



Benjamin Jöbstl, BSc

Untersuchung des Energieverbrauchs von Druckwechseladsorptionsverfahren zur Trennung leichter Spaltgase

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Wallek

Dipl.-Ing. Martin Schmid

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, April 2015

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

AFFIDAVIT

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis dissertation.

Date

Signature

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren und im Speziellen bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Allen voran bedanke ich mich bei meinen Betreuern Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Wallek und Dipl.-Ing. Martin Schmid, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit begleitet haben und mir stets mit Rat zur Seite gestanden sind.

Weiters möchte ich meinen Studienkollegen danken, mit denen ich gemeinsam durch dieses Studium gegangen bin.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden, die mich zu jeder Zeit motiviert haben und auf die ich mich verlassen kann.

Der größte Dank gebührt meiner Familie, allen voran meinen Eltern, die mir mein Studium erst ermöglicht haben und mich während der gesamten Zeit mit Geduld unterstützt haben.

Danke!

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird der Energieverbrauch einer Druckwechseladsorptionsanlage zur Trennung leichter Spaltgase mittels eines Berechnungsalgorithmus in *Matlab*[®] und einer Simulation in *PetroSim*[®] untersucht und mit der bestehenden Simulation der Ethylenanlage der OMV verglichen.

Im Zuge dieser Arbeit musste der bestehende Algorithmus in *Matlab*[®], der die Prozesse Adsorption, Entspannen, Spülen und Druckaufbau berechnet, überarbeitet und weiterentwickelt werden. Zu den größten Veränderungen zählen die verbesserten Berechnungsmodelle des Entspannungs- und Druckaufbauprozesses, die Implementierung eines Druckausgleichs bei Adsorption und Spülung, sowie die voneinander unabhängige Gestaltung der Diskretisierungsweiten von Ort und Zeit im gesamten Prozess. Der Adsorptionsprozess wurde anhand eines in der Literatur dokumentierten Experiments validiert und erzielte dabei gut übereinstimmende Ergebnisse.

Zur Untersuchung des Energieverbrauchs wurde das vorliegende Spaltgasgemisch der Ethylenanlage, bestehend aus Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethen, mittels Prozesssimulation in seine einzelnen Komponenten aufgetrennt. Die Wasserstoffabtrennung wurde dabei mittels Druckwechseladsorption bewerkstelligt. Dazu wurden mehrere Trennprozesse mit unterschiedlichen Prozessparametern untersucht und schließlich zwei Trennprozesse für die anschließende Simulation ausgewählt. In diesen beiden Trennprozessen erreicht der Wasserstoff im Raffinat jeweils eine Reinheit von 95 mol%, während der Anteil an Wasserstoff im Extrakt in beiden Fällen unter 1 mol% liegt. Im zweiten ausgewählten Trennprozess wurde zusätzlich das anfallende Spülgas recycelt um die Produktausbeute zu erhöhen.

In der Prozesssimulationssoftware *PetroSim*[®] wurde die gesamte Ethylenanlage mit diesen beiden Trennprozessen, die den Tieftemperaturteil ersetzen, simuliert. Das Extrakt wurde dabei in weiterer Folge über Rektifikationskolonnen in seine Bestandteile Methan, Ethan und Ethen aufgetrennt. Der Energieverbrauch wurde bezüglich des Bedarfs an Energieträgermedien berechnet und verglichen. Der Leistungsbedarf an Hochdruck-Dampf in der Referenz beträgt 15,78 MW.

Im Vergleich dazu benötigen die Simulationen mit den beiden ausgewählten Trennprozessen eine höhere Leistung mit 41,26 MW bzw. 16,74 MW.

Dabei muss die importierte Masse an Hochdruckdampf von 59,2 t/h in der Referenz um rund 180% bzw. 7% erhöht werden. In der Referenz kann zusätzlich Mitteldruckdampf exportiert werden, in den beiden alternativen Simulationen muss im Gegensatz dazu die 7-fache bzw. 10-fache Menge importiert werden. Der höhere Leistungsbedarf entsteht in beiden Fällen hauptsächlich durch die nötige Verdichtung des Extrakts von 1 auf 36 bar und durch den Einbau eines Ethenkältekreislaufs. Zusätzlich wird der vorhandene Propen-Kältekreislauf stark belastet. Der Leistungsbedarf im ersten ausgewählten Trennprozess ist deutlich höher als im zweiten, da das anfallende Spülgas dem Extrakt zugeführt wird und dadurch die Kopfkondensator-Temperaturen in den folgenden Rektifikationskolonnen aufgrund des höheren Wasserstoffanteils deutlich sinken und die erforderliche Kühlleistung erhöhen.

Abstract

In this thesis the energy consumption of a pressure swing adsorption for the separation of light crack gases is examined by an algorithm in *Matlab*[®] and a simulation in *PetroSim*[®] and is compared with the existing simulation of an ethylene plant.

In the course of this work, the existing algorithm, which includes adsorption, decompression, purge and pressurisation, had to be enhanced. The major modifications are improved models of decompression and pressurisation, the implementation of pressure compensation during adsorption and purge step as well as the independent design of the discretisation parameters in the whole process. The adsorption process was validated with an experiment, which is documented in the literature, and achieved good matching results.

To investigate the energy consumption, the gas mixture of light crack gases in the simulation of the ethylene plant, which consists of hydrogen, methane, ethane and ethylene, was separated into its individual components. The adsorption process was used to separate hydrogen. For this purpose, several separation processes with different process parameters were calculated and finally two processes with the best results were selected for the process simulation. In both separation processes hydrogen is obtained with high purity of 95 mol% while the mole fraction of hydrogen in extract is less than 1 mol%. In the second process the purge gas was recycled in order to increase the product yield.

The complete ethylene plant was simulated in *PetroSim*[®] with these selected processes, which replace the chilling train. The extract was separated into its components methane, ethane and ethylene by two rectification columns. The energy consumption was calculated and compared in terms of energy carrier. The energy demand of high-pressure steam in the reference is about 15,78 MW. In comparison, the simulations with the two selected separation processes show an increased consumption of 41,26 MW respectively 16,74 MW.

The mass of imported high-pressure steam, which is about 59,2 t/h in the reference, will be increased to 180% respectively 7%. In the reference medium-pressure steam

is exported, but in the two alternative simulations the sevenfold respectively tenfold mass has to be imported. The energy demand increases in both adsorption processes due to the compression of the extract stream from 1 to 36 bar and due to the load of the ethylene and propene refrigeration cycle. The energy demand in the first selected adsorption process is considerably higher than in the second, since the purge gas stream is supplied to the extract stream. Therefore the required temperatures in the condenser in the following rectification columns decrease, due to the higher hydrogen concentration, which leads to an increased energy demand of the refrigeration cycle.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	2
3	Grundlagen der Adsorption	3
3.1	Adsorption und Adsorptionsgleichgewicht	3
3.2	Druckwechseladsorption	5
3.3	Mathematische Beschreibung des PSA-Prozesses [1] [2] [6] [8]	10
3.4	Komponenten und Adsorbentien	15
4	Modellierung eines PSA-Prozesses	17
4.1	Berechnung der Courant-Zahl	18
4.2	Berechnung der Isothermen-Parameter und des kinetischen Faktors	23
4.3	Sättigung mit Wasserstoff	25
4.4	Unbenutzte Bettlänge	26
4.5	Hochdruckadsorption	27
4.6	Hochdruckspülung mit Extrakt	31
4.7	Entspannen	32
4.8	Spülen	37
4.9	Druckaufbau	38
4.10	Durchlauf-Abbruchkriterien	41
4.11	Validierung des Adsorptionsprozesses	42
5	Untersuchung des Trennproblems	47
5.1	Algorithmusstabilität	47
5.2	Druckverlust	53
5.3	Einfluss der Adsorberlänge	58
5.4	Zyklusstabilität	61
6	Abtrennung von Wasserstoff	64
6.1	Auswahl des Adsorbens	64
6.2	Eingabe-Parameter	66
6.3	Auswertung und Beschreibung der Trennprozesse 1-9	68
6.3.1	Trennprozess 1	70
6.3.2	Trennprozess 2	70
6.3.3	Trennprozess 3	71
6.3.4	Trennprozess 4	71
6.3.5	Trennprozess 5	72
6.3.6	Trennprozess 6	73
6.3.7	Trennprozess 7	74
6.3.8	Trennprozess 8	77

6.3.9	Trennprozess 9	78
7	Untersuchung des Energieverbrauchs	79
7.1	Simulation von Trennprozess 8	80
7.2	Simulation von Trennprozess 9	89
8	Zusammenfassung	94
9	Ausblick	97
10	Anhang	98
10.1	Isothermen-Parameter	98
10.2	Darstellung von Multikomponenten-Isothermen	99
10.3	Diffusionskoeffizienten	103
10.4	Tabellen zum Kapitel Algorithmusstabilität	104
10.5	Diagramme zum Kapitel Zyklusstabilität	110
10.6	Tabellen zum Kapitel Wasserstoffabtrennung	118
10.7	Druck und Temperatur der Ströme aus der Simulation	127
10.8	Symbole	128
10.9	Indizes	128
10.10	Abbildungsverzeichnis	129
10.11	Tabellenverzeichnis	130
11	Literaturverzeichnis	131

1 Einleitung

In der petrochemischen Industrie werden leichte Spaltgase aus der Ethylenherzeugung, die aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bestehen, durch einen destillativen Prozess aufgetrennt. Dieser Prozess ist aufgrund der tiefen Siedetemperaturen der Komponenten sehr energieintensiv.

Die Adsorption, im Speziellen die Druckwechseladsorption, gilt als Alternative zu den herkömmlichen Trennprozessen. Diese wird angewandt, wenn hohe Produktreinheiten gefordert sind und kommt bereits in der chemischen Industrie zur Luftzerlegung und Wasserstoffaufbereitung zum Einsatz.

Ausgangspunkte dieser Arbeit sind ein vorliegender Algorithmus in *Matlab* zur Berechnung eines Druckwechseladsorptionsprozesses und eine bestehende Simulation der Ethylenanlage in *PetroSim*. Der Algorithmus wurde im Zuge einer Masterarbeit programmiert und in weiteren Arbeiten optimiert bzw. erweitert. In der Simulation befindet sich ein Tieftemperaturteil, der den destillativen Trennungsprozess der Spaltgase beinhaltet. Dieser Tieftemperaturteil könnte durch einen Adsorptionsprozess ersetzt werden und dazu ergaben sich die im nächsten Abschnitt erläuterten Aufgabenstellungen.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist, den Tieftemperaturteil zur Trennung leichter Spaltgase in der Simulation der Ethylenanlage der OMV durch einen Druckwechseladsorptionsprozess zu ersetzen und den Energieverbrauch zu untersuchen.

