2 auf die Bedingungen nach dem Ventil. Für überkritische Strömungen gilt jeweils das Gegenteil. Liegen unterkritische Druckverhältnisse vor, lässt sich der benötigte  $K_v$ -Wert mit Formel 3.7 berechnen. [80]

$$K_v = \frac{\dot{V}}{514} \cdot \sqrt{\frac{\rho_N \cdot T_1}{\Delta p \cdot p_2}} \quad (3.7)$$

Für überkritische Druckverhältnisse ergibt sich:

$$K_v = \frac{\dot{V}}{257 \cdot p_1} \cdot \sqrt{\rho_N \cdot T_1} \quad (3.8)$$

## 4 Prozessmodellierung

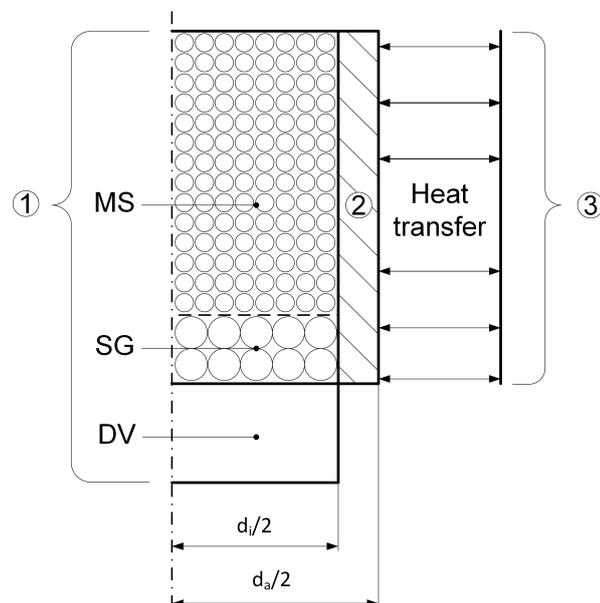
Ziel der Modellierung ist es, die  $N_2$ -Ausbeute und die  $CO_2$ -Feedkapazität bei definierten Randbedingungen, wie z.B. Adsorptionsdruck,  $CO_2$ -Feedkonzentration oder Regeneriertemperatur, auch ohne Experiment zu bestimmen. Des Weiteren sollen Temperatur-, Durchfluss-, Beladungs- und Konzentrationsverläufe vorhergesagt werden. Zur mathematischen Beschreibung eines TSA-Verfahrens mit indirekt beheizten und gekühlten Adsorbent wurde von Salazar Duarte [19] ein Simulationsmodell in COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> entwickelt. Dieses Modell dient als Basis und wird für die Modellierung des Prozesses in der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt. Um die Versuche der Pilotanlage zu simulieren, werden die Geometriedaten der Pilotanlage und die Stoffdaten für die Gasphase und des Thermalfluids für die vorliegenden Drücke angepasst. Da das bestehende Modell nur eine einzige Adsorbentsschicht beinhaltet, wird eine zusätzliche Adsorbentsschicht inklusive der adsorbentsspezifischen Parameter implementiert. Außerdem beinhaltet das modifizierte Modell die einzelnen Takte des Taktschemas aus Kapitel 3.3.3 und ein Koadsorptionsmodell. Des Weiteren werden die getroffenen Annahmen für die geänderten Randbedingungen überarbeitet und anhand von Literaturquellen verifiziert. Die Inhalte dieses Kapitels sind bereits teilweise in [71] publiziert.

### 4.1 Modellgeometrie und Annahmen

Zur Vereinfachung wird nur ein Rohr des Rohrbündeladsorbent simuliert. Unter der Annahme, dass sich alle Rohre des Rohrbündels identisch verhalten, kann ausgehend von der Einzelrohrsimulation auf das gesamte Rohrbündel extrapoliert werden. Des Weiteren ist es ausreichend, nur einen Adsorbent zu simulieren, da innerhalb eines Zyklus alle Adsorbent dieselben Takte durchlaufen. Die Geometrie des Rohres wird durch ein zweidimensionales, axialsymmetrisches Modell beschrieben. Der Mantelraum lässt sich aufgrund der komplexen dreidimensionalen Geometrie des Adsorbent nicht auf ein 2D-rotationssymmetrisches Modell reduzieren. Ein 3D-Modell steigert den numerischen Rechenaufwand erheblich, ohne die Erwartung an eine Verbesserung der Genauigkeit der Simulationsergebnisse. Des Weiteren beziehen sich die genannten Korrelationen des VDI-Wärmeatlas [53] für Rohrbündelwärmeübertrager auf ein eindimensionales Objekt. Aus diesen Gründen wird das Wärmeträgerfluid im Mantelraum eindimensional simuliert. Ergänzend zum Rohr und dem HTF wird das Totvolumen (engl.: dead volume,

kurz: DV) auf der Adsorbereintrittsseite der Pilotanlage berücksichtigt. Das DV bezieht sich auf das Volumen der verbindenden Rohrleitungen von Adsorberrohr zu den Ventilen Vx1, Vx4 und Vx5 aus Abbildung 3.1. Diese Rohrleitungen befinden sich außerhalb des Adsorbers und unterliegen nicht der Temperierung durch das HTF. Darüber hinaus ist das DV nicht isoliert. Das Totvolumen auf der Adsorberkopfseite zwischen Adsorberaustritt und Vx2 sowie Vx3 wird vernachlässigt. Über den gesamten TSA-Zyklus beinhaltet dieses obere DV nahezu reinen Stickstoff, so dass keine Konzentrationseffekte durch Gasspeicherung auftreten. Dieses Teilstück ist ebenfalls nicht von der Temperierung betroffen. Folglich treten temperaturbedingt weder Expansion noch Kontraktion der Gasphase auf.

Das Modell lässt sich in drei unterschiedliche Bereiche einteilen: ① Adsorbens, Adsorpt und Gasphase inklusive Totvolumen; ② Rohrwand; und ③ Wärmeträgerfluid. Abbildung 4.1 zeigt eine Vereinfachung der zweidimensionalen Modellgeometrie.



**Abbildung 4.1:** Vereinfachte graphische Darstellung der Geometrie des Simulationsmodells: ① Molsieb (MS), Silicagel (SG) und Totvolumen (DV); ② Rohrwand; und ③ Wärmeträgerfluid.

Zur Beschreibung des Wärmetransports in der Schüttung wird thermisches Gleichgewicht zwischen dem Adsorbens und der Gasphase angenommen. Das  $d_i/d_p$ -Verhältnis der gesamten Adsorbensschüttung liegt oberhalb 20. Damit kann der Einfluss der Wand vernachlässigt werden [60]. Des Weiteren wird weniger Wärme als bei exothermen Reaktionen frei, so dass die radialen Temperaturgradienten geringer sind. Folglich eignet sich das  $\alpha_w$ -Modell zur Beschreibung des Wärmetransports in der Schüttung. Durch Applikation des  $\alpha_w$ -Modells reduziert sich der numerische Rechenaufwand und es müssen keine Annahmen bezüglich der radialen Porositätsverteilung getroffen werden. [53]

Obwohl die  $\text{CO}_2$ -Isothermen einen deutlich nicht-linearen Verlauf aufweisen, wird zur Beschreibung der Adsorptionskinetik der LDF-Ansatz gewählt. Nach Sircar und Hufton [81] stellt

der LDF-Ansatz eine gerechtfertigte Vereinfachung zur Prozesssimulation dar. Die Adsorptionskinetik kann auch für nicht-lineare Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Zur Berechnung des gesamten Diffusionskoeffizienten zur Bestimmung von  $k_{LDF}$  wird nur die Porendiffusion berücksichtigt, alle anderen Diffusionsmechanismen werden vernachlässigt. Diese Annahme wird durch Hu et al. [82] bestärkt: Die Diffusion von  $\text{CO}_2$  an 13X ist porendiffusionslimitiert. Die Filmdiffusion kann vernachlässigt werden, da unter den gegebenen Randbedingungen die Biot-Zahl des Massentransports deutlich größer als 100 ist [37]. Oberflächendiffusion tritt hauptsächlich bei Aktivkohlen auf und spielt bei Zeolithen keine Rolle. Da keine nennenswerten Druckgradienten zwischen Adsorbens und Gasphase während des gesamten Zyklus auftreten, kann die laminare Strömung ebenfalls vernachlässigt werden. [9, 10, 31, 35, 82]

Die  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ -Koadsorption wird mittels der Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAST) beschrieben. Im Modell von Salazar Duarte [19] und auch von anderen Forschergruppen, die sich mit indirekt temperierten TSA-Prozessen beschäftigt haben, wird die Koadsorption vernachlässigt. Die meisten publizierten Ergebnisse zu dieser Thematik beschreiben TSA-Anwendungen für CCS. Da diese Prozesse üblicherweise bei geringen Drücken ablaufen, ist dort diese Vereinfachung gerechtfertigt. In dieser Arbeit muss die Koadsorption berücksichtigt werden, da die untersuchte Trennaufgabe bei 40 bara stattfindet. Ansonsten würde eine zu hohe  $\text{N}_2$ -Ausbeute und unterschiedliche Konzentrationsverläufe während der Regeneration resultieren. Obwohl Hefti et al. [74] und Rother et al. [83] gezeigt haben, dass die IAST zur exakten Beschreibung der  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ -Koadsorption, speziell bei hohen Drücken, nicht geeignet ist, stellt die IAST eine tolerierbare Vereinfachung zur Beschreibung von technischen Adsorptionsprozessen dar [31]. Die Gasphase wird als ideal angenommen. Somit können die Stoffwerte des Gasgemischs mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und den Stoffwerten der Reinstoffe berechnet werden. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, weil ausreichend Abstand zum kritischen Druck liegt. Die Rohrleitungen, die das Totvolumen bilden sind relativ klein, d.h., sie besitzen ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Strömungsquerschnitt. Da diese Rohre zusätzlich nicht isoliert sind und nicht temperiert werden, wird angenommen, dass sie im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung stehen. Als Konsequenz kühlt sich das abströmende Gas während des Heiz- und Spültakts auf Umgebungstemperatur ab. Im Folgenden sind alle Annahmen und Vereinfachungen zusammengefasst.

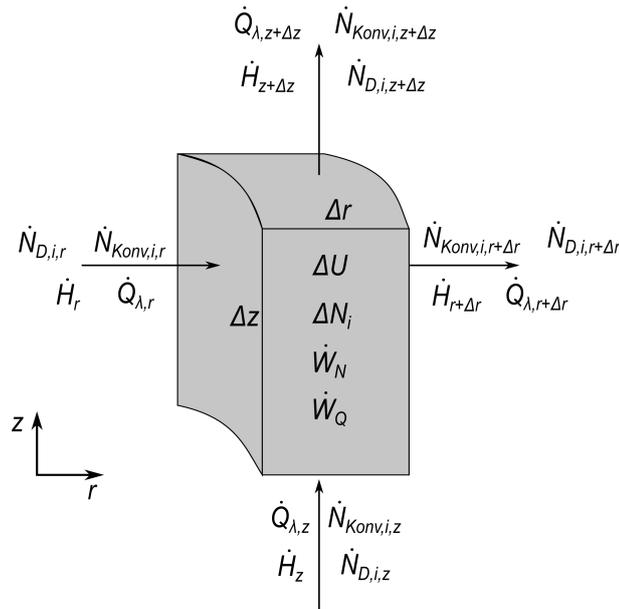
- Adsorbens und Gasphase im thermischen Gleichgewicht
- Homogene Feststoffschüttung ohne Wandeffekte
- SG und MS bestehen aus kugelförmigen Partikel mit jeweils einheitlichem Durchmesser
- Gasphase wird als ideal betrachtet

- LDF-Ansatz zur Beschreibung der Kinetik
- Filmdiffusion um das Adsorbenspartikel vernachlässigt
- Oberflächendiffusion und laminare Strömung nicht berücksichtigt
- IAST als Koadsorptionsmodell
- Keinen Druckverlust auf der Adsorbentmantelseite
- Alle Rohre der drei Adsorber verhalten sich identisch → nur ein Rohr wird simuliert
- Keine Wärmeverluste an die Umgebung, Adsorber perfekt isoliert
- Totvolumen im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung

In den folgenden Unterkapiteln werden die benötigten Berechnungsformeln für die einzelnen Abschnitte aus Abbildung 4.1 hergeleitet [10, 31, 53, 84].

## 4.2 Adsorbens und Gasphase

In diesem Kapitel werden die mathematischen Zusammenhänge für den Bereich ① aus Abbildung 4.1 dargestellt. Abbildung 4.2 zeigt ein zweidimensionales, infinitesimales Kontrollvolumen dieses Bereichs. Anhand des Kontrollvolumens werden jeweils die Massen-, Energie- und Impulsbilanz aufgestellt.



**Abbildung 4.2:** Infinitesimales 2D-Kontrollvolumen der Adsorbens und Gasphase mit den Abmessungen  $\Delta r$  und  $\Delta z$  inklusive der ein- und austretenden Stoffmengenströme  $\dot{N}$ , der ein- und austretenden konvektiven Wärmeströme  $\dot{H}$ , der Wärmeleitungsströme  $\dot{Q}_\lambda$  und der Quell- bzw. Speicherterme für Wärme  $\dot{W}_Q$  und Masse  $\dot{W}_N$ .

## 4.2.1 Massenbilanz

Anhand des Kontrollvolumens aus Abbildung 4.2 lässt sich aufgrund der Massenerhaltung folgende Massenbilanz formulieren:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta N_i}{\partial t} = & \dot{N}_{D,i,r} - \dot{N}_{D,i,r+\Delta r} + \dot{N}_{D,i,z} - \dot{N}_{D,i,z+\Delta z} + \dot{N}_{Konv,i,r} - \dot{N}_{Konv,i,r+\Delta r} + \\ & + \dot{N}_{Konv,i,z} - \dot{N}_{Konv,i,z+\Delta z} + \dot{W}_N \end{aligned} \quad (4.1)$$

Aufgrund der Ad- und Desorption wird in Gleichung 4.1 ein Quell- bzw. Speicherterm  $\dot{W}_N$  benötigt. Durch Einfügen der Konzentration lässt sich die Änderung der Stoffmenge mit Formel 4.2 beschreiben.

$$\Delta N_i = \varepsilon \cdot c_i \cdot \Delta V \quad (4.2)$$

Der diffusive Stofftransport wird mittels des Fick'schen Gesetzes [46, 47] beschrieben, siehe Formel 4.3. Die Formel gilt für beide Koordinatenrichtungen, weshalb  $k$  als Platzhalter für  $r$  bzw.  $z$  eingeführt wird.

$$\dot{N}_{D,i,k} = -D_{eff,k} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial k} \cdot \Delta A_k \quad (4.3)$$

Der effektive Dispersionskoeffizient in radialer und axialer Richtung kann mithilfe der Gleichungen 4.4 - 4.6 berechnet werden.

$$D_{eff,ax} = D_{j,i} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon}\right) + \frac{u_0 \cdot d_p}{2} \quad (4.4)$$

$$D_{eff,rad} = D_{j,i} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon}\right) + \frac{u_0 \cdot d_p}{K_r} \quad (4.5)$$

$$K_r = 7 \cdot \left[ 2 - \left(1 - \frac{2}{\frac{d_i}{d_p}}\right)^2 \right] \quad (4.6)$$

Aufgrund der Analogie zwischen Stoff- und Wärmetransport sind die Korrelationen für die effektive Dispersion analog zu denen der effektiven Wärmeleitfähigkeit aus Kapitel 2.2.1.2. Der binäre Diffusionskoeffizient  $D_{j,n}$  kann mittels der Gleichung von Fuller (2.20) bestimmt werden. Die Berechnung des konvektiven Stofftransports erfolgt mit Gleichung 4.7.

$$\dot{N}_{Konv,i,k} = u_k \cdot c_i \cdot \Delta A_k \quad (4.7)$$

Die Berechnung von  $\dot{N}_{D,i,k+\Delta k}$  und  $\dot{N}_{Konv,i,k+\Delta k}$  kann mittels Taylor-Reihenentwicklung bestimmt werden. Dabei wird nach dem zweiten Term abgebrochen, da  $\Delta k^2 \ll 0$ . Somit ergeben sich:

$$\dot{N}_{D,i,k+\Delta k} = \dot{N}_{D,i,k} + \frac{\partial \dot{N}_{D,i,k}}{\partial k} \cdot \Delta k \quad (4.8)$$

$$\dot{N}_{Konv,i,k+\Delta k} = \dot{N}_{Konv,i,k} + \frac{\partial \dot{N}_{Konv,i,k}}{\partial k} \cdot \Delta k \quad (4.9)$$

Der Speicher- bzw. Quellterm  $\dot{W}_N$  berechnet sich mittels Gleichung 4.10.

$$\dot{W}_N = -(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \cdot \Delta V \quad (4.10)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 4.2 bis 4.10 in Gleichung 4.1 ergibt sich die Massenbilanz für die Komponente i:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\underline{u} \circ c_i) + \nabla \circ \left( \underline{D}_{eff} \circ \nabla c_i \right) - (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.11)$$

Zur Berechnung des Geschwindigkeitsvektors  $\underline{u}$  ist eine exakte Kenntnis des Volumenstroms nötig. Aufgrund von Ad- und Desorption ändert sich neben der Menge auch die Zusammensetzung und somit die Gasdichte. Da der Prozess weder isotherm noch isobar ist, wird die Dichte zusätzlich von Temperatur und Druck beeinflusst. Zur Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit ist folglich eine globale Massenbilanz nötig. Diese kann über Summenbildung aus Gleichung 4.11 erfolgen:

$$\sum_j \varepsilon \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\sum_j \nabla(\underline{u} \circ c_i) + \sum_j \nabla \circ (\underline{D}_{eff} \circ \nabla c_i) - \sum_j (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.12)$$

Mithilfe des Dalton'schen und des idealen Gasgesetzes lässt sich die Summe der partiellen Konzentrationen wie folgt formulieren [47]:

$$c = \sum_j c_i \quad (4.13)$$

Bei Betrachtung der globalen Bilanz ist die Summe der diffusiven und dispersiven Stoffströme gleich Null [84]. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 4.12 zu 4.14:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla(\underline{u} \circ c) - \sum_j (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.14)$$

Mittels Gleichung 4.14 kann die Gaskonzentration und auch die Gasvolumenströme in Abhängigkeit der Zeit berechnet werden. Im Fokus stehen der CO<sub>2</sub>-Durchbruch ins Produkt und der CO<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf im Restgas während des Heiz- und Spültakts. Des Weiteren sind die ein- und austretenden Ströme während der einzelnen Takte wichtig für die N<sub>2</sub>-Ausbeuteberechnung und den Abgleich mit den experimentellen Daten der Pilotanlage.

## 4.2.2 Energiebilanz

Analog zur Massenbilanz lässt sich anhand des Kontrollvolumens aus Abbildung 4.2 die Energiebilanz aufstellen:

$$\frac{\partial \Delta U}{\partial t} = \dot{Q}_{\lambda,r} - \dot{Q}_{\lambda,r+\Delta r} + \dot{Q}_{\lambda,z} - \dot{Q}_{\lambda,z+\Delta z} + \dot{H}_r - \dot{H}_{r+\Delta r} + \dot{H}_z - \dot{H}_{z+\Delta z} + \dot{W}_Q \quad (4.15)$$

Unter der Annahme, dass Gas- und Feststoffphase im thermischen Gleichgewicht stehen, ergibt sich für den Term  $\Delta U$  Gleichung 4.16.

$$\Delta U = (\varepsilon \cdot c_{p,g} \cdot \rho_g + (1-\varepsilon) \cdot c_{p,p} \cdot \rho_p) \cdot T \cdot \Delta V \quad (4.16)$$

Die Wärmeleitung  $\dot{Q}_{\lambda,k}$  lässt sich mittels des Fourier'schen Gesetzes [85] beschreiben:

$$\dot{Q}_{\lambda,k} = \dot{q}_{\lambda,z} \cdot \Delta A_k = -\lambda_{eff,k} \cdot \frac{\partial T}{\partial k} \cdot \Delta A_k \quad (4.17)$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit kann wie in Kapitel 2.2.1.2 mit den Gleichungen 2.32 und 2.33 beschrieben werden. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung  $\lambda_{bed}$  erfolgt durch das Zehner/Bauer/Schlünder-Modell, wie in Kapitel 2.2.1.1 beschrieben. Der konvektive Wärmetransport kann mittels Formel 4.18 bestimmt werden.

$$\dot{H}_k = u_k \cdot \rho_g \cdot c_{p,g} \cdot T \cdot \Delta A_k \quad (4.18)$$

Die Terme  $\dot{Q}_{\lambda,k+\Delta k}$  und  $\dot{H}_{k+\Delta k}$  können analog zum Stofftransport über eine Taylorreihenentwicklung bis zum zweiten Glied bestimmt werden. Folglich ergeben sich die beiden Gleichungen 4.19 und 4.20:

$$\dot{Q}_{\lambda,k+\Delta k} = \dot{Q}_{\lambda,k} + \frac{\partial \dot{Q}_{\lambda,k}}{\partial k} \cdot \Delta k \quad (4.19)$$

$$\dot{H}_{k+\Delta k} = \dot{H}_k + \frac{\partial \dot{H}_k}{\partial k} \cdot \Delta k \quad (4.20)$$

Der Speicher- bzw. Quellterm kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\dot{W}_Q = (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \sum_j \Delta H_{ads,i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \cdot \Delta V \quad (4.21)$$

Eingesetzt in Gleichung 4.15 ergibt sich die partielle Differentialgleichung der Energiebilanz für die Adsorbens und Gasphase.

$$\begin{aligned} (\varepsilon \cdot c_{p,p} \cdot \rho_p + (1-\varepsilon) \cdot c_{p,g} \cdot \rho_g) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \circ \left( -\lambda_{eff} \cdot \nabla T \right) - c_{p,g} \cdot \rho_g \cdot (\underline{u} \cdot \nabla T) + \\ + (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \sum_j \Delta H_{ads,i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Aus Gleichung 4.22 lässt sich die Temperatur in der Adsorbenschüttung berechnen. Durch die Temperatur im Zentrum der Schüttung ist ein Abgleich mit den experimentellen Daten der Pilotanlage möglich.

Zur Beschreibung des Wärmeübergangs an der Rohrwand wird die Nusselt-Korrelation von Nilles [70] verwendet, siehe Kapitel 2.2.2.

$$Nu_\alpha = \frac{\alpha_w \cdot d_p}{\lambda_g} = \left( 1.3 + \frac{5}{d_i/d_p} \right) \cdot \frac{\lambda_{bed}}{\lambda_g} + 0.19 \cdot Re_p^{0.75} \cdot Pr^{0.33} \quad (4.23)$$

Der Term  $\left(1.3 + \frac{5}{d_i/d_p}\right)$  wird analog zu Salazar Duarte [29] durch einen Anpassungsparameter  $Bi$  ersetzt, siehe Tabelle 3.4. Dieser Parameter  $Bi$  kann über Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung ermittelt werden. Laut Martin [86] wird für die Berechnung der radialen Wärmeleitfähigkeit eines durchströmten Festbettes die Kombination aus ZBS-Modell und der Korrelation von Nilles empfohlen.

### 4.2.3 Impulsbilanz

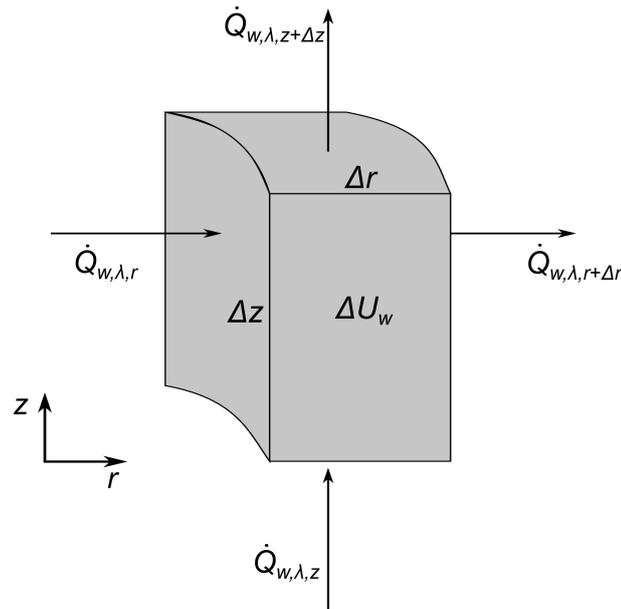
Prinzipiell lässt sich analog zur Massen- und Energiebilanz die Impulsbilanz für das Kontrollvolumen aus Abbildung 4.2 aufstellen. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung ist numerisch relativ aufwendig, weshalb semi-empirische Korrelationen, die auf Messwerten basieren, in der Literatur zu finden sind. Für die Berechnung des Druckverlustes von Festbetten ist die Ergun-Gleichung weit verbreitet. Gleichung 4.24 liefert den Druckverlust eines Festbettes für laminare und turbulente Strömung. [87]

$$-\nabla p = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \cdot \frac{\eta_g}{d_p^2} \cdot \underline{u} + 1.75 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g}{d_p} \cdot \underline{u}^2 \quad (4.24)$$

Gleichung 4.24 zeigt einen erheblichen Einfluss der Porosität und der Strömungsgeschwindigkeit. Zusätzlich ist der Druckverlust durchströmter Schüttungen abhängig von der Wand, wie in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben. Da das Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Partikeldurchmesser deutlich größer 20 ist, kann der Einfluss der Wand für den betrachteten Fall vernachlässigt werden [60]. Des Weiteren beeinflusst die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel den Druckverlust der Schüttung [88].

## 4.3 Rohrwand

Die Rohrwand wird wie die Adsorbens und Gasphase zweidimensional betrachtet. Ein infinitesimales Kontrollvolumen der Rohrwand mit den ein- und austretenden Wärmeströmen ist in Abbildung 4.3 dargestellt.



**Abbildung 4.3:** Infinitesimales 2D-Kontrollvolumen der Rohrwand mit den Abmessungen  $\Delta r$  und  $\Delta z$  inklusive der ein- und austretenden Wärmeströme  $\dot{Q}_\lambda$  und dem Speicherterm für Wärme  $\Delta U_w$ .

