



Symposium „Dynamische Sorptionsverfahren 2017“

Kinetische Untersuchungen zur adsorptiven Luftzerlegung im PSA Prozess



J. Guderian, Fachhochschule Münster und CarboTech AC GmbH

Agenda

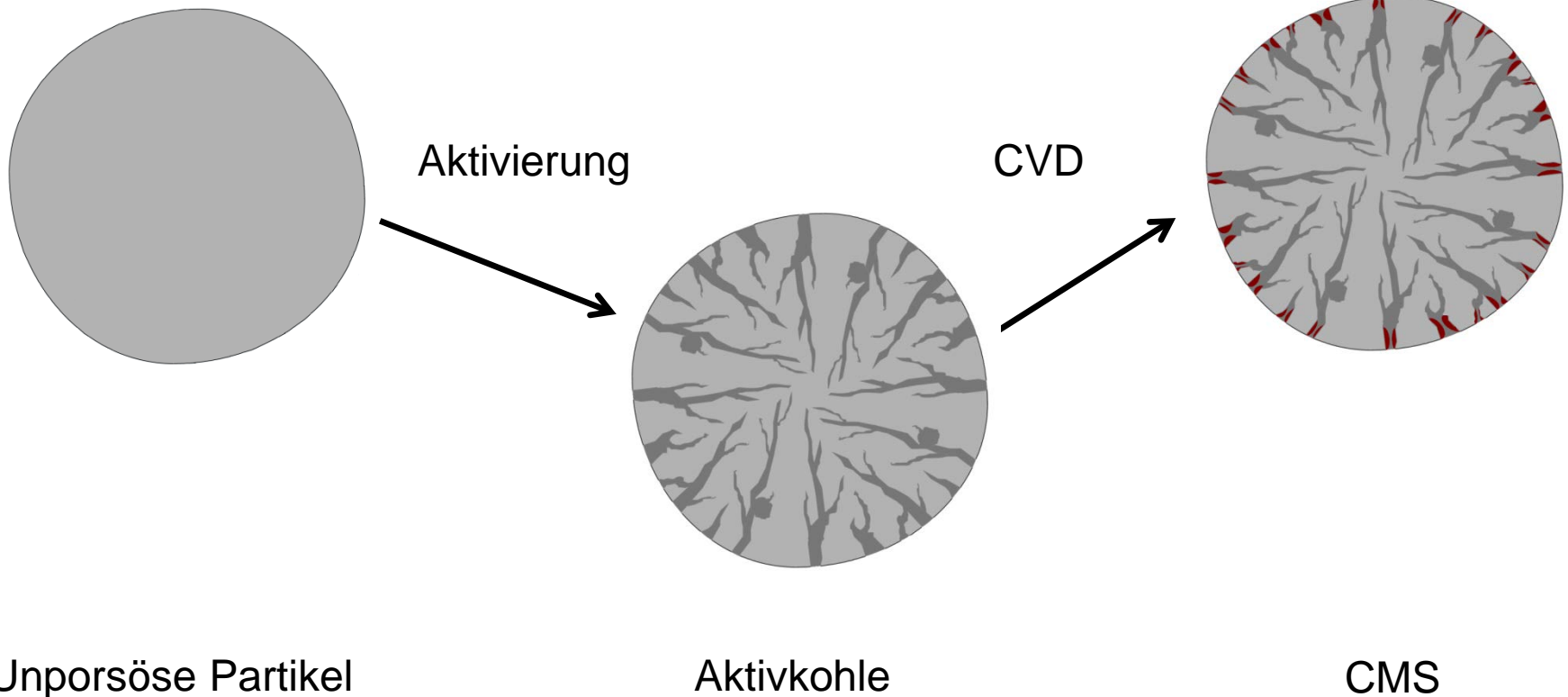
Inhalt

1. Einführung
2. Prozess der adsorptiven Luftzerlegung
3. Modellierung
4. Gleichgewichtsdaten und kinetische Daten zur Modellierung
5. Exemplarische Modellrechnungen
6. Zusammenfassung und Ausblick

Einführung

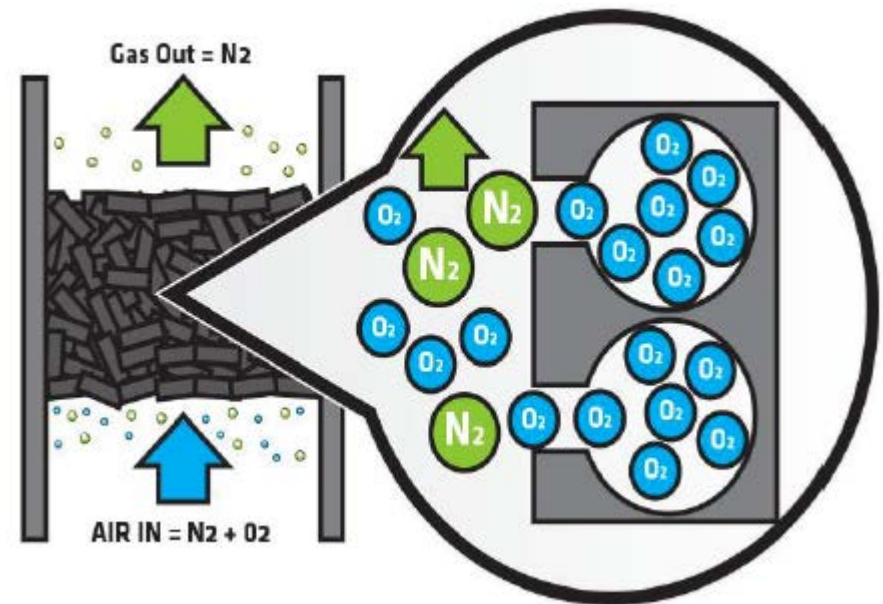
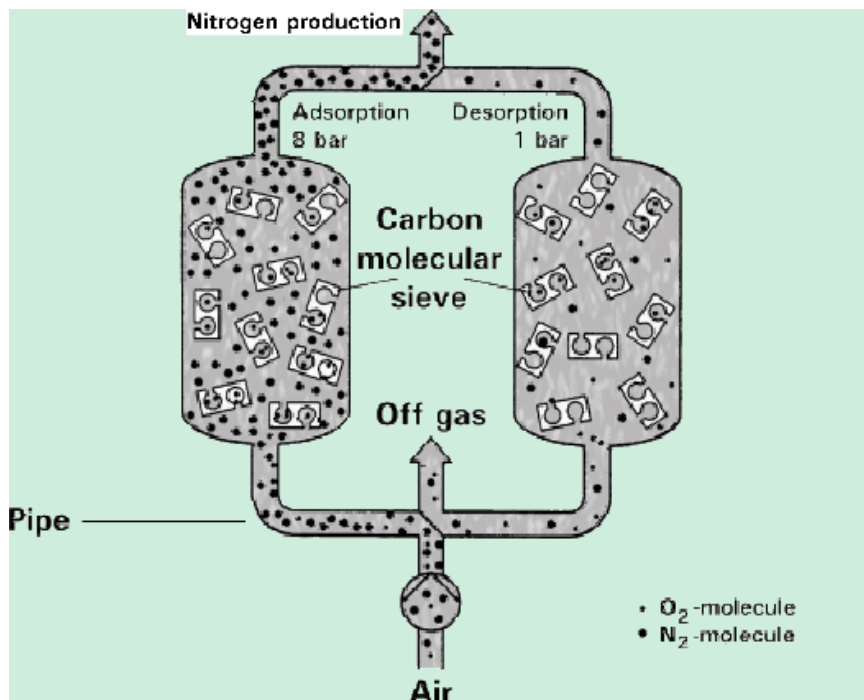
Kohlenstoffmolekularsieb (CMS)