Im Zuge dieser Arbeit sollen die dafür notwendigen Untersuchungen durchgeführt werden. Zunächst soll der bestehende Adsorptionsalgorithmus in Matlab überarbeitet werden. Dabei soll ein neues Modell zur Berechnung der Entspannung und des Druckaufbaus implementiert werden. Zusätzlich soll bei der Berechnung des Adsorptions- und Spülprozesses nach jedem Zeitschritt ein Druckausgleich stattfinden. Weitere Aufgaben sind die Diskretisierungsweiten von Ort und Zeit unabhängig voneinander zu gestalten, sowie eine Sättigung des Adsorbers zur Initialisierung, eine Berechnung der unbenutzten Bettlänge, ein Hochdruck-Spülprozess und geeignete Abbruchkriterien zu programmieren. Die Beschreibung des gesamten Berechnungsmodells befindet sich in Abschnitt 4.

Der Adsorptionsalgorithmus soll anhand eines in der Literatur dokumentierten Experiments validiert werden. In Abschnitt 5 werden die Algorithmus- und Zyklusstabilität sowie der Einfluss des Druckverlusts und der Adsorberlänge untersucht.

In Abschnitt 6 wird mit mehreren Trennprozessen mit unterschiedlichen Bedingungen und Parametern der Wasserstoff von den Spaltgasen aus der Ethylenanlage mittels des überarbeiteten Adsorptionsalgorithmus getrennt und soll dabei möglichst rein gewonnen werden.

In Abschnitt 7 wird der Tieftemperaturteil der Simulation der Ethylenanlage durch zwei ausgewählte Trennprozesse ersetzt und das Extrakt durch Rektifikationskolonnen weiter aufgetrennt. Der Energieverbrauch dieser Trennprozesse wird anhand der Betriebsmittel (Energieträgermedien: Dampf, Kältemittel) mit der Referenz verglichen.

In Abschnitt 8 werden die Ergebnisse zusammengefasst und in Abschnitt 9 befindet sich der Ausblick für zukünftige Arbeiten. Im Anhang befinden sich Tabellen und Diagramme zu den einzelnen Kapiteln.

3 Grundlagen der Adsorption

3.1 Adsorption und Adsorptionsgleichgewicht

Als Adsorption bezeichnet man die Anlagerung von Stoffen aus einer fluiden Phase an der Oberfläche eines Feststoffes. Der umgekehrte Prozess wird als Desorption bezeichnet. Die adsorbierte Phase wird Adsorbat und die nicht adsorbierten Stoffe, die in der fluiden Phase verbleiben, werden Adsorptiv genannt. Der Feststoff, an dessen Oberfläche das Adsorbat haftet, wird als Adsorbens bezeichnet. Zu den wichtigsten technischen Adsorbentien zählen u.a. Aktivkohle, Kieselgel, zeolithische Molekularsiebe und Kohlenstoff-Molekularsiebe. [1]

Das Adsorptionsgleichgewicht beschreibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration c_i bzw. dem Partialdruck P_i der Komponente i in der fluiden Phase und der Beladung q_i der Adsorbatphase der Komponente i . Das thermodynamische Gleichgewicht kann u.a. anhand von Adsorptionsisothermen beschrieben werden, bei denen die Temperatur konstant gehalten wird. Dazu wird die Beladung q_i des Adsorbens in Abhängigkeit des Partialdrucks P_i des Adsorptivs in der Gasphase aufgetragen. [1] [2] [3]

Die am weitesten verbreitete Gleichung zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts ist die Isothermengleichung nach Langmuir, die 1916 aufgestellt wurde. Folgende Annahmen werden darin getroffen: [1] [2] [4]

- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig und können besetzt werden
- keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen
- die Gasphase folgt dem idealen Gasgesetz
- monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche

In der Isothermengleichung nach Langmuir entspricht die maximale Beladung des Adsorbens der monomolekularen Beladung. Bei einem Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase wird die gleiche Menge an Molekülen aus der Gasphase an die Oberfläche des Adsorbens gebunden (\dot{n}_{ads}) wie auch aus der Adsorbatphase in die Gasphase übertritt (\dot{n}_{des}). [1] [4]

$$\dot{n}_{ads} = \dot{n}_{des} \quad (3-1)$$

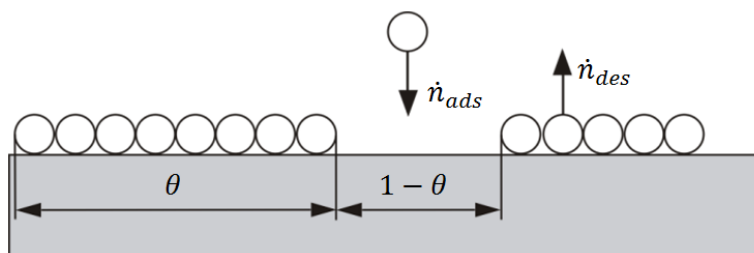


Abb. 3-1: Dynamisches Adsorptionsgleichgewicht nach Langmuir [1]

Gleichung 3-2 zeigt die Langmuir-Isotherme zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts.

$$q = q_m \cdot \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (3-2)$$

Um die Langmuir-Gleichung auch für Mehrkomponentensysteme anwenden zu können, wurde sie 1931 von Markham und Benton erweitert [5]:

$$q_i = q_{m,i} \cdot \frac{b_i \cdot P_i}{1 + \sum_j b_j \cdot P_j} \quad (3-3)$$

In Gleichung 3-3 beschreibt q_i die Gleichgewichtsbeladung der Komponente i am Adsorbens, q_m die monomolekulare Beladung (auch Sättigungseladung genannt) und b den Langmuir-Parameter. b und q_m sind Funktionen der Temperatur. Für $b_{i(j)}$ und $q_{m,i}$ können die Werte der Reinstoff-Isothermen der jeweiligen Komponente i eingesetzt werden. Streng genommen gilt Gleichung 3-3 nur für Systeme, deren Komponenten dieselbe monomolekulare Beladung $q_{m,i}$ aufweisen. Für geringe Beladungen ist jedoch eine gute Beschreibung des realen Verhaltens möglich. Die erweiterte Langmuir-Gleichung wird dennoch für die Modellierung von vielen Druckwechseladsorptions-Prozessen, die eine relativ geringe Beladung ($q_i/q_{m,i} < 0,5$) aufweisen, verwendet. [1] [6]

3.2 Druckwechseladsorption

Das Adsorptiongleichgewicht hängt von Druck und Temperatur ab. Je höher der Druck und je niedriger die Temperatur, desto größer ist die Kapazität des Adsorbens. Ist die Kapazität erschöpft, muss das Adsorbens, entweder durch Absenken des Drucks oder durch Erhöhung der Temperatur, regeneriert werden.

Als Druckwechseladsorption bzw. PSA (Pressure Swing Adsorption) wird ein zyklischer Prozess bezeichnet, bei dem die Regenerierung des Adsorbens durch Druckabsenkung erfolgt. Wird das Adsorbens mittels Temperaturerhöhung regeneriert, so spricht man von einer Temperaturwechseladsorption bzw. TSA (Temperature Swing Adsorption).

Die „ideale“ Druckwechseladsorption beschreibt einen isothermen Prozess, bei dem sich die Beladung während der Druckabsenkung von der Ausgangsbeladung q_{ads} entlang der Isothermen bis zur gewünschten Restbeladung q_{des} bewegt. Je flacher der Verlauf der Isothermen in einem gewissen Druckbereich ist, desto stärker muss der Druck abgesenkt werden, um die Beladung entscheidend zu verringern und damit das Adsorbens zu regenerieren. Im Gegensatz zur PSA sinkt die Beladung während der Temperaturerhöhung in der TSA entlang einer Isobaren bis zur gewünschten Restbeladung. Der größte Vorteil der PSA gegenüber der TSA ist die geringere Dauer des Regenerationsprozesses. Eine Druckabsenkung und anschließende Erhöhung auf den gewünschten Adsorptionsdruck ist wesentlich schneller realisierbar als eine Temperaturabsenkung und -erhöhung. In Abb. 3-2 sind die Prozessführungen einer PSA und einer TSA dargestellt. [1]

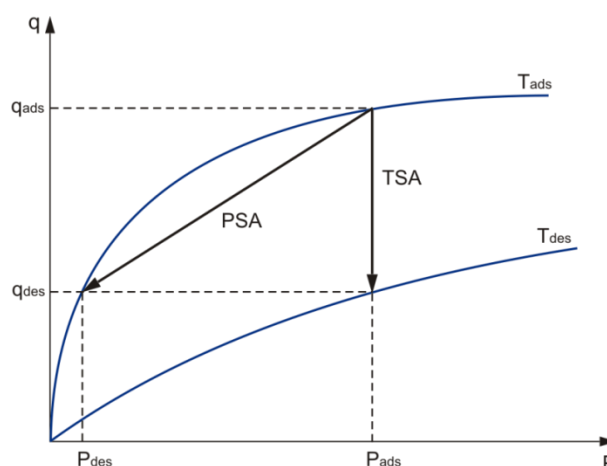


Abb. 3-2: Prozessführung bei PSA und TSA [1]

Eine Druckwechseladsorption besteht aus elementaren Verfahrensschritten, welche entsprechend der verschiedenen Produkthanforderungen unterschiedlich gestaltet werden können, je nachdem ob die stärker oder die schwächer adsorbierte Komponente als reines Produkt gewonnen werden soll. In weiterer Folge bezeichnet das Raffinat den nicht adsorbierten Anteil der Gasphase und das Extrakt den adsorbierten Anteil. Stark adsorbierende Komponenten werden oft auch als „schwere“ Komponenten und kaum oder nicht adsorbierende Komponenten als „leichte“ Komponenten bezeichnet. [1]

Die wichtigsten Verfahrensschritte einer PSA sind: [1] [6]

1.) Druckaufbau:

Dieser erfolgt entweder mit dem Rohgasstrom über das Einlassventil des Einsatzes oder mit dem reinen Produktstrom (Raffinat) über das Auslassventil des Raffinats. In der zweiten Variante wird die Konzentrationsfront geschärft und die schweren Komponenten in Richtung des Einlasses geschoben. Dies erhöht die Reinheit und Produktausbeute des Raffinats.

2.) Hochdruck-Adsorption:

Entweder wird das Raffinat kontinuierlich bei konstantem Druck entnommen, oder es wird ein Druckabfall im Apparat während der Adsorption zugelassen. Das erhöht zwar die Produktausbeute des Raffinats, dieses fällt jedoch bei einem geringeren Druck an. Die Adsorption wird beendet bevor die schweren Komponenten durchbrechen.