Da die Rohrwand aus Stahl besteht und somit als nicht permeabel angesehen wird, treten keine Massenströme und auch keine konvektiven Wärmeströme auf. Folglich muss für die Rohrwand ausschließlich die Energiebilanz gelöst werden. Anhand des Kontrollvolumens aus Abbildung 4.3 lässt sich folgende Energiebilanz aufstellen:

$$\frac{\partial \Delta U_w}{\partial t} = \dot{Q}_{w,\lambda,r} - \dot{Q}_{w,\lambda,r+\Delta r} + \dot{Q}_{w,\lambda,z} - \dot{Q}_{w,\lambda,z+\Delta z} \quad (4.25)$$

Der Akkumulierungsterm kann wie folgt berechnet werden:

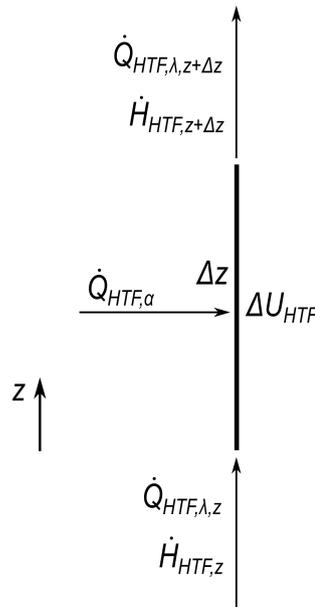
$$\Delta U_w = \rho_w \cdot c_{p,w} \cdot T_w \cdot \Delta V \quad (4.26)$$

Analog zu Kapitel 4.2.2 lässt sich die Wärmeleitung  $\dot{Q}_{w,\lambda,k}$  mittels des Fourier'schen Gesetzes beschreiben.  $\dot{Q}_{w,\lambda,k+\Delta k}$  kann ebenfalls über eine Taylorreihenentwicklung angenähert werden. Unter der Annahme eines homogenen Feststoffs mit einer temperaturunabhängigen Wärmeleitfähigkeit folgt aus Gleichung 4.25:

$$\rho_w \cdot c_{p,w} \cdot \frac{\partial T_w}{\partial t} = \lambda_w \nabla \circ (\nabla T_w) \quad (4.27)$$

## 4.4 Wärmeträgerfluid im Mantelraum

Das Wärmeträgerfluid durchströmt den Mantelraum und wird eindimensional simuliert. Analog zur Rohrwand tritt kein Stofftransport auf, so dass ausschließlich die Energiebilanz für diesen Bereich gelöst werden muss. Abbildung 4.4 zeigt das eindimensionale Kontrollvolumen des Mantelraums.



**Abbildung 4.4:** Infinitesimales 1D-Kontrollvolumen des Wärmeträgerfluids im Mantelraum mit der Abmessung  $\Delta z$  inklusive der ein- und austretenden konvektiven  $\dot{H}_{HTF,\lambda}$  und Wärmeleitungsströme  $\dot{Q}_{HTF,\lambda}$ , den Wärmestrom zur Rohrwand  $\dot{Q}_{HTF,\alpha}$  und dem Speicherterm  $\Delta U_{HTF}$

Die Energiebilanz am Kontrollvolumen aus Abbildung 4.4 ergibt:

$$\frac{\partial \Delta U_{HTF}}{\partial t} = \dot{Q}_{HTF,\lambda,z} - \dot{Q}_{HTF,\lambda,z+\Delta z} + \dot{H}_{HTF,z} - \dot{H}_{HTF,z+\Delta z} + \dot{Q}_{HTF,\alpha} \quad (4.28)$$

Die Wärmeleitungsströme  $\dot{Q}_{HTF,\lambda}$  können wieder mittels des Fourier'schen Gesetzes beschrieben werden. Die konvektiven Wärmeströme können analog zu Kapitel 4.2.2 berechnet werden, siehe Gleichung 4.29.

$$\dot{H}_{HTF,z} = u_{HTF} \cdot \rho_{HTF} \cdot c_{p,HTF} \cdot T_{HTF} \cdot \Delta A_z \quad (4.29)$$

Gleichung 4.30 beschreibt die Berechnung des Akkumulierungsterms, analog zur Gleichung 4.26 der Rohrwand.

$$\Delta U_{HTF} = \rho_{HTF} \cdot c_{p,HTF} \cdot T_{HTF} \cdot \Delta V \quad (4.30)$$

Der Wärmestrom von, bzw. zur Rohrwand kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$\dot{Q}_{HTF,\alpha} = \alpha_{HTF} \cdot A_{Oberfl} (T_{HTF} - T_{w,r=d_d/2}) \quad (4.31)$$

$A_{Oberfl}$  in Formel 4.31 bezeichnet die Mantelflächen der Rohre, welche mit dem Wärmeträgerfluid in Kontakt sind. Durch Einfügen von  $\phi$ , dem Verhältnis der Rohrmantelfläche zu Mantelvolumen, und Annäherung für  $\dot{Q}_{HTF,\lambda,z+\Delta z}$  und  $\dot{H}_{HTF,z+\Delta z}$  über eine Taylorreihenentwicklung ergibt sich Formel 4.32 für die Energiebilanz des HTFs.

$$\begin{aligned} \rho_{HTF} \cdot c_{p,HTF} \cdot \frac{\partial T_{HTF}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_{HTF} \cdot \frac{\partial T_{HTF}}{\partial z} \right) - \rho_{HTF} \cdot c_{p,HTF} \cdot u_{HTF} \cdot \frac{\partial T_{HTF}}{\partial z} + \\ + \phi \cdot \alpha_{HTF} (T_{HTF} - T_{w,r=d_d/2}) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit des Wärmeträgerfluids im Mantelraum kann aus dem HTF-Volumenstrom und der freien Querschnittsfläche bestimmt werden.

## 4.5 Randbedingungen

In Abhängigkeit des Prozesstakts ändern sich jeweils die Randbedingungen. Wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben variieren die Durchflussrichtung, Temperaturniveaus und Drücke. Durch die indirekte Temperierung wird die Schüttungstemperatur über die Wärmeträgerfluidtemperatur vorgegeben. Um aus der gemessenen Thermalfluidtemperatur die Schüttungstemperatur zu berechnen, ist es nötig das Wärmeträgerfluid im Mantelraum und die Rohrwand zu simulieren. In Tabelle 4.1 und 4.2 sind die Randbedingungen für jeden Takt des gesamten Zyklus aus Abbildung 3.2 aufgelistet.

**Tabelle 4.1:** Randbedingungen der Simulation von Adsorbens und Gasphase.

Adsorbens und Gasphase		
Sequenz	Axial	Radial
Generell	$\lambda_{eff,ax} \frac{\partial T}{\partial z} \Big _{z=H} = 0$ $D_{eff,ax} \frac{\partial y_{CO_2}}{\partial z} \Big _{z=H} = 0$	$\lambda_{eff,rad} \frac{\partial T}{\partial r} \Big _{r=0, r_i} = 0$ $\left( -D_{eff,rad} \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial r} + u \cdot y_{CO_2} \right) \Big _{r=0, r_i} = 0$ $u \Big _{r=0} = u \Big _{r=r_i} = 0$
Adsorption	$T \Big _{z=0} = T_{in}$ $y_{CO_2} \Big _{z=0} = y_{CO_2, Feed}$ $u \Big _{z=0} = \frac{\dot{V}_{n, Feed} \cdot p_n \cdot T_{in}}{p \cdot T_n \cdot d_i^2 \cdot \frac{\pi}{4}}$ $p \Big _{z=H} = 40.0 \text{ bar}$	
Heizen	$u \Big _{z=H} = 0$ $p \Big _{z=H} = 39.8 \text{ bar}$	
Spülen	$T \Big _{z=H} = T_{Purge}$ $y_{CO_2} \Big _{z=H} = y_{CO_2, Produkt}$ $u \Big _{z=H} = \frac{\dot{V}_{n, Purge} \cdot p_n \cdot T_{purge}}{p \cdot T_n \cdot d_i^2 \cdot \frac{\pi}{4}}$ $p \Big _{z=H} = 39.8 \text{ bar}$	
Kühlen	$T \Big _{z=H} = T_{Produkt}$ $y_{CO_2} \Big _{z=H} = y_{CO_2, Produkt}$ $u \Big _{z=0} = 0$ $p \Big _{z=H} = 40.0 \text{ bar}$	

**Tabelle 4.2:** Randbedingungen der Simulation von Rohrwand und Wärmeträgerfluid.

Rohrwand		
Sequenz	Axial	Radial
Generell	$\lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial z} \Big _{z=0,H} = 0$	$\lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial r} \Big _{r=r_i} = \alpha_w (T - T_w)$
		$\lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial r} \Big _{r=r_a} = \alpha_{HTF} (T_{HTF} - T_w)$
Wärmeträgerfluid		
Sequenz	Axial	Radial
Generell	$\lambda_{HTF} \frac{\partial T_{HTF}}{\partial z} \Big _{z=0,H} = 0$ $T_{HTF} = \text{experimentelle Daten}$	

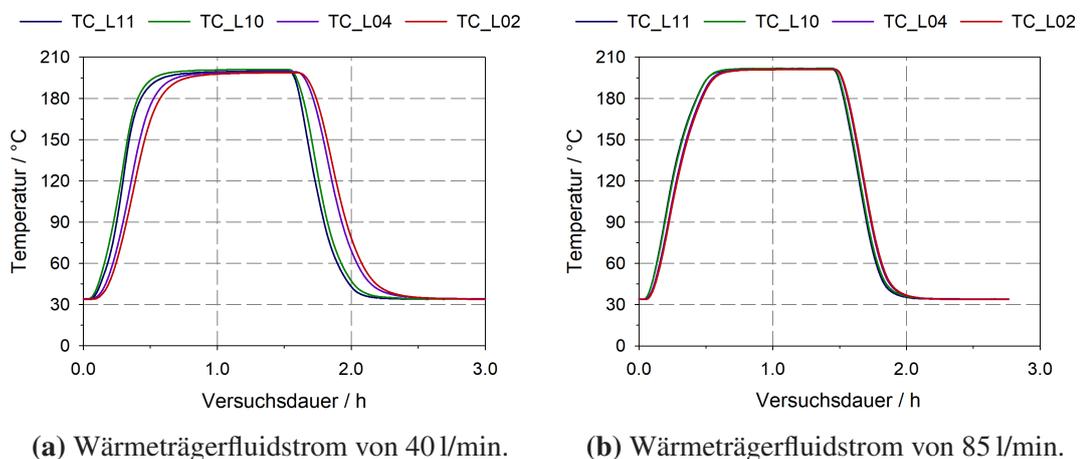
## 4.6 Modellausgabe

Das entwickelte Modell ist in der Lage, das radiale Temperaturprofil über die Zeit auszugeben. Hierbei wird speziell die Temperatur im Zentrum der Schüttung bei  $r = 0$  betrachtet, da diese durch die Thermoelemente TC\_L11 bis TC\_L02 der Pilotanlage gemessen wird. Des Weiteren wird das zeitliche Profil der austretenden CO<sub>2</sub>- und der N<sub>2</sub>-Gaskonzentrationen wiedergegeben. Zusätzlich ist das Modell in der Lage die austretenden Volumenströme zu simulieren. Während des Kühltakts wird der eintretende Produktstrom berechnet, welcher benötigt wird, um den Adsorberdruck konstant zu halten.

# 5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Aufheiz- und Abkühlversuche

In Abbildung 5.1 ist das axiale Temperaturprofil eines Adsorbers während des Aufheizens bzw. Abkühlens bei minimaler und maximaler Thermalöldurchflussmenge dargestellt. Wie beschrieben finden diese Experimente ohne Durchströmung statt, um die minimalen Heiz- und Kühlzeiten zu bestimmen. Aus den gemessenen Temperaturverläufen der Thermoelemente, die im Zentrum der Schüttung über die Adsorberrohrlänge verteilt sind, lässt sich das axiale Temperaturprofil des Adsorbers ableiten.



**Abbildung 5.1:** Axiales Temperaturprofil der nicht-durchströmten Aufheiz- und Abkühlversuche bei variierendem Thermalölvolumenstrom.

Der untere Teil der Schüttung bei TC\_L11 und TC\_L10 erwärmt sich bzw. kühlt zuerst ab, da das Thermalfluid von unten in den Adsorber einströmt. In Abbildung 5.1a ist ein deutlicher Unterschied von bis zu 6 min zwischen den Temperaturverläufen am Eintritt des Adsorbers (TC\_L11 und TC\_L10) und am Austritt (TC\_L02) zu erkennen. In Abbildung 5.1b sind nur noch geringe Unterschiede in den Temperaturverläufen ersichtlich. In beiden Versuchsreihen liegt der gemessene Temperaturunterschied des Thermalöls zwischen Eintritt und Austritt bei

maximal 5 K. Folglich wird davon ausgegangen, dass die Erwärmung bzw. Abkühlung des Thermalöls, beim Durchströmen des Adsorbers eine vernachlässigbare Rolle spielt. Durch den höheren Öldurchsatz und der damit bedingten höheren Strömungsgeschwindigkeit resultiert ein größerer Wärmeübergangskoeffizient auf der Rohraußenseite  $\alpha_{HTF}$ . Da bei diesen Versuchen keine Durchströmung im Rohrinne herrscht, ist der Wärmeübergangskoeffizient auf der Rohrinne  $\alpha_w$  bei beiden Experimenten nahezu identisch. Ebenso ist die Wärmeleitung der Schüttung und der Rohrwand in erster Näherung konstant. Folglich sind die Unterschiede im axialen Temperaturprofil ausschließlich auf die unterschiedlichen Thermalölvolumenströme und die dadurch bedingten unterschiedlichen  $\alpha_{HTF}$  zurückzuführen.

Um die Zykluszeit des TSA-Prozesses zu minimieren, müssen die Heiz- und Kühlzeiten minimiert werden. Aus Abbildung 5.1 folgt: Je höher die Strömungsgeschwindigkeit auf der Mantelseite, desto größer der Wärmeübergang. Folglich wird für alle weiteren Versuche der maximale Öldurchfluss von 85 l/min gewählt.

## 5.2 Durchbruchskurven

Abbildung 5.2 vergleicht zwei verschiedene Durchbruchkurven bei zwei unterschiedlichen Schüttungstemperaturen. DBK 1 wird bei 35 °C und DBK 2 bei 200 °C aufgenommen. Die normierte Durchbruchzeit entspricht dem Zeitpunkt, sobald die gemessene Austrittskonzentration die Hälfte der Eintrittskonzentration erreicht hat.

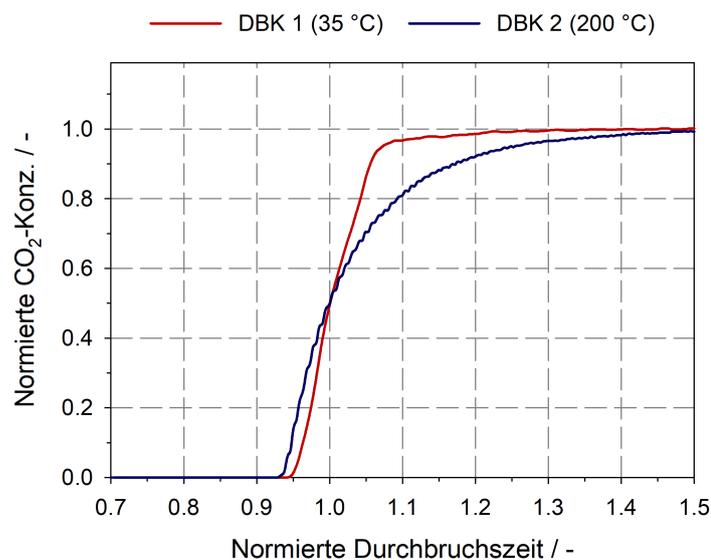
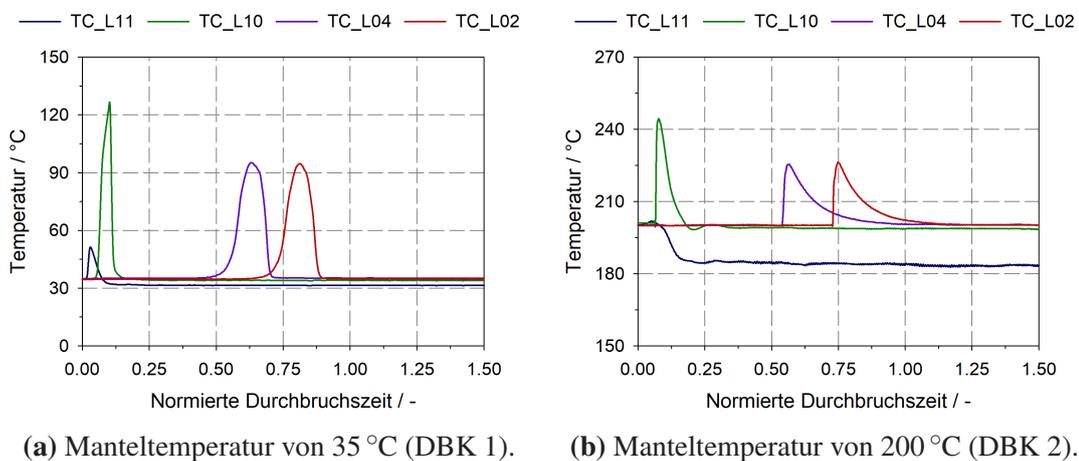


Abbildung 5.2: CO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven bei 35 °C und 200 °C.

DBK 1 bei 35 °C weist einen sehr steilen Anstieg auf, der anschließend stark abflacht und sich asymptotisch der Eingangskonzentration annähernd. Dieser steile Verlauf deutet auf eine gute Kinetik und eine kurze Massen-Transfer-Zone hin. Bei 200 °C unterscheidet sich der gemessene Verlauf deutlich. Die Durchbruchskurve ist breiter und flacht merklich früher ab. Die Unterschiede resultieren aus der Form der Isotherme. Mit erhöhter Temperatur steigt die CO<sub>2</sub>-Isotherme weniger stark, aber kontinuierlicher an. Dadurch ergibt sich für den untersuchten Punkt eine langsamere Kinetik.

Durch die Exothermie der CO<sub>2</sub>-Adsorption wird Wärme frei, was zu einem Temperaturanstieg in der Schüttung führt. Durch die Thermolemente im Zentrum der Schüttung kann dieser Anstieg abgebildet werden. Folglich kann mithilfe der Thermolemente die Adsorptionsfront sichtbar gemacht werden. Abbildung 5.3 vergleicht die axialen Temperaturprofile der beiden Durchbruchskurven DBK 1 und DBK 2.



**Abbildung 5.3:** Axiales Temperaturprofil während der CO<sub>2</sub>-Durchbruchsexperimente bei variierender Adsorbermanteltemperatur.

Während der Durchbruchsexperimente strömt das Feedgas von unten in den Adsorber ein. Folglich ist in Abbildung 5.3a der erste Temperaturanstieg bei TC\_L11 erkennbar. Sobald die Gleichgewichtsbeladung erreicht ist, erfolgt kein weiterer Temperaturanstieg. Durch die permanente Kühlung, bzw. Temperierung auf 35 °C, fällt die Temperatur sobald die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront weiter Richtung Adsorberaustritt wandert. Ohne die kontinuierliche Temperierung sind die Peaks breiter und der Temperaturabfall verläuft deutlich flacher, nachdem die Front weiter gewandert ist. Als Konsequenz ist auch der Verlauf der Durchbruchskurve etwas flacher.

Silicagel besitzt im Vergleich zu 13X eine deutlich geringere CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität, weshalb weniger Wärme frei wird. Konsequenterweise ist der Temperaturpeak bei TC\_L11 am geringsten. Im weiteren Verlauf liegt die Temperatur von TC\_L11 unterhalb der anderen Temperaturen und auch unterhalb von 35 °C. Da das Feedgas mit 16 °C kälter als die vorgegebene Thermalfuidtemperatur ist, kühlt sich die Schüttung im unteren Bereich etwas ab.

Die Peakhöhe und Form bei TC\_L10 unterscheiden sich signifikant von den anderen Peaks: Der Peak ist sehr schmal und deutlich höher. Diese Peakform ist charakteristisch für eine sehr steile

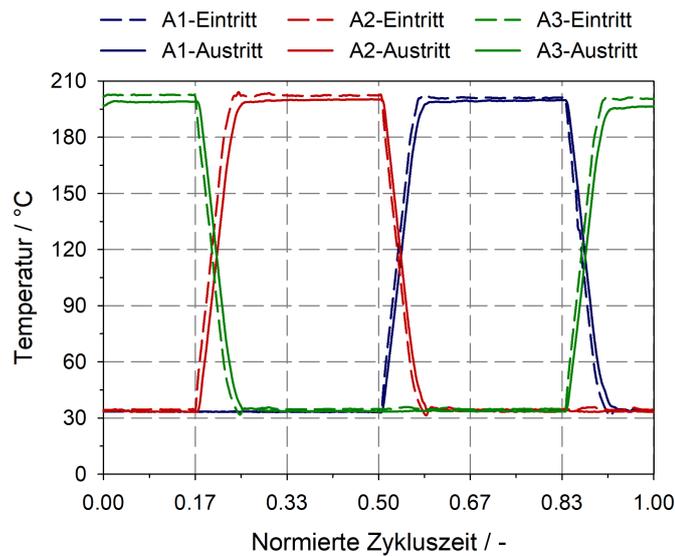
Adsorptionsfront. Die etwas breiteren und flacheren Peaks bei TC\_L04 und TC\_L02 deuten auf eine Änderung der Adsorptionsfront über die Adsorberlänge hin. Prinzipiell treten während des Durchbruchversuchs zwei verschiedene Mechanismen auf, die die Massen-Transfer-Zone und damit die Konzentrationsfront beeinflussen. Die Isothermenform des 13X (Typ I aus Abbildung 2.7) bewirkt ein Aufsteilen der Konzentrationsfront. Bedingt durch Stofftransportwiderstände flacht die Konzentrationsfront ab. Nach Durchströmung einer bestimmten Bettlänge stellt sich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Mechanismen ein. Dadurch ergibt sich ein konstantes Konzentrationsprofil, welches als „constant pattern“ bezeichnet wird. [31]

Während DBK 2, Abbildung 5.3b, weist TC\_L11 keinen Temperaturpeak auf, da kaum nennenswerte CO<sub>2</sub>-Mengen auf Silicagel bei 200 °C adsorbieren. Aufgrund des deutlich größeren Temperaturunterschiedes zwischen Feedgas und Manteltemperatur, fällt die Schüttungstemperatur im Silicagel um ca. 18 °C. In der Zeolithschüttung zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei 35 °C: Zu Beginn der Zeolithschüttung (bei TC\_L10) liegt ein schmaler, hoher Peak vor, während die beiden anderen Peaks deutlich flacher und breiter sind. Die beiden Peaks bei TC\_L04 und TC\_L02 sind durch einen sehr flachen Temperaturabfall gekennzeichnet. Dieser Verlauf der Temperaturfront spiegelt den Verlauf der Durchbruchskurve aus Abbildung 5.2 wieder.

Aus den beiden Durchbruchexperimenten DBK 1 und DBK 2 resultiert eine schnellere Kinetik bei niedrigeren Temperaturen. Für den zyklischen Prozess bedeutet dies, dass die Kinetik während der Adsorption schneller als die Kinetik während der Desorption ist.

### 5.3 Zyklischer Prozess

Der Druck der drei Adsorber für das Taktschema aus Abbildung 3.2 bleibt im Laufe des gesamten Zyklus nahezu konstant. Im Gegensatz dazu ändert sich die Temperatur der Adsorber signifikant. Die Verläufe der Thermalölein- und Austrittstemperaturen der drei Adsorber ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

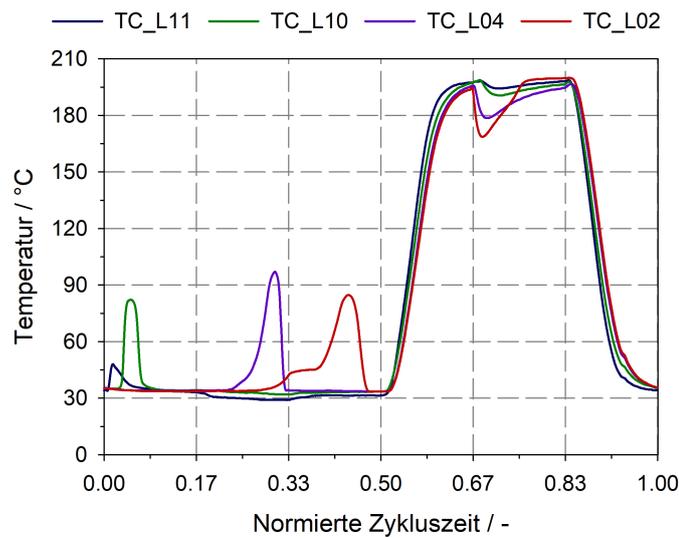


**Abbildung 5.4:** Thermalölein- und Austrittstemperaturen der drei Adsorber über einen Zyklus.

Bis zur Hälfte des Zyklus befindet sich Adsorber 1 im Adsorptionsschritt. Währenddessen wird der Adsorber konstant auf  $35\text{ °C}$  temperiert. Anschließend von 0.5 bis 0.67 der normierten Zykluszeit findet der Heizschritt statt. Die Öleintrittstemperatur hat bereits nach ca. der Hälfte des Takts die vorgegebenen  $200\text{ °C}$  erreicht. Im darauffolgendem Spültakt bis 0.83 der normierten Zykluszeit, wird die Temperatur gehalten. Von 0.83 bis zum Ende der normierten Zykluszeit wird der Adsorber indirekt abgekühlt. Ebenfalls bei ca. der halben Taktdauer hat das Thermalfluid die Solltemperatur erreicht. Die Thermalölaustrittstemperatur steigt bzw. fällt leicht zeitversetzt zur Eintrittstemperatur. Der zeitliche Versatz resultiert durch die Verweilzeit des Thermalfluids im Adsorberrmantelraum. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit des HTF ist der zeitliche Versatz gering. Das Temperaturprofil des Thermalfluids der beiden anderen Adsorber ist identisch, nur zeitversetzt. Somit ergeben sich die dargestellten charakteristischen Temperaturverläufe.

Anhand von Abbildung 5.4 zeigt sich die Möglichkeit der Wärmeintegration: Die Energie, welche dem Adsorber im Kühlschritt entzogen wird, kann einem anderen Adsorber, der sich im Heizschritt befindet, zugeführt werden. Das austretende Thermalöl von Adsorber 3 kann beispielsweise in der Zeitspanne von 0.17 bis ca. 0.2 der normierten Zykluszeit dem Adsorber 2 zugeführt werden. Grundlage ist der Aufbau des Taktschemas, bei dem parallel zu jedem Kühlschritt ein Heizschritt stattfindet. Durch diese Wärmeintegration kann der Energiebedarf erheblich reduziert werden. [19, 20, 77] Bei der Pilotanlage besitzt jeder Adsorber seinen eigenen Heiz-/Kühlkreislauf, so dass keine Wärmeintegration möglich ist.

Das dazugehörige axiale Temperaturprofil der Adsorbenschüttung von Adsorber 1 ist in Abbildung 5.5 dargestellt.



**Abbildung 5.5:** Axiales Temperaturprofil der Adsorbenschüttung von Adsorber 1 über einen kompletten Zyklus.

Der Bereich in Abbildung 5.5 bis zur Hälfte des Zyklus ist mit dem Temperaturverlauf der Durchbruchexperimente vergleichbar. Wie schon bei den Durchbruchversuchen ist die Wärmefreisetzung im Silicagel bei TC\_L11 am geringsten. Im Gegensatz dazu ist der Temperaturpeak bei TC\_L10 kleiner als bei den anderen beiden Messstellen im Molsieb (TC\_L04 und TC\_L02). Ursache ist die geringere Arbeitsbelastung an dieser Stelle. Das Adsorbens wird nicht vollständig regeneriert, so dass eine gewisse Restbelastung am Ende der Regenerierphase bleibt. In Abhängigkeit der Restbelastung resultiert eine geringere Arbeitsbelastung, wodurch weniger Wärme während der Adsorption freigesetzt wird. Diese Restbelastung baut sich zu Beginn der Experimente auf. Nach ca. 5 Zyklen stellen sich zyklisch stationäre Bedingungen ein. Dies bedeutet, dass die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront während des Adsorptionsschritts immer gleich weit nach oben wandert und in den Regeneriertakten gleich weit zurückgedrängt wird. Am Adsorbertritt bleibt die höchste Restbelastung, da während der Regeneration das Restgas, sprich die CO<sub>2</sub>-reiche Fraktion, nach unten abgelassen wird. Der obere Teil der Schüttung wird teilweise vollständig regeneriert, wodurch während des Adsorptionsschritts die höchste Arbeitsbelastung resultiert und folglich auch am meisten Wärme freigesetzt wird.