Grundlage für den Prozess sind Kohlenstoffmolekularsiebe



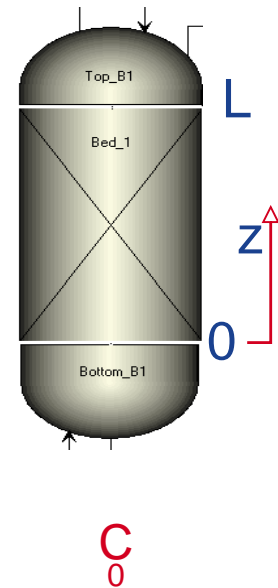
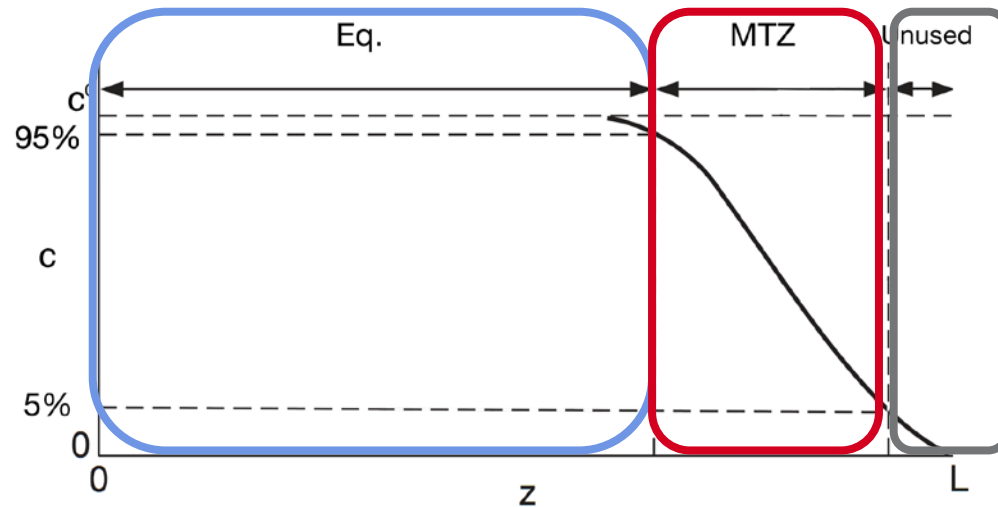
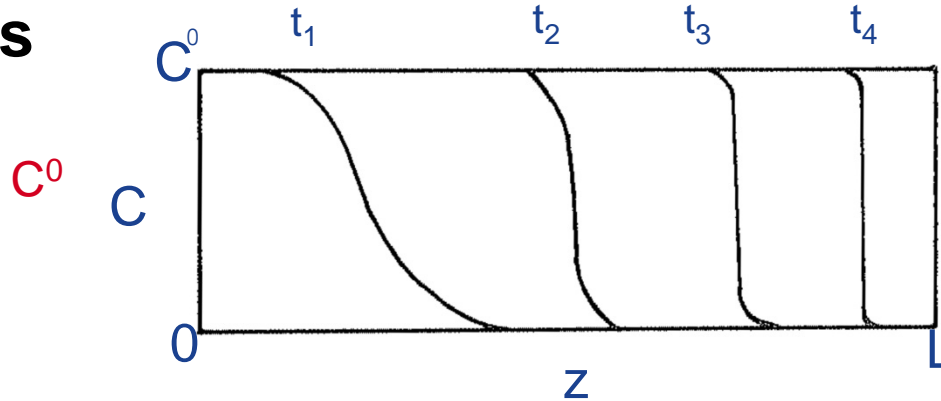
Einführung

Grundprinzip des 2-Bett-N₂-PSA-Verfahrens



Einführung

Dynamik eines Adsorptionsprozesses



Einführung

N₂-PSA-Anlagen

- Bedarfe bis zu einigen tausend Nm³/h
- Reinheit von ca. 95 % bis 99,999 %
- Bewährt seit Jahrzehnten

Labor



Gewerbe



Industrie



Einführung

Aktueller Forschungsbedarf

Prämisse: eine Erhöhung der Komplexität der Ausrüstung kann durch Skaleneffekte bei der Leistungsvergrößerung nicht kompensiert werden

Folgerung: Aus diesem Grund muss die Optimierung der PSA-Verfahren vor allem durch prozesstechnische Ansätze vorangebracht werden.