3.) Entspannen:

Wenn nur das Raffinat als reines Produkt gewonnen werden soll, erfolgt das Entspannen auf Desorptionsdruck im Gegenstrom zum Rohgas über das Einlassventil des Einsatzes. Soll hingegen auch das Extrakt eine hohe Reinheit aufweisen, so erfolgt das Ablassen im ersten Schritt im Gleichstrom und erst im zweiten Schritt im Gegenstrom bis zum Desorptionsdruck. Durch diesen Zwischenschritt werden zuerst die leichten Komponenten, die sich nach der Adsorption im Bereich des Raffinataustritts befinden, abgelassen und damit die Reinheit des Extrakts erhöht.

4.) Desorption (Spülen):

Um das Adsorbens zu regenerieren gibt es im Allgemeinen drei Möglichkeiten. Bei der Verdrängungs-Desorption wird ein Teil des Produktgases (Raffinat) verwendet und im Gegenstrom zum Einsatz durch den Adsorber geführt. Je niedriger der Desorptionsdruck, desto geringer ist dabei der Produktverlust aber desto höher ist der Energiebedarf beim Druckaufbau. Die zweite Variante ist eine Desorption im Gegenstrom zum Einsatz ohne zusätzliches Gas. Das erhöht zwar die Produktausbeute, dieser Prozess ist jedoch nur in gewissen Fällen einsetzbar. Die dritte Variante ist die Evakuierung des Adsorbers. Dadurch können das Raffinat und das Extrakt mit hoher Reinheit gewonnen werden. In diesem speziellen Fall spricht man von einem VSA-Prozess (Vacuum Swing Adsorption).

Um die Produktausbeute und/oder die Produktreinheit zu erhöhen, können bei Bedarf folgende Verfahrensschritte integriert werden:

5.) Druckausgleich:

Dieser Schritt erfolgt vor dem Entspannen. Ein mit hohem Druck beaufschlagter Adsorber wird mit einem Adsorber, der geringen Druck aufweist, verbunden. Durch den Druckausgleich werden die Energieverluste verringert.

6.) Hochdruck-Spülung:

Der Adsorber wird nach der Hochdruck-Adsorption mit Extrakt bei Adsorptionsdruck im Gleichstrom zum Einsatz gespült. Durch diesen Schritt wird die Reinheit des Extrakts erhöht, da die leichten Komponenten die schweren Komponenten verdrängen.

In Abb. 3-3 ist der erste und einfachste kontinuierliche PSA-Prozess dargestellt, welcher 1958 von Skarstrom [7] patentiert wurde. Dieser Prozess wird auch Skarstrom-Kreislauf genannt. Dabei korrespondieren zwei Adsorber miteinander und führen die Verfahrensschritte zeitversetzt durch. Variante (a) zeigt den Druckaufbau mittels Rohgas und Variante (b) den Druckaufbau mittels Raffinat. [1]

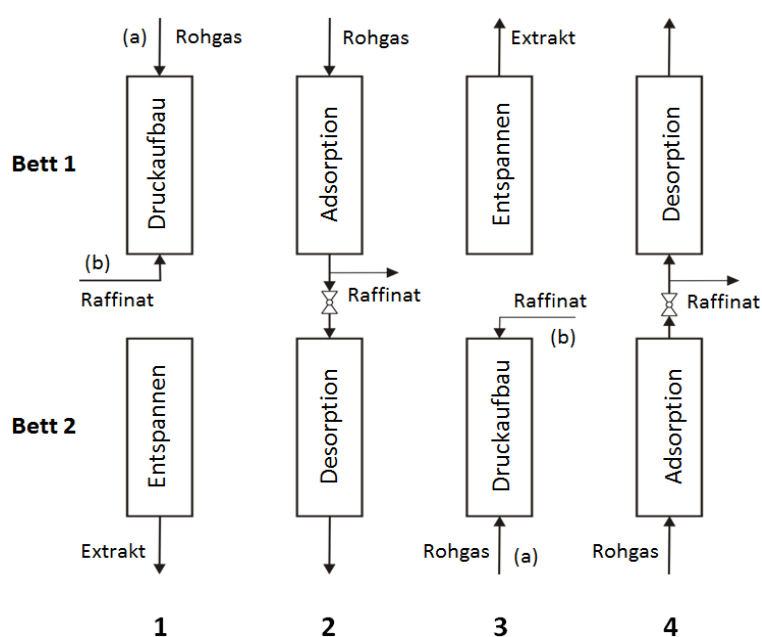


Abb. 3-3: Schematische Darstellung des Skarstrom-Kreislaufs [1]

Während der Adsorption bilden sich im Adsorber eine charakteristische Konzentrations- und eine davon abhängige Beladungsfront pro Komponente aus. Diese Konzentrations- bzw. Beladungsfront verschiebt sich mit zunehmender Zeit in Richtung Adsorberende. U.a. beeinflussen die Form der Isotherme, Diffusionswiderstände und Strömungsbedingungen im Adsorber die Form der Konzentrationsfront. [1]

In Abb. 3-4 ist ein typischer Verlauf der Konzentration über die Länge eines Adsorbers abgebildet. Die eigentliche Adsorption findet in der Massen-Transfer-Zone (MTZ) statt. Die MTZ wandert von der Gaseintrittsstelle ($x=0$) mit der Zeit durch das Adsorberbett in Richtung der Gasaustrittsstelle ($x=L$). In Zone 1 ist das Adsorbens bereits gesättigt und die Konzentration der jeweiligen Komponente in der Gasphase entspricht der Konzentration im Einsatzstrom. In Zone 3 liegt unbeladenes oder mit einer Anfangsbeladung behaftetes Adsorbens vor, das noch nicht an der Adsorption teilnimmt. Erreicht die MTZ das Ende des Adsorberbetts, so bricht Adsorptiv durch

und man spricht vom Durchbruch des Adsorptivs. Der Adsorptionsprozess ist spätestens zu diesem Zeitpunkt beendet und das Adsorbens muss regeneriert werden. Wird die Konzentration am Ende des Adsorbens in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen, so erhält man die Durchbruchskurve.

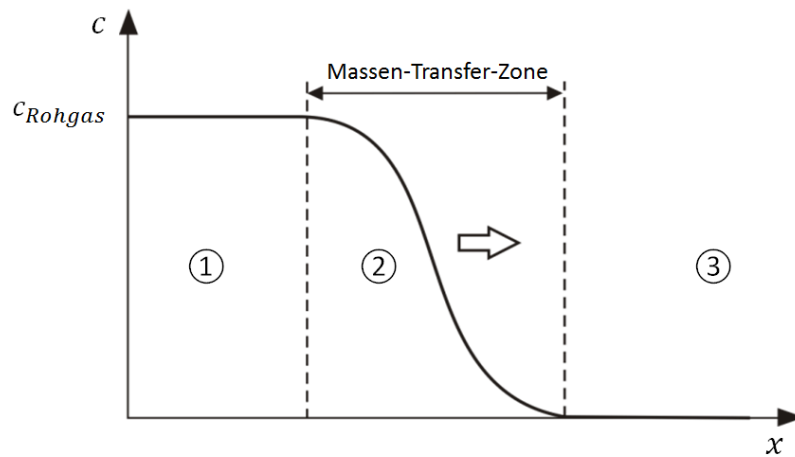


Abb. 3-4: Typische Konzentrationsfront bei der Adsorption [1]

3.3 Mathematische Beschreibung des PSA-Prozesses [1] [2] [6] [8]

Die mathematische Beschreibung von PSA-Prozessen ist im Allgemeinen komplex, da eine Vielzahl an Parametern den Prozess beeinflussen, u.a. das Adsorptionsgleichgewicht und verschiedene kinetische Vorgänge. Das Adsorptionsgleichgewicht hängt wiederum von Druck, Temperatur, Adsorbenseigenschaften und der Konzentration der Komponenten in der Gasphase ab. Während der Adsorption nimmt die Temperatur im Adsorber durch die freiwerdende Adsorptionenthalpie zu. Über die Länge des Adsorbers kann auch ein Druckverlust auftreten. Die Adsorptionskinetik hängt neben der Konzentration der Komponenten in der Gasphase und den Adsorbenseigenschaften auch von weiteren Prozessbedingungen, wie den Strömungsbedingungen, ab. [1]

Das einfachste Modell für die Modellierung eines Adsorptionsprozesses ist das Lokale-Gleichgewichts-Modell. Dieses Modell beruht auf folgenden Annahmen: [1]

- Ideales Verhalten der Gasphase
- Isotherme Prozessbedingungen (Adsorptionenthalpie wird vernachlässigt)
- Lokales Gleichgewicht stellt sich instantan ein
- Axiale bzw. radiale Diffusion und Dispersion werden vernachlässigt
- Konstante Gasgeschwindigkeit im Adsorber
- Druckverlust wird vernachlässigt

Daraus ergibt sich folgende Massenbilanz:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \varepsilon \cdot v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = D_z \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3-4)$$

In dieser Gleichung beschreibt ε die Schüttungsporosität, c_i die Konzentration der Komponente i in der Gasphase, ρ_s die Feststoffdichte des Adsorbens, \bar{q}_i die durchschnittliche Beladung des Feststoffes, v die Gasgeschwindigkeit im Adsorber und D_z den axialen Dispersionskoeffizienten. Im Allgemeinen werden Adsorber so ausgelegt, dass mangelhafte Strömungsverteilungen und Totvolumina eliminiert werden und der Term 2. Ordnung in Gleichung 3-4 folglich vernachlässigt werden kann. [1]

Beim Lokalen-Gleichgewichts-Modell wird die Annahme getroffen, dass innerhalb eines Partikels bzw. im Film um das Partikel kein Konzentrationsgradient auftritt. Daraus folgt, dass sich das Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase sofort einstellt und \bar{q}_i der Gleichgewichtsbeladung q_i^* entspricht. Diese Gleichgewichtsbeladung kann mit einer Isothermen-Gleichung beschrieben werden. Mit dieser und den zuvor beschriebenen Annahmen erhält man folgende vereinfachte Massenbilanz: [1]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial q_i^*}{\partial t} = 0 \quad (3-5)$$

Die Schüttungsporosität ε wird mit der Feststoffdichte ρ_s und der Schüttdichte ρ_B berechnet:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_s} \quad (3-6)$$

Mit diesem Lokalen-Gleichgewichts-Modell können sowohl Adsorptions- als auch Spülprozesse modelliert werden. [1]

In dieser Arbeit wird zusätzlich zum Lokalen-Gleichgewichts-Modell die Local Driving Force Methode (LDF-Methode) angewandt. Diese Methode berücksichtigt die Adsorptionskinetik und ersetzt die Annahme, dass sich das Gleichgewicht instantan einstellt. [9] Der Term für die Änderung der Beladung über die Zeit in Gleichung 3-4 kann folgendermaßen beschrieben werden: [10]

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k \cdot (q_i^* - q_i) \quad (3-7)$$