Ziel der Versuche ist es, ein nahezu CO<sub>2</sub> freies Produkt zu generieren. Deshalb wird in der Adsorptionsphase nur so viel Feed zugeführt, damit bei diesem Experiment der mittlere CO<sub>2</sub>-Durchbruch ins Produkt kleiner 5 Vppm beträgt. Folglich verbleibt die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront größtenteils im Adsorber und nur das vorderste Ende der MTZ bricht durch. TC\_L02 liegt mitten in der MTZ, was der Grund für die unterschiedliche Peakform und Höhe verglichen zu TC\_L04 ist.

Im anschließenden Heizschritt von 0.5 bis 0.67 der normierten Zykluszeit erwärmt sich die Schüttung bis auf ca. 200 °C. Im Vergleich zum Thermalöl aus Abbildung 5.4, erreicht die

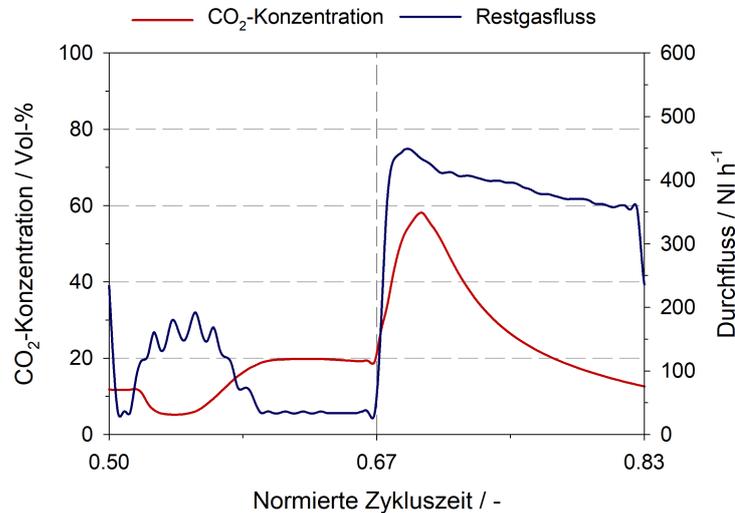
Schüttung erst zum Taktende die geforderte Temperatur. Aufgrund des Wärmetransportwiderstands von Mantelraum zum Zentrum der Schüttung erwärmt sich die Schüttung zeitversetzt zum Thermalöl. Des Weiteren verschiebt sich durch die Temperaturerhöhung das thermodynamische Gleichgewicht in Richtung Desorption. Durch die endotherme Desorption wird zusätzlich Energie benötigt. Da das Thermalöl von unten in den Adsorber einströmt, erwärmt sich die Schüttung bei TC\_L11 am schnellsten. Verglichen zur Molsiebschüttung ist auf dem Silicagel signifikant weniger CO<sub>2</sub> adsorbiert, dementsprechend ist weniger Energie für die Desorption nötig. Infolgedessen erreicht die Schüttung bei TC\_L11 deutlich schneller die vorgegebenen 200 °C, als die Schüttung bei TC\_L10. Die Schüttungstemperaturen bei TC\_L04 und TC\_L02 steigen im Vergleich zu TC\_L10 aufgrund ihrer axialen Position langsamer an.

Danach folgt der Spülschritt, in dem gereinigtes Produkt von oben nach unten durch den Adsorber strömt. Die Durchströmung bewirkt zum einen den Austrag des desorbierten CO<sub>2</sub> und zum anderen die Absenkung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks der Gasphase. Da das Produkt nahezu frei von CO<sub>2</sub> ist geht somit auch der CO<sub>2</sub>-Partialdruck gegen Null, und die CO<sub>2</sub>-Desorption wird zusätzlich begünstigt. Da die Desorption ein endothermer Prozess ist, fällt die Temperatur ab. Sobald das CO<sub>2</sub> vollständig desorbiert ist, steigt die Temperatur wieder an. Dies ist am deutlichsten bei TC\_L02 erkennbar. Bei den anderen Temperaturmessstellen ist die Temperatursenke weniger stark ausgeprägt, da dort weniger CO<sub>2</sub> desorbiert. Das CO<sub>2</sub>-reiche Restgas strömt unten aus dem Adsorber, folglich verpufft im unteren Bereich des Adsorbers der Effekt der Partialdruckabsenkung durch das Spülgas. Als Konsequenz desorbiert dort weniger CO<sub>2</sub> und eine höhere CO<sub>2</sub>-Restbeladung verbleibt. Bei TC\_L02 wird das Adsorbens vollständig regeneriert, da dort die Schüttungstemperatur am Ende des Spültakts wieder auf 200 °C ansteigt. Bei allen anderen Messstellen ist die Temperatur geringer, was auf eine anhaltende CO<sub>2</sub>-Desorption hindeutet. Um das Adsorbens vollständig zu regenerieren, muss der Spülschritt verlängert werden. Die Verlängerung bewirkt jedoch eine Reduktion der Feedkapazität und der N<sub>2</sub>-Ausbeute. Alternativ kann die Spülgasmenge erhöht werden, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Die gewählte Lösung stellt einen Kompromiss dar. Generell ist eine vollständige Regeneration nicht zwingend nötig.

Im anschließenden Kühlschritt sinkt die Temperatur wieder auf Adsorptionstemperaturlevel ab. Da das kalte Thermalöl von unten in den Adsorber einströmt, kühlt der untere Teil der Schüttung zuerst ab. Analog zum Heiztakt erreicht die Öltemperatur schneller den Sollwert als die Schüttungstemperatur.

Die CO<sub>2</sub>-Desorption wird im Folgendem genauer betrachtet, um die erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration im unteren Bereich der Adsorbenschüttung während des Spülschritts zu bestätigen. Abbildung 5.6 zeigt den zeitlichen Verlauf des Restgasflusses und des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Restgas während des Heiz- und Spültakts von Adsorber 1. Der Bereich von 0.5 bis 0.67 der normierten Zykluszeit beschreibt das Desorptionsverhalten während des Heizschritts. Der zweite Teil beschreibt den Spülschritt. Um den Prozess zu optimieren, ist eine detaillierte Kenntnis der Desorption eine

grundlegende Voraussetzung. In anderen publizierten Arbeiten zu indirekt temperierter Temperaturwechseladsorption wird das  $\text{CO}_2$ -Desorptionsverhalten nicht in dieser Tiefe analysiert [15, 18–20, 23, 78].



**Abbildung 5.6:**  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsverlauf und Restgasfluss während des Heiz- und Spülschritts von Adsorber 1.

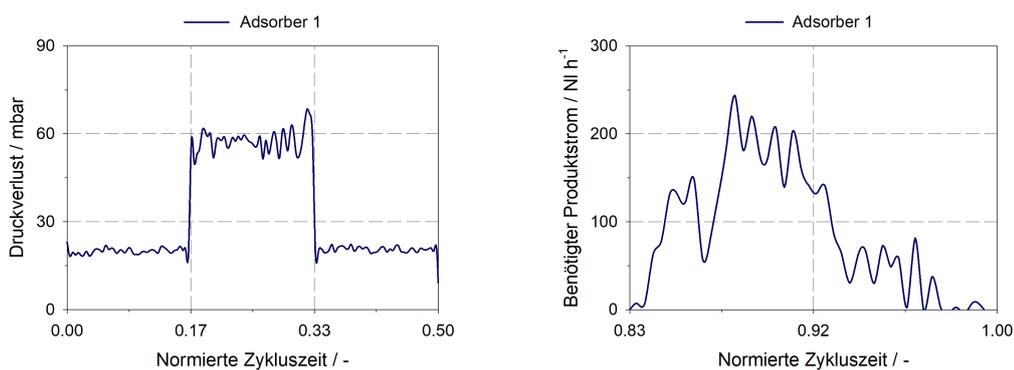
Analog zur Schüttungstemperatur steigt der Restgasfluss nicht sofort zu Beginn des Heiztakts sondern leicht zeitversetzt an. Im Folgendem wird bei ca. 0.25 der Heizzeit, bzw. 0.55 der normierten Zykluszeit ein Maximum erreicht. Bei 0.5 des Takts, bzw. 0.58 der normierten Zykluszeit fällt der Fluss wieder ab. Zu diesem Zeitpunkt herrschen im Zentrum der Schüttung bereits ca.  $150^\circ\text{C}$ . Am Rand ist die Temperatur deutlich höher, da die Öltemperatur im Mantelraum bereits die geforderten  $200^\circ\text{C}$  erreicht hat. In Folge dessen wird weniger Gas durch die Expansion der Gasphase und durch die Desorption freigesetzt. Somit reduziert sich die abströmende Gasmenge. Im Anschluss wird ein konstanter Restgasstrom gemessen. Im Prinzip ist der Restgasfluss Null, sobald das Adsorbens die Regeneriertemperatur erreicht hat. Es wird dennoch eine geringe, nahezu konstante Restgasmenge gemessen, da kontinuierlich ca.  $50 \text{ NI/h}$  Restgas zum Analysator strömt und von dort zur Durchflussmessung. Zu diesem Zeitpunkt strömt aus dem Adsorber keine bzw. nur noch eine sehr geringe Gasmenge, so dass ein minimaler Druckabfall in der Restgasleitung beobachtet werden kann.

Zu Beginn des Heiztakts ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Restgas konstant und fällt dann auf Feedkonzentration ab. Erst anschließend steigt die  $\text{CO}_2$ -Konzentration an, was auf die  $\text{CO}_2$ -Desorption hindeutet. Dieser anfängliche Verlauf ist dem verhältnismäßig großen Totvolumen (Gasvolumen zwischen  $V_{x1}$ ,  $V_{x4}$ ,  $V_{x5}$  und Adsorbenschüttung) bezogen auf das Adsorbervolumen geschuldet: Das abströmende Gas muss zuerst dieses Volumen verdrängen, erst dann wird die tatsächliche  $\text{CO}_2$ -Konzentration des desorbierenden Gases gemessen. Ab ca. 0.6 der normierten Zykluszeit stagniert der  $\text{CO}_2$ -Gehalt. Da nichts bzw. kaum mehr Gas aus dem Adsorber strömt, bleibt auch die gemessene Konzentration konstant.

Zu Beginn des Spülschritts ab 0.67 der normierten Zykluszeit steigt der Restgasfluss schlagartig an und fällt bis zum Taktende leicht ab. Bedingt durch das Spülgas und die verstärkte  $\text{CO}_2$ -Desorption resultiert deutlich mehr Restgas. Da über die Dauer des Spülschritts weniger  $\text{CO}_2$  desorbiert, nimmt auch die Restgasmenge ab. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt am Anfang des Spülschritts strebt einem Maximum zu und fällt dann kontinuierlich auf ca. 12 Vol-% ab. Die Konzentration fällt stärker als die Restgasmenge ab, da der Großteil der Restgasmenge aus dem Spülgas besteht. Wird der Takt beliebig verlängert, geht der  $\text{CO}_2$ -Gehalt Richtung Null, was eine vollständige Regeneration bedeutet. Da der Takt zu einem bestimmten Zeitpunkt beendet wird, verbleibt eine gewisse  $\text{CO}_2$ -Restbelastung. Der Endwert der  $\text{CO}_2$ -Konzentration des Spülschritts ist wiederum der Startwert des Heizschritts. Erst wenn das Totvolumen ausgetauscht ist, tritt eine Änderung der Konzentration auf.

Aus Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass das meiste  $\text{CO}_2$  im Spülschritt desorbiert und ausgebracht wird. Für den betrachteten Betriebszustand werden ca. 7 % der  $\text{CO}_2$ -Menge während des Heiztakts und 93 % im Laufe des Spültakts aus dem Adsorber ausgeschleust.

Weitere charakteristische Merkmale des untersuchten TSA-Prozesses sind zum einen der Druckverlust, speziell der Druckverlust im Laufe der Adsorption, und zum anderen die benötigte Produktmenge während des Kühltakts, um den Adsorberdruck konstant zu halten. Diese beiden Verläufe sind für den Adsorber 1 in Abbildung 5.7 dargestellt. Der Druckverlust ist über den vollständigen Adsorber gemessen, inklusive Rohrleitungen und der Adsorbensschüttung. Während des Kühltakts von 0.83 der normierten Zykluszeit bis zum Ende, wird der Adsorber von 200 °C auf 35 °C indirekt abgekühlt und zeitgleich Produkt zugeführt um den Adsorberdruck konstant zu halten.



(a) Druckverlust während der Adsorption.

(b) Produktzufuhr während Kühltakt.

**Abbildung 5.7:** Druckverlust über Adsorber 1 im Laufe der Adsorption und benötigte Produktmenge, um den Druck von Adsorber 1 während des Kühltakts konstant zu halten.

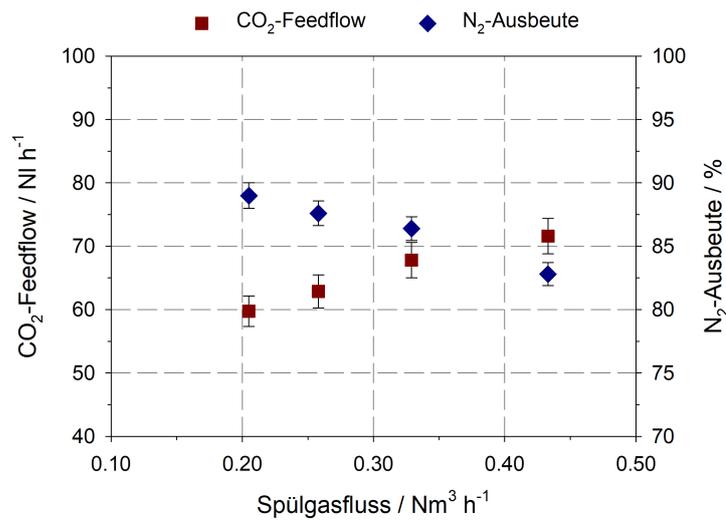
Der Verlauf des Druckverlustes aus Abbildung 5.7a ist charakteristisch für das untersuchte Taktschema: Von 0 bis 0.17 und von 0.33 bis 0.5 der normierten Zykluszeit befinden sich zwei Adsorber parallel im Adsorptionsschritt. Bei der Paralleladsorption wird das Feedgas

gleichmäßig auf die beiden Adsorber aufgeteilt. Aufgrund der halben Gasmenge resultiert ein deutlich geringerer Druckverlust als während des Einzeladsorptionstakts von 0.17 bis 0.33 der normierten Zykluszeit. Den größten Beitrag am Druckverlust leistet die Adsorbenschüttung. Wie in Gleichung 4.24 erkennbar, setzt sich der Druckverlust beim Durchströmen eines Festbetts aus einem laminaren und einem turbulenten Anteil zusammen. Der laminare Anteil ist direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit. Der turbulente Anteil hängt quadratisch von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Die Strömungsverhältnisse bei der Adsorption sind stark laminar, wodurch der laminare Anteil deutlich überwiegt. Folglich kann in erster Näherung die Abhängigkeit des Druckverlustes der Adsorbenschüttung von der Strömungsgeschwindigkeit als linear angenommen werden. Als Konsequenz halbiert sich der Druckverlust bei der Paralleladsorption aufgrund der halben Feedmenge. Abbildung 5.7a zeigt jedoch einen stärkeren Rückgang des Druckverlustes während der Paralleladsorptionstakte. Dies resultiert aufgrund der zusätzlichen Druckverluste der Rohrleitungen, die zusammen mit dem Druckverlust der Schüttung gemessen werden. Der Druckverlust in den Rohrleitungen hängt quadratisch von der Strömungsgeschwindigkeit ab, so dass der Rohrleitungsdruckverlust während der Paralleladsorptionstakte weniger als die Hälfte beträgt. Als Konsequenz ist der Gesamtdruckverlust des Adsorbers während der Paralleladsorption etwas weniger als die Hälfte des Druckverlustes der Einzeladsorption.

Der Verlauf der benötigten Produktmenge aus Abbildung 5.7b korreliert mit dem Temperaturverlauf in der Schüttung: Je stärker der Temperaturabfall, desto mehr Produkt wird benötigt. Zum Ende des Takts, wenn das Adsorbens bereits größtenteils abgekühlt ist, geht die benötigte Produktmenge gegen Null. Die Schwankungen im Verlauf sind auf das Regelverhalten des Ventils V13 zurückzuführen.

### 5.3.1 Variation Spülgasmenge

Um den Effekt des Spülschritts genauer zu untersuchen, wird ausgehend von einem stabilen Betriebspunkt die Spülgasmenge variiert. Der Feedflow wird so angepasst, dass der  $\text{CO}_2$ -Durchbruch ins Produkt nahezu konstant bleibt. Alle anderen Parameter wie  $\text{CO}_2$ -Feedkonzentration, Taktzeit, Druck, Ölfluss und Temperaturen bleiben konstant. In Abbildung 5.8 ist der Einfluss der Spülgasmenge auf die Stickstoffausbeute und die  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität dargestellt.



**Abbildung 5.8:** Einfluss der Spülgasmenge auf CO<sub>2</sub>-Feedkapazität und N<sub>2</sub>-Ausbeute.

Abbildung 5.8 zeigt, dass bezüglich der CO<sub>2</sub>-Feedkapazität und der N<sub>2</sub>-Ausbeute ein Kompromiss eingegangen werden muss. Die N<sub>2</sub>-Ausbeute steigt mit abnehmender Spülgasmenge, da als Spülgas gereinigtes Produkt verwendet wird. Umgekehrt fällt die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität mit geringerer Spülgasmenge. Je weniger Spülgas, desto schlechter die Regeneration und desto höher die Restbeladung. Durch die höhere Restbeladung resultiert eine geringere Arbeitsbelastung, die durch die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität repräsentiert wird. Im Bereich geringer Spülgasmengen steigt die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität in erster Näherung linear mit der Spülgasmenge. Bei höheren Spülgasflüssen fällt die N<sub>2</sub>-Ausbeute bei vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Feedkapazitätssteigerung stärker ab. Generell lässt sich die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität durch Erhöhung des Spülgasflusses nicht beliebig steigern. Sobald das Adsorbens vollständig regeneriert wird, d.h., die CO<sub>2</sub>-Restbeladung gegen Null geht, ist die maximale CO<sub>2</sub>-Feedkapazität erreicht. Das Adsorbens ist vollständig regeneriert wenn die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Restgas am Ende des Spülschritts gegen Null geht. Wie bereits erwähnt, ist eine vollständige Regenerierung nicht zwingend nötig.

### 5.3.2 Einfluss CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration

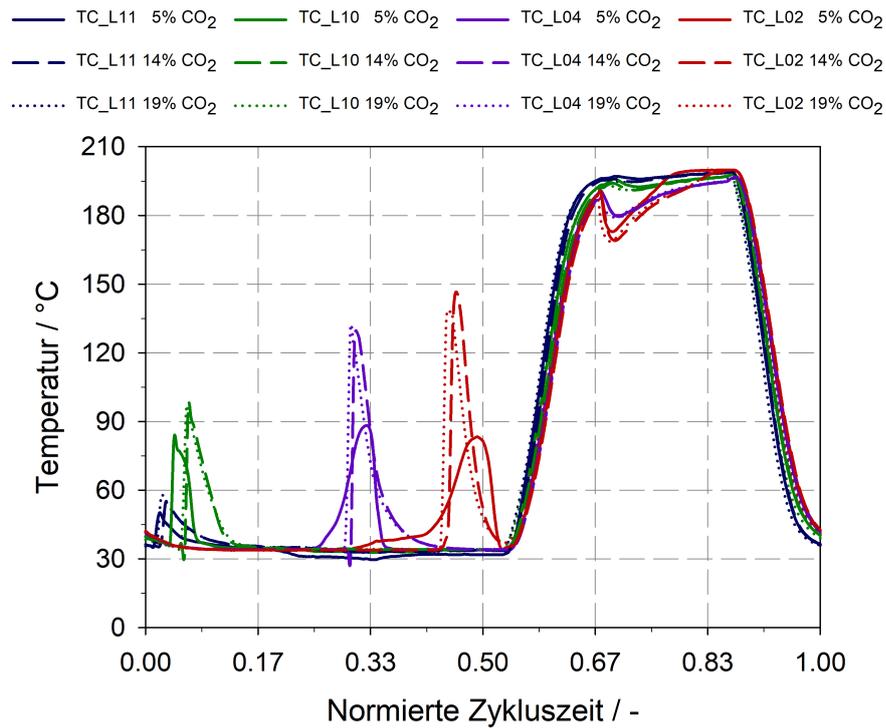
Um die Anwendung des entwickelten TSA-Prozesses für verschiedene Gase zu untersuchen, ist es wichtig, die Grenzen des Prozesses zu kennen. Hierfür wird eine Versuchsreihe zum Einfluss der CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die Versuchsbedingungen zusammengefasst. Die Feedmenge wird so angepasst, dass sich ein vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Durchbruch einstellt.

**Tabelle 5.1:** Versuchsbedingungen variierender CO<sub>2</sub>-Feedgehalt.

Messreihe	MR 1	MR 2	MR 3	MR 4	Einheit
CO <sub>2</sub> -Feedgehalt	4.7	9.5	13.8	19.4	Vol-%
Rel. CO <sub>2</sub> -Feedgehalt	100	202	294	413	%
CO <sub>2</sub> -Feedkapazität	67.4	77.6	85.8	92.6	NI/h
Rel. CO <sub>2</sub> -Feedkapazität	100	115	127	137	%
Adsorptionsdruck	40.0	40.0	40.0	40.0	bara
Adsorptionstemperatur	35	35	35	35	°C
Regenerationstemperatur	200	200	200	200	°C

Bei konstantem Adsorptionsdruck steigt mit höherem CO<sub>2</sub>-Feedgehalt der CO<sub>2</sub>-Partialdruck. Durch den erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdruck resultiert eine höhere Gleichgewichtsbeladung. Die Desorption findet bei allen Messreihen unter den gleichen Bedingungen statt, sprich bei 200 °C und reinem Stickstoff als Spülgas. Folglich steigt die Arbeitsbeladung während der Adsorption um dieselbe Menge wie die Gleichgewichtsbeladung durch den erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdruck zunimmt. Als Konsequenz steigt die relative CO<sub>2</sub>-Feedkapazität in Tabelle 5.1 mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Feedgehalt an. Die gesteigerte Arbeitsbeladung, ausgedrückt durch die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität, kann die erhöhte CO<sub>2</sub>-Menge im Feed nur teilweise kompensieren. Der relative CO<sub>2</sub>-Feedgehalt steigt deutlich stärker als die relative CO<sub>2</sub>-Feedkapazität an. Folglich muss je nach CO<sub>2</sub>-Gehalt die Feedgasmenge angepasst werden, um den CO<sub>2</sub>-Durchbruch konstant zu halten. Der Vergleich des relativen CO<sub>2</sub>-Feedgehalts mit der relativen CO<sub>2</sub>-Feedkapazität aus Tabelle 5.1 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

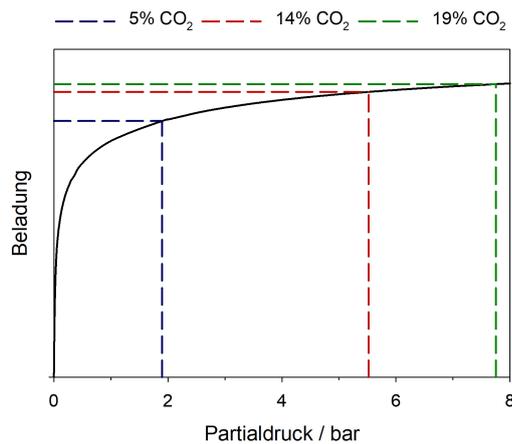
Abbildung 5.9 vergleicht das axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 für verschiedene CO<sub>2</sub>-Feedkonzentrationen der Messreihen MR 1, MR 3 und MR 4 im zyklisch stationären Betrieb.



**Abbildung 5.9:** Einfluss der  $\text{CO}_2$ -Feedkonzentration auf das axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus für die Messreihen MR 1, MR 3 und MR 4.

Sowohl die Taktzeit als auch der  $\text{CO}_2$ -Durchbruch sind bei allen Messreihen identisch. Folglich wandert die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront mit gleicher Geschwindigkeit durch den Adsorber. Dadurch treten die Temperaturpeaks aus Abbildung 5.9 bei allen drei Messreihen in etwa zur gleichen normierten Zykluszeit auf. Einzig der Temperaturpeak bei TC\_L10 bei 5 Vol-%  $\text{CO}_2$  tritt etwas früher auf.

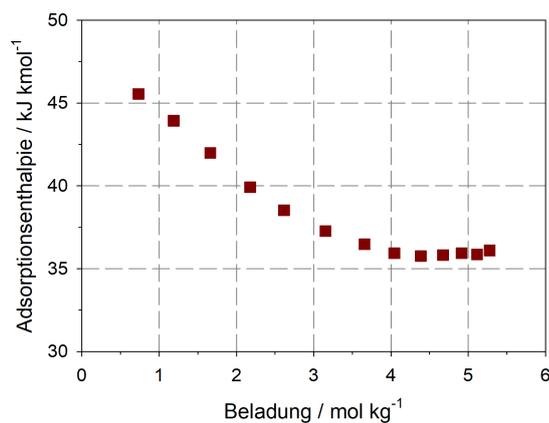
Die Höhe der Temperaturpeaks bei der Adsorption nehmen mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Feedgehalt zu. Durch den erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck resultiert eine höhere Gleichgewichtsbeladung und folglich wird mehr Energie in Form von Wärme frei. Zwischen 14 Vol-% und 19 Vol-%  $\text{CO}_2$  ist keine Erhöhung der Temperaturpeaks zu erkennen. Eine Erklärung liefert die  $\text{CO}_2$ -Isotherme an Zeolith 13X, siehe Abbildung 5.10.



**Abbildung 5.10:** CO<sub>2</sub>-Isotherme an 13X für 35 °C inklusive der Betriebspunkte von Messreihe MR 1, MR 3 und MR 4 aus Tabelle 5.1.

In Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Feed resultiert eine bestimmte Gleichgewichtsbeladung. Zwischen 1.9 bar und 5.5 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck existiert ein spürbarer Unterschied. Zwischen 5.5 bar und 7.8 bar CO<sub>2</sub>-Partialdruck ist kaum mehr ein Unterschied erkennbar. Obwohl der Partialdruck um ca. 40 % ansteigt, erhöht sich die Gleichgewichtsbeladung nur um knapp 3 %. Folglich wird während des Adsorptionsschritts unwesentlich mehr Wärme frei.

Aufgrund energetisch heterogener Adsorptionszentren des 13X sinkt die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsenthalpie mit steigender Beladung [89–91], siehe Abbildung 5.11. Im betrachteten Beladungsbereich ist die Adsorptionsenthalpie nahezu konstant. Folglich basieren die Unterschiede des axialen Temperaturprofils nicht auf unterschiedliche Adsorptionsenthalpien.