Aktuelle Ansätze

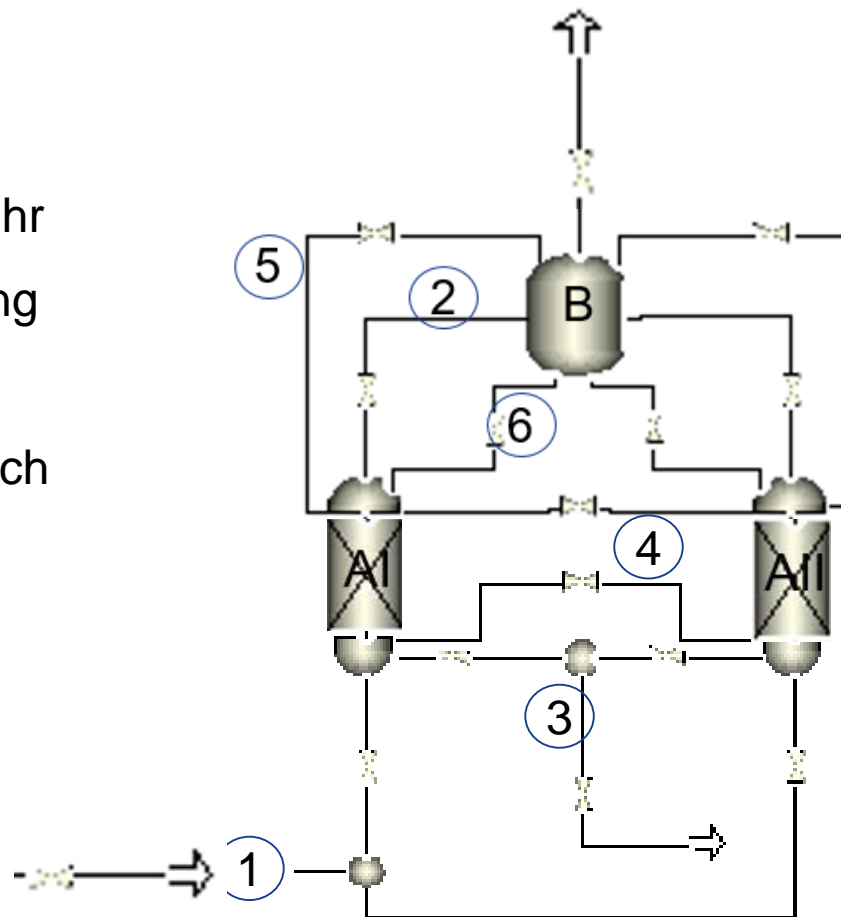
- Verkürzung der Zykluszeit der Prozesse, um die gegebene Masse des Molekularsieben noch effektiver auszunutzen
- Je kürzer die Zykluszeit, desto bedeutsamer erweisen sich jedoch die Druckausgleichs- und Spülstrategien für die effiziente Prozessgestaltung

Prozess der adsorptiven Luftzerlegung

Prozess-Schema

Leitungen

- 1 Druckluftzufuhr
- 2 Reingasleitung
- 3 Abgasleitung
- 4 Druckausgleich
- 5 Rückfluss
- 6 Spülen



Apparate

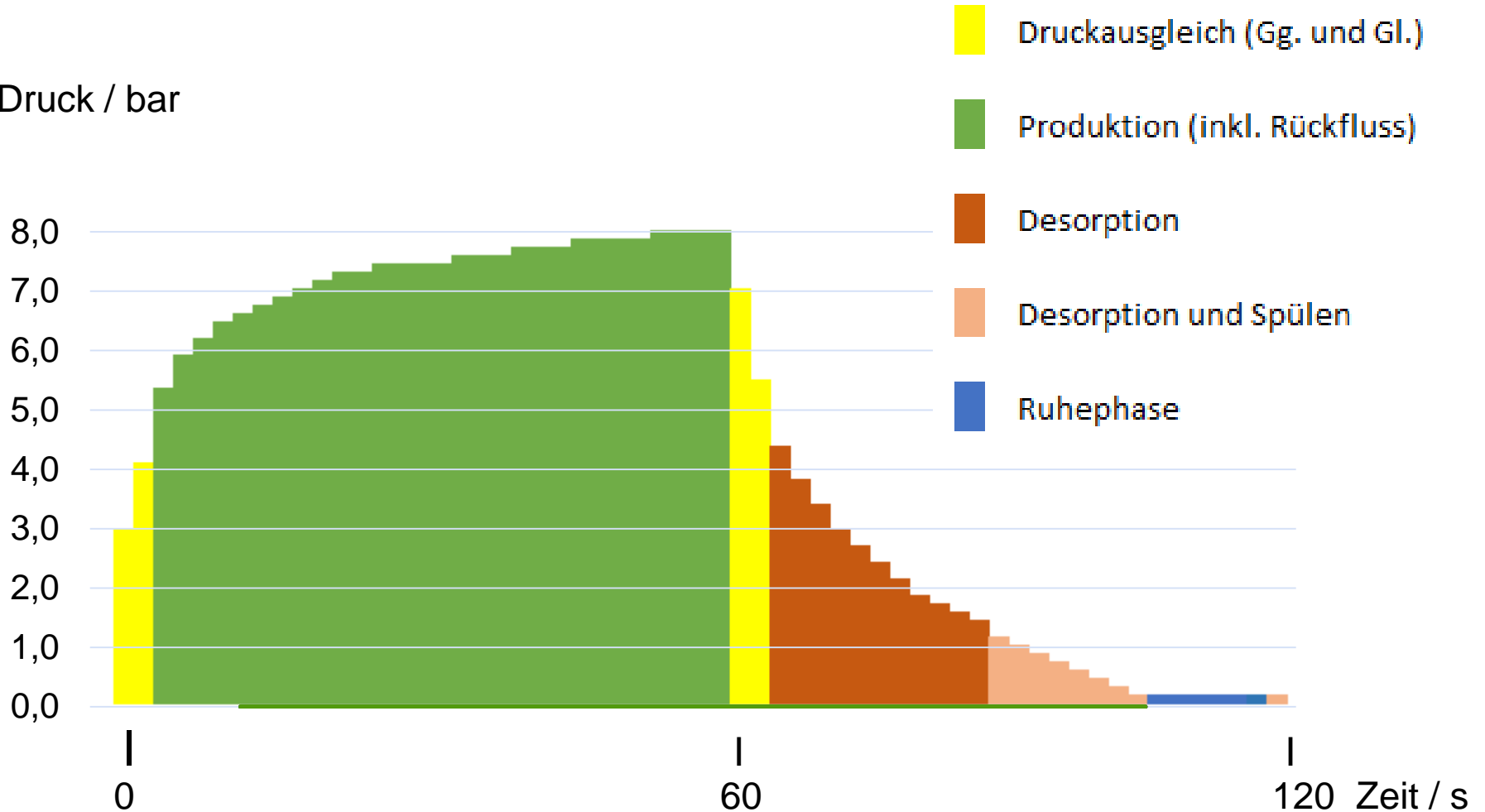
Reingasspeicher B

Adsorber A I und A II

Prozess der adsorptiven Luftzerlegung

Zyklus-Design

Druck / bar



Modellierung

Modell

Struktur

- Eindimensional, nicht-isotherm, inkl. Dispersion (Kast)

Bilanzen

- Gesamtmassenbilanzen für Gasphase und Adsorbens
- $(N - 1)$ -Komponentenbilanzen für Gasphase und Adsorbens
- Energiebilanz für die Gas- und die Feststoffphase (inkl. Kompression und Wärmeübergang an die Wand)
- Druckverlust: Ergun-Gleichung
- Zustandsgleichung: Peng-Robinson