Die lokale Beladungsdifferenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung q_i^* , bezogen auf die örtliche Gaskonzentration, und der bereits vorhandenen Beladung q_i am jeweiligen Ort wird als „Local Driving Force“ bezeichnet. Der Faktor k modelliert die Adsorptionskinetik der jeweiligen Komponente. [9]

Unter der Annahme, dass keine axiale Dispersion auftritt, erhält man durch Einsetzen von Gleichung 3-7 in 3-4 für die Komponente i folgende Massenerhaltungsgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_i^* - q_i) = 0 \quad (3-8)$$

Die Gleichgewichtsbeladung q_i^* wird durch eine geeignete Reinstoff-Isotherme beschrieben. Die Annahme, dass die Komponenten unabhängig voneinander adsorbieren, ist generell nur bei der Adsorption kleiner Mengen zulässig. Da in dieser

Arbeit große Gasmengen adsorbiert werden, muss die gegenseitige Abhängigkeit der Gleichgewichte berücksichtigt werden. Zusätzlich weichen die Formen der Isothermen der Komponenten Methan, Ethan und Ethen stark von der einfachen Geradenform der Henry-Isothermen ab. Aufgrund dieser Überlegungen und nach der Untersuchung verschiedener Isothermen-Gleichungen wurde in [1] für die Berechnung von q_i^* in Gleichung 3-8 die erweiterte Langmuir-Gleichung gewählt: [1]

$$q_i^* = q_{m,i} \cdot \frac{b_i \cdot P_i}{1 + \sum_j b_j \cdot P_j} \quad (3-9)$$

Der Partialdruck P_i wird durch Umformen des idealen Gasgesetzes mit der Konzentration c , dem Systemdruck P , der Temperatur T und dem Molanteil y_i berechnet:

$$P_i = c \cdot y_i \cdot R \cdot T = c_i \cdot R \cdot T \quad (3-10)$$

Aus den Gleichungen 3-8, 3-9 und 3-10 erhält man ein System von zweidimensionalen, nicht-linearen, partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung, die aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit der Beladungen zusätzlich gekoppelt sind. Die Modellierung des PSA-Prozesses erfolgt daher numerisch über eine Diskretisierung der Orts- und Zeitkoordinate. Aus den Differentialen der Gleichung 3-8 werden dabei Differenzen gebildet. [1]

$$\left. \frac{\Delta c_i}{\Delta t} \right|_z + v_g \cdot \left. \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \right|_t + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_i^* - q_i) \Big|_z = 0 \quad (3-11)$$

Zur Diskretisierung wird die explizite Euler-Methode angewandt, in der alle Flüsse und Quellen mittels bekannter Werte zum Zeitpunkt t_n berechnet werden. Daraus erhält man eine Gleichung für ein Kontrollvolumen oder einen Gitterpunkt, in der die einzige Unbekannte der Variablenwert in diesem Punkt aus der neuen Zeitebene ist. Die restlichen Werte sind alle bekannt, da sie aus der vorherigen Zeitebene stammen. Der Wert der Unbekannten kann folglich in jedem Gitterpunkt bzw. Kontrollvolumen direkt (explizit) berechnet werden. [9] [11] [12]

Die Differenzenterme in Gleichung 3-11 werden wie folgt angeschrieben:

$$\left. \frac{\Delta c_i}{\Delta t} \right|_z = \frac{c_{i,j}^m - c_{i,j-1}^m}{\Delta t} \quad (3-12)$$

$$\left. \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \right|_t = \frac{c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}}{\Delta x} \quad (3-13)$$

$$(q_i^* - q_i)|_z = q_{i,j}^{*m} - q_{i,j-1}^m \quad (3-14)$$

Die Diskretisierung der Zeit t erfolgt durch die Laufvariable j und jene des Ortes x durch die Laufvariable m . Betrachtet man den Differenzenquotient $\left. \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \right|_t$, so wird die Differenz Δc_i vom Ort $m - 1$ zum Ort m gebildet. Diese Art der Differenzenbildung wird als UpWind-Verfahren bezeichnet. [9] [12]

Durch Einsetzen der Gleichungen 3-12, 3-13 und 3-14 in 3-11 erhält man folgenden Ausdruck zur Berechnung der Konzentration $c_{i,j}^m$:

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (3-15)$$

Der Ausdruck $\frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x}$ stellt die Courant-Zahl dar, welche in Abschnitt 4.1 behandelt wird.

Die Gleichung zur Berechnung der Beladung $q_{i,j}^m$ wird anhand der Diskretisierung der Gleichung 3-4 hergeleitet. Unter der Annahme, dass keine axiale Dispersion auftritt, erhält man folgenden Ausdruck: [9]

$$\left. \frac{\Delta c_i}{\Delta t} \right|_z + v_g \cdot \left. \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \right|_t + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot \left. \frac{\Delta q_i}{\Delta t} \right|_z = 0 \quad (3-16)$$

Dabei gilt:

$$\left. \frac{\Delta q_i}{\Delta t} \right|_z = \frac{q_{i,j}^m - q_{i,j-1}^m}{\Delta t} \quad (3-17)$$

Daraus ergibt sich:

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^m) \quad (3-18)$$

Durch Umformen:

$$\left[c_{i,j}^m - c_{i,j-1}^m + \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) \right] \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon) \cdot \rho_s} = (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^m) \quad (3-19)$$

Wird für $c_{i,j}^m$ der Ausdruck aus Gleichung 3-15 eingesetzt, ergibt sich folgende Gleichung:

$$k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t = (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^m) \quad (3-20)$$

Durch Umformen erhält man den Ausdruck für die Beladung:

$$q_{i,j}^m = q_{i,j-1}^m - k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (3-21)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung erfolgt über die erweiterte Langmuir-Gleichung (Gl. 3-9). Den darin enthaltenen Partialdruck erhält man aus Gleichung 3-10. Die Konzentration für die Berechnung des Partialdrucks setzt sich aus der im Ort m enthaltenen Konzentration und der eintretenden Konzentration aus Ort $m-1$ abzüglich der abgegebenen Konzentration des Orts m zusammen und wird wieder aus den Differenztermen gebildet.

$$P_i = c_i \cdot R \cdot T = \left[c_{i,j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) \right] \cdot R \cdot T \quad (3-22)$$

Die Modellierung des PSA-Prozesses baut auf den Gleichungen 3-9, 3-15, 3-21 und 3-22 auf.

3.4 Komponenten und Adsorbentien

In Tab. 3-1 sind die Molenströme und die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gasgemisches angegeben. Das aufzutrennende Gemisch liegt bei einem Druck von 32,53 bar und einer Temperatur von -39,05°C vor. Die 0,33 mol% an restlichen Komponenten, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Propen und Propan, werden in dieser Arbeit vernachlässigt. In Tab. 3-2 sind die für eine adsorptive Trennung wichtigsten Eigenschaften der vier Komponenten zusammengefasst.

Komponente	Molanteil [%]	Molenstrom [kmol/h]
Wasserstoff	20,12	1164,98
Methan	34,05	1971,30
Ethan	8,08	467,62
Ethen	37,42	2166,63
Rest	0,33	19,31

Tab. 3-1: Zusammensetzung des Einsatzstromes

		Wasserstoff	Methan	Ethan	Ethen
Molekulargewicht	MG [g/mol]	2,02	16,04	30,07	28,05
Kinetischer Durchmesser	d_{kin} [Å]	2,89	3,79	4,44	4,16
Normalsiedepunkt	T_s [°C]	-252,87	-161,5	-88,70	-103,80
Kritische Temperatur	T_c [°C]	-239,96	-82,6	32,20	9,20
Kritischer Druck	P_c [bar]	13,13	45,99	48,72	50,40
Kritische Dichte	ρ_c [g/cm ³]	0,0301	0,163	0,207	0,214
Polarisierbarkeit $\times 10^{-25}$	α [cm ³]	8,00	26,00	44,70	42,60
Dipolmoment $\times 10^{18}$	\vec{p} [esu cm]	0,00	0,0	0,00	0,00
Quad.moment $\times 10^{26}$	\vec{a} [esu cm ²]	0,662	0,0	0,65	1,50
M. Suszeptibilität $\times 10^{-6}$	χ [cm ³ /mol]	-3,92	-19,1	-28,40	-20,10
Verdampfungsenthalpie am Normalsiedepunkt	ΔH_v [kJ/mol]	0,90	8,22	14,71	13,69

Tab. 3-2: Physikalische Eigenschaften der Gemischkomponenten [1]

Die Beschreibung der 5 Adsorbentien Aktivkohle, ETS-10, Zeolith 5A, Zeolith 13X und Silicalite-1 erfolgte bereits in [1]. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Adsorbentien sind in Tab. 3-3 zusammengefasst. Für Aktivkohle wurde eine Korngröße von 4mm gewählt.

		Aktivkohle	ETS-10	Zeolith 13X	Zeolith 5A	Silicalite-1
Korngröße	[mm]	1-4 [3]	-	5 [3]	1,5 [3]	-
Feststoffdichte	[kg/m ³]	1880-2100	-	2600	2600	1760
scheinbare Dichte	[kg/m ³]	440-850	-	1100	1300	-
Schüttdichte	[kg/m ³]	250-550	-	700	750	-
Kornporosität	[-]	0,45-0,77	-	0,6	0,5	-
innere Oberfläche	[m ² /g]	500-1800	300	680	800-1100	-
Porenvolumen	[cm ³ /g]	0,7-1,5	0,1195	0,2-0,7	0,2-0,7	0,19
Umwegfaktor	[-]	7	-	8,0-10,0	8,0-10	-
spez. Wärmekapazität	[kJ/(kg K)]	0,76-0,92	-	0,8-0,9	0,8-1,05	-
Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]	0,65-0,85	-	0,85	0,13-0,58	-

Tab. 3-3: Eigenschaften der Adsorbentien [1]

4 Modellierung eines PSA-Prozesses

Der hier modellierte Algorithmus des PSA-Prozesses besteht aus den folgenden Prozessschritten:

- Hochdruckadsorption + Hochdrückspülen
- Entspannen
- Spülen (Desorption)
- Druckaufbau

Eine vollständige Berechnung dieser Prozessschritte wird in weiterer Folge als ein Durchlauf bezeichnet.