**Abbildung 5.11:** Adsorptionsenthalpie von CO<sub>2</sub> an 13X nach Dunne et al. [89].

Im Gegensatz dazu sind in Graphik 5.9 die Temperaturpeaks bei 14 Vol-% CO<sub>2</sub> im Feed geringfügig höher als bei 19 Vol-%. Eine potentielle Erklärung kann die signifikant geringere

Strömungsgeschwindigkeit bei der Adsorption sein. Damit der CO<sub>2</sub>-Durchbruch innerhalb dieser Versuchsreihen konstant bleibt, wird die Feedmenge mit steigender CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration reduziert. Durch den geringeren Feedstrom resultiert eventuell ein anderes Strömungsprofil, so dass die freiwerdende Adsorptionswärme schneller abgeführt werden kann.

Der weitere Temperaturverlauf in Abbildung 5.9 ab ca. 0.5 der normierten Zykluszeit weist keine Unterschiede zwischen den Experimenten auf. Obwohl die CO<sub>2</sub>-Beladung mit steigender CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration zunimmt, ist das Aufheizverhalten der Schüttung während des Heiztaktes unbeeinflusst. Der Wärmeträgerfluidstrom und die Heizrampe ist während der Messreihen konstant, folglich ist der Energiebedarf für die einsetzende Desorption während des Aufheizens vernachlässigbar. Die benötigte Energie, um den Adsorber von 35 °C auf 200 °C aufzuheizen, ist in erster Näherung rein von der Erwärmung des Adsorbens und der Stahlmasse des Adsorbers bestimmt. Im Rahmen der Messgenauigkeit, siehe Kapitel 5.6, ist im Spül- und im Kühltakt kein Unterschied zwischen den Messreihen zu erkennen.

Folgendes Fazit kann aus der Versuchsreihe abgeleitet werden: Der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Feed beeinflusst lediglich die Adsorption, nicht aber die Regeneration. Die CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration stellt prinzipiell keine Limitierung für den Prozess dar.

### 5.3.3 Variation Wärmeträgerfluiddurchfluss

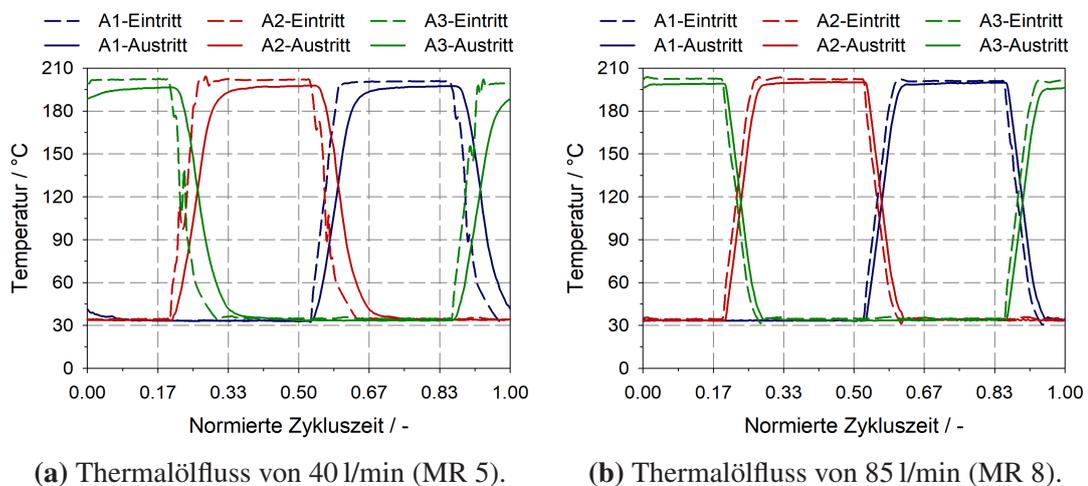
Wie in Kapitel 5.1 beschrieben hat der Wärmeträgerfluidstrom einen signifikanten Einfluss auf die Heiz- und Kühlzeiten. Je höher der Durchsatz, desto schneller kann das Adsorbens temperiert werden. Dies bedeutet aber einen erhöhten Energiebedarf der Thermalölumwälzpumpen. Deshalb wird eine Versuchsreihe durchgeführt, um den Einfluss des Wärmeträgerfluidstroms auf den zyklischen Prozess zu ermitteln und gegebenenfalls ein Optimum abzuleiten. Der Feedfluss wird so angepasst, dass der CO<sub>2</sub>-Durchbruch konstant bleibt. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die einzelnen Messreihen. Die CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration und die N<sub>2</sub>-Ausbeute sind im Rahmen der Messgenauigkeit, siehe Kapitel 5.6, über alle Messreihen annähernd konstant.

**Tabelle 5.2:** Versuchsbedingungen variierender Wärmeträgerfluidvolumenströme.

Messreihe	MR 5	MR 6	MR 7	MR 8	Einheit
HTF-Durchfluss	40	50	70	85	l/min
CO <sub>2</sub> -Feedkapazität	64.0	65.0	66.5	67.5	NI/h
Relative CO <sub>2</sub> -Feedkapazität	94.8	96.4	98.5	100	%
Adsorptionsdruck	40.0	40.0	40.0	40.0	bara
Adsorptionstemperatur	35	35	35	35	°C
Regenerationstemperatur	200	200	200	200	°C

Wie Tabelle 5.2 zeigt, steigt mit zunehmendem Thermalölvolumenstrom die  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität. Generell ist die Abhängigkeit der Feedkapazität vom Thermalölvolumenstrom jedoch gering. Durch Halbierung des Volumenstroms fällt die Kapazität nur um 5 %. Aus den Ergebnissen von Kapitel 5.1 wird ein größerer Effekt erwartet.

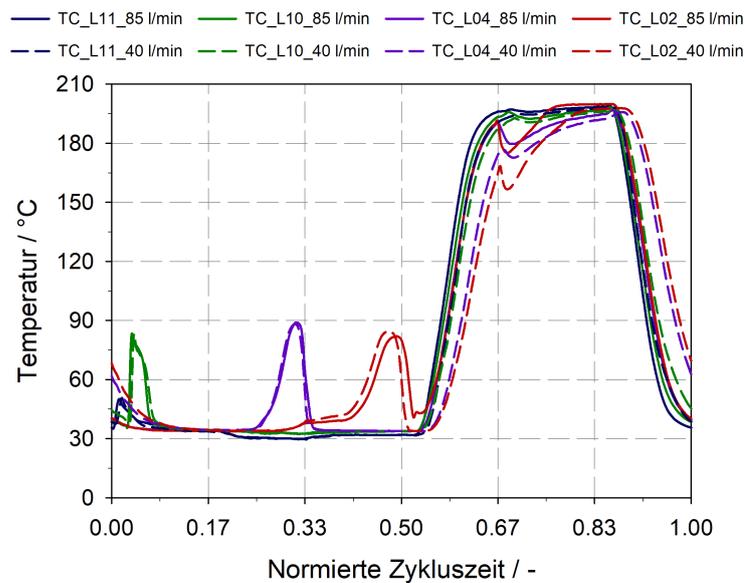
Die Ein- und Austrittstemperaturverläufe des Thermalöls der drei Adsorber über einen kompletten Zyklus sind in Abbildung 5.12 für zwei verschiedene Thermalölströme gegenübergestellt. Die Thermalöltemperatur des austretenden Stromes gibt eine Indikation auf das Aufheiz- bzw. Abkühlverhalten der Schüttung: Je größer der Unterschied zwischen Ein- und Austrittstemperatur, desto langsamer erwärmt bzw. kühlt sich die Schüttung ab.



**Abbildung 5.12:** Thermalfluidein- und austrittstemperaturen für verschiedene Wärmeträgerfluidströme der drei Adsorber über einen Zyklus.

Die Temperaturen des eintretenden Wärmeträgerfluids sind für beide Öldurchsätze nahezu gleich. Durch die Regelung des Heiz-/Kühlsystems sind die Aufheiz-, bzw. Abkühlrampen bei beiden Volumenströmen identisch. Bei 40 l/min (MR 5) erfolgt der Anstieg, bzw. der Abfall der Temperatur des austretenden Thermalöls deutlich zeitversetzt, verglichen zu 85 l/min (MR 8). Am deutlichsten ist der Unterschied jeweils am Ende des Heiz- und des Kühltakts. Am Ende des Heiztakts von Adsorber 1 bei 0,67 der normierten Zykluszeit in Abbildung 5.12a, ist das austretende Thermalöl immer noch kälter als  $200\text{ °C}$ . Folglich ist die Adsorbenschüttung auch noch nicht vollständig auf Regenerationstemperaturniveau. Wird dazu Abbildung 5.12b im Vergleich betrachtet, so ist zu erkennen, dass die vorgegebene Temperatur bereits vor Ende des Heiztakts erreicht wird. Analog verhält sich die Thermalfluidaustrittstemperatur am Ende des Kühltakts. Am Ende des Kühltakts ist bei einem Volumenstrom von 40 l/min noch nicht das Adsorptionstemperaturniveau erreicht.

Die Schüttungstemperatur korreliert mit der Thermalöltemperatur. Das axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus ist in Abbildung 5.13 für zwei verschiedene Wärmeträgerfluidvolumenströme dargestellt.



**Abbildung 5.13:** Einfluss des Wärmeträgerfluidstroms auf das axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus für die Messreihen MR 5 und MR 8.

Wie aus Abbildung 5.12a zu erwarten, ist die Adsorbenschüttung im Kopf des Adsorbers beim geringen Ölvolumenstrom zu Beginn des Zyklus, also am Ende des Kühlakts, noch nicht vollständig abgekühlt. Die Temperaturen bei TC\_L02 und TC\_L04 liegen deutlich über 35 °C. Bei einem Ölfluss von 85 l/min ist die Temperatur der Schüttung zu Beginn des Zyklus nur geringfügig erhöht. Entscheidend für den Beginn des Adsorptionstakts ist die Schüttungstemperatur am Eintritt des Adsorbers, sichtbar bei TC\_L11. Da diese bei beiden Versuchen nahezu identisch ist, erscheinen die Temperaturpeaks während der Adsorption annähernd zur gleichen Zeit. Die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront erreicht erst zum Ende des Adsorptionstakts den Adsorberkopf, weshalb die Schüttung in diesem Bereich länger Zeit hat um abzukühlen. Folglich ist wichtig, dass die Schüttung am Adsorbereintritt abgekühlt ist.

Analog zur Thermalölaustrittstemperatur treten deutliche Unterschiede im axialen Schüttungstemperaturprofil innerhalb des Heiztakts zwischen den beiden Versuchen auf. Beim hohen Volumenstrom steigt die Adsorbentemperatur schneller und über die axiale Höhe gleichmäßig an. Beim geringen Volumenstrom ist eine deutliche Spreizung des axialen Temperaturprofils zu erkennen; der obere Teil der Schüttung bei TC\_L02 und TC\_L04 erwärmt sich deutlich langsamer. Am Ende des Heiztakts bei einer normierten Zykluszeit von 0.67 erreicht die Schüttung bei TC\_L02 nur 164 °C. Im Vergleich dazu steigt die Temperatur bei 85 l/min bei TC\_L02 bis auf 190 °C an. Konsequenterweise desorbiert beim geringen Thermalfluidvolumenstrom weniger Kohlendioxid im Heizschritt.

Im anschließenden Spültakt erwärmt sich die Schüttung weiter. Dadurch erhöht sich die Temperatur des Adsorberkopfs bei TC\_L02 beim geringen Ölvolumenstrom auf 197 °C. Beim hohen Ölfluss werden dort 200 °C erreicht. Folglich wird das Adsorbens bei beiden Versuchen bei annähernd derselben Temperatur regeneriert. Dadurch ergibt sich eine vergleichbare Restbeladung

und folglich nur ein geringer Effekt auf die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität, wie in Tabelle 5.2 ersichtlich. Der Verlauf während des Kühlschritts ist analog zum Heizschritt.

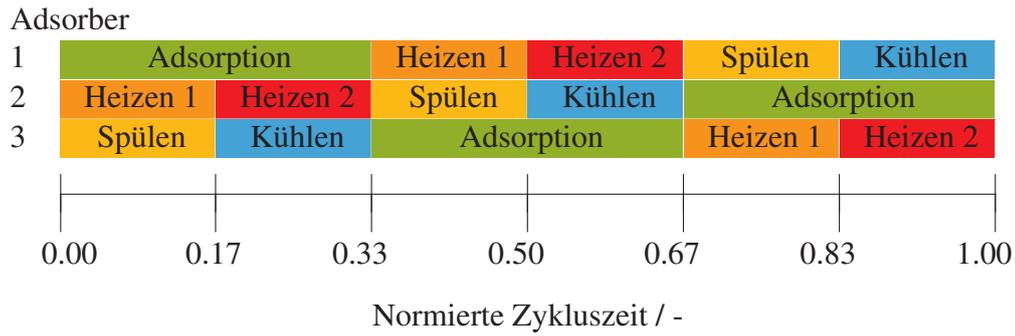
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die größten Unterschiede im Heiz- und Kühltakt auftreten. Analog zu den Aufheiz- und Abkühlversuchen kann die Schüttung bei höheren Thermalfluidströmen schneller temperiert werden. Da sich das Adsorbens während des Spülschritts weiter aufheizt und somit die effektive Heizzeit zwei Takte beträgt, wird das Adsorbens bei nahezu der gleichen Temperatur regeneriert. Infolgedessen hat der Wärmeträgerfluidvolumenstrom im betrachteten Rahmen nur einen geringen Effekt auf die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität. Die N<sub>2</sub>-Ausbeute bleibt bei allen Experimenten der gesamten Versuchsreihe unbeeinflusst. Um den Energiebedarf zu optimieren, kann der Wärmeträgerfluidstrom während der Adsorption, des Spül- und des Kühlschritts gedrosselt werden. Nur beim Heizschritt sollte die maximale Thermalölmenge durch den Adsorber strömen.

## 5.4 Prozessoptimierung

Die bisher beschriebenen Versuchsreihen fanden immer mit demselben Taktschema aus Abbildung 3.2 statt. Im folgendem Kapitel werden verschiedene Optionen für ein Verschalten der Adsorber untersucht. Ziel der Experimente ist die N<sub>2</sub>-Ausbeute bei vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Feedkapazität zu maximieren.

### 5.4.1 Druck- und Temperaturwechseladsorption

Um die CO<sub>2</sub>-Desorption zu verstärken und die Arbeitsbelastung des Adsorbens zu steigern, kann zusätzlich zur Temperaturerhöhung, der Druck während der Regeneriertakte abgesenkt werden [34, 92]. Durch die Druckabsenkung reduziert sich der Partialdruck und die CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtsbelastung verringert sich. Bei der Druck- und Temperaturwechseladsorption können die Vorteile der PSA mit denen der TSA vereint werden. Bei einer PSA wird üblicherweise bei der Entspannung ein Teil des Gases genutzt, um einen anderen Adsorber, welcher sich auf einem niedrigeren Druckniveau befindet, zu spülen, siehe S-Takt des PSA-Taktschematas aus Abbildung 2.4. Durch Kombinieren von Druckabsenkung und Temperaturerhöhung wird eine größere Spülgasmenge bereitgestellt, was zu einer besseren Regeneration führt. Durch dieses Spülgas wird, verglichen zum anderen Taktschema, kein gereinigtes Produkt benötigt. Folglich sollte die N<sub>2</sub>-Ausbeute höher sein. Um diesen PTSA-Prozess zu verwirklichen, wird das 3-Adsorber-Taktschema modifiziert, siehe Abbildung 5.14.



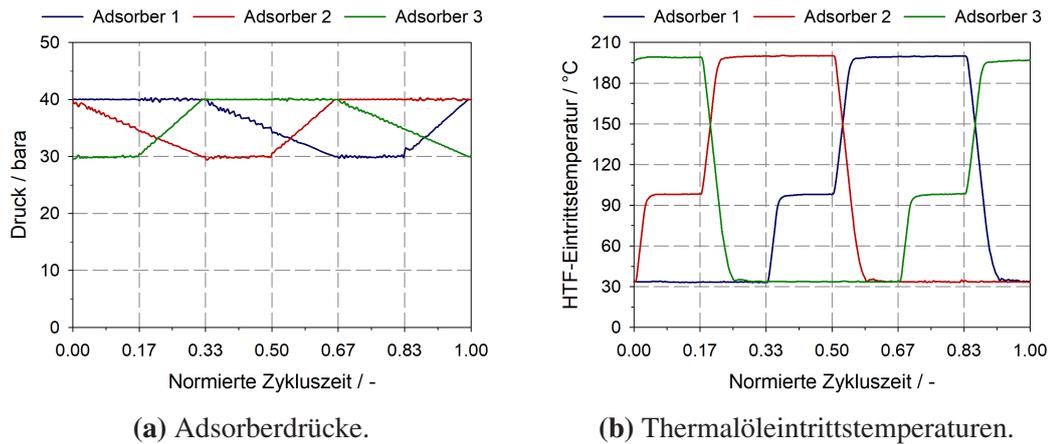
**Abbildung 5.14:** 3-Adsorber-Taktschema der Druck- und Temperaturwechseladsorption.

Im Vergleich zum bisher verwendeten Taktschema dauert der Adsorptionstakt nur noch zwei Takte anstatt drei Takte, da der Paralleladsorptionstakt entfällt. Im Verlauf des ersten Heizschritts wird das Adsorbens indirekt auf 100 °C erwärmt und zeitgleich der Druck im Adsorber um 5.3 bar gesenkt. Im Heizschritt 2 wird das Adsorbens auf 200 °C aufgeheizt und der Druck auf 30 bara abgesenkt. Im anschließenden Spülschritt wird der Adsorber mit nahezu reinem Stickstoff durchströmt. Im Kühltakt wird das Adsorbens indirekt auf Adsorptionstemperaturniveau abgekühlt und zusätzlich der Druck erhöht. Am Ende des Kühltakts ist der Adsorberdruck bei 40 bara. Tabelle 5.3 fasst die Versuchsbedingungen des PTSA-Prozesses im Vergleich zum Verfahren mit reiner Produktpülung zusammen. Der Feedfluss wird so angepasst, dass sich ein zu den bisherigen Experimenten vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Durchbruch ins Produkt ergibt.

**Tabelle 5.3:** Versuchsbedingungen für den zyklischen 3-Adsorber PTSA-Prozess im Vergleich zum Verfahren mit Produktpülung.

Parameter	PTSA	Produktpülung	Einheit
CO <sub>2</sub> -Feedkapazität	59.0	59.8	NI/h
CO <sub>2</sub> -Durchbruch	1	3	Vppm
Feedtemperatur	16	17	°C
Adsorptionstemperatur	35	35	°C
Temperatur Ende Heizen 1	100	-	°C
Temperatur Ende Heizen 2	200	200	°C
Adsorptionsdruck	40.0	40.0	bara
Druck Ende Heizen 1	34.7	-	bara
Druck Ende Heizen 2	29.9	39.8	bara
N <sub>2</sub> -Ausbeute	90.0	89.0	%

In Abbildung 5.15 sind die Adsorberdrücke und die Thermalöleintrittstemperaturen für das geschilderte Druck- und Temperaturwechseladsorptionsverfahren dargestellt.



**Abbildung 5.15:** Adsorberdrücke und Thermalfluideintrittstemperaturen der drei Adsorber während des PTSA-Verfahrens über einen Zyklus.

Abbildung 5.15a liefert ein für eine PSA typisches Druckprofil. Bei der Adsorption befindet sich der Adsorber auf hohem Druck und entspannt dann anschließend auf Desorptionsdruckniveau. Nach dem Spülschritt erfolgt der Druckaufbau. Somit befinden sich die drei Adsorber abwechselnd auf hohem, bzw. niedrigem Druck.

Das Temperaturprofil des Thermalöls aus Abbildung 5.15b zeigt im Vergleich zum Verfahren mit reiner Produktpülung ein Temperaturplateau bei 100 °C. Dieses Plateau tritt am Ende des Heizschritts 1 auf. Ansonsten ist der Verlauf ähnlich zum bisher verwendeten Taktschema.

Die Druckabsenkung im Heizschritt 1 erfolgt linear über die Taktzeit und das Gas wird auf der Adsorberkopfseite abgezogen. Die Druckrampe dient als Regelgröße und wird für die Ventilöffnung von Vx3 verwendet. Im Vergleich zu einer PSA wird bezogen auf das  $\Delta p$  mehr Gas freigesetzt, da die Schüttung zusätzlich aufgewärmt wird. Während der simultanen Temperaturerhöhung und Druckabsenkung desorbieren  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , da sich die Gleichgewichtsbelastungen reduzieren. Folglich wandert die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront weiter nach oben in Richtung Adsorberraustritt und verdrängt den dort adsorbierten Stickstoff. Damit das abströmende Gas als Spülgas verwendet werden kann, muss dieses nahezu frei von  $\text{CO}_2$  sein. Ist die  $\text{CO}_2$ -Konzentration zu hoch, wird  $\text{CO}_2$  auf der oberen Adsorbenschicht des zu spülenden Adsorbers adsorbieren. Wechselt dieser Adsorber in den Adsorptionsschritt wird die adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Menge zumindest teilweise verdrängt und gelangt ins Produkt. Aus diesem Grund muss der Feedstrom so gewählt werden, dass am Ende des Adsorptionsschritts die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront noch nicht am Ende des Adsorberrohres angekommen ist. Dadurch kann die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront im anschließenden ersten Heizschritt weiter nach oben wandern, ohne das  $\text{CO}_2$  durchbricht.

Für das Spülen werden die beiden Adsorber über die Ventile Vx3 miteinander verbunden. Ist z.B. Adsorber 1 im Heiztakt 1, so wird das abströmende Gas über V13 zu Adsorber 2 über V23 geleitet. Die Temperatur und der Druck am Ende des Heiztakts 1 sind das Ergebnis aus verschiedenen Experimenten zur Optimierung der  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität und der  $\text{N}_2$ -Ausbeute. Allgemein

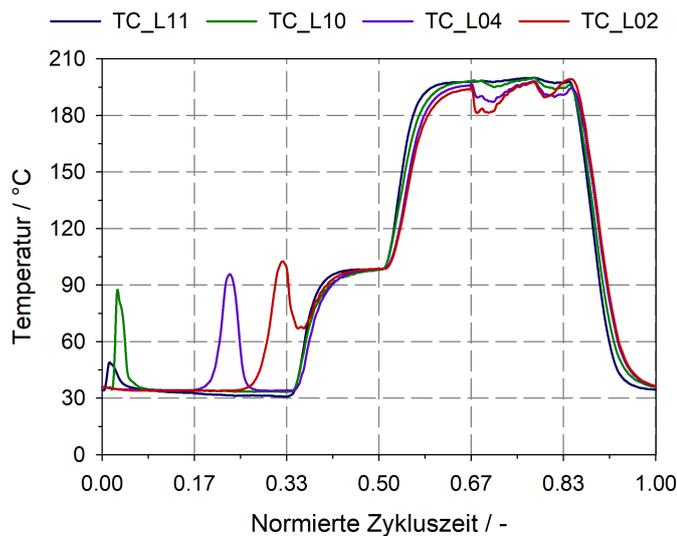
gilt: Je geringer die Temperatur und je höher der Druck am Ende des ersten Heiztakts, desto höher die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität. Im Gegensatz dazu steht die bereitgestellte Spülgasmenge. Je niedriger der Druck und je höher die Temperatur, desto größer die Spülgasmenge. Ist diese zu gering, so wird der Adsorber im Spülschritt nicht ausreichend durchspült und eine zu hohe CO<sub>2</sub>-Restbeladung verbleibt auf dem Adsorbens.

Im Zuge der PTSA-Versuche stellt sich heraus, dass die bereitgestellte Spülgasmenge aus dem ersten Heiztakt nicht genügt, um den Adsorber im Spülschritt ausreichend zu regenerieren. Die CO<sub>2</sub>-Restbeladung ist deutlich höher als beim Vergleichsversuch, so dass die Feedkapazität wesentlich geringer ist. Speziell am Ende des Heiztakts 1, wenn die Solltemperatur nahezu erreicht ist, resultiert nur noch eine sehr geringe Spülgasmenge durch die verbleibende Entspannung. Um das Adsorbens ausreichend zu regenerieren und eine vergleichbare CO<sub>2</sub>-Feedkapazität zu den bisherigen Versuchen aus Kapitel 5.3.1 zu erhalten, wird zusätzlich mit einer geringen Produktmenge gespült. Nach 2/3 der Spülzeit wird zusätzlich zum Spülgas eine definierte Produktmenge gemischt. Im Vergleich zum Taktschema aus Abbildung 3.2 ist die benötigte Produktmenge zum Spülen deutlich geringer und wird auch nur während des letzten Drittels des Spültakts zugeführt. Generell gilt wiederum: Je größer der Produktfluss zum Spülen, desto höher die Kapazität aber desto geringer die Stickstoffausbeute. Um ausschließlich die N<sub>2</sub>-Ausbeute zu optimieren, kann dieser zusätzliche Produktschritt entfallen.

Die Druckabsenkung im Heiztakt 2 erfolgt über Ventil Vx4 ins Restgassystem. Je größer die Druckabsenkung desto besser die Regeneration. Im Zuge der Entspannung und des Aufheizens desorbieren CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>. Dadurch gelangt eine erhebliche Menge Stickstoff ins Restgas. Als Konsequenz fällt mit reduziertem Druck die N<sub>2</sub>-Ausbeute. Folglich stellt der Enddruck des Heiztakts 2 ebenfalls eine Kompromisslösung dar.

Der Druckaufbau während des Kühlschritts erfolgt linear über die Taktzeit mittels Produkt über Vx3.

Das resultierende axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 ist in Abbildung 5.16 abgebildet. Diese Graphik soll die Wanderung der CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront und die Regeneration während des Spülschritts verdeutlichen.



**Abbildung 5.16:** Axiales Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus im PTSA-Verfahren.

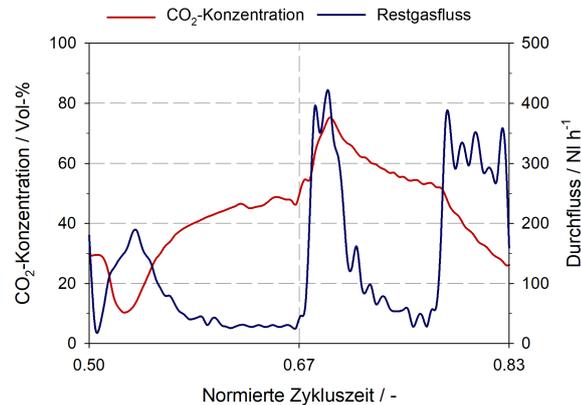
In der Adsorptionsphase von 0 bis 0.33 der normierten Zykluszeit treten wieder die charakteristischen Temperaturpeaks auf. Im Vergleich zu Abbildung 5.5 bei den Versuchen mit dem anderen Taktschema, ist der Temperaturpeak bei TC\_L02 nicht vollständig ausgeprägt. Schon kurz nachdem das Maximum überschritten ist, wechselt der Adsorber in den Heiztakt. Während des Heiztakts 1 wandert die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront weiter, da der Adsorber nach oben entspannt und zeitgleich aufgeheizt wird. Folglich kann im Adsorptionsschritt das Adsorbensbett nicht vollständig ausgenutzt werden, weil ansonsten während des Heizschritt 1 eine erhebliche  $\text{CO}_2$ -Menge durchbricht. Bei den anderen Temperaturmessstellen ist während der Adsorption kein Unterschied erkennbar.