Modellierung

Modell

Adsorption

- Mehrkomponentenadsorption (Langmuir-Freundlich / IAST)
- Isostere Adsorptionsenthalpien (aus Isothermen abgeleitet)

Kinetik

- Kinetisches Modell (LDF-Ansatz, Aktivierungsenergien aus Uptake-Messungen abgeleitet, präexponentieller Faktor korrigiert mit dynamischen Messungen)

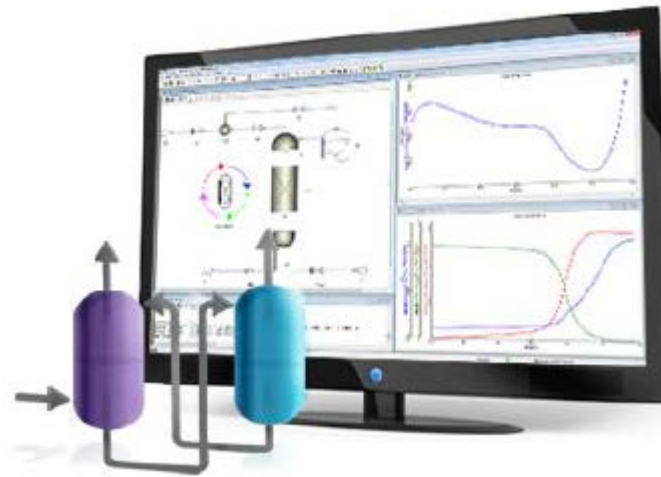
Ventile

- Stellventile mit linearer Charakteristik

Modellierung

Herausforderung

- Verlässliche und vollständige a priori-Berechnung von PSA Prozessen
- basierend auf unabhängig bestimmten Gleichgewichtsdaten und kinetischen Daten
- über einen weiten Bereich von Betriebsbedingungen



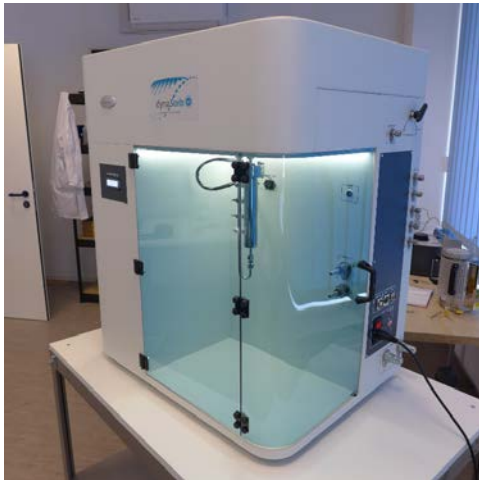
Kernthema: kinetische Daten

Bisher: Uptake-Experimente. Nachteil:

- Repräsentieren nicht die realen Strömungsbedingungen
- “Ungenau” im Anfangsbereich schneller Kinetiken
- Passen oftmals nicht zum Druckbereich
- Berücksichtigen keine Koadsorptionseffekte

Kinetische Daten zur Modellierung

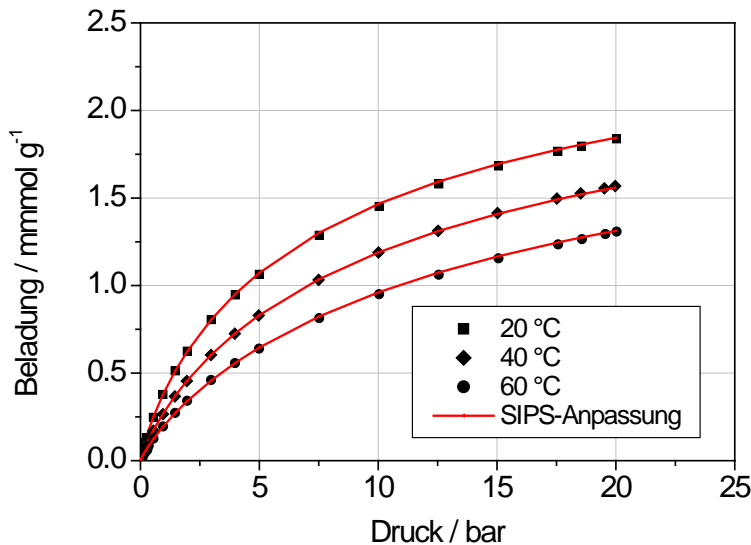
Durchbruchsexperimente an dynaSorb BT™



- Untersuchungen bei 8 bar und Variation der Gasgeschwindigkeit, Simulation der Ergebnisse
→ **Bestimmung relevanter LDF-Konstanten unter prozessnahen Bedingungen**
- Druckaufbau mit Helium für ersten Durchbruch des zu untersuchenden Gasgemischs
- Adsorptions- und Desorptionsexperimente mit 80 % N₂ / 20 % O₂,
→ **Untersuchungen unter Berücksichtigung von Co-Adsorptions- bzw. Verdrängungseffekten**
- Nachstellen des Trennprozesses mit ca. 80 g Adsorbens
- Berechnungen des Durchbruchverhaltens des Gasgemisches mittels Multikomponenten SIPS (Langmuir-Freundlich)

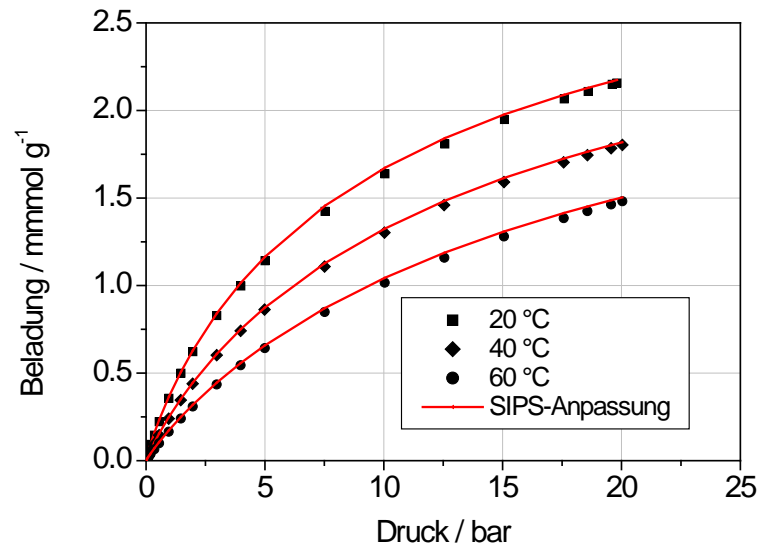
Gleichgewichtsdaten zur Modellierung

Isothermen von N₂ und O₂



Isothermenschar N₂ an CT-350 [1]