Zur Initialisierung der Berechnung sind folgende Eingabe-Parameter erforderlich:

- Adsorbenseigenschaften
- Adsorptions- und Desorptionsdruck [kPa]
- Temperatur [K]
- Anzahl Adsorber [#]
- Adsorbensbetthöhe [m]
- Maximale Zeit des Adsorptionsprozesses t_{ads} [s]
- Eintrittsstrom mit maximal vier Komponenten [kmol/h]
- Wahl des Druckaufbau-Einsatzstroms (Einsatz oder Raffinat)
- Wahl der HD-Spülung
- Diskretisierungsparameter Δx [m] und Δt [s]

Der gewählte Einsatzstrom wird auf die Anzahl an Adsorbern aufgeteilt, sodass im Algorithmus nur ein Adsorber berechnet wird. Die Anzahl soll so gewählt werden, dass sich daraus keine überdimensionalen Adsorber mit großem Durchmesser ergeben. Die hier eingegebene Zahl ist die Anzahl an Adsorbern, die parallel den Adsorptionsprozess durchführen. Für einen kontinuierlichen Skarstrom-Kreislauf ist daher die doppelte Menge nötig, da jeder Adsorber mit einem zweiten korrespondiert (siehe Abb. 3-3). In den nächsten Abschnitten werden die wesentlichen Berechnungsschritte erläutert, alle einleitenden Berechnungen (z.B. Gasvolumenstrom, Gasdichte, Gasgeschwindigkeit, Adsorberdurchmesser) werden in [1] und [9] beschrieben.

4.1 Berechnung der Courant-Zahl

Mit der gewählten Diskretisierungslänge Δx und –zeit Δt und der berechneten Gasgeschwindigkeit v_g wird die nach Richard Courant benannte Kennzahl (auch bekannt als Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl) berechnet.

$$CFL = \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \quad (4-1)$$

Sie ist ein Maß dafür, wie viele Zellen eines numerischen Gitters ein Fluid während eines Zeitschritts durchströmt. Die Courant-Zahl ist ein Schlüsselparameter in der numerischen Strömungsmechanik. Unter anderem kann sie als Stabilitätskriterium für das Lösen von Differentialgleichungssystemen herangezogen werden. [9] [11] [12] Laut Definition wird eine Courant-Zahl kleiner gleich 1 gefordert, das bedeutet, sie gibt den Anteil eines Gitterelements an, den das Fluid durchströmt. Es kann demnach nicht mehr als der gesamte Inhalt eines Gitterelements ins nächste gelangen.

Vereinfacht kann die Fluidbewegung im Zeitschritt Δt wie folgt (Abb. 4-1) dargestellt werden.

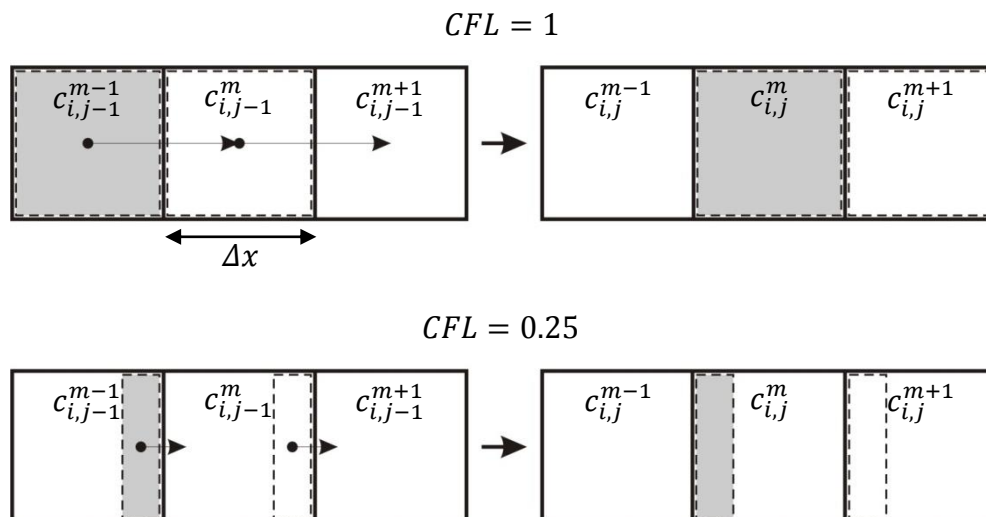


Abb. 4-1: Fluidbewegung bei unterschiedlicher Courant-Zahl

Ist die Courant-Zahl gleich 1, legt das Fluid mit der Geschwindigkeit v_g in der Zeit Δt die Weglänge Δx zurück, d.h. die gesamte Fluidmenge in einem diskreten Volumenelement gelangt ins nächste. Ist die Courant-Zahl kleiner 1, so legt das Fluid in der Zeit Δt einen kürzeren Weg zurück. Dadurch wird nur ein Anteil der

Fluidmenge in einem Volumselement ausgetauscht, der durch die Courant-Zahl definiert ist.

Wird die Courant-Zahl, wie im Algorithmus in [9] und [11] gleich 1 gesetzt, kann es unter gewissen Prozessbedingungen dazu kommen, dass die Durchbruchkurven der einzelnen Komponenten über die Zeit keine stetigen Kurvenverläufe bilden.

Wie in Abb. 4-2 und Abb. 4-3 ersichtlich, steigen die Verläufe bei einer Courant-Zahl von 1 abrupt und sehr steil an und pendeln des Weiteren sehr stark um einen Zielwert. Der Grund dafür liegt im Term, der die Kinetik und damit den Stoffaustausch zwischen Gas- und Adsorbensphase berücksichtigt (Gl. 3-15). Der Stoffaustausch wird mittels der Gleichgewichtsbeladung bestimmt, die aus den im Volumselement vorhandenen Partialdrücken der einzelnen Komponenten berechnet wird. Ein Teil der Komponente i wird dabei innerhalb eines Zeitschritts Δt im Volumselement m adsorbiert bzw. desorbiert und die Konzentration in der Gasphase dadurch verändert. Das Problem dabei ist, dass im nächsten Zeitschritt das komplette Volumselement ausgetauscht wird und die neue Zusammensetzung der des vorangegangenen Volumselements entspricht. Damit wird wieder eine neue Gleichgewichtsbeladung berechnet, die, abhängig von der Änderung der Zusammensetzungen, stark variieren kann. Daher kann es vorkommen, dass in einem Zeitschritt die Komponente i adsorbiert und im nächsten Zeitschritt wieder desorbiert wird und sich dadurch die Pendelbewegungen ergeben.

Wird die Courant-Zahl nun verringert, so ändert sich die Zusammensetzung in einem Volumselement innerhalb der Zeit Δt und damit auch die Gleichgewichtsbeladung gering. Der Konzentrationsverlauf nähert sich dadurch stetig seinem Zielwert an (siehe Abb. 4-2 und Abb. 4-3 mit CFL = 0,039). Durch eine entsprechend starke Verringerung der Courant-Zahl können auch die in [11] erwähnten negativen Konzentrationen vermieden werden. Diese entstehen, wenn die adsorbierte Menge laut dem kinetischen Stoffaustausch-Term aus Gleichung 3-15 größer ist als die Menge in der Gasphase. Dies wird verhindert, indem Δt und damit auch die Courant-Zahl verringert wird.

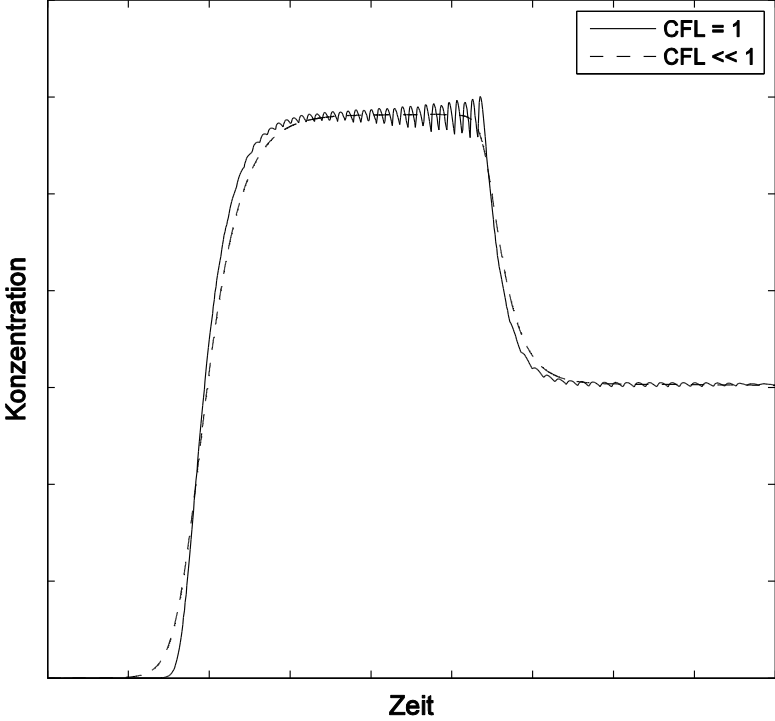
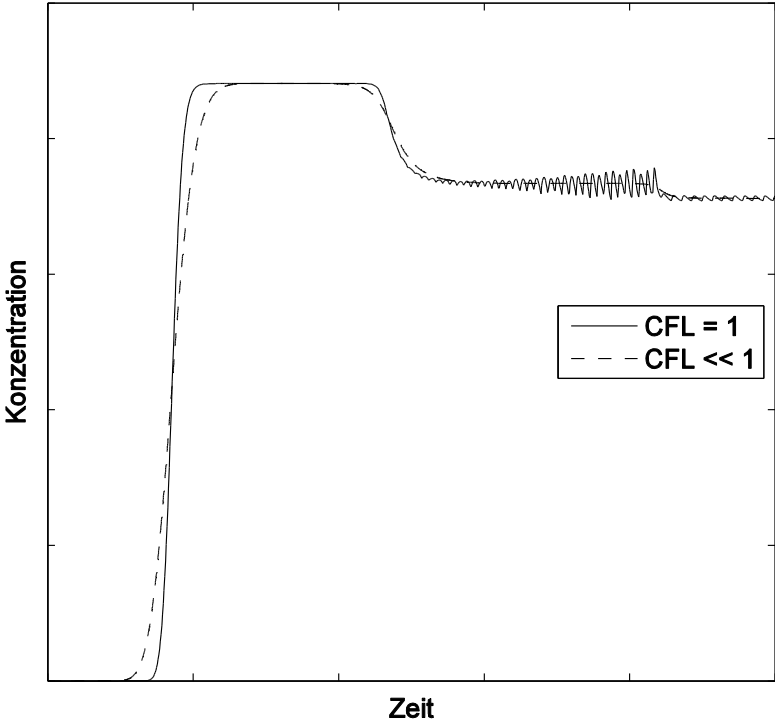


Abb. 4-2: Konzentrationsverlauf bei unterschiedlicher Courant-Zahl (1)