Zwischen 0.33 und 0.5 der normierten Zykluszeit findet der Heizschritt 1 statt. Bereits bei ca. 0.44 der normierten Zykluszeit, bzw. nach 2/3 der Taktzeit hat die Schüttung die vorgegebene Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Dieser Verlauf korreliert mit der Thermalfluidtemperatur aus Abbildung 5.15b. Konsequenterweise reduziert sich die bereitgestellte Spülgasmenge; nur noch die Gasmenge durch die Druckabsenkung steht zum Spülen bereit. Der anschließende Heiztakt 2 verläuft wie gehabt.

Zu Beginn des Spülschritts ist analog zu Abbildung 5.5 eine Temperatursenke, bedingt durch die  $\text{CO}_2$ -Desorption, zu erkennen. Die Senke beim PTSA-Verfahren ist deutlich geringer ausgeprägt, was auf eine reduzierte  $\text{CO}_2$ -Desorption hindeutet. Grund hierfür ist die geringe Spülgasmenge, die durch den Heiztakt 1 bereitgestellt wird. Im Vergleich dazu wird beim Verfahren mit Produktpülung mehr Spülgas eingesetzt. Nach ca. 0.77 der normierten Zykluszeit beträgt die Schüttungstemperatur über die komplette Rohrhöhe nahezu wieder  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Anschließend tritt eine zweite Temperatursenke auf, die fast bis zum Taktende anhält, da ab 2/3 des Spültakts, ab ca. 0.78 der normierten Zykluszeit, zusätzlich Produkt als Spülgas verwendet wird. Dadurch

wird die  $\text{CO}_2$ -Desorption verstärkt und die Temperatur in der Schüttung fällt ab. Der Temperaturverlauf im anschließenden Kühl- und Druckaufbautakt verläuft analog zum Taktschema aus Abbildung 3.2.

Abbildung 5.17 zeigt das  $\text{CO}_2$ -Desorptionsverhalten und verdeutlicht den gewählten Zeitpunkt des zusätzlichen Spülens mit Produkt.



**Abbildung 5.17:**  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Restgas und Restgasdurchfluss während des Heiztakts 2 und des Spültakts von Adsorber 1 während des PTSA-Verfahrens.

Der Verlauf der Restgasmenge während des zweiten Heizschritts, von 0,5 bis 0,67 der normierten Zykluszeit, ist vergleichbar zum Restgasverlauf, der sich während des Heizschritts beim Taktschema mit Produktpülung ergibt, siehe Abbildung 5.6. Die Restgasmenge erreicht in der ersten Hälfte des Takts ein Maximum und fällt dann auf einen konstanten Wert ab. Der Verlauf des  $\text{CO}_2$ -Gehalts ist qualitativ ebenfalls vergleichbar zum Taktschema mit Produktpülung. Beim PTSA-Verfahren erreicht der  $\text{CO}_2$ -Gehalt am Ende des Heiztakts einen deutlich höheren Wert. Dies liegt an der zusätzlichen Druckabsenkung wodurch verglichen zur reinen Temperaturerhöhung deutlich mehr  $\text{CO}_2$  desorbiert.

Zu Beginn des Spülschritts zeigt sich analog zur Abbildung 5.6 ein Konzentrationspeak und dann ein kontinuierlicher Abfall. Der Verlauf des Restgasvolumenstroms hingegen ist gänzlich anders. Zu Beginn des Spültakts, kurz nach 0,67 der normierten Zykluszeit, wird ein starker Anstieg der Restgasmenge detektiert. Nach einem Maximum fällt die Menge anschließend annähernd exponentiell ab. Dieser Verlauf korreliert mit dem Temperaturverlauf in der Adsorbenschüttung: Sobald die Schüttung im ersten Heizschritt die  $100^\circ\text{C}$  erreicht hat, wird kaum mehr Spülgas freigesetzt, so dass auch der Restgasfluss abnimmt. Aus diesem Grund fällt auch die  $\text{CO}_2$ -Restgaskonzentration nur sehr schwach ab. Nach 0,78 der normierten Zykluszeit fällt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Restgas deutlich stärker ab, da mehr  $\text{CO}_2$  ausgetragen wird und somit die Restbeladung deutlich verringert wird. Ab diesem Zeitpunkt wird zusätzlich mit Produkt gespült, was am schlagartigen Anstieg des Restgasvolumenstroms erkannt werden kann. Werden  $\text{CO}_2$ -Konzentration und Restgasstrom zusammen betrachtet, so wird am meisten  $\text{CO}_2$  zu Beginn des Spülschritts und während der Phase der Produktpülung ausgetragen. Folglich trägt

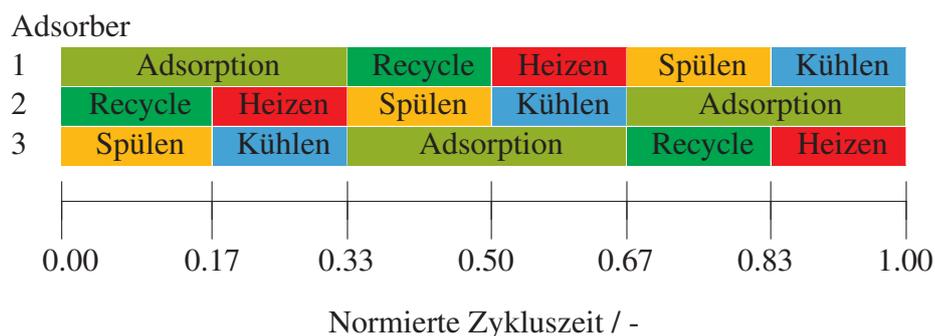
dieser Spülschritt mit Produkt wesentlich zur Regeneration bei.

Beim PTSA-Verfahren gilt generell: Je geringer der Desorptionsdruck desto besser die Regeneration und desto höher die  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität. Dadurch geht mehr Stickstoff verloren, so dass mehr Produkt für den Druckaufbau benötigt wird. Dies hat negative Konsequenzen auf die  $\text{N}_2$ -Ausbeute. Im Vergleich zum 3-Adsorberverfahren aus Abbildung 3.2 lässt sich mit dem geschilderten PTSA-Verfahren, bei vergleichbarer  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität, eine Ausbeutesteigerung von +1 %-Punkt erzielen.

Das PTSA-Verfahren bietet noch eine Vielzahl an Optimierungsmöglichkeiten, speziell die Temperatur- und Druckniveaus betreffend. Diese sind nicht im Fokus dieser Arbeit.

### 5.4.2 Restgasrecycle

Eine weitere Möglichkeit, die  $\text{N}_2$ -Ausbeute zu steigern, besteht darin, ein Teil des Restgases zu recyceln und somit die enthaltene Stickstoffmenge teilweise zurück zu gewinnen. In der PSA-Technologie existieren verschiedene Optionen, das Restgas wieder der Adsorption zuzuführen [93]. Joss et al. [20] untersuchte für ein TSA-Verfahren mit indirekter Temperierung verschiedene Optionen zur Ausbeutesteigerung. Auf Basis der in der Literatur genannten Möglichkeiten wird ein Taktschema entwickelt, siehe Abbildung 5.18. Dieses Taktschema ermöglicht ebenfalls einen quasi-kontinuierlichen Betrieb und zusätzlich einen Recycle-Schritt zur  $\text{N}_2$ -Ausbeutesteigerung. Während des Recycle wird das austretende Gas des Spültakts nicht ins Restgas geleitet, sondern dem Adsorber im Recycle-Schritt zugeführt.



**Abbildung 5.18:** 3-Adsorber-Taktschema mit Restgasrecycle.

Die Adsorption aus Abbildung 5.18 läuft analog zum PTSA-Verfahren. Beginnend mit Adsorber 1 wird von 0 bis 0.33 der normierten Zykluszeit Feed von unten über V11 in den Adsorber geleitet und gereinigter  $\text{N}_2$  verlässt den Adsorber auf der Kopfseite über V12. Während der kompletten Adsorptionsphase wird der Adsorber indirekt auf  $35\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert. Im Anschluss folgt der Recycle-Schritt. Hier wird das austretende Gas aus dem zu spülenden Adsorber 2 dem

Adsorber 1 über V15 zugeführt. Das enthaltene CO<sub>2</sub> adsorbiert und der gereinigte Stickstoff verlässt den Adsorber über V12. Es ist eine Pumpe nötig, die das austretende Spülgas verdichtet, um die Druckverluste über die Adsorber (Schüttung, Rohrleitungen und Ventile) auszugleichen. Während des Recycle-Takts wird die Schüttung ebenfalls auf 35 °C temperiert. Durch diesen Schritt ist es möglich, einen Teil des N<sub>2</sub> zurück zu gewinnen, der ansonsten ins Restgas gelangt. Die anschließende Regenerierphase ab der Hälfte der normierten Zykluszeit läuft analog zum Taktschema mit reiner Produktpülung aus Abbildung 3.2 ab: Der Adsorber wird auf 200 °C aufgeheizt, dann mit Produkt von oben nach unten gespült und anschließend wieder auf 35 °C abgekühlt.

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, findet die größte CO<sub>2</sub>-Ausschleusung im Spültakt statt; nur eine geringe Menge wird im Heiztakt ausgetragen. Da im beschriebenen Taktschema mit Restgasrecycle nur während des Heiztakts CO<sub>2</sub> ausgeschleust wird, verbleibt eine zu hohe CO<sub>2</sub>-Restbeladung im Adsorber. Folglich ist die Arbeitsbeladung und somit die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität signifikant geringer als bei den anderen Versuchen. Ziel der Optimierung ist es die N<sub>2</sub>-Ausbeute zu steigern, im Idealfall auch die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität. Um eine vergleichbare CO<sub>2</sub>-Feedkapazität zu erhalten, wird analog zum PTSA-Verfahren ein zusätzlicher Spülschritt mit Produkt am Ende des Heizschritts eingeführt. Nach ca. 0.61 der normierten Zykluszeit, sobald ein Großteil der Schüttung bereits die geforderte Regeneriertemperatur erreicht hat, wird über Vx3 eine geringe Produktmenge zugeführt, um das desorbierte CO<sub>2</sub> auszutragen. Die Produktmenge zum Spülen wird so gewählt, dass bei gleichem CO<sub>2</sub>-Durchbruch wie bei den bisherigen Versuchen, eine vergleichbare CO<sub>2</sub>-Feedkapazität erreicht werden kann. Die Versuchsbedingungen im Vergleich zum ersten Taktschema sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

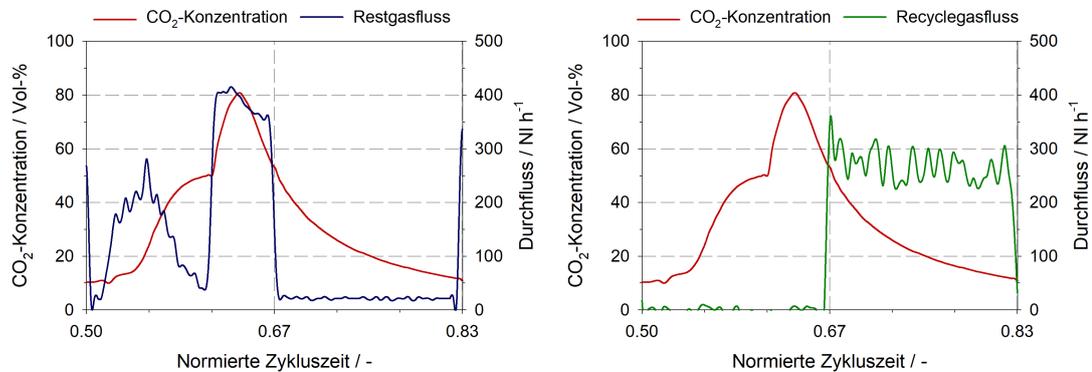
**Tabelle 5.4:** Versuchsbedingungen für das 3-Adsorberverfahren mit Restgasrecycle im Vergleich zum Verfahren mit Produktpülung ohne Recycle.

Parameter	Restgasrecycle	Produktpülung	Einheit
CO <sub>2</sub> -Feedkapazität	59.4	59.8	NI/h
CO <sub>2</sub> -Durchbruch	2	3	Vppm
Feedtemperatur	18	17	°C
Adsorptionstemperatur	35	35	°C
Regeneriertemperatur	200	200	°C
Adsorptionsdruck	40.0	40.0	bara
Regenerationsdruck	39.2	39.8	bara
N <sub>2</sub> -Ausbeute	92.7	89.0	%

Der Regenerationsdruck, sprich der Druck während des Spülschritts, stellt sich durch die Leistung der Pumpe ein. Die Pumpe saugt das Gas aus dem Adsorber, verdichtet es geringfügig und fördert es in Richtung des Adsorbers im Recycle-Schritt.

Prinzipiell kann auch das abströmende Gas aus dem Heizschritt zurückgeführt werden und das austretende Gas aus dem Spülschritt verworfen werden. Da die abströmende Menge des

Heiztakts signifikant kleiner ist als die während des Spültakts, ist der Effekt auf die Ausbeute deutlich geringer. Abbildung 5.19 zeigt den  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsverlauf, den Restgasfluss und den Recyclegasstrom im Heiz- und Spültakt von Adsorber 1.



(a)  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Restgas und Restgasdurchfluss.

(b)  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Restgas und Recyclegasdurchfluss.

**Abbildung 5.19:**  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Restgas, Restgasfluss und Recyclegasfluss während Heiz- und Spültakt beim 3-Adsorberverfahren mit Restgasrecycle von Adsorber 1.

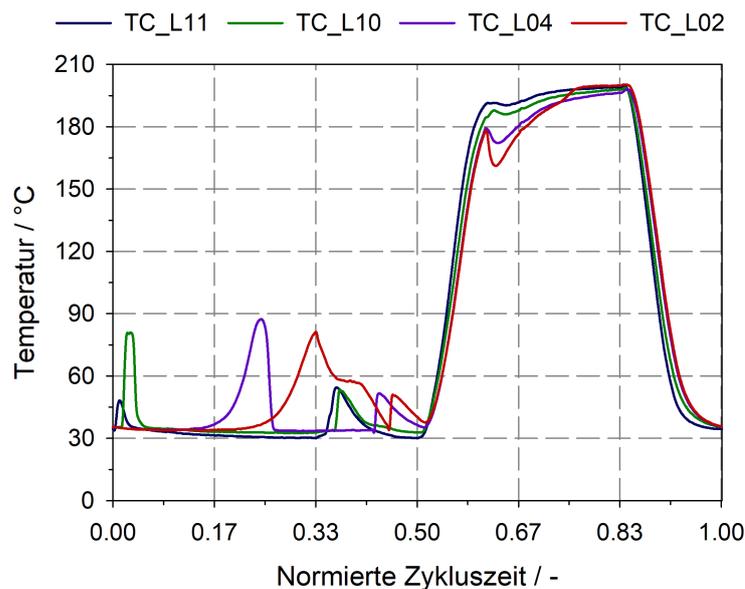
Die Verläufe von 0,5 bis 0,61 der normierten Zykluszeit aus Abbildung 5.19a verlaufen wie bei den anderen Taktschemata: Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration steigt nach einer gewissen Zeit an und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Der Restgasfluss erreicht ein Maximum und fällt dann Richtung Null ab, sobald ein Großteil der Schüttung die Solltemperatur erreicht hat. Im letzten Drittel des Heiztakts, von 0,61 bis 0,67 der normierten Zykluszeit, wird der Adsorber zusätzlich mit Produkt gespült. Dadurch resultieren ein deutlich erhöhter Restgasfluss und ein  $\text{CO}_2$ -Konzentrationspeak. Dieses Verhalten ist analog zum Beginn des Spülschritts des einfachen Taktschemas aus Abbildung 5.6.

Ab 0,67 der normierten Zykluszeit, dem Beginn des Spülschritts, sinkt die  $\text{CO}_2$ -Konzentration kontinuierlich. Die Restgasmenge fällt schlagartig auf einen geringen, konstanten Wert ab. Dieser Wert repräsentiert die Gasmenge, welche zur Restgasanalytik geleitet wird und von dort zur Restgasdurchflussmessung. Die restliche Gasmenge wird recycelt, siehe Abbildung 5.19b. Der Recyclestrom wird bei der Pumpe gemessen und stellt somit die Gasmenge dar, welche dem Adsorber im Recycle-Takt als Feedgas zugeführt wird.

Verglichen zum Adsorptionsschritt ist die Recyclegasmenge deutlich geringer und beinhaltet einen höheren  $\text{CO}_2$ -Gehalt. Durch die gesteigerte  $\text{CO}_2$ -Konzentration resultiert ein erhöhter  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und folglich eine gesteigerte Gleichgewichtsbeladung. Während des Recycle-Schritts wird somit pro Masse an Adsorbens mehr  $\text{CO}_2$  adsorbiert. Folglich kann durch geeignete Wahl des Verhältnisses von Feed- zu Recyclemenge erreicht werden, dass die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront im Recycle-Takt nur geringfügig weiter nach oben wandert. Dieser Effekt wird im axialen Temperaturprofil (Abbildung 5.20) ersichtlich. Ist die Spülgasmenge zu gering, wird der Effekt der Beladungserhöhung nicht deutlich. Ist die Spülgasmenge zu hoch, so fällt

die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im abströmenden Gas und somit resultiert eine geringere Gleichgewichtsbeladung. Folglich wandert die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront im Recycle-Schritt deutlich weiter. Als Konsequenz muss die Feedmenge reduziert werden, um keinen nennenswerten  $\text{CO}_2$ -Durchbruch zu erhalten. Die gezeigten Verläufe sind das Ergebnis der Prozessoptimierung an der Versuchsanlage.

Durch die höhere  $\text{CO}_2$ -Beladung resultiert eine geringere  $\text{N}_2$ -Koadsorption, so dass adsorbierter  $\text{N}_2$  teilweise wieder desorbiert. Je weniger Stickstoff koadsorbiert, desto weniger  $\text{N}_2$  geht während der Regenerierphase ins Restgas verloren und desto höher die  $\text{N}_2$ -Ausbeute.



**Abbildung 5.20:** Axiales Temperaturprofil von Adsorber 1 über einen Zyklus des 3-Adsorberversfahrens mit Restgasrecycle.

Wie beim PTSA-Verfahren kann das Adsorbensbett in der Adsorptionsphase nicht vollständig ausgenutzt werden: Der Temperaturpeak bei TC\_L02 in Abbildung 5.20 ist abgebrochen, da das Maximum erst nach 0.33 der normierten Zykluszeit erreicht wird, sprich nach dem Adsorptionsschritt. Von 0.33 bis 0.5 der normierten Zykluszeit findet der Recycle-Schritt statt. Während dieses Takts treten bei allen Temperaturmessstellen erneut Temperaturpeaks auf. Durch die erhöhte  $\text{CO}_2$ -Konzentration des eintretenden Gases findet nochmals eine Adsorption statt, da durch den gestiegenen Partialdruck eine höhere Gleichgewichtsbeladung resultiert. Zum Ende des Takts wird ebenfalls bei TC\_L02 ein Temperaturpeak gemessen, was bedeutet, dass die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront im Adsorberkopf angekommen ist. Wird dieselbe Gasmenge mit einer geringeren  $\text{CO}_2$ -Konzentration, z.B. Feedlevel, in den Adsorber geleitet, so wandert die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront deutlich weiter und  $\text{CO}_2$  bricht durch.

Der Beginn des Heizschritts verläuft wie bei den bisher beschriebenen Prozessen. Ab 0.61 der normierten Zykluszeit ist ein Einbruch der Temperaturen zu erkennen, wie er sonst nur während des Spültakts auftritt. Grund hierfür ist das Spülgas, welches von oben in den Adsorber geleitet wird und die daraus resultierende verstärkte  $\text{CO}_2$ -Desorption. Verglichen zum

Spülschritt erfolgt die Regeneration hier bei geringerer Temperatur. Das Adsorbens bei TC\_L02 hat zu Beginn der Produktpülung erst ca. 180 °C erreicht. Im folgendem Spülschritt steigen die Temperaturen weiter an, so dass die Regeneration wie bei den anderen Prozessen auch bei 200 °C stattfindet. Der anschließende Kühlschritt zeigt sich unbeeinflusst.

Alles in allem birgt dieser Prozess mit Restgasrecycle mehrere positive Effekte auf die N<sub>2</sub>-Ausbeute. Durch die Rückführung des abströmenden Gases aus dem Spülschritt kann ein Teil des Stickstoffs wieder zurück gewonnen werden. Des Weiteren wird das Adsorbens durch den erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdruck besser ausgenutzt und eine geringere N<sub>2</sub>-Koadsorption resultiert. Folglich ist eine Ausbeutesteigerung um +3.7 %-Punkte möglich, bei vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Feedkapazität in Bezug auf den Prozess aus Abbildung 3.2.

## 5.5 Zusammenfassung

In der Adsorptionsphase des TSA-Prozesses mit indirekt temperierten Adsorbentien ergibt sich ein charakteristisches Temperaturprofil. Bedingt durch die exotherme CO<sub>2</sub>-Adsorption treten Temperaturpeaks in der Schüttung auf. Durch die kontinuierliche Temperierung des Adsorbens während der Adsorptionsphase sind die Peaks schmäler als beim klassischen TSA-Verfahren. Dadurch ergibt sich eine schmalere MTZ und das Adsorbens kann besser ausgenutzt werden. Des Weiteren kann dadurch eine größere CO<sub>2</sub>-Menge abgetrennt werden, ohne dass die Schüttung sich zu stark erwärmt und dadurch die Adsorptionskapazität leidet.

Bei der Adsorbentienregeneration muss zusätzlich zur Temperaturerhöhung ein geringer Spülstrom durch den Adsorbentien geleitet werden, um die desorbierten Komponenten auszutragen. Im Spülschritt wird signifikant mehr CO<sub>2</sub> ausgeschleust als während des Heizschritts.

Der vorgeschlagene TSA-Prozess bietet diverse Möglichkeiten der Prozessoptimierung. Durch Maximierung des Wärmeträgerfluidstroms im Heizschritt kann die Regeneration verbessert und dadurch die CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität gesteigert werden. Einen deutlich größeren Effekt auf die Kapazität besitzt die Spülgasmenge. Je mehr Spülgas, desto besser die Regeneration und desto geringer die Restbeladung. Des Weiteren beeinflusst die Spülgasmenge die N<sub>2</sub>-Ausbeute in erheblichem Maße. Folglich stellt die Wahl der Spülgasmenge einen Kompromiss zwischen Adsorptionskapazität und Ausbeute dar. Durch Kombination von Druck- und Temperaturwechsel kann die N<sub>2</sub>-Ausbeute bei vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Feedkapazität gesteigert werden. Die höchste N<sub>2</sub>-Ausbeute wird durch teilweises Recyclen der Restgasmenge erreicht.

Der weiterentwickelte TSA-Prozess ist in der Lage, ein nahezu CO<sub>2</sub> freies Produkt mit einer hohen Ausbeute zu generieren.

## 5.6 Fehlerdiskussion

Um die experimentellen Ergebnisse zu bewerten, ist eine kritische Betrachtung der Güte und der Genauigkeit der Messwerte nötig. Die verwendeten Thermoelemente zur Messung der Temperatur besitzen laut Hersteller eine Messgenauigkeit von  $\pm 2.5$  K. Bei den Thermoelementen im Zentrum der Adsorbenschüttung beeinflusst zusätzlich die radiale und axiale Position die Genauigkeit der Messung. Aufgrund der großen radialen Temperaturgradienten, speziell während des Heiz- und Kühlschritts, werden signifikant unterschiedliche Temperaturverläufe bei geringfügig abweichender Position des Thermoelements gemessen. Die Messwerte sind dennoch geeignet für relative Vergleiche zwischen den einzelnen Messreihen und weiterhin, um Rückschlüsse auf die Position der  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront zu ziehen.

Die Messgenauigkeit der verwendeten Drucktransmitter beträgt laut Hersteller  $\pm 0.5$  mbar. Aufgrund der Regelung und der Prozesssteuerung kommt es zu Druckschwankungen, die die Werte der Messunsicherheit übersteigen. Während der Experimente schwanken der Adsorptions- und der Regenerationsdruck üblicherweise um ca.  $\pm 0.2$  bar.

Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Feed und im Restgas kann mit den verwendeten IR-Analysatoren mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.2$  Vol-% gemessen werden. Die Unsicherheit des  $\text{CO}_2$ -Durchbruchs im Produkt liegt bei ca.  $\pm 5$  Vppm.

Die Unsicherheit der gemessenen Gasdurchflüsse liegt maximal bei  $\pm 1.0$  % vom Messwert. Eine Bilanzierung der ein- und austretenden Prozessströme der Pilotanlage ergibt eine Abweichung von ca. 1 %. Folglich werden die Ströme korrekt erfasst und es existieren keine nennenswerten Gasverluste. Der Unterschied zwischen der ein- und austretenden  $\text{CO}_2$ -Menge beträgt im zyklisch stationären Zustand ca. 5 %. Diese relativ große Diskrepanz kann mit der komplexen Ermittlung der  $\text{CO}_2$ -Restgasmenge begründet werden. Um die austretende  $\text{CO}_2$ -Menge exakt zu erfassen, ist die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Restgas und der dazugehörige Restgasfluss nötig. Beide Werte variieren zeitlich sehr stark, wodurch eine gewisse Unsicherheit resultiert. Aufgrund der Komplexität und der Größe der Anlage werden diese Abweichungen toleriert.

Der Wärmeträgerfluidstrom wird mittels Durchflussrotameter gemessen. Dieses Messinstrument besitzt keine Temperaturkompensation. Folglich ändert sich der Thermalfluidvolumenstrom in Abhängigkeit der Thermalfluidtemperatur aufgrund der temperaturbedingten Dichteänderung. In den Versuchsreihen MR 5 bis MR 8 aus Kapitel 5.3.3 wird nur der Sollwert des Wärmeträgerfluidstroms variiert, die Adsorptions- und die Regenerationstemperaturen bleiben konstant. Folglich tritt bei all diesen Experimenten der gleiche Temperatureffekt bei der Durchflussmengenmessung auf, weshalb der relative Vergleich der Messergebnisse zulässig ist. Für die Prozesssimulation wird der Messwert in der Datenauswertung nachträglich kompensiert, so dass der tatsächliche Volumenstrom eingesetzt werden kann.