Vereinfachte SIPS-Gleichung für zwei Komponenten (Beladungsberechnung für N₂)



Isothermenschar O₂ an CT-350 [1]

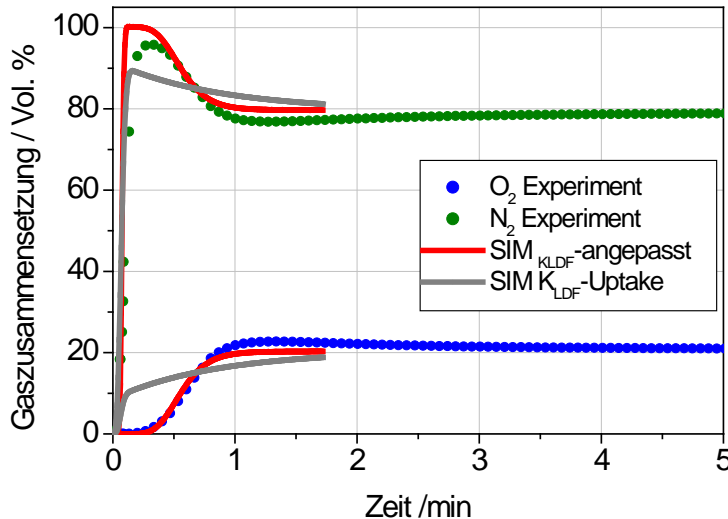
$$n_{N_2} = n_{\max, N_2} \cdot \frac{(K_{N_2} \cdot p_{N_2})^{N_2}}{1 + (K_{N_2} \cdot p_{N_2})^{N_2} + (K_{O_2} \cdot p_{O_2})^{O_2}}$$

Berechnung von Gemischdaten mittels vereinfachter Multikomponenten SIPS Gleichung, thermodynamische Selektivität sehr gering! (zwischen 0,8-1,2)

[1] A. Möller, J. Guderian, J. Möllmer, M. Lange, J. Hofmann, R. Gläser, *Chemie Ingenieur Technik*, **2013**, 85,11, 1-7

Kinetische Daten zur Modellierung

Experiment und Berechnungen mit LDF-Werten



Durchbruchkurve von 80% N₂ / 20% O₂ aus He, 8 bar, 0,016 m/s @ 8bar (0,119 m/s STP-Bedingungen)

	Uptake / s ⁻¹	Dynamisch / s ⁻¹	Verhältnis
O ₂	0,0234	0,2167	9,26
N ₂	0,0012	0,0097	8,08
Verh.	20	22	

Bedingungen für *Uptake*-Messungen

- Druckbereich 0,5 bar – 1 bar
- Keine Zwangsdurchströmung

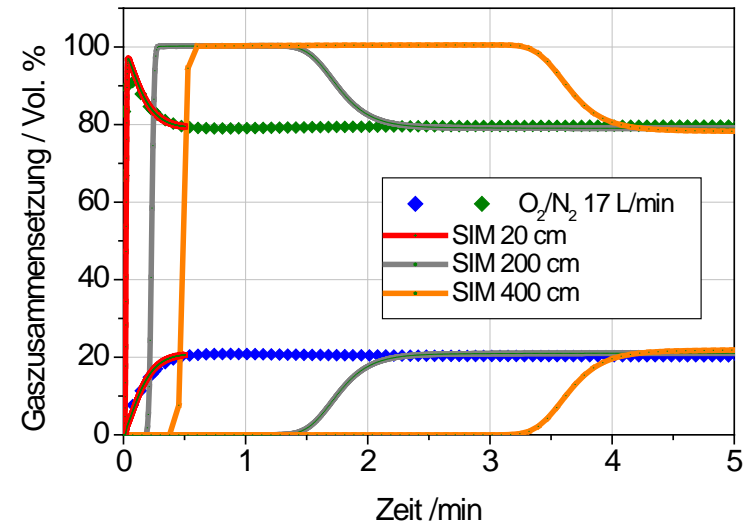
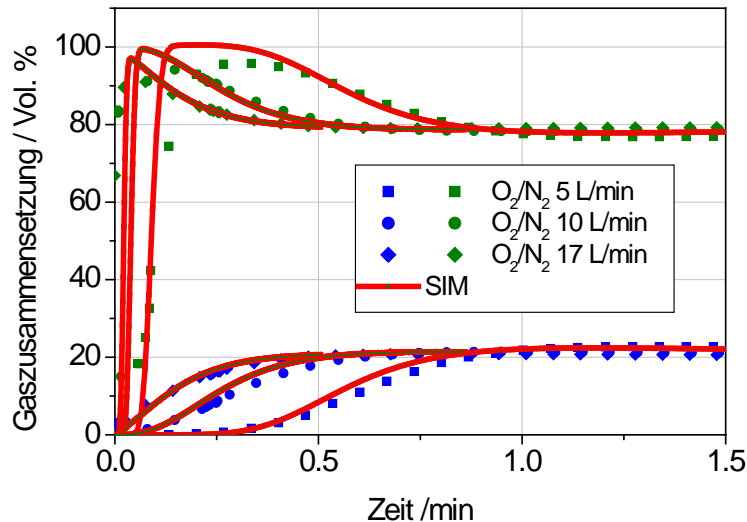
Bedingungen für dynamische Messungen

- Druck 8 bar
- Zwangsdurchströmung, hohe Gasgeschwindigkeiten

Fazit: Verhältnis zwischen O₂ und N₂ (ca. 20) wird durch *Uptake*-Messungen gut wiedergegeben. Jedoch keine direkte Übertragbarkeit der LDF-Werte möglich. **→ Dynamische Messungen erforderlich!**