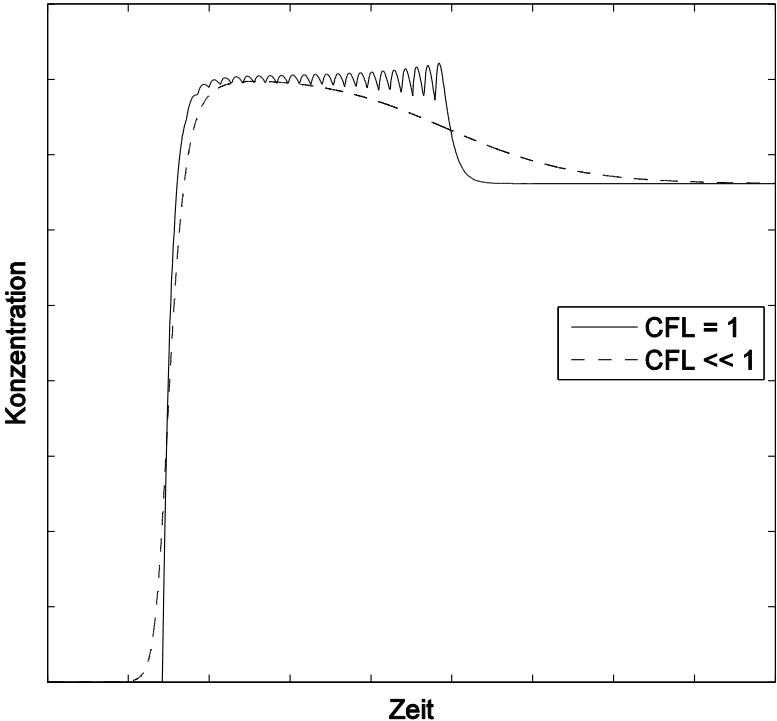
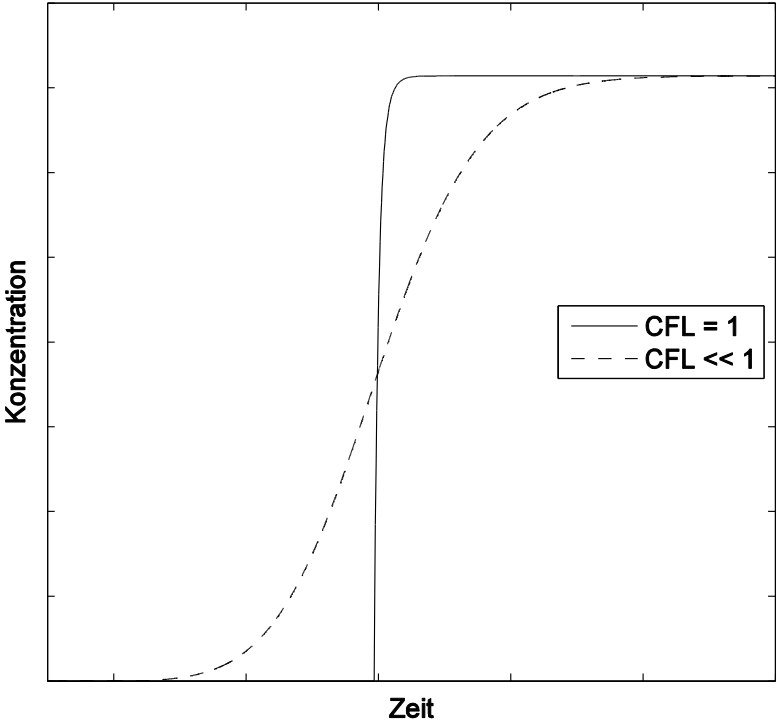


Abb. 4-3: Konzentrationsverlauf bei unterschiedlicher Courant-Zahl (2)

Als Stabilitätskriterium wird eine Courant-Zahl kleiner gleich 1 gefordert. Bewegt sich die Kennzahl genau am Grenzwert, so vereinfachen sich die Gleichungen 3-15 und 3-22 zu den in [9] verwendeten Gleichungen.

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^{m-1} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-2)$$

$$P_i = c_i \cdot R \cdot T = c_{i,j-1}^{m-1} \cdot R \cdot T \quad (4-3)$$

Das bedeutet, ein Volumselement m gibt seinen kompletten Inhalt an das nächste ab und erhält die komplette Konzentration des Elements $m - 1$.

Wird die Courant-Zahl im Gegensatz dazu so stark verringert, dass sie im Vergleich zu den weiteren Termen vernachlässigt werden kann, so erhält man aus den Gleichungen 3-15 und 3-22 folgende Vereinfachungen.

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^m + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-4)$$

$$P_i = c_i \cdot R \cdot T = c_{i,j-1}^m \cdot R \cdot T \quad (4-5)$$

In diesem Fall würde keine Strömung des Gases stattfinden und jedes Volumselement nähert sich, unabhängig der benachbarten Elemente, dem Gleichgewicht mit der vorhandenen Konzentration an.

4.2 Berechnung der Isothermen-Parameter und des kinetischen Faktors

Für die erweiterte Langmuir-Gleichung (Gl. 3-9) werden die monomolekulare Beladung $q_{m,i}$ und die Langmuir-Parameter b_i aller Komponenten benötigt. Die monomolekulare Beladung berechnet sich aus der Henry-Konstanten K und dem Langmuir-Parameter b .

$$q_{m,i} = \frac{K_i}{b_i} \quad (4-6)$$

mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$b_i = b_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{ads,i}}{R \cdot T}\right) \quad (4-7)$$

$$K_i = K_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{ads,i}}{R \cdot T}\right) \quad (4-8)$$

Die Konstanten b_0 , K_0 und Δh_{ads} können mittels Regression aus Gleichgewichtsdaten bestimmt werden. Die aus einer Regression erhaltenen Werte (siehe dazu [1]) für b_0 , K_0 und Δh_{ads} befinden sich in Tabellen im Anhang (Tab. 10-1, Tab. 10-2, Tab. 10-3).

Da für Wasserstoff auf Zeolith 13X keine Isothermenparameter angegeben sind, wird dieses Adsorbens nur bei Gasmischen verwendet, in denen Wasserstoff nicht vorkommt.

Im Anhang (Abschnitt 10.2) sind einige mittels der erweiterten Langmuir-Gleichung (Gl. 3-9) ermittelte Multikomponenten-Isothermen dargestellt.

Der kinetische Faktor, der in der LDF-Methode die Adsorptionskinetik berücksichtigt, wird über den effektiven Diffusionskoeffizienten D und die Korngröße der Adsorbens-Partikel (Radius R) ermittelt. [3] [9] [10]

$$k_i = 15 \cdot \frac{D_i(T)}{R^2} \quad (4-9)$$

Für den effektiven Diffusionskoeffizienten werden experimentelle Daten benötigt. Sind Diffusionskoeffizienten der Komponenten in den verschiedenen Adsorbentien mit zugehöriger Temperatur und Aktivierungsenergie bekannt, kann der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Temperatur durch Gleichung 4-10 auch berechnet werden. [9] [13]

$$D_2 = D_1 \cdot \exp \left[\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (4-10)$$

In Tab. 10-9 und Tab. 10-10 im Anhang sind experimentelle Werte für Diffusionskoeffizienten bei der angegebenen Temperatur und Aktivierungsenergien der vier Komponenten in Aktivkohle und Zeolithen aufgelistet. Für Wasserstoff sind hier keine Diffusionskoeffizienten in Aktivkohle bekannt, daher wird der kinetische Faktor, wie in [11], gleich 1 gesetzt. Für Ethen ist hier keine Aktivierungsenergie in Aktivkohle bekannt. Es wird angenommen, dass der Wert ähnlich dem von Methan und Ethan ist. Daher wird der Wert der Aktivierungsenergie zwischen den anderen beiden Werten gewählt.

Die Diffusionskoeffizienten in Zeolithen werden in dieser Arbeit für beide Zeolith-Adsorbentien verwendet (5A und 13X). Für die Diffusionskoeffizienten von Methan, Ethan und Ethen ist in [14] ein Bereich zwischen 10^{-6} und 10^{-8} m²/s angegeben, daher wurde der Mittelwert gewählt. In der Literatur wird oft darauf hingewiesen, dass Diffusionskoeffizienten in porösen Feststoffen experimentell bestimmt und nicht berechnet werden sollen. Daher gilt diese Berechnung des kinetischen Faktors als erste Näherung. [9]

Typische Korngrößen der drei verwendeten Adsorbentien sind in Tab. 3-3 angegeben.

4.3 Sättigung mit Wasserstoff

Vor der Berechnung des ersten Durchlaufs wird der Adsorber mit Wasserstoff bei den gewählten Betriebsbedingungen gesättigt. Das bedeutet, im gesamten Adsorber liegt Wasserstoff bei Betriebsdruck und –temperatur vor und das Adsorbens wird mit der zugehörigen Sättigungsbeladung beaufschlagt. Somit wird ein Gleichgewichtszustand hergestellt. Die nun bereits vor der Berechnung des Adsorptionsprozesses vorhandene Menge an Wasserstoff wirkt sich nur auf die Raffinatmenge und –zusammensetzung im ersten Durchlauf aus. Der Wasserstoff wird mit der Zeit von anderen Komponenten, die leichter adsorbieren, aus der Adsorbatphase verdrängt und tritt über das Raffinat aus. Zu Beginn der Adsorption des nächsten Durchlaufs liegt die Zusammensetzung der Gas- und Adsorbatphase aus dem Druckaufbau des letzten Durchlaufs vor. Aufgrund der veränderten Startbedingungen werden sich auch die Ergebnisse der Durchläufe unterscheiden. Je mehr Durchläufe durchgeführt werden, desto geringer weichen die Zusammensetzungen und Mengen der Produktströme der einzelnen Durchläufe voneinander ab und der gesamte PSA-Prozess erreicht einen „stationären“ Zustand.

Die Sättigung dient dazu, den Adsorber vor dem ersten Adsorptionsprozess zu befüllen. Ansonsten tritt der Einsatz zu Beginn in einen komplett evakuierten Adsorber ein. Da keine Komponenten und somit keine Partialdrücke in den Volumselementen vorhanden sind, herrscht am Beginn der Berechnung Vakuum im Adsorber. Mit jedem Zeitschritt tritt ein konstantes Volumen mit der Einsatzzusammensetzung im ersten Volumselement ein, in den hinteren Volumselementen wandern aber immer noch Volumina mit Vakuum zum nächsten Volumselement. Mit fortschreitender Zeit entsteht so ein starkes Druckgefälle in Richtung Adsorberende, das die weitere Berechnung beeinflusst und damit eine gleichmäßige Verteilung des Drucks über den gesamten Adsorber nicht gewährleistet ist.

4.4 Unbenutzte Bettlänge

In diesem Algorithmus wird die gewünschte Adsorberlänge und damit die Schütthöhe des Adsorbens vorgegeben. In der Regel wird ein Adsorptionsprozess nicht bis zum Durchbruch des Adsorbats durchgeführt, sondern abgebrochen, sobald die Konzentrationsfront das unbenutzte Bett erreicht hat. Anschließend muss das Adsorbens regeneriert werden. Die Länge des unbenutzten Bettes (LUB) muss im Allgemeinen experimentell ermittelt werden und entspricht ungefähr der halben Länge der Massen-Transfer-Zone (Abb. 4-4).