Die Genauigkeit der berechneten Werte wie  $\text{N}_2$ -Ausbeute und  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität können anhand der Formeln A.4 und A.5 aus Kapitel A.1 berechnet werden. Für die  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität

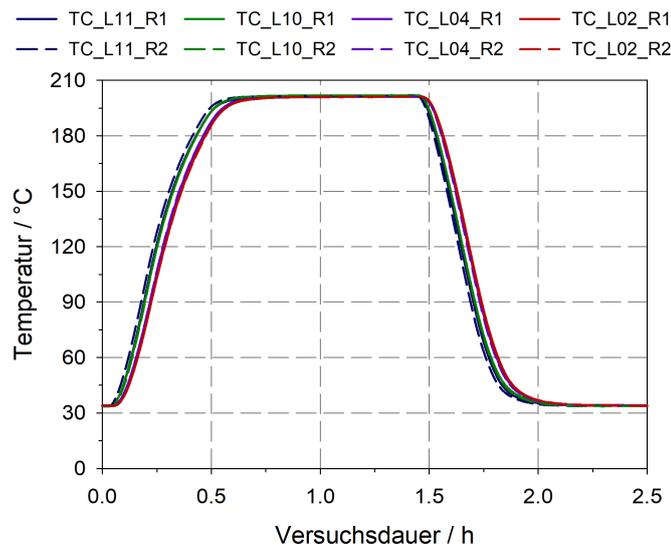
ergeben sich Werte zwischen  $\pm 1.0$  und  $\pm 2.8$  NI/h, je nach Feedvolumenstrom und CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration. Generell gilt: Je höher die CO<sub>2</sub>-Konzentration und je niedriger der Feedvolumenstrom, desto geringer die Unsicherheit. Bei der berechneten Stickstoffausbeute liegt die Genauigkeit bei ca.  $\pm 1$  %-Punkt.

## 6 Modellvalidierung

In diesem Kapitel wird das entwickelte Simulationsmodell aus Kapitel 4 validiert. Hierfür werden experimentelle Daten mit den simulierten Ergebnissen verglichen. Aufgrund der Abhängigkeit der Adsorption von Druck, Temperatur und Konzentration im Zusammenspiel mit der Komplexität des Simulationsmodells wird die Validierung in verschiedene Teile unterteilt. Die Inhalte dieses Kapitels sind bereits teilweise in [71] publiziert.

### 6.1 Reduktion auf ein einzelnes Rohr des Rohrbündels

Das Simulationsmodell ist auf die Berechnung eines einzelnen Rohres reduziert. Unter der Annahme, dass sich alle Rohre des Rohrbündeladsorbers identisch verhalten, ist diese Vereinfachung zulässig. Unterschiede zwischen einzelnen Rohren treten auf, wenn z.B. die Rohre unterschiedlich durchströmt werden. Alternativ kann die Strömungsführung des Wärmeträgerfluids auf der Mantelseite des Adsorbers, Bypassströme oder aufgrund der Position des jeweiligen Rohres im Rohrbündel zu unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlverhalten führen. [53, 94] Als Konsequenz wird z.B. das Adsorbens eines Rohres schlechter regeneriert. Um Fehlverteilungen auf der Adsorbentmantelseite auszuschließen, wird in Abbildung 6.1 das axiale Temperaturprofil zweier exemplarischer Rohre des Rohrbündels verglichen. Das Experiment wird bei einem Thermalölstrom von 85 l/min durchgeführt, ohne Durchströmung, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben. Da die Versuche ohne Durchströmung stattfinden, kann eine potentielle Fehlverteilung auf der Mantelseite losgelöst von einer gasseitigen Fehlverteilung betrachtet werden.

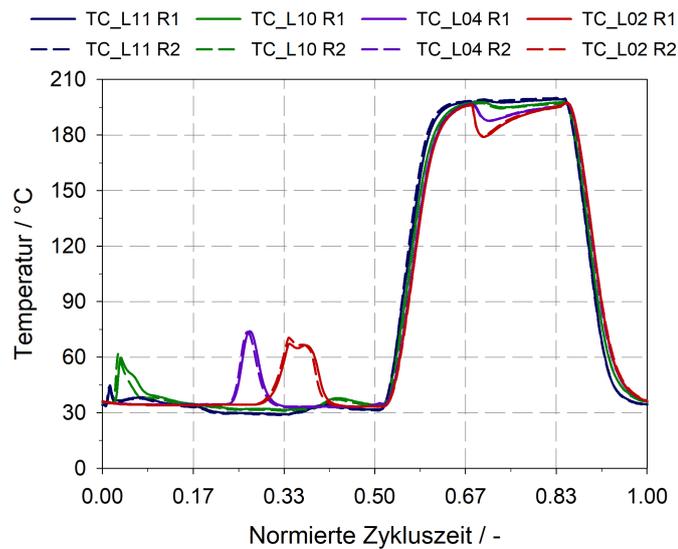


**Abbildung 6.1:** Vergleich des axialen Temperaturprofils des nicht-durchströmten Aufheiz- und Abkühlversuchs zweier verschiedener Rohre (R1 und R2) des Rohrbündels.

Wie aus Abbildung 6.1 ersichtlich, sind die Unterschiede der Schüttungstemperatur zweier verschiedener Rohre kleiner als die Messunsicherheit der verwendeten Thermoelemente von  $\pm 2.5$  K. Folglich bewirkt die Position des Rohres im Rohrbündel und die Strömungsführung des Thermalfluids keine Ungleichverteilung, was die Reduktion des Simulationsmodells auf ein einzelnes Rohr rechtfertigt.

Zusätzlich zu Fehlverteilungen auf der Mantelseite kann es zu einer Gasfehlverteilung kommen. Die Verteilung des Feedgases, aber auch des Spülgases während des Spülschritts erfolgt ausschließlich aufgrund des Druckverlustes, da keine aktive Gasverteilung auf die einzelnen Rohre des Rohrbündels existiert. Werden die Rohre unterschiedlich durchströmt ist eine Reduktion des Simulationsmodells auf ein einzelnes Rohr nicht gerechtfertigt.

Den mit Abstand größten Anteil des Druckverlusts über die Adsorber hat die Schüttung. Folglich werden unterschiedlich dicht gepackte Schüttungen zu unterschiedlichen Druckverlusten und somit zu Gasfehlverteilungen führen. Des Weiteren können Wandeffekte das Strömungsprofil im Inneren eines Rohres beeinflussen und somit auch den Druckverlust über ein Rohr [64]. Einen untergeordneten Einfluss besitzt die Geometrie des Adsorberein- und -austrittes. Analog zu Rohrbündelwärmeübertragern kann ein ungünstiges Design oder fertigungsbedingte Unterschiede die Gasverteilung spürbar beeinflussen [95]. Werden die einzelnen Rohre des Rohrbündeladsorbers unterschiedlich durchströmt, sei es während der Adsorption oder des Spülschritts, so wird sich das axiale Temperaturprofil der Rohre im zyklischen Prozess unterscheiden. Abbildung 6.2 zeigt das axiale Temperaturprofil zweier Rohre (R1 und R2) eines Adsorbers über einen TSA-Zyklus aus Abbildung 3.2.



**Abbildung 6.2:** Vergleich des axialen Temperaturprofils zweier parallel durchströmter Rohre (R1 und R2) von Adsorber 1 über einen Zyklus.

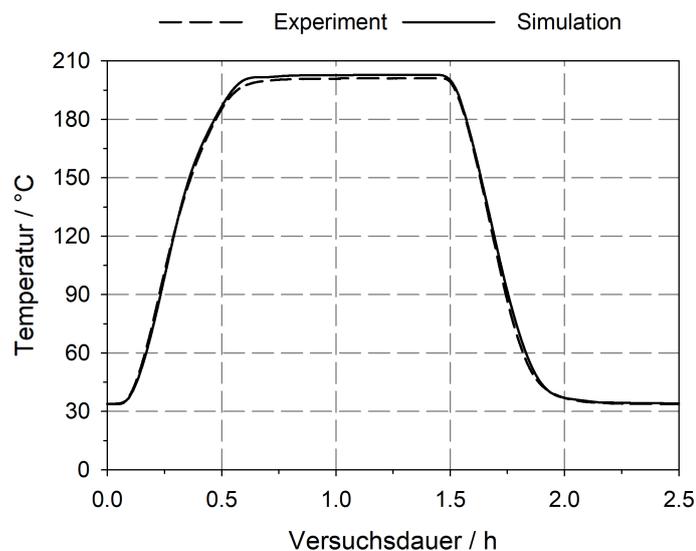
Die axialen Temperaturverläufe der beiden Rohre aus Abbildung 6.2 weisen keine nennenswerten Unterschiede auf. Minimale Abweichungen können aufgrund der Messgenauigkeit der Thermoelemente und der exakten axialen wie auch radialen Position zurückgeführt werden, siehe Kapitel 5.6. Folglich werden beide Rohre des Adsorbers gleichmäßig durchströmt; es liegt keine Fehlverteilung vor.

Eine weitere Fehlverteilung kann im Paralleladsorptionsschritt auftreten, sprich eine Gasfehlverteilung zwischen zwei Adsorbern. Um dies auszuschließen wird die pro Adsorber ausgeschleuste  $\text{CO}_2$ -Menge während der Heiz- und Spültakte betrachtet. Da laut Taktschema aus Abbildung 3.2 immer nur ein Adsorber Restgas liefert, kann die  $\text{CO}_2$ -Restgasmenge exakt einem Adsorber zugeordnet werden. Tritt in der Adsorptionsphase in jeden Adsorber exakt dieselbe Feedmenge ein, so muss im Laufe der Regenerierphase auch dieselbe  $\text{CO}_2$ -Menge wieder austreten. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die ausgeschleuste  $\text{CO}_2$ -Menge während des Heiz- und des Spülschritts für alle drei Adsorber identisch. Des Weiteren kann kein verstärkter  $\text{CO}_2$ -Durchbruch eines einzelnen Adsorbers ins  $\text{N}_2$ -Produkt gemessen werden. Folglich werden alle drei Adsorber in der Adsorptionsphase mit derselben Feedmenge durchströmt.

Zusammenfassend resultiert aus diesen Experimenten keine Ungleichverteilung zwischen verschiedenen Rohren des Rohrbündeladsorbers und auch nicht zwischen den Adsorbern. Somit ist die Vereinfachung des Simulationsmodells, nur ein einzelnes Rohr zu simulieren, gerechtfertigt.

## 6.2 Wärmetransport vom Thermalfluid zur äußeren Rohrwand

Das Modell für den Wärmetransport in der Schüttung wurde von Salazar Duarte [29] untersucht, validiert und für der vorliegenden Arbeit übernommen. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf dem Wärmetransport vom Wärmeträgerfluid zur äußeren Rohrwand. Die Beschreibung des Wärmeübergangs im Modell erfolgt über Nusselt-Korrelationen für Rohrbündelwärmeübertrager. Zur Berechnung von  $\alpha_{HTF}$  wird ein Korrekturfaktor eingefügt. Dieser Faktor ist nötig, um Abweichungen vom Idealverhalten, wie z.B. Bypassströmungen, und spezielle Charakteristika des Rohrbündeladsorbers auszugleichen. Zur Bestimmung des Korrekturfaktors wird die Temperatur im Kern der Schüttung während der Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung aus Kapitel 5.1 mit den simulierten Werten verglichen und über die Methode der minimalen Fehlerquadrate der Anpassungsfaktor ermittelt. Abbildung 6.3 zeigt das gemessene Temperaturprofil im Kern der Schüttung bei TC\_L02 und die simulierten Werte an dieser Stelle für einen Öldurchfluss von 85 l/min.



**Abbildung 6.3:** Vergleich des experimentellen und des simulierten Temperaturverlaufs im Kern der Schüttung im Adsorberkopf während des indirekten Aufheizens und Abkühlens ohne Durchströmung.

Der simulierte Temperaturverlauf aus Abbildung 6.3 stimmt mit dem experimentell gemessenen Temperaturverlauf überein. Sowohl der Temperaturanstieg als auch der Abfall können sehr präzise mit der Simulation beschrieben werden. Während des Temperaturplateaus bei 200 °C gibt es kleine Unterschiede zwischen Modell- und Simulationen. Dieser geringe Versatz ist durch Wärmeverluste des Adsorbers an die Umgebung bedingt. Obwohl der Adsorber komplett isoliert ist, treten geringe Verlustwärmeströme auf. Da das Modell keine Wärmeverluste an die

Umgebung beinhaltet, resultiert eine geringfügig höhere simulierte Schüttungstemperatur.

Fazit: Simulation und Experiment stimmen sehr gut überein. Die im Modell implementierten Korrelationen zur Beschreibung des Wärmetransport sind für die betrachtete Anwendung gut geeignet.

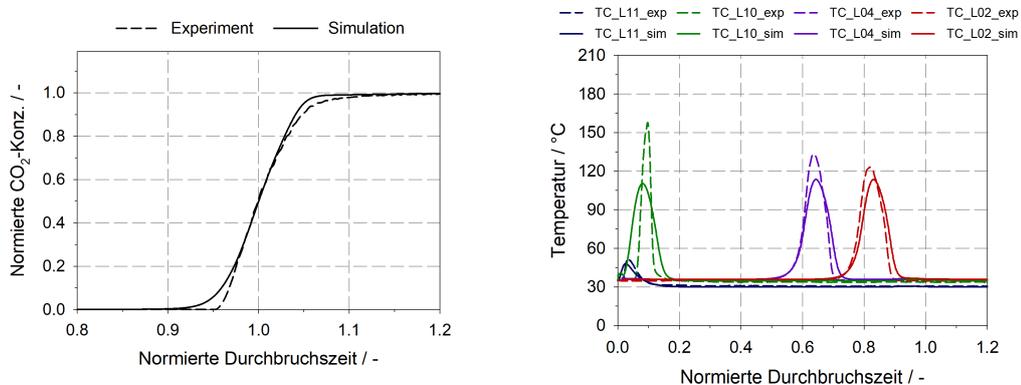
### 6.3 Durchbruchskurve

Zur Validierung des Kinetik- und des Koadsorptionsmodells werden Durchbruchskurven betrachtet. Die Versuchsbedingungen, welche auch die Basis der Nachrechnung bilden, sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

**Tabelle 6.1:** Versuchsbedingungen der CO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven für die Modellvalidierung.

Parameter	Wert	Einheit
HTF-Temperatur	35	°C
CO <sub>2</sub> -Gehalt im Feed	7.6	Vol-%
N <sub>2</sub> -Gehalt im Feed	92.4	Vol-%
Feedtemperatur	16	°C
Druck	40.0	bara

Abbildung 6.4 vergleicht die experimentell gemessene und die simulierte CO<sub>2</sub>-Konzentration am Adsorberaustritt sowie die Temperatur im Zentrum der Schüttung im Verlauf des Experiments. Während des gesamten Versuchs wird der Adsorber indirekt auf 35 °C temperiert.



(a) Normierte CO<sub>2</sub>-Austrittskonzentration.

(b) Temperaturen im Kern der Schüttung.

**Abbildung 6.4:** Vergleich der experimentellen und der simulierten Ergebnisse der Durchbruchskurve.

Abbildung 6.4a zeigt eine gute Übereinstimmung des experimentellen CO<sub>2</sub>-Konzentrationsverlaufs und der Simulation. Die Steigung der Durchbruchskurve kann durch die Simulation gut beschrieben werden. Wie in Kapitel 2.1.6 beschrieben, repräsentieren die Steigung und die Form der Durchbruchskurve die Adsorptionskinetik. Die Kinetik wird mithilfe des LDF-Ansatzes im Modell beschrieben. Dieser Ansatz stellt eine Vereinfachung dar, die durch die gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation für diesen Anwendungsfall gerechtfertigt ist.

In Abbildung 6.4b ist der Temperaturverlauf an vier verschiedenen Stellen im Adsorberrohr über die Zeit dargestellt. Im Prinzip liefert die Simulation eine gute Übereinstimmung zum Experiment. Speziell der Zeitpunkt der einzelnen Temperaturpeaks wird sehr gut wiedergegeben. Zwischen dem simulierten Temperaturverlauf in der Silicagelschicht, gemessen mit TC\_L11, und der experimentell gemessenen Temperatur existieren nahezu keine Unterschiede. Analog zu Mulgundmath et al. [18] sind in der Molsiebschicht Differenzen erkennbar; das exakte Temperaturprofil kann nicht durch die Simulation wiedergegeben werden. Generell ist es eine große Herausforderung, die Temperatur in einer Schüttung präzise zu messen, da sowohl die exakte axiale, als auch radiale Position eine entscheidende Rolle spielen. Wie in [29] gezeigt, ist der radiale Temperaturgradient der Adsorbenschüttung sehr groß, so dass bereits geringe Abweichungen der radialen Position des Thermoelements zu erheblichen Differenzen führen. Des Weiteren resultiert aus der Messgenauigkeit der verwendeten Thermoelemente von  $\pm 2.5$  K eine zusätzliche Ungenauigkeit. Da speziell im unteren Bereich der Molsiebschicht die größten Abweichungen zu erkennen sind, kann ein weiterer Grund für die Unterschiede ein zeitlich veränderliches Konzentrationsprofil sein. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, bewirkt die Form der Isotherme ein Aufsteilen der Konzentrationsfront und die Diffusionswiderstände führen ein Abflachen herbei. Nach der Durchströmung einer bestimmten Bettlänge sind diese Mechanismen im Gleichgewicht und es liegt eine zeitlich unabhängige Konzentrationsfront vor. Sobald sich dieses „constant pattern“ Profil eingestellt hat, gelingt es der Simulation den gemessenen Temperaturverlauf nahezu exakt wiederzugeben. Dies ist speziell im oberen Bereich des Adsorbers bei TC\_L02 der Fall.

Die freiwerdende Wärmemenge an jeder Thermoelementposition wird in Tabelle 6.2 verglichen. Hierfür wird jeweils die Fläche unterhalb der Temperaturkurven aus Abbildung 6.4b integriert. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit, stimmen die integrierten Flächen aus der Simulation mit denen aus dem Experiment überein. Auch wenn die Peakform nicht exakt wiedergegeben werden kann, stimmt dennoch das Integral der freiwerdenden Adsorptionsenthalpie überein.

**Tabelle 6.2:** Relativer Vergleich der integrierten Flächen unterhalb der experimentellen und der simulierten Temperaturkurven während der Durchbruchversuche.

Thermoelement	Experiment	Simulation
TC_L02	101.3 ±6.3	104.2
TC_L04	102.5 ±6.3	104.3
TC_L10	93.1 ±6.3	99.9
TC_L11	79.0 ±6.3	77.5

Zusammenfassend ergibt sich aus der Simulation der Durchbruchversuche eine Übereinstimmung mit dem Experiment. Speziell der Konzentrationsverlauf kann gut wiedergegeben werden. Beim axialen Temperaturprofil resultieren zu Beginn kleinere Abweichungen.

## 6.4 Zyklischer Prozess

Zur finalen Prozessvalidierung werden verschiedene Trends eines Zyklus, wie das axiale Temperaturprofil und das CO<sub>2</sub>-Desorptionsverhalten, verglichen. Des Weiteren wird die N<sub>2</sub>-Ausbeute und die benötigte Produktmenge zur Druckhaltung während des Kühltakts gegenüber gestellt. Das Taktschema und die Definition der einzelnen Sequenzen für den zyklischen TSA-Prozess sind in Kapitel 3.4.3 geschildert. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

**Tabelle 6.3:** Versuchsbedingungen für den zyklischen 3-Adsorber TSA-Prozess zur Modellvalidierung.

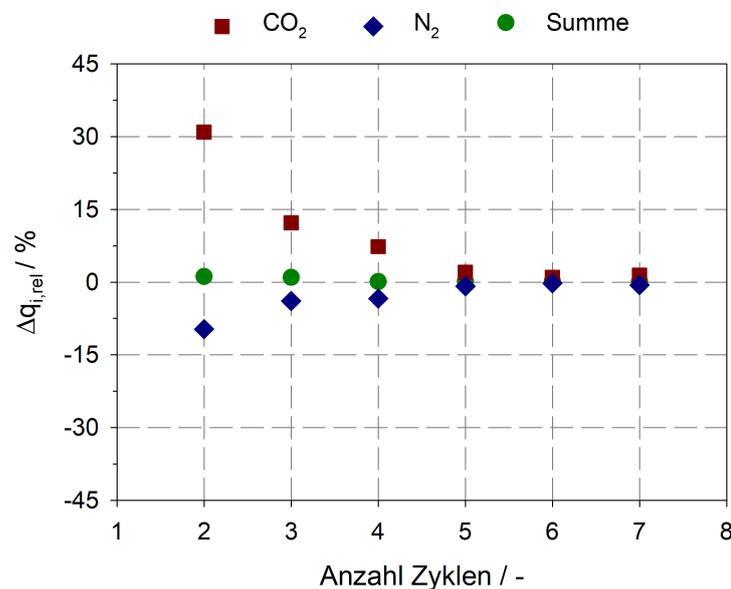
Parameter	Wert	Einheit
CO <sub>2</sub> -Gehalt im Feed	4.7	Vol-%
N <sub>2</sub> -Gehalt im Feed	95.3	Vol-%
Feedtemperatur	16	°C
Adsorptionstemperatur	35	°C
Regeneriertemperatur	200	°C
Adsorptionsdruck	40.0	bara
Regenerationsdruck	39.8	bara

Für den Vergleich zwischen Experiment und Simulation werden für die experimentellen Daten jeweils der Mittelwert über zwei Zyklen im stationären Betriebszustand berechnet. Dieser Zustand stellt sich nach ca. 5 Zyklen ein. Der stationäre Zustand in der Simulation wird über die

Änderung der Restbeladung von zwei aufeinanderfolgenden Zyklen definiert. Sobald der Unterschied des relativen Beladungsaufbaus  $\Delta q_{i,rel}$  kleiner 1 % beträgt, gilt der stationäre Zustand als erreicht.  $\Delta q_{i,rel}$  kann mittels folgender Formel berechnet werden:

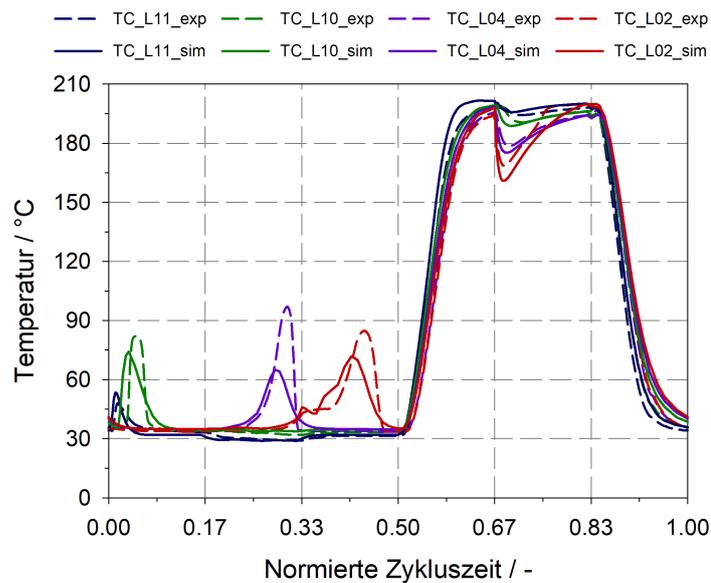
$$\Delta q_{i,rel} = \frac{q_{i,n} - q_{i,n-1}}{q_{i,n-1}} \quad (6.1)$$

Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf der relativen Änderung der Restbeladung über die Anzahl der simulierten Zyklen. Zu Beginn tritt die größte Änderung auf, da am Anfang von einer nur mit  $N_2$  beladenen Schüttung gestartet wird. Ab ca. 7 Zyklen pendelt sich der Aufbau der Restbeladung ein, so dass ab 7 Zyklen der stationäre Betrieb erreicht ist.



**Abbildung 6.5:** Relative Änderung der simulierten Restbeladung im Vergleich zum vorangegangenen Zyklus.

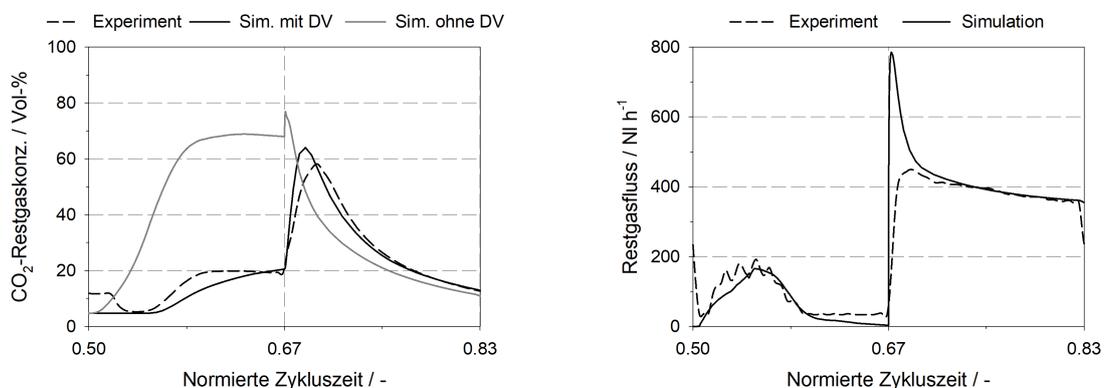
Abbildung 6.6 vergleicht das axiale Temperaturprofil von Adsorber 1 des Experiments mit den simulierten Werten.



**Abbildung 6.6:** Vergleich des experimentellen axialen Temperaturprofils von Adsorber 1 über einen Zyklus mit den simulierten Werten.

In der ersten Hälfte des Temperaturverlaufs, also während der Adsorptionstakte, zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Simulation der Durchbruchskurve: Der Zeitpunkt der Temperaturpeaks wird sehr gut getroffen; bei der Peakhöhe gibt es Unterschiede zwischen experimentellen und simulierten Werten. Der anschließende Temperaturanstieg im Heizschritt kann ziemlich genau wiedergegeben werden. Ebenso wird der Temperaturabfall aufgrund der Desorption im Spülschritt gut durch die Simulation beschrieben. Im folgenden Kühlschritt liegt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment vor.

Zur Validierung des  $\text{CO}_2$ -Desorptionsverhaltens werden die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Restgas  $y_{\text{CO}_2, \text{RG}}$  und der Restgasfluss  $\dot{V}_{\text{RG}}$  verglichen. Abbildung 6.7 stellt die experimentellen und die simulierten Werte während des Heiz- und des Spültakts gegenüber.



**(a)**  $\text{CO}_2$ -Restgaskonzentration am Adsorberaustritt und am Austritt des Totvolumens (DV). **(b)** Restgasfluss am Austritt des Totvolumens.

**Abbildung 6.7:** Vergleich der experimentellen und der simulierten  $\text{CO}_2$ -Desorption während des Heiz- und des Spültakts im zyklisch stationären Zustand von Adsorber 1.

In Abbildung 6.7a ist zusätzlich zum gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsverlauf der simulierte Verlauf am Austritt des Totvolumens (DV) und am Austritt des Adsorberrohres (ohne DV) dargestellt. Wird das Totvolumen nicht berücksichtigt, resultiert ein völlig anderer Verlauf: Bereits nach kurzer Zeit beginnt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Restgas anzusteigen und erreicht dann ebenfalls ein Plateau. Da im Experiment zu Beginn des Heiztakts erst das Gasvolumen des Totvolumens ausgetauscht werden muss, ergibt sich ein deutlich unterschiedlicher Verlauf.