Gleichgewichtsdaten und kinetische Daten zur Modellierung

Experiment und Berechnungen: Einfluss der Adsorberhöhe



Gemessene und berechnete Durchbruchkurven von 80% N₂ / 20% O₂ aus He @ 8 bar

Fazit: messbarer Trenneffekt zwischen O₂ und N₂ bei 20 cm Adsorberlänge gering

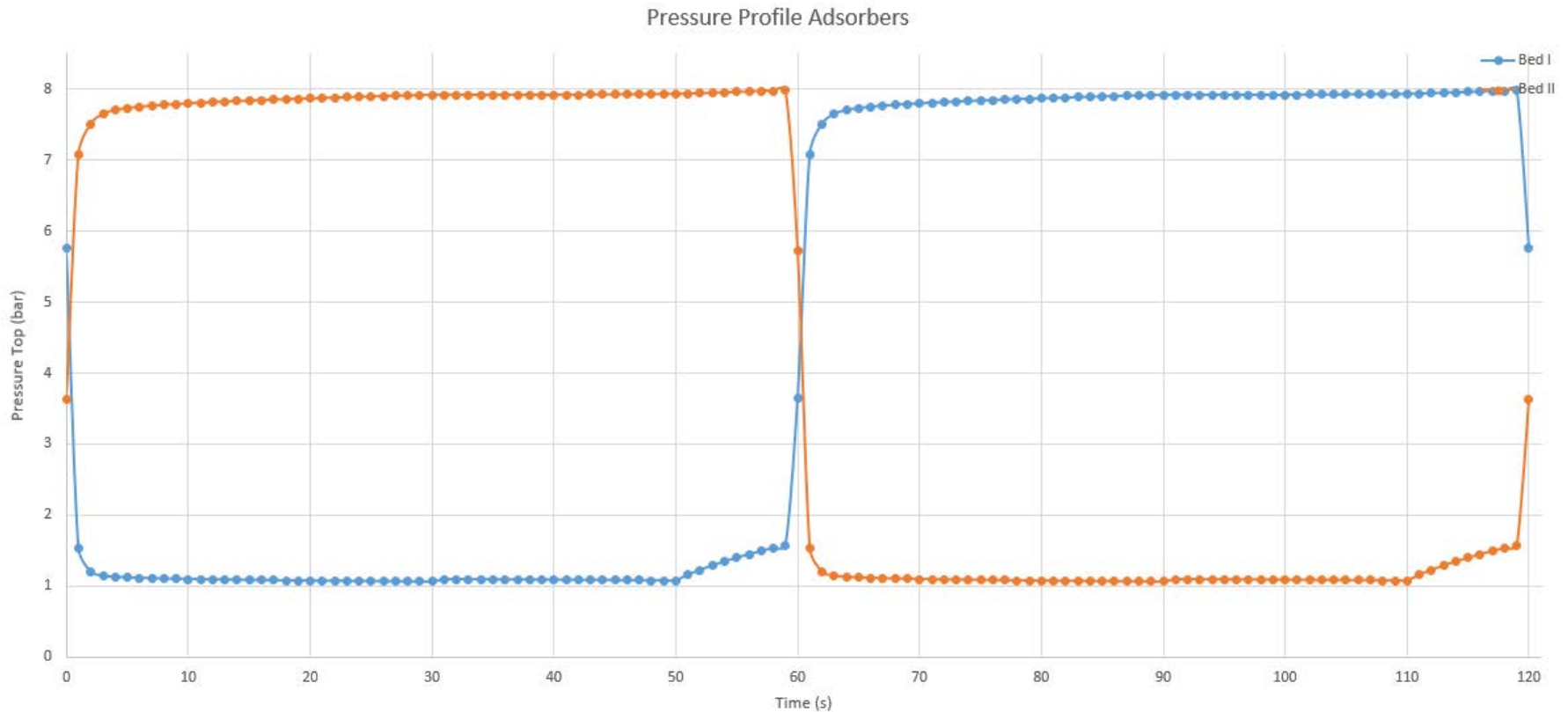
→ Aufgrund der geringen Adsorberhöhe, sehr kurze Verweilzeit

→ Simulation an längeren Adsorbern sagt sehr effektive Trennung voraus

→ Weitere Untersuchungen mit längeren Verweilzeiten im Laboradsorber

Exemplarische Modellrechnungen

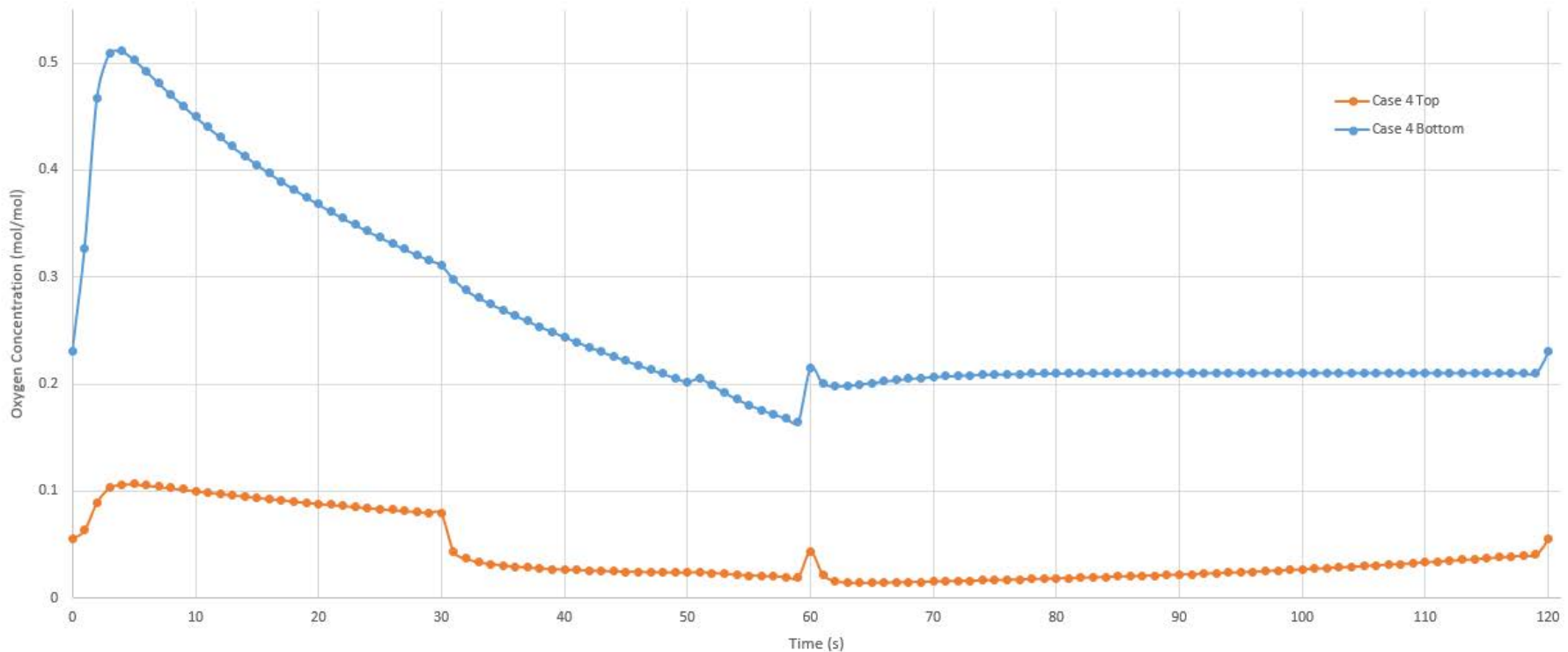
Aspen-Simulation: Druckprofil am Kopf eines Adsorbers