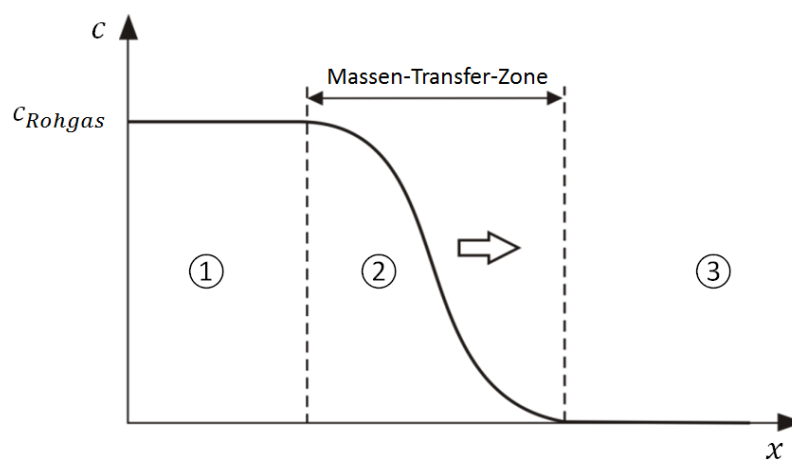


Abb. 4-4: Typische Konzentrationsfront bei der Adsorption [1]

Im Algorithmus kann die LUB vorgegeben oder aus der Länge der Massen-Transfer-Zone (MTZ) berechnet werden. Im zweiten Fall wird das Konzentrationsprofil der gewählten Komponente(n) betrachtet, sobald die MTZ die Hälfte des gesamten Adsorbens erreicht hat. Dazu wird der Ort der Maximalkonzentration bzw. der Eintrittskonzentration ermittelt und daraus die Länge der MTZ berechnet.

4.5 Hochdruckadsorption

Die Berechnung der Hochdruckadsorption erfolgt in zwei Schleifen. Innerhalb der Zeitschleife mit der Laufvariablen j läuft die Ortsschleife mit der Laufvariablen m . Das bedeutet, pro Zeitschritt werden alle Volumselemente berechnet. Die Berechnung der Zusammensetzung und der Beladung in einem Volumselement beruht auf folgenden Gleichungen.

Der Partialdruck der Komponente i am Ort m zum Zeitpunkt j errechnet sich aus der Konzentration am Ort m zum vorangegangenen Zeitpunkt $j - 1$, der Konzentration am davorliegenden Ort $m - 1$ zum vorangegangenen Zeitpunkt $j - 1$ und der Courant-Zahl.

$$P_i = \left(c_{i,j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) \right) \cdot R \cdot T \quad (4-11)$$

Die Gleichgewichtsbeladung wird anhand der erweiterten Langmuir-Gleichung ermittelt (Gl. 3-9).

Die Konzentration und die Beladung am Ort m zum Zeitpunkt j werden mit den bekannten Werten wie folgt berechnet. Dieser Schritt wird hier als Adsorptionskinetik bezeichnet.

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-12)$$

$$q_{i,j}^m = q_{i,j-1}^m - k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-13)$$

Nach der Berechnung aller Volumselemente muss innerhalb des Zeitschritts noch ein Druckausgleich zwischen den Volumselementen erfolgen um die Annahme, dass zu jedem Zeitpunkt konstanter Druck herrscht, zu erfüllen. Ein Grund für unterschiedliche Drücke zwischen den Volumselementen sind die unterschiedlichen Zusammensetzungen. Um ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase innerhalb eines Volumselementes zu erreichen, ist eine konstante Eintrittszusammensetzung der Gasphase notwendig, damit sie sich dem Gleichgewicht annähern kann. Durch die Adsorptionskinetik (Adsorption bzw. Desorption) werden Komponenten zum Teil adsorbiert bzw. desorbiert, die Zusammensetzung ändert sich und damit auch die Gleichgewichtsbeladung. Im nächsten Zeitschritt wird ein Teil dieses Volumselementes an das nächste weiter gegeben, sodass in diesem bereits vor der Berechnung der Adsorptionskinetik eine

neue Zusammensetzung vorliegt. Da die Partialdrücke der Komponenten über die vorliegende Konzentration berechnet werden, kann es vorkommen, dass der resultierende Gesamtdruck eines Volumselementes vom Gesamtdruck der benachbarten Volumselemente abweicht. Zu Beginn (nach den ersten Zeitschritten) ist der Fehler vernachlässigbar klein, aber mit fortschreitender Zeit summiert sich diese Abweichung auf und es entstehen große Druckunterschiede von mehreren Bar über den gesamten Adsorber. Der konstant vorgegebene Adsorptionsdruck eines Volumselements stellt sich erst wieder ein, wenn das davor liegende Volumselement den Gleichgewichtszustand bei Adsorptionsdruck erreicht hat und einen Volumsanteil mit konstanter Zusammensetzung übergibt.

Damit über die gesamte Zeit ein konstanter Druck über den gesamten Adsorber herrscht, wird der Druckausgleich bei jedem Zeitschritt durchgeführt. Nachdem innerhalb der Berechnung eines Zeitschrittes alle Volumselemente ihre Anteile an das nächste übergeben haben und die neue Zusammensetzung über die Adsorptionskinetik in jedem Element berechnet wurde, werden die absoluten Molmengen in jedem Element betrachtet. Über den vorgegebenen Adsorptionsdruck lässt sich die geforderte gesamte Molmenge pro Volumselement berechnen. Nun wird, beginnend am Adsorbereintritt, jedes Volumselement betrachtet und die vorliegende Molmenge mit der geforderten verglichen. Ist die vorliegende Menge größer, wird der Überschuss mit der vorliegenden Zusammensetzung an das nächste Volumselement übergeben. Ist die vorliegende Menge kleiner, wird die Differenz mit der Molmenge aus dem nächsten Volumselement mit der Zusammensetzung des betrachteten Elements zum vorhergehenden Zeitpunkt (also vor Berechnung der Adsorptionskinetik) aufgefüllt. Im Prinzip hat das Volumselement diese Molmenge vor der Adsorptionskinetik nicht an das nächste abgegeben. Da die Adsorptionskinetik des nächsten Elements aber mit dieser Menge berechnet wurde, liegt hier ein kleiner Fehler vor. Dieser ist aber aufgrund der sehr geringen Austauschmengen vernachlässigbar. Durch den Austausch liegt im nächsten Volumselement wieder eine neue Molmenge vor, die diese mit dem übernächsten Volumselement ausgleicht usw. Hat der Algorithmus das Adsorbierende erreicht, ist der Druckausgleich beendet, es herrscht über den gesamten Adsorber konstanter Adsorptionsdruck und es folgt die Berechnung des nächsten Zeitschrittes. Mit diesem Modell des Druckausgleichs ist die Massenbilanz stets erfüllt.

In Abb. 4-5 ist das Berechnungsschema für einen Zeitschritt in einem Adsorber mit vier Volumselementen dargestellt. Links befindet sich der Adsorbereintritt, Rechts der Adsorberaustritt. Das erste Element erhält die Einsatzkonzentration, das letzte übergibt seinen Anteil ans Raffinat. Im ersten Schritt werden die durch die Courant-Zahl bestimmten Volumina mit der jeweiligen Zusammensetzung des vorliegenden Volumselementes an das nächste übergeben. Im zweiten Schritt wird über die Adsorptionskinetik, bestimmt durch die neue Gleichgewichtsbeladung, eine neue Konzentration pro Element berechnet, d.h. es findet ein Austausch zwischen Gas- und Adsorbatphase statt. Im 3. Schritt werden die Gesamtmolmengen der einzelnen Elemente mit der bei Adsorptionsdruck vorgegebenen verglichen. Beginnend bei Element 1 werden diese im 4. Schritt ausgeglichen. In dem hier dargestellten Fall ist die Molmenge 1 größer als die vorgegebene, der Überschuss wird mit der vorliegenden Zusammensetzung übergeben. Das 2. Element erhält nun diese Menge, die Gesamtmenge ist höher als die vorgegebene, der Überschuss wird mit der vorliegenden Zusammensetzung übergeben. Die Gesamtmolmenge des 3. Elements ist, trotz zusätzlicher Menge von Element 2, kleiner als die vorgegebene. Der Rest kommt aus Element 4 mit der Zusammensetzung aus Element 3 im ersten Schritt, also vor der Adsorptionskinetik. Element 4 weist einen Überschuss auf und gibt diesen mit der vorliegenden Zusammensetzung ans Raffinat ab.

Die Berechnung des Adsorptionsschritts ist beendet, sobald die gewählte Abbruchbedingung erfüllt ist. Wahlweise steht die Vorgabe der maximalen Adsorptionszeit t_{ads} oder der Durchbruch der unerwünschten Komponente an der unbenutzten Bettlänge zur Verfügung.