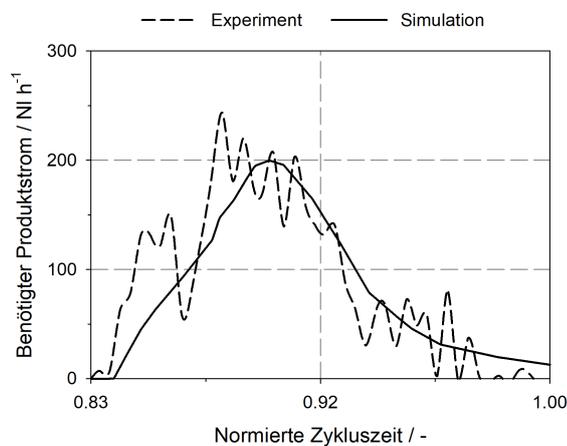
Zu Beginn des Spülschritts ab 0.67 der normierten Zykluszeit ist ebenfalls ein signifikanter Unterschied zwischen Simulation ohne Totvolumen und dem Experiment erkennbar. Erst zum Ende der Spülsequenz stimmen alle drei Verläufe überein. Die Unterschiede im Spülschritt sind nicht so gravierend wie im Heizschritt, da im Spülschritt mehr Restgas anfällt und somit die Verweilzeit im Totvolumen reduziert ist. Die Simulationsergebnisse mit dem Totvolumen liefern über beide Takte eine sehr hohe Übereinstimmung. Alles in allem ist die Berücksichtigung des Totvolumens am Adsorbereintritt essentiell wichtig. Wird das Totvolumen nicht berücksichtigt, so resultiert eine gänzlich falsche  $\text{CO}_2$ -Ausschleusung während der Regeneriertakte. Des Weiteren hat das Totvolumen auch einen Effekt auf die Adsorption. Zu Beginn des Adsorptionsschritts ist das Totvolumen noch mit Restgas gefüllt, d.h., in der ersten Zeit tritt ein Gas mit einem erhöhten  $\text{CO}_2$ -Gehalt in den Adsorber ein. Erst wenn dieses Gasvolumen vollständig ausgetauscht ist, gelangt das eigentliche Feedgas in den Adsorber.

Abbildung 6.7b zeigt einen Vergleich des experimentellen und des simulierten Restgasflusses. Die Betrachtung des Totvolumens hat für die Restgasmenge keinen Effekt, weshalb nur zwei Verläufe dargestellt sind. Im Laufe des Heiztakts von 0.5 bis 0.67 der normierten Zykluszeit stimmen der simulierte und der experimentelle Verlauf gut überein. Zum Ende des Heiztakts ist ein geringer Unterschied erkennbar. Der simulierte Restgasfluss geht gegen Null, sobald die Schüttung die Solltemperatur erreicht hat. Im Experiment bleibt ein konstanter Restgasfluss. Wie bereits beschrieben, resultiert dieser aufgrund des geringen Gasstromes, welcher durch die Analytik geleitet wird. In der Simulation ist dieser Strom nicht berücksichtigt, wodurch in diesem Bereich Unterschiede auftreten.

Zu Beginn des Spülschritts liefert die Simulation einen sehr schmalen, ausgeprägten Peak bei der Darstellung des Restgasvolumenstroms. Der Grund für das Auftreten dieses Peaks liegt in den zugrundeliegenden Randbedingungen der Simulation. Zum einen ist der Druck am Adsorberkopf während des Heiz- und des Spülschritts konstant. Zum anderen wird der Druck am Eintritt des Adsorbers mithilfe des Druckverlustes über die Adsorbenschüttung berechnet. Während des Heizschritts wird der Adsorber nicht durchströmt, folglich geht der Druckverlust speziell am Ende des Takts gegen Null. Im Spülschritt ist dieser Druckverlust aufgrund des Spülgasstroms deutlich größer. Damit kommt es im Moment des Taktwechsels zu einer schlagartigen Entspannung. Die Unterschiede des Druckverlustes sind zwar gering, aber bezogen auf einen sehr kurzen Moment resultiert ein verhältnismäßig hoher Volumenstrom. Im Experiment wird dieser starke Anstieg nicht gemessen. Wie in Kapitel 5.3 geschildert, kann im Experiment am Ende des Heizschritts ein geringer Druckabfall in der Restgasleitung beobachtet werden, da aus dem Adsorber weniger Gas abströmt, als für die Analytik benötigt wird. Folglich

wird ein Teil der Gasmenge, welche zu Beginn des Spülschritts aus dem Adsorber strömt, zum Druckaufbau in der Restgasleitung benötigt. Die Stellzeiten der Ventile dämpfen zusätzlich den Anstieg des Restgasflusses. Da dies in der Simulation unberücksichtigt ist, resultiert diese sichtbare Abweichung. Während des restlichen Takts stimmt der simulierte Verlauf sehr genau mit dem experimentellen überein.

Während des Kühlschritts wird dem Adsorber kontinuierlich Produkt zugeführt, um den Adsorberdruck konstant zu halten. Abbildung 6.8 vergleicht die benötigte Produktmenge im Laufe des Kühlschritts von Experiment und Simulation. Die Schwankungen des experimentellen Verlaufs sind der Regelung geschuldet.



**Abbildung 6.8:** Vergleich des experimentellen und des simulierten Produktstromes, um den Adsorberdruck während des Kühlschritts konstant zu halten.

Hier zeigt sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung. Sowohl der qualitative als auch der quantitative Verlauf kann durch die Simulation sehr gut wiedergegeben werden.

In Tabelle 6.4 sind einige Schlüsselparameter der Modellvalidierung zusammengefasst.

**Tabelle 6.4:** Vergleich von Schlüsselparametern der Modellvalidierung des zyklischen Prozesses.

Parameter	Experiment	Simulation	Einheit
N <sub>2</sub> -Ausbeute	86.4 ± 0.9	87.2	%
Mittlerer CO <sub>2</sub> -Gehalt im Produkt	2 ± 5	41	Vppm
Mittlerer CO <sub>2</sub> -Gehalt im Restgas	21.8 ± 1	19.7	Vol-%
Benötigte N <sub>2</sub> -Menge zur Druckhaltung (Kühltakt)	65.2 ± 2.7	61.5	NI
Ausgeschleuste CO <sub>2</sub> -Menge (Heiztakt)	6.9 ± 1.5	3.2	NI
Ausgeschleuste CO <sub>2</sub> -Menge (Spültakt)	93.6 ± 4.7	102.4	NI

Die berechnete Stickstoffausbeute der Simulation ist höher als die des Experiments, liegt aber innerhalb der Messtoleranz. Dagegen ist der CO<sub>2</sub>-Durchbruch in der Simulation deutlich höher als der gemessene. Verstärkt durch die indirekte Temperierung während der Adsorption ist die Massen-Transfer-Zone sehr schmal und damit die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront sehr steil. Bereits geringe Änderung in der Feedmenge oder der CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration bewirken deutliche Änderungen im CO<sub>2</sub>-Durchbruch. Zur Verdeutlichung des Effekts werden Simulationen mit erhöhter bzw. geringerer CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration und Feedmenge im Bereich der Messgenauigkeit durchgeführt. Tabelle 6.5 zeigt die Ergebnisse der Simulationsstudie. Werden zusätzlich noch weitere Messtoleranzen, wie z.B. die der Spülgasmenge, berücksichtigt, so resultiert eine noch größere Spanne des CO<sub>2</sub>-Durchbruchs.

**Tabelle 6.5:** Einfluss des CO<sub>2</sub>-Feedgehalts und des Feedflusses auf den simulierten CO<sub>2</sub>-Durchbruch und die N<sub>2</sub>-Ausbeute.

Parameter	Messung	Max	Min	Einheit
CO <sub>2</sub> -Feedgehalt	4.7 ±0.2	4.9	4.5	Vol-%
rel. Feedflow	100 ±1	101	99	%
CO <sub>2</sub> -Durchbruch	2 ±5	161	29	Vppm
N <sub>2</sub> -Ausbeute	86.4 ±0.9	87.4	87.0	%

Der mittlere CO<sub>2</sub>-Gehalt im Restgas resultiert aus der N<sub>2</sub>-Ausbeute und liegt nahezu im Bereich der Messgenauigkeit. Die integrierte Produktmenge zur Druckhaltung während des Kühltakts stimmt ebenfalls gut überein. Die simulierten ausgeschleusten CO<sub>2</sub>-Mengen pro Takt weichen etwas stärker vom Experiment ab. Dies kann mit dem konstanten Fluss zur Gasanalytik erklärt werden, weshalb im Heiztakt mehr CO<sub>2</sub> ausgeschleust wird. Der simulierte Wert der gesamten, ausgeschleusten CO<sub>2</sub>-Menge aus Heiz- und Spültakt liegt ebenfalls im Bereich der Messtoleranz.

Generell liefert das Simulationsmodell eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Das Modell ist in der Lage, diesen TSA-Prozess mit indirekt temperierten Adsorbentien zu beschreiben. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass die getroffenen Annahmen und Vereinfachungen gerechtfertigt sind. Folglich ist das Simulationsmodell validiert und kann für weitere Untersuchungen verwendet werden.

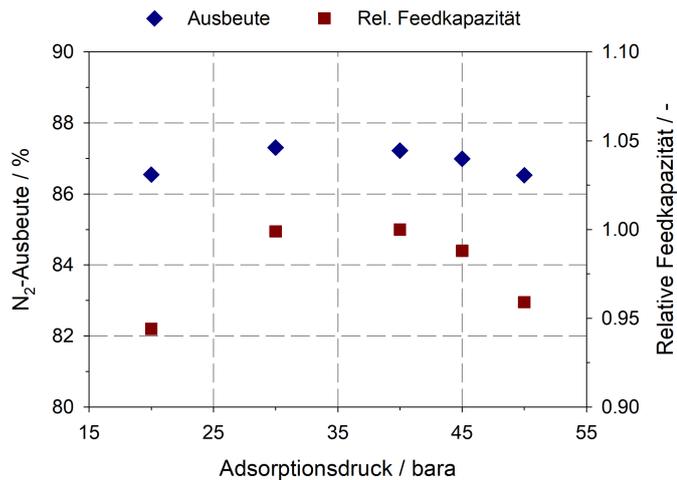
# 7 Ergebnisse Simulationsstudien und Diskussion

Den größten Einfluss auf den TSA-Prozess mit indirekt temperierten Adsorbentien haben die Regeneriertemperatur [15, 19, 22–24] sowie die Spülgasmenge, siehe Kapitel 5.3.1. Die Bedeutung der Spülgasmenge bestätigt die Publikation von Bonjour et al. [24]. Der Einfluss des Adsorptionsdrucks ist bisher nicht detailliert betrachtet worden, da die meisten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet von CCS und CCU publiziert wurden. Bei den untersuchten CCS- und CCU-Prozessen wird das CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen abgetrennt. [17–23] Diese Abgase fallen üblicherweise bei niedrigem Druck an, so dass höhere Drücke bisher nicht betrachtet wurden. Weitere Einflussgrößen sind u.a. die Adsorbergeometrie [29], die Adsorptionstemperatur [78], die Strömungsgeschwindigkeit und die Stoffwerte des Wärmeträgerfluids.

In den folgenden Unterkapiteln wird der Einfluss des Adsorptionsdrucks, der Adsorptionstemperatur und der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids auf die Prozessperformance mithilfe des validierten Simulationsmodells untersucht. Basis der Simulationsstudien ist das Taktschema aus Abbildung 3.2. Der Feedfluss wird jeweils so angepasst, dass sich im stationären Zustand ein vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Durchbruch einstellt. Die anderen Prozessparameter, speziell die Regenerationstemperatur und die Spülgasmenge, werden konstant gehalten.

## 7.1 Einfluss des Adsorptionsdrucks

Abbildung 7.1 zeigt die Abhängigkeit der N<sub>2</sub>-Ausbeute und der relativen Feedkapazität vom Adsorptionsdruck. In Abhängigkeit des Drucks werden die Stoffwerte wie Viskosität, thermische Leitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität angepasst. Der Regenerationsdruck liegt jeweils 200 mbar unterhalb des Adsorptionsdrucks.



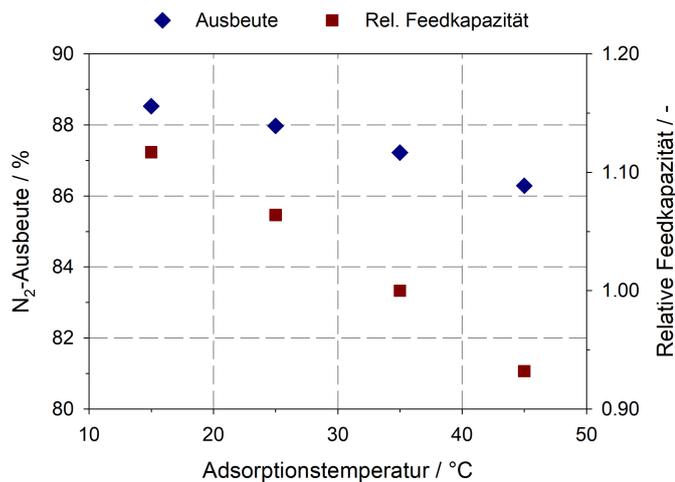
**Abbildung 7.1:** Einfluss des Adsorptionsdrucks auf Feedkapazität und N<sub>2</sub>-Ausbeute.

Aus den Verläufen aus Abbildung 7.1 ist ein Optimum bei ca. 35 bara zu erkennen. Sowohl die N<sub>2</sub>-Ausbeute, als auch die relative Feedkapazität zeigen ein Maximum. Je geringer der Druck, desto geringer der CO<sub>2</sub>-Partialdruck und desto geringer die Gleichgewichtsbeladung. Konsequenterweise reduziert sich die Feedkapazität mit dem Adsorptionsdruck. Bei Drücken größer 40 bara fällt die Kapazität entgegen der Theorie wieder ab. Dieser Umstand kann mit der Form der Isotherme erklärt werden. Wie in Abbildung 5.10 zu erkennen, befindet sich der Betriebspunkt bei 40 bara bereits im Sättigungsbereich. Eine weitere Partialdruckerhöhung liefert somit nur eine geringe Steigerung der Gleichgewichtsbeladung bei der betrachteten Adsorptionstemperatur. Die 200 °C-Isotherme von CO<sub>2</sub> an 13X besitzt eine andere Form und vor allem Steigung, als die bei 35 °C. Während der Regeneration ergibt sich ebenfalls ein höherer CO<sub>2</sub>-Partialdruck, da mit steigendem Adsorptionsdruck auch der Regenerierdruck steigt. Folglich resultiert auch eine höhere CO<sub>2</sub>-Restbeladung, die durch die Isothermenform bei 200 °C verstärkt wird.

Im betrachteten Druckbereich ändert sich die N<sub>2</sub>-Ausbeute um nur 1 %-Punkt. Die relative Feedkapazität ändert sich vom minimalen Wert bei 20 bara bis zum Optimum um nur 5 %. Folglich ist eine sehr geringe Abhängigkeit der Performance vom Adsorptionsdruck zu erkennen.

## 7.2 Variation der Adsorptionstemperatur

Die Abhängigkeit der N<sub>2</sub>-Ausbeute und der relativen Feedkapazität von der Adsorptionstemperatur ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Als Adsorptionstemperatur wird hierbei die Schüttungstemperatur während des Adsorptionsschritts bezeichnet. Durch die indirekte Temperierung des Adsorbens spielt die Feedgastemperatur eine nahezu vernachlässigbare Rolle.



**Abbildung 7.2:** Einfluss der Adsorptionstemperatur auf Feedkapazität und N<sub>2</sub>-Ausbeute.

Abbildung 7.2 zeigt einen klaren Trend: Je höher die Adsorptionstemperatur, desto geringer die N<sub>2</sub>-Ausbeute und desto geringer die Feedkapazität. Mit steigender Adsorptionstemperatur reduziert sich die Gleichgewichtsbeladung. Da bei allen Versuchen bei 200 °C regeneriert wird, reduziert sich die Arbeitsbeladung um den Betrag der geringeren Gleichgewichtsbeladung während der Adsorption. Folglich kann bei erhöhter Temperatur weniger Feedgas durchgesetzt werden. Verglichen zum Adsorptionsdruck ist die Spreizung im betrachteten Temperaturbereich zwischen maximaler und minimaler relativer Kapazität größer. Folglich ist der Einfluss der Adsorptionstemperatur stärker als der des Adsorptionsdrucks.

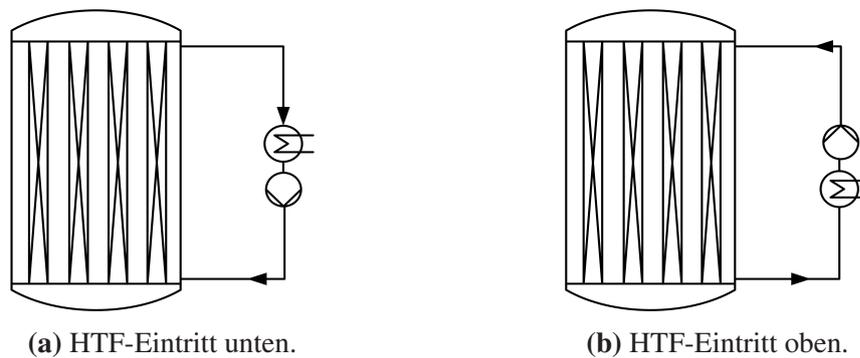
### 7.3 Einfluss der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids

Durch den Aufbau der Pilotanlage ist die Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids im Mantelraum immer von unten nach oben, siehe Abbildung 7.3a. Um den Effekt der Strömungsrichtung zu untersuchen, wird in der Simulation der Eintritt des Thermalöls auf die Adsorberkopfseite verlegt, siehe Abbildung 7.3b. Die restlichen Prozessparameter bleiben unverändert.

Im Laufe des TSA-Zyklus ändert sich die Strömungsrichtung des Gases. Folglich herrschen in Abhängigkeit des Takts entweder Gleich- oder Gegenstromverhältnisse zwischen Thermalöl und Gasphase. Während der Adsorption ist die Gleichstromführung vorteilhaft, da so die abgeführte Adsorptionswärme in Richtung der Adsorptionsfront ausgetragen wird. Strömt das Thermalfluid umgekehrt ein, wird die abgeführte Wärme entlang der beladenen Schüttung transportiert. Dadurch erwärmt sich die Schüttung geringfügig und CO<sub>2</sub> desorbiert teilweise wieder. Als Konsequenz resultiert eine breitere Massen-Transfer-Zone und ein früherer CO<sub>2</sub>-Durchbruch.

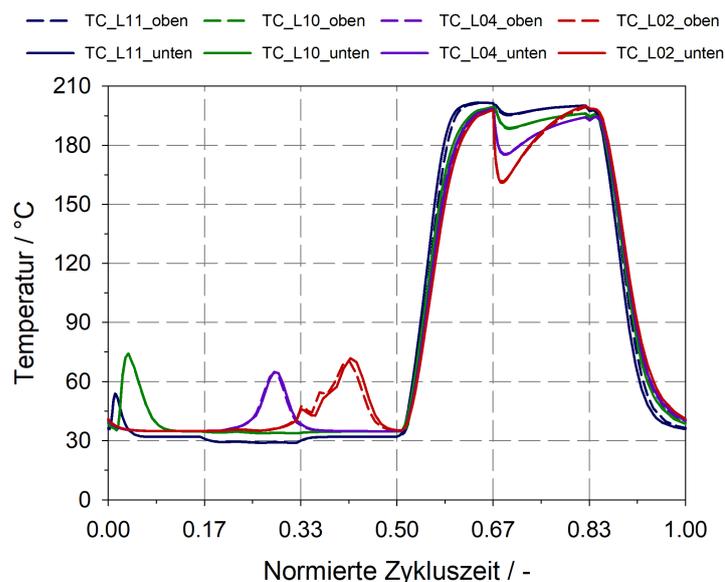
Bei der Regeneration tritt der umgekehrte Effekt auf: Das Thermalöl kühlt sich durch die endotherme Desorption etwas ab und somit auch die Schüttung in Strömungsrichtung des Öls. Im Adsorberkopf findet die Feinreinigung statt. Folglich ist es von Vorteil, den oberen Teil der Schüttung zuerst aufzuheizen.

Das Ende des Kühlschritts ist zeitgleich der Beginn der Adsorption. Da das Feed von unten in den Adsorber geleitet wird, ist die Temperatur des Adsorbens am Adsorbereintritt entscheidend, siehe Kapitel 5.3.3. Folglich ist der Eintritt des Thermalfluids idealerweise im unteren Teil des Adsorbers. Es existieren somit Gründe für beide Optionen der Strömungsführung. Durch die Simulation soll gezeigt werden, welcher Effekt überwiegt bzw. den größten Einfluss besitzt.



**Abbildung 7.3:** Optionen der Strömungsrichtung des Wärmeträgerfluids im Mantelraum der Adsorber.

Abbildung 7.4 zeigt die axialen Temperaturprofile von Adsorber 1 für verschiedene Strömungsrichtungen des Thermalfluids.



**Abbildung 7.4:** Vergleich der axialen Temperaturprofile von Adsorber 1 über einen Zyklus mit unterschiedlicher HTF-Flussrichtung: Oben = HTF-Eintritt am Adsorberkopf, unten = HTF-Eintritt am Adsorber unten.

Das axiale Temperaturprofil aus Abbildung 7.4 zeigt während der Adsorption unter den betrachteten Randbedingungen keine signifikanten Unterschiede. Einzig der Temperaturpeak bei TC\_L02 tritt bei der Strömungsführung von oben nach unten minimal früher auf. Die Strömungsgeschwindigkeit des Thermalfluids ist so hoch, dass es sich durch die freiwerdende Adsorptionswärme während des Adsorptionsschritts kaum erwärmt. Folglich ist nahezu kein Unterschied zwischen den Temperaturpeaks zu erkennen.

Im Heizschritt sind geringe Unterschiede speziell bei TC\_L11 ersichtlich. Strömt das Thermalfluid von oben ein, so erwärmt sich der obere Teil der Schüttung zuerst. Da auf dem unteren Teil des Adsorbens mehr CO<sub>2</sub> adsorbiert ist, wird im Vergleich etwas weniger CO<sub>2</sub> ausgeschleust. Im folgendem Spülschritt erwärmt sich die Schüttung vollständig, so dass über die gesamte axiale Länge die geforderten 200 °C herrschen. Dadurch wird das Adsorbens bei beiden Strömungsführungen unter denselben Bedingungen regeneriert. Als Konsequenz ergibt sich dieselbe CO<sub>2</sub>-Restbeladung. Der minimale Vorteil beim Heizztakt, wenn das Thermalöl von unten einströmt, wird im Spültakt kompensiert. Generell wird die größte CO<sub>2</sub>-Menge im Spülschritt ausgeschleust, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, so dass der Effekt beim Heizztakt vernachlässigt werden kann.

Wie geschildert, ist die Adsorbereintrittstemperatur bei TC\_L11 und TC\_L10 am Ende des Kühlschritts entscheidend für die darauffolgende Adsorption. Strömt das Thermalfluid von oben in den Adsorber, resultiert eine gering höhere Temperatur am unteren Ende der Schüttung. Sobald das Feedgas einströmt, wird die Schüttung zusätzlich durch den eintretenden Gasstrom abgekühlt. Da die Temperaturpeaks bei TC\_L11 und TC\_L10 für beide Strömungsführungen zur gleichen Zeit auftreten, hat dieser minimale Unterschied keinen Effekt auf die Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront.

Zusammenfassend ergibt sich für die betrachtete Adsorbergeometrie und die Strömungsverhältnisse im Mantelraum kein Effekt auf die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität, den CO<sub>2</sub>-Durchbruch und die N<sub>2</sub>-Ausbeute. Bei einer längeren Verweilzeit des Thermalfluids, z.B. bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit oder längeren Adsorbern, kann vielleicht ein spürbarer Effekt auftreten.

# 8 Zusammenfassung und Ausblick

## 8.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Temperaturwechseladsorptionsverfahren, welches  $\text{CO}_2$  aus einem  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ -Gemisch abtrennt. Als Entwicklungsgrundlage dienen die in der Literatur genannten Optionen mit indirekt temperierten Adsorbentien. Durch geeignete Versuchsreihen wird der Prozess hinsichtlich  $\text{CO}_2$ -Feedkapazität und  $\text{N}_2$ -Ausbeute optimiert. Darüber hinaus werden die experimentellen Ergebnisse mittels Simulation beschrieben und nachgebildet.

Im ersten Schritt wird die Pilotanlage in Betrieb genommen. Die Pilotanlage besteht aus drei Rohrbündeladsorbentien und einem Heiz-/Kühlsystem. Im Mantelraum der Adsorbentien strömt ein Thermalfluid, womit die Adsorbentien indirekt temperiert werden können. Ein Adsorbentien ist mit Thermoelementen bestückt, welche im Zentrum der Schüttung eingebracht sind. Mithilfe der Temperaturmessstellen kann die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront sichtbar gemacht werden.

Durch Aufheiz- und Abkühlversuche ohne Durchströmung wird die Dauer und der optimale Thermalfluidvolumenstrom ermittelt. Im betrachteten Betriebsfenster gilt: Je höher der Thermalfluidvolumenstrom, desto kürzer die Aufheiz- und Abkühlzeiten. Auf dieser Basis wird ein 3-Adsorbentien-Taktschema eines quasi-kontinuierlichen TSA-Prozesses entwickelt und an der Pilotanlage realisiert. Während eines Zyklus, bestehend aus Adsorption und Regeneration, befindet sich immer mindestens ein Adsorbentien im Adsorptionsschritt. Die anderen Adsorbentien durchlaufen abwechselnd die Regenerierschritte Heizen, Spülen und Kühlen. Sobald die  $\text{CO}_2$ -Adsorptionsfront das Ende der Adsorbentien erreicht hat, wechselt dieser Adsorbentien in den Heizschritt. Im Heizschritt wird der Adsorbentien indirekt auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Durch die Temperaturerhöhung wird die Desorption begünstigt. Während des Heitakts wird der Adsorbentien druck konstant gehalten und die desorbierenden Komponenten werden ins Restgas geleitet. Um die Desorption weiter zu begünstigen und das desorbierende  $\text{CO}_2$  auszutragen, wird der Adsorbentien im Anschluss mit gereinigtem Produkt durchspült. Zum Schluss wird der Adsorbentien wieder indirekt abgekühlt und durch die Zugabe von Produkt der Druck gehalten. Anschließend wiederholt sich der Ad- und Desorptionszyklus.

Durch die exotherme Adsorption erzeugt die voranschreitende  $\text{CO}_2$ -Front Temperaturpeaks,

welche mithilfe der eingebrachten Thermoelemente erfasst werden. Während der Adsorptionsphase wird der Adsorber kontinuierlich auf 35 °C mittels Thermalfluid temperiert. Dadurch kann die freiwerdende Adsorptionswärme abgeführt werden. Darüber hinaus verkleinert sich die Massen-Transfer-Zone und das Adsorbens wird besser ausgenutzt. Durch die indirekte Kühlung entsteht ein charakteristisches Temperaturprofil. Ohne diese Kühlung, wie z.B. beim klassischen TSA-Prozess sind die Temperaturpeaks deutlich breiter.

Im Heizschritt beginnt mit der Temperaturerhöhung die CO<sub>2</sub>-Desorption. Im abströmendem Gas wird am Anfang des Heiztakts erst ein Abfall der CO<sub>2</sub>-Konzentration auf ca. Feedkonzentrationslevel beobachtet. Darauffolgend steigt die Konzentration etwas an und bleibt anschließend für etwa die Hälfte des Takts konstant. Dieser Verlauf resultiert aufgrund des Totvolumens am Eintritt des Adsorbers. Erst wenn das abströmende Gas dieses Totvolumen verdrängt hat, kann die eigentliche CO<sub>2</sub>-Konzentration gemessen werden. Die abströmende Gasmenge im Heizschritt erreicht nach ca. ¼ der Heizzeit ein Maximum und fällt dann gegen Null ab. Sobald das Adsorbens die vorgegebene Solltemperatur erreicht hat, strömt kein Gas mehr aus dem Adsorber.