Exemplarische Modellrechnungen

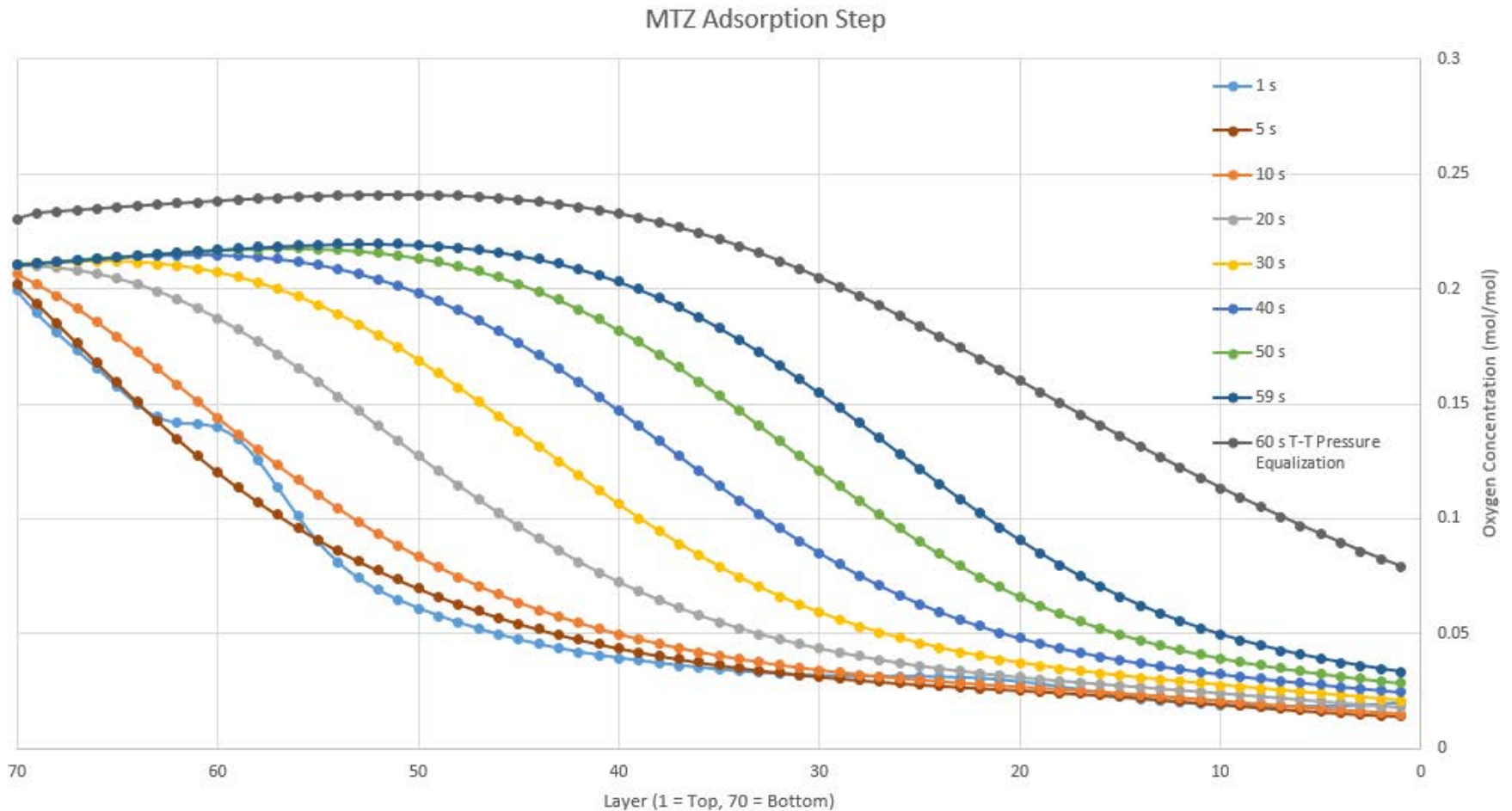
Aspen-Simulation: O₂-Konzentrationsprofil am Ein- und Ausgang eines Adsorbers

Breakthrough Curves



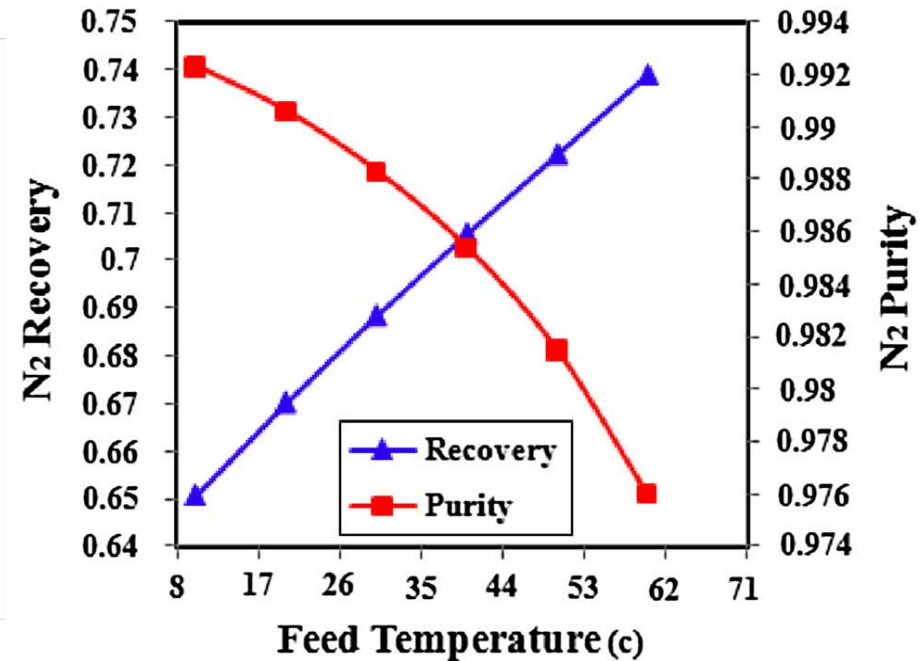
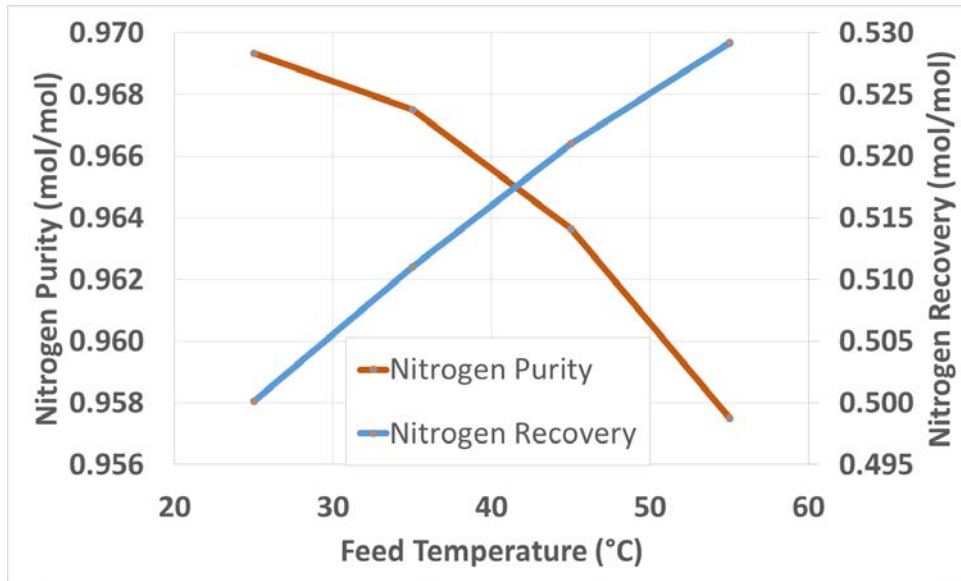
Exemplarische Modellrechnungen

Massentransferzone



Exemplarische Modellrechnungen

Vergleich mit industriellen N₂-PSA**



Noch offen: Das absolute Niveau von Konzentration und Ausbeute wird noch nicht korrekt berechnet

**E. J. Shokroo, M. Shahcheraghi, M. Farniaei, Appl Petrochem Res (2014) 4:317–323

Zusammenfassung und Ausblick

Kritik des bisherigen kinetischen Modells

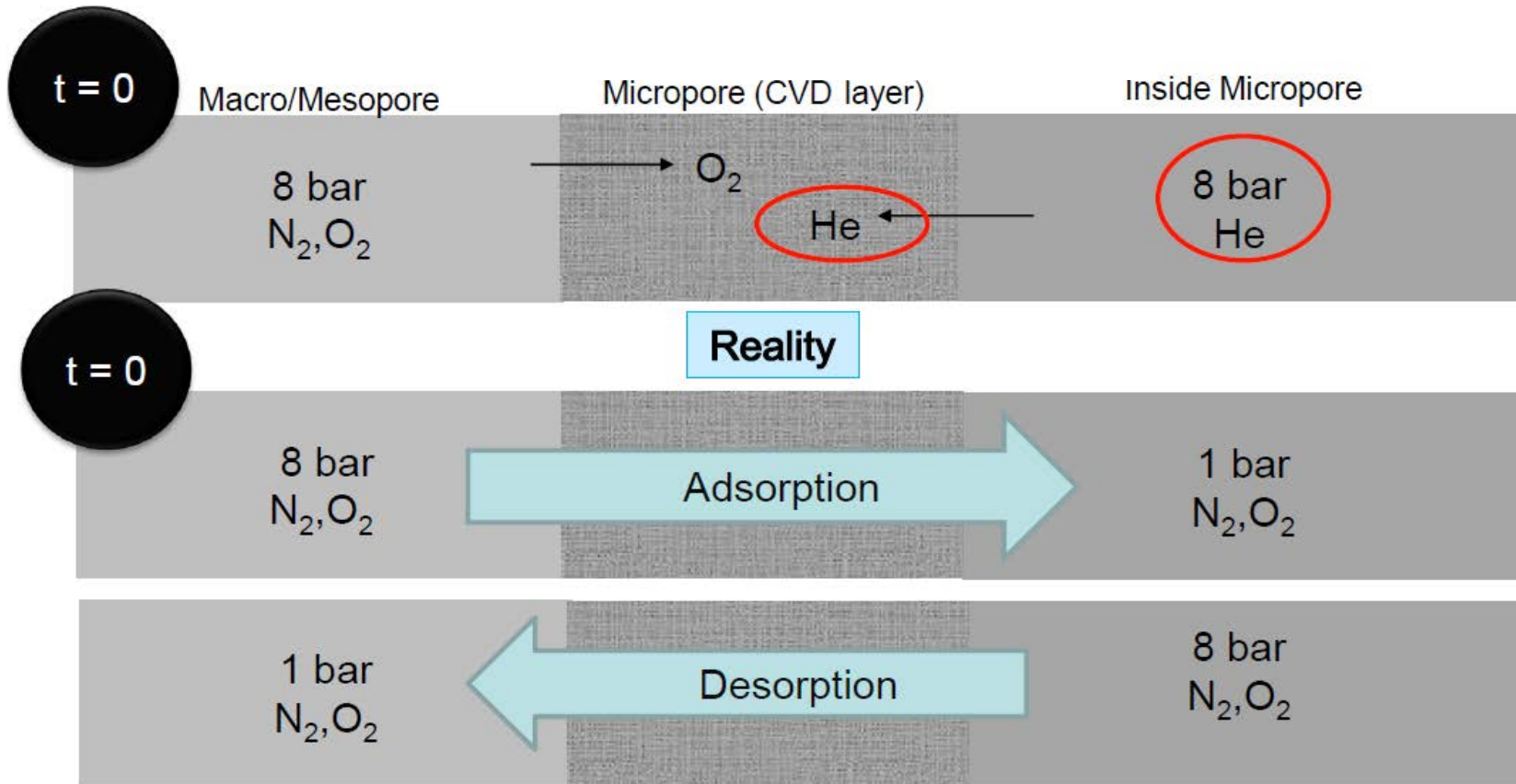


Abbildung aus Master-Thesis Masomeeh Vaezi, FH Offenburg, 2017

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

- Realistische Bedingungen zur Ermittlung von Transportparametern sind unerlässlich, um eine zutreffende Modellierung von PSA-Prozessen durchführen zu können
- Ein Laboratoriumsadsorber vom Typ **dynaSorb BT™** ist geeignet, diese Daten sowohl absolut als auch relativ zueinander zutreffend bereitzustellen

Ausblick

- Weitere Messungen und Berechnungen müssen zeigen, ob sich dieser Befund in allen technisch relevanten Strömungs-, Temperatur- und Druckbereichen bestätigt

Danksagung

Ich danke den Unternehmen

CarboTech AC GmbH



und

Quantachrome GmbH & Co. KG



für die großzügige Unterstützung des Projekts!