Im darauffolgendem Spülschritt wird deutlich mehr CO<sub>2</sub> ausgeschleust. Durch das Spülen mit nahezu CO<sub>2</sub>-freiem Produkt wird der CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Gasphase abgesenkt, so dass CO<sub>2</sub> verstärkt desorbiert. Anhand der Temperaturmessstellen im Zentrum der Schüttung kann ein Temperaturabfall bedingt durch die endotherme CO<sub>2</sub>-Desorption gemessen werden. Erst wenn das CO<sub>2</sub> vollständig desorbiert ist, erwärmt sich die Schüttung wieder auf die vorgegebene Regeneriertemperatur.

Der entwickelte Prozess der vorliegenden Arbeit ist in der Lage, kontinuierlich ein nahezu CO<sub>2</sub>-freies Produkt zu generieren. Darüber hinaus ist mit dem entwickelten Taktschema eine Wärmerückgewinnung zur Reduktion des Energiebedarfs möglich.

Der Einfluss der Spülgasmenge wird in einer Messkampagne detailliert untersucht. Daraus folgt: Je geringer die Spülgasmenge, desto höher die CO<sub>2</sub>-Restbeladung und dadurch desto geringer die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität. Im Gegensatz dazu ist die N<sub>2</sub>-Ausbeute maximal, bei minimaler Spülgasmenge. Die Adsorbenskapazität kann bis auf einem maximalen Grenzwert angehoben werden. Sobald am Ende des Spültakts das CO<sub>2</sub> komplett desorbiert und das Adsorbens vollständig regeneriert ist, kann die Adsorptionskapazität nicht weiter gesteigert werden.

Der entwickelte Prozess zeigt keine Begrenzung aufgrund der CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration. Wie in Kapitel 5.3.2 demonstriert, steigen die Temperaturpeaks ab einer bestimmten CO<sub>2</sub>-Feedkonzentration trotz erhöhtem CO<sub>2</sub>-Gehalt nicht weiter an. Folglich ist der Temperaturanstieg in der Schüttung limitiert, so dass keine Adsorbenschädigung auftritt oder maximal zulässige Adsorbertemperaturen überschritten werden.

Im Zuge der Prozessoptimierung wird der Einfluss des Wärmeträgerfluidvolumenstroms untersucht. Wie bei den nicht-durchströmten Aufheiz- und Abkühlversuchen resultiert eine schnellere Temperierung bei höherem HTF-Volumenstrom. Bei geringen HTF-Strömen ist die Schüttung am Ende des Heiz- und Kühlschritts noch nicht vollständig temperiert. Im anschließenden Spültakt wird die Manteltemperatur bei 200 °C gehalten. Folglich erwärmt sich die Schüttung

während des Spültakts bis fast 200 °C. Dadurch erfolgt die Adsorbensregeneration bei nahezu derselben Temperatur wie bei den hohen HTF-Durchsätzen. Am Ende des Kühlschritts ist das Adsorbens im Adsorbereintritt bereits abgekühlt, nur im Kopfbereich liegt noch eine erhöhte Temperatur vor. Da das Feedgas von unten in den Adsorber einströmt, hat die wärmere Kopf-temperatur keinen Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität. Folglich ist der Einfluss des Wärmeträgerfluidvolumenstroms im untersuchten Betriebsbereich gering.

Durch Kombination von Druck- und Temperaturwechsel kann die N<sub>2</sub>-Ausbeute bei vergleichbarer CO<sub>2</sub>-Feedkapazität gesteigert werden. Durch die Druckabsenkung desorbiert mehr CO<sub>2</sub>, so dass die benötigte Spülgasmenge reduziert werden kann. Die höchste N<sub>2</sub>-Ausbeute kann durch partielle Rückführung der Restgasmenge erreicht werden. Während des Recycle-Schritts wird einem Adsorber das abströmende Gas aus einem Adsorber der sich zeitgleich im Spülschritt befindet als Feedgas zugeführt. Der N<sub>2</sub> im Restgas kann somit teilweise zurückgewonnen werden. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration des Feedgases des Recycle-Takts ist deutlich höher als die des eigentlichen Feedgases. Dadurch resultiert ein höherer CO<sub>2</sub>-Partialdruck, wodurch eine höhere Gleichgewichtsbeladung erzielt werden kann. Aus diesem Grund wandert die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsfront im Recycle-Schritt nur geringfügig weiter. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass das Taktschema mit dem Restgasrecycle das Optimum aus N<sub>2</sub>-Ausbeute und CO<sub>2</sub>-Feedkapazität darstellt.

Die experimentellen Ergebnisse werden darüber hinaus mit einem 2D-Simulationsmodell abgebildet. Das Modell ist in COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> implementiert. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Modellvereinfachung, nur ein einzelnes Rohr des Rohrbündeladsorbers zu simulieren, zulässig ist.

Generell liefert die Simulation eine hohe Übereinstimmung mit dem Experiment. Das Simulationsmodell kann die nicht-durchströmten Aufheiz- und Abkühlexperimente und die Durchbruchskurve beschreiben. Speziell die Steigung der Durchbruchskurve wird durch die Simulation sehr gut wiedergegeben. Nur die Temperaturpeaks, bedingt durch die CO<sub>2</sub>-Adsorption zeigen Abweichungen. Speziell im unteren Teil der Schüttung sind die Unterschiede am deutlichsten. Diese Diskrepanzen können mit der Messgenauigkeit und dem zu Beginn nicht vorhandenen constant pattern Verhalten erklärt werden. Nichtsdestotrotz stimmen der Zeitpunkt der Temperaturpeaks und die freiwerdende Energiemenge überein. Weiterhin ist die Simulation in der Lage, den zyklischen Prozess zur CO<sub>2</sub>-Entfernung aus einem N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch abzubilden. Da die Regeneration nicht vollständig ist, baut sich im Laufe der ersten Zyklen eine CO<sub>2</sub>-Restbeladung auf. Als Konsequenz sind analog zum Experiment mehrere Zyklen nötig, um einen stationären Zustand zu erreichen.

Wie bei der Simulation der Durchbruchskurve gibt es im zyklischen Prozess geringe Abweichungen bei den Temperaturpeaks im Adsorptionsschritt. Alles in allem gibt die Simulation das axiale Temperaturprofil während eines Zyklus gut wieder. Besonders der Temperaturabfall im Spülschritt wird recht genau beschrieben.

Im Simulationsmodell muss das Totvolumen der Pilotanlage mitberücksichtigt werden, um das experimentell gemessene CO<sub>2</sub>-Desorptionsverhalten exakt zu beschreiben. Es wird gezeigt, dass das Totvolumen am Eintritt der Adsorber die CO<sub>2</sub>-Ausschleusung und auch die N<sub>2</sub>-Ausbeute erheblich beeinflusst. Durch die Implementierung des Totvolumens wird eine hohe Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt. Des Weiteren kann die Produktmenge, welche im Kühlschritt benötigt wird, um den Adsorberdruck zu halten, sehr gut durch die Simulation beschrieben werden. Zusätzlich ist die simulierte und die experimentell ermittelte N<sub>2</sub>-Ausbeute konsistent.

Wie in Kapitel 6 bewiesen, zeigt die Simulation eine hohe Übereinstimmung mit dem Experiment. Sowohl die Adsorptionskinetik als auch die CO<sub>2</sub>-Ad- und Desorption werden gut getroffen. Die zu Grunde gelegten Vereinfachungen und Annahmen sind gerechtfertigt und das Simulationsmodell validiert.

Mit dem validierten Modell wird der Einfluss des Adsorptionsdrucks, der Adsorptionstemperatur und der Strömungsrichtung des Thermalfluids untersucht. Beim Adsorptionsdruck zeigt sich ein Maximum der CO<sub>2</sub>-Kapazität und der N<sub>2</sub>-Ausbeute bei ca. 35 bara. Generell ist der Effekt des Adsorptionsdrucks im betrachteten Druckbereich gering. Bei der Adsorptionstemperatur gilt: Je höher die Temperatur, desto geringer die Arbeitsbelastung und somit die CO<sub>2</sub>-Kapazität. Des Weiteren fällt mit steigender Temperatur die N<sub>2</sub>-Ausbeute. Unter den gegebenen Randbedingungen kann der Einfluss der Strömungsrichtung des Thermalfluids vernachlässigt werden.

## 8.2 Ausblick

Der entwickelte Prozess ist nicht nur für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus einem N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch geeignet, sondern kann auch für andere Gasgemische eingesetzt werden. Da üblicherweise das zu trennende Gasgemisch aus mehreren Komponenten besteht, ist eine Erweiterung auf ein Mehrkomponentensystem erforderlich. Hierbei sollte u.a. ein spezielles Augenmerk auf der Koadsorption der schwächer adsorbierenden Komponenten liegen: Je geringer die Koadsorption, desto höher die Adsorptionskapazität für die abzutrennende Komponente und desto höher die Ausbeute.

Das Simulationsmodell sollte folglich auch für ein Mehrkomponentensystem erweitert werden. Hierbei sollten die Temperaturpeaks während der Adsorption genauer untersucht werden. Es sollte u.a. auch die Temperaturmessmethode hinterfragt werden. Durch den Einsatz der Glasfasertechnologie können deutlich mehr Messstellen in die Schüttung eingebracht werden, ohne dass die Gasströmung negativ beeinflusst wird [96]. Dadurch ist zusätzlich eine exakte Auflösung des radialen Temperaturprofils möglich. Ergänzend sollte versucht werden die Rechenzeit der Simulation zu optimieren. Ein denkbarer Ansatz ist es, das Modell auf eine eindimensionale

Geometrie zu reduzieren, ohne signifikante Abschläge in der Genauigkeit der Simulationsergebnisse.

Bisher wurden nur Standardadsorbentien untersucht, da der Fokus der Arbeit auf der Prozessentwicklung liegt. Speziell der Fortschritt in der Herstellung von strukturierten Adsorbentien [72], z.B. mittels 3D-Druck oder neue Materialien, wie metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: metal organic framework, kurz: MOF), bieten neue Möglichkeiten [7, 97]. Dadurch kann die CO<sub>2</sub>-Kapazität gesteigert und eine signifikant höhere thermische Wärmeleitfähigkeit erzielt werden. Dies reduziert die Aufheiz- und Abkühlzeiten, so dass höhere Gasdurchsätze möglich oder weniger Adsorbens nötig sind. [72] Zusätzlich kann der Einsatz von Finnen, wie bei Bonjour et al. [15, 98] beschrieben, und deren Effekt auf die Taktzeiten untersucht werden. Eine weitere Optimierungsgröße ist der Wärmeübergangskoeffizient im Adsorbermantelraum. Durch ein anderes Wärmeträgerfluid mit anderen stofflichen Eigenschaften kann  $\alpha_{HTF}$  erhöht und somit der Volumenstrom an Thermalfluid reduziert werden. Folglich wird der Energiebedarf gesenkt. In diesem Zuge sollte der Aspekt der Wärmeintegration genauer beleuchtet werden.

Das vorgestellte PTSA-Verfahren bietet noch eine Vielzahl an Freiheitsgraden zur Optimierung. Durch den Einsatz von mehr als drei Adsorber können weitere Optionen untersucht werden, wie z.B. Druckausgleiche. Denkbar ist auch eine Kombination aus PTSA und Restgasrecycle, um die Ausbeute zu maximieren.

# A Anhang

## A.1 Fehlerrechnung

Mithilfe der Gaus'schen Fehlerfortpflanzung [99] lässt sich die Genauigkeit der berechneten Werte, wie die CO<sub>2</sub>-Feedkapazität und die N<sub>2</sub>-Ausbeute ermitteln, siehe Formel A.1.

$$\Delta f(x_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_1}\right)^2 \cdot \Delta x_1^2 + \left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_2}\right)^2 \cdot \Delta x_2^2 + \dots} \quad (\text{A.1})$$

Um Formel A.1 anwenden zu können, müssen die Berechnungsformeln der N<sub>2</sub>-Ausbeute und der CO<sub>2</sub>-Kapazität in Abhängigkeit der gemessenen Messgrößen umgeschrieben werden. Für die Ausbeute ergibt sich:

$$\begin{aligned} Y_{N_2} &= \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{n,Pro}}{y_{N_2,Feed} \cdot \dot{V}_{Feed}} = \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{n,Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}}}{(1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \frac{\dot{M}_{Feed}}{\rho_{n,Feed}}} = \\ &= \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})}{(1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol}} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Die CO<sub>2</sub>-Kapazität kann mit Formel A.3 berechnet werden.

$$\begin{aligned} K_{CO_2} &= \dot{V}_{n,Feed} \cdot y_{CO_2,Feed} = \frac{\dot{M}_{Feed}}{\rho_{n,Feed}} \cdot y_{CO_2,Feed} = \\ &= \frac{\dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \cdot y_{CO_2,Feed}}{y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Die Genauigkeit der berechneten Stickstoffausbeute kann mit Gleichung A.4 berechnet werden.

$$\begin{aligned}
\Delta Y_{N_2} = & \sqrt{\left( \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})}{(1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol}} \right)^2 \cdot \Delta \dot{V}_{Pro}^2 +} \\
& + \left( \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{Pro} \cdot \frac{1}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})}{(1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol}} \right)^2 \cdot \Delta p_{Pro}^2 +} \\
& + \left( \frac{\dot{V}_{Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})}{(1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol}} \right)^2 \cdot \Delta y_{N_2,Pro}^2 +} \\
& + \left( \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}^2} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})}{(1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol}} \right)^2 \cdot \Delta T_{Pro}^2 +} \\
& + \left( \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})}{(1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed}^2 \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol}} \right)^2 \cdot \Delta \dot{M}_{Feed}^2 +} \\
& + \left( \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}} \cdot (M_{CO_2} - M_{N_2}) \cdot (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol} +}{\left( (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \right)^2} \right)^2 +} \\
& + \left. \frac{y_{N_2,Pro} \cdot \dot{V}_{Pro} \cdot \frac{p_{Pro}}{1.013 \text{ bar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{T_{Pro}} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}{\left( (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot \dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \right)^2} \right)^2 \cdot \Delta y_{CO_2,Feed}^2
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Die Unsicherheit bei der Berechnung der CO<sub>2</sub>-Kapazität kann mit Formel A.5 ermittelt werden.

$$\Delta K_{CO_2} = \sqrt{\left(\frac{22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \cdot y_{CO_2,Feed}}{y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2}}\right)^2 \cdot \Delta \dot{M}_{Feed}^2 + \left(\frac{\dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \cdot (y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})}{(y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})^2} - \frac{\dot{M}_{Feed} \cdot 22.413 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \cdot y_{CO_2,Feed} \cdot (M_{CO_2} - M_{N_2})}{(y_{CO_2,Feed} \cdot M_{CO_2} + (1 - y_{CO_2,Feed}) \cdot M_{N_2})^2}\right)^2 \cdot \Delta y_{CO_2,Feed}^2}$$

(A.5)

## B Literatur

- [1] <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/kyoto-protokoll/>, **26.05.2017**, aufgerufen: 22.10.2019.
- [2] <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/pariser-abkommen/>, **05.09.2017**, aufgerufen: 09.08.2019.
- [3] <https://www.br.de/nachrichten/wissen/klimawandel-die-wichtigsten-co2-fakten-visualisiert> RbqFZV0, **20.09.2019**, aufgerufen: 07.02.2020.
- [4] <https://www.volker-quaschnig.de/datserv/CO2/index.php>, **03.2018**, aufgerufen: 20.12.2019.
- [5] acatech, CCU und CCS – Bausteine für den Klimaschutz in der Industrie. Analyse, Handlungsoptionen und Empfehlungen, **25.09.2018**.
- [6] SETIS magazine, Carbon Capture Utilisation and Storage, No. 11, **2016**.
- [7] R. Ben-Mansour, M. A. Habib, O. E. Bamidele, M. Basha, N. A. A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui, M. Ali, *Appl. Energy* **2016**, *161*, 225–255.
- [8] G. Salazar Duarte, B. Schürer, C. Voss, D. Bathen, *Chem. Bio. Eng. Rev.* **2017**, *4* (5), 277–288.
- [9] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- [10] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin, **2001**.
- [11] H. An, B. Feng, S. Su, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 16–25.
- [12] D. Bathen, H. Schmidt-Traub, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71* (12), 1359–1363.
- [13] R. P. Lively, R. R. Chance, B. T. Kelley, H. W. Deckman, J. H. Drese, C. W. Jones, W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (15), 7314–7324.
- [14] S. Sircar, US20030037672 A1, **2003**.
- [15] J. Bonjour, J.-B. Chalfen, F. Meunier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (23), 5802–5811.
- [16] M. Clausse, J. Bonjour, F. Meunier, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (17), 3657–3670.
- [17] M. D. Determan, D. C. Hoysall, S. Garimella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (1), 495–502.

- [18] V. P. Mulgundmath, R. A. Jones, F. H. Tezel, J. Thibault, *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *85*, 17–27.
- [19] G. Salazar Duarte, B. Schürer, C. Voss, D. Bathen, *Chem. Ing. Tech.* **2016**, *88* (3), 336–345.
- [20] L. Joss, M. Gazzani, M. Mazzotti, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *158*, 381–394.
- [21] J. Mérel, M. Clause, F. Meunier, *Environ. Prog.* **2006**, *25* (4), 327–333.
- [22] M. Clause, J. Merel, F. Meunier, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 1206–1213.
- [23] A. Ntiamoah, J. Ling, P. Xiao, P. A. Webley, Y. Zhai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (3), 703–713.
- [24] J. Bonjour, M. Clause, F. Meunier, *Chem. Eng. Process.* **2005**, *44* (9), 969–977.
- [25] R. P. Lively, R. R. Chance, W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (16), 7550–7562.
- [26] M. Clause, J. Bonjour, F. Meunier, *Adsorption* **2003**, *9* (1), 77–85.
- [27] J. A. Barclay, M. A. Barclay, US7744677 (B2), **2010**.
- [28] M. Lang, C. Voss, B. Schürer, G. Salazar Duarte, WO/2015/117737, **2015**.
- [29] G. Salazar Duarte, Diss., Universität Duisburg-Essen, **2017**.
- [30] R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
- [31] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1988**.
- [32] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik, Grundlagen und Methoden*, Springer-Verlag, Berlin, 2. Aufl., **2005**.
- [33] A. Mersmann, U. von Gemmingen, W. Sievers, P. Schweighardt, *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 2: Thermisches Trennen*, (Hrsg.: W. S.), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, **1996**.
- [34] M. Ishibashi, H. Ota, N. Akutsu, S. Umeda, M. Tajika, J. Izumi, A. Yasutake, T. Kabata, Y. Kageyama, *Energy Convers. Manag.* **1996**, *37* (6), Proceedings of the International Energy Agency Greenhouse Gases: Mitigation Options Conference, 929–933.
- [35] R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, Butterworths, Boston und London, **1987**.
- [36] D. Basmadjian, *Can. J. Chem. Eng.* **1975**, *53* (2), 234–238.
- [37] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, **1998**.
- [38] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- [39] S. Kulprathipanja, *Zeolites in industrial separation and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

- [40] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9-10), 1051–1069.
- [41] G. Li, P. Xiao, P. A. Webley, J. Zhang, R. Singh, *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 1123–1130.
- [42] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11* (1), 121–127.
- [43] S. Scholl, M. Schachtl, W. Sievers, P. Schweighart, A. Mersmann, *Chem. Eng. Technol.* **1991**, *14* (5), 311–324.
- [44] A. P. Ladshaw, S. Yiacoumi, C. Tsouris, *AIChE J.* **2015**, *61* (8), 2600–2610.
- [45] N. Qi, M. D. LeVan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (10), 3726–3732.
- [46] A. Fick, *Annalen der Physik* **1855**, *170* (1), 59–86.
- [47] M. Baerns, et al., *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2. Aufl., **2013**.
- [48] R. Krishna, J. A. Wesselingh, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52* (6), 861–911.
- [49] N. Wakao, T. Funazkri, *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33* (10), 1375–1384.
- [50] E. N. Fuller, K. Ensley, J. C. Giddings, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73* (11), 3679–3685.
- [51] F. Birkmann, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (23), 8023–8035.
- [52] E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1540–1551.
- [53] *VDI-Wärmeatlas*, Springer Verlag, Berlin, **2013**.
- [54] P. Zehner, E. U. Schlünder, *Chem. Ing. Tech.* **1972**, *44* (23), 1303–1308.
- [55] R. Bauer, E. U. Schlünder, *Int. Chem. Eng.* **1978**, *18*, 189–204.
- [56] J. Pottbäcker, O. Hinrichsen, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89* (4), 454–458.
- [57] E. Tsotsas, E. U. Schlünder, *Chem. Eng. Technol.* **1991**, *14* (6), 421–427.
- [58] G. E. Mueller, *Powder Technol.* **2019**, *342*, 607–612.
- [59] A. de Klerk, *AIChE J.* **2003**, *49* (8), 2022–2029.
- [60] W. Kwapinski, M. Winterberg, E. Tsotsas, D. Mewes, *Chem. Eng. Technol.* **2004**, *27* (11), 1179–1186.
- [61] D. P. Haughey, G. S. G. Beveridge, *Can. J. Chem. Eng.* **1969**, *47* (2), 130–140.
- [62] F. Benyahia, K. E. O'Neill, *Part. Sci. Technol.* **2005**, *23* (2), 169–177.
- [63] G. Sonntag, *Chem. Ing. Tech.* **1960**, *32* (5), 317–329.
- [64] J. Szekely, J. J. Poveromo, *AIChE J.* **1975**, *21* (4), 769–775.
- [65] E. Tsotsas, E. U. Schlünder, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **1988**, *24* (1), 15–31.
- [66] E. Tsotsas, E. U. Schlünder, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43* (5), 1200–1203.
- [67] B. Einfeld, K. Schnitzlein, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (14), 4321–4329.

- [68] O. Bey, G. Eigenberger, *Int. J. Therm. Sci.* **2001**, *40* (2), 152–164.
- [69] EUROKIN, EUROKIN spreadsheet on requirements for measurement of intrinsic kinetics in the gas-solid fixed-bed reactor, **2012**.
- [70] M. Nilles, Diss., Technische Universität Karlsruhe, **1991**.
- [71] T. Ried, G. Salazar Duarte, O. Hinrichsen, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92* (6), 711–719.
- [72] N. Hedin, L. Andersson, L. Bergström, J. Yan, *Appl. Energy* **2013**, *104*, 418–433.
- [73] S. Cavenati, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (4), 1095–1101.
- [74] M. Hefti, D. Marx, L. Joss, M. Mazzotti, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *215* (6), 215–228.
- [75] F. Brandani, D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (26), 8339–8344.
- [76] Y. Wang, M. D. LeVan, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (9), 3189–3195.
- [77] S. E. Zanco, L. Joss, M. Hefti, M. Gazzani, M. Mazzotti, *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2497–2505.
- [78] S. F. Hosseini, M. R. Talaie, S. Aghamiri, M. H. Khademi, M. Gholami, M. N. Esfahany, *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *183*, 181–193.
- [79] F. Tröster, *Steuerungs- und Regelungstechnik für Ingenieure*, Oldenbourg, 3. Aufl., **2011**.
- [80] W. Wagner, *Regelarmaturen*, Vogel, Würzburg, 1. Aufl., **1996**.
- [81] S. Sircar, J. R. Hufton, *Adsorption* **2000**, *6* (2), 137–147.
- [82] X. Hu, E. Mangano, D. Friedrich, H. Ahn, S. Brandani, *Adsorption* **2014**, *20* (1), 121–135.
- [83] J. Rother, T. Fieback, *Adsorption* **2013**, *19* (5), 1065–1074.
- [84] R. Bird, E. Lightfoot, W. Stewart, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, **2002**.
- [85] W. Polifke, J. Kopitz, *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*, Pearson Studium, **2009**.
- [86] H. Martin, M. Nilles, *Chem. Ing. Tech.* **1993**, *65* (12), 1468–1477.
- [87] S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.* **1952**, *48* (2), 89–94.
- [88] C. W. Crawford, O. A. Plumb, *J. Fluids Eng.* **1986**, *108* (3), 343–347.
- [89] J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, *Langmuir* **1996**, *12* (24), 5896–5904.
- [90] D. Shen, M. Bülow, *Microporous and Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 237–249.
- [91] Q. H. Dirar, K. F. Loughlin, *Adsorption* **2013**, *19* (6), 1149–1163.
- [92] V. Mulgundmath, F. Tezel, *Adsorption* **2010**, *16* (6), 587–598.

- 
- [93] S. P. Reynolds, A. Mehrotra, A. D. Ebner, J. A. Ritter, *Adsorption* **2008**, *14* (2-3), 399–413.
- [94] K. Mohammadi, M. R. Malayeri, *Int. J. Heat Fluid Flow* **2013**, *44*, 14–27.
- [95] A. C. Mueller, J. P. Chiou, *Heat Transfer Eng.* **1988**, *9* (2), 36–50.
- [96] L. Hoffmann, M. S. Müller, S. Krämer, M. Giebel, G. Schwotzer, T. Wieduwilt, *Proc. Est. Acad. Sci.* **2007**, *13* (4), 363–378.
- [97] A. Modak, S. Jana, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *276*, 107–132.
- [98] J. Bonjour, L. A. O. Rocha, A. Bejan, F. Meunier, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2003**, *47* (1), 111–124.
- [99] J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, University Science Books, **1997**.

# C Publikationen

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- T. Ried, G. Salazar Duarte, O. Hinrichsen, „Experimental Validation of a Multidimensional Model for an Indirect Temperature Swing Adsorption Unit“, *Chem. Ing. Tech.*, **2020**, 92 (6), 711-719.

## Konferenzbeiträge

### Vorträge

- „Experimental investigation on the CO<sub>2</sub> removal with indirectly heated and cooled adsorbers“, *ProcessNet - Jahrestreffen der Fachgruppe Adsorption 2018 & 30. Deutsche Zeolith-Tagung*, Kiel, **28.02.2018**.
- „Experimental investigation and simulation of the CO<sub>2</sub> removal with indirectly heated and cooled adsorbers“, *2018 AIChE Annual Meeting*, Pittsburgh, **29.10.2018**.
- „Experimental validation of a multidimensional TSA model with indirect heat transfer“, *ProcessNet - Jahrestreffen der Fachgruppe Adsorption 2019*, Freiberg, **20.02.2019**.

### Poster

- „Experimental validation of a multidimensional model for an indirect temperature swing adsorption unit“, *COMSOL Conference 2019*, Cambridge, **24. - 26.09.2019**.

## Patentanmeldungen

- T. Ried, B. Schürer, G. Salazar Duarte, „Verfahren zur Trennung eines Gasgemischstroms mittels Temperaturwechseladsorption und Temperaturwechseladsorptionsanlage“, WO2019149445A1, **2018**.
- T. Ried, G. Salazar Duarte, „Verfahren zum Betreiben einer Temperaturwechseladsorptionsanlage“, DE102018006960, **2019**.