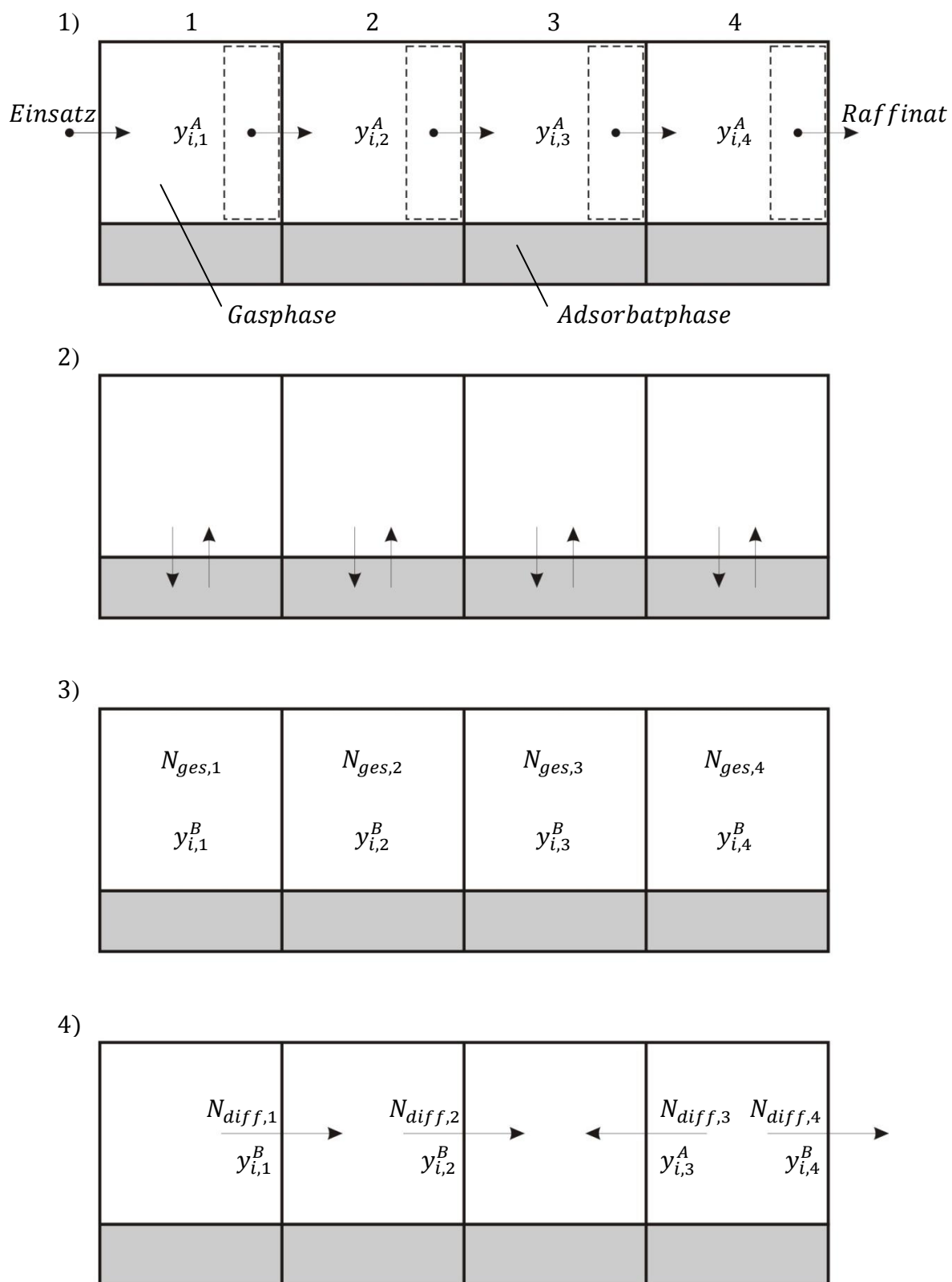


Abb. 4-5: Berechnungsschema Hochdruckadsorption

4.6 Hochdruckspülung mit Extrakt

Zusätzlich zu den vier Verfahrensschritten Adsorption, Entspannen, Spülen und Druckaufbau kann wahlweise im PSA-Prozess eine Hochdruckspülung eingesetzt werden. Diese erfolgt im Gleichstrom zum Einsatz mittels Extrakt bei Adsorptionsdruck zwischen Adsorption und Entspannen. Dieser Schritt soll die Reinheit des Extrakts erhöhen.

Nach erfolgter Adsorption befindet sich die Konzentrationsfront der im Raffinat unerwünschten Komponente/n an der Grenze zur vordefinierten unbenutzten Bettlänge. Zwischen dieser Front und dem Raffinataustritt besteht die Gasphase demnach zum Großteil aus einer bzw. mehreren Komponenten, die im Raffinat erwünscht sind, aber nicht im Extrakt. Beim anschließenden Entspannen im Gegenstrom zum Einsatz treten auch diese Komponenten im Extrakt aus und verunreinigen dieses. Um die Reinheit des Extrakts zu erhöhen, kann vor dem Entspannen mit Extrakt im Gleichstrom zum Feed gespült werden. Dabei wird die Konzentrationsfront weiter in Richtung Adsorberaustritt verschoben und die im Extrakt unerwünschten Komponenten werden ausgetragen.

Der Algorithmus der Hochdruckspülung (HD-Spülung) mit Extrakt ist dem der Adsorption, mit Ausnahme des Einsatzstroms, ident. Als Abbruchbedingung kann eine vorgegebene Zeit definiert werden.

Für die HD-Spülung im 1. Durchlauf muss die Extraktzusammensetzung gewählt werden. In den weiteren Durchläufen wird die Extraktzusammensetzung des jeweils zuvor berechneten Durchlaufs herangezogen.

4.7 Entspannen

Zu Beginn wird die maximale Entspannungszeit definiert, welche nicht größer als die Zeit des zuvor berechneten Adsorptionsprozesses sein soll, um den Skarstrom-Kreislauf zu gewährleisten. Weiters wird eine eigene Courant-Zahl für den Entspannungsprozess festgelegt, die zwar dieselbe Diskretisierungslänge (Δx) und Diskretisierungszeit (Δt) des Adsorptionsprozesses, aber eine veränderte Gasgeschwindigkeit beinhaltet. Auch diese Courant-Zahl muss das Stabilitätskriterium (kleiner gleich 1) erfüllen.

Die Abschätzung der mittleren Gasgeschwindigkeit beim Entspannungsprozess soll hier als erste Näherung betrachtet werden. In diesem Modell wird angenommen, dass die Gasphase mit einer konstanten mittleren Gasgeschwindigkeit aus dem Adsorber austritt. Mit jedem Zeitschritt sinkt die absolute Molmenge im Adsorber. Da bei jedem Zeitschritt ein konstanter Anteil des Volumselementes (dieser entspricht der Courant-Zahl) abgezogen wird, nimmt die Anzahl der abgezogenen Mole pro Zeitschritt ab. Der Druckverlauf folgt, entsprechend dem Entleeren eines Behälters, bis zum gewünschten Desorptionsdruck einer hyperbolischen Funktion. Zur Beschreibung dieses Druckverlaufs wird folgende 2-Parameter-Funktion gewählt, die zwei Punkte (Startpunkt und Endpunkt) benötigt.

$$P(t) = \frac{A}{1+A \cdot B \cdot t} \quad (4-14)$$

Um die Gasgeschwindigkeit abzuschätzen, wird für die Konstante A der Adsorptionsdruck zu Beginn des Entspannungsprozesses und für $P(t)$ der gewünschte Desorptionsdruck eingesetzt. Für die Zeit t wird die gewünschte Dauer des Prozesses eingegeben. Diese dient als Näherung. Mit diesen bekannten Variablen lässt sich die Konstante B berechnen, die nach Gleichung 4-14 die Einheit $[1/(\text{kPa} \cdot \text{s})]$ aufweist. Um die Gasgeschwindigkeit zu erhalten, wird die Konstante B entsprechend einer Dimensionsanalyse mit der Adsorberlänge l und dem Adsorptionsdruck multipliziert.

$$V_{\text{Gas,Des}} = B \cdot l \cdot P_{\text{ads}} \quad (4-15)$$

In Abb. 4-6 ist der durch diese Näherung berechnete Druckverlauf für einen Entspannungsprozess bei einem Adsorptionsdruck von 10 bar, einem Desorptionsdruck von 1 bar und einer Dauer von 150 s dargestellt.

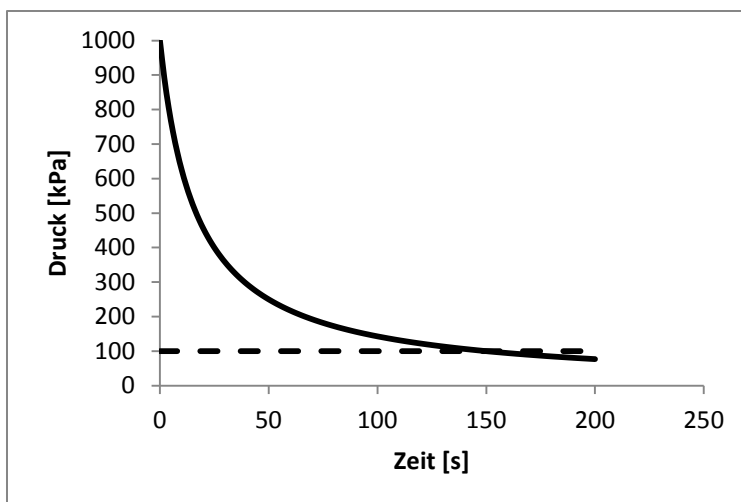


Abb. 4-6: Beispiel eines Druckverlaufs

Der durch die Berechnung des Entspannungsprozesses erhaltene Druckverlauf aus dem Algorithmus weicht von dieser Näherung ab. Deshalb sollte die gewünschte Dauer kleiner als die Adsorptionszeit t_{ads} sein und bei jedem Trennprozess neu eingestellt werden, damit die Dauer des Entspannungsprozesses kleiner gleich der Dauer der Adsorption ist und damit ein kontinuierlicher Skarstrom-Kreislauf gewährleistet ist.

Der Entspannungsprozess verläuft im Gegenstrom zum Einsatz. Die Berechnung des Entspannungsprozesses erfolgt in zwei Schleifen. Innerhalb der Zeitschleife mit der Laufvariablen j läuft die Ortsschleife mit der Laufvariablen m . Das bedeutet, pro Zeitschritt werden alle Volumselemente berechnet. Innerhalb eines Zeitschrittes werden folgende Verfahrensschritte durchgeführt.

Im 1. Schritt erfolgt der Austritt eines durch die Courant-Zahl bestimmten Volumsanteils des ersten Volumselements mit der vorliegenden Zusammensetzung und Konzentration, man erhält $c_{i,j,I}^m$ in jedem Volumselement.

Nachdem das erste Element nun eine geringere Gesamtmolmenge als die restlichen und damit einen geringeren Druck aufweist muss im 2. Schritt ein Druckausgleich über alle Volumselemente des Adsorbers stattfinden. Um einen gleichmäßigen Druck über die gesamte Länge zu erhalten, wird die gesamte verbliebene Molmenge in der Gasphase aller Volumselemente über die Anzahl an Volumselementen gemittelt. Im Prinzip erfolgt der Molaustausch wie in Abschnitt 4.5 beschrieben. Beginnend beim

ersten Element wird die benötigte Molmenge aus der Menge des benachbarten Elements mit der dort vorliegenden Zusammensetzung aufgefüllt. Das letzte Element gibt nur den Überschuss an das davor liegende Element ab und erhält keine Menge, da der Adsorber am rechten Ende durch den diskontinuierlichen Entspannungsprozess geschlossen ist.

Im 3. Schritt erfolgt die Berechnung der Adsorptionskinetik zwischen Gas- und Adsorbatphase in jedem Volumselement mit der vorliegenden Zusammensetzung aus Schritt 2. Der Partialdruck der Komponente i am Ort m zum Zeitpunkt (j, III) errechnet sich aus der Konzentration am Ort m nach dem zuvor beschriebenen Druckausgleich zum Zeitpunkt (j, II) .

$$P_i = c_{i,j,II}^m \cdot R \cdot T \quad (4-16)$$

Die Gleichgewichtsbeladung wird anhand der erweiterten Langmuir-Gleichung ermittelt (Gl. 3-9).

Die Konzentration und die Beladung am Ort m zum Zeitpunkt (j, III) werden mit den bekannten Werten wie folgt berechnet.

$$c_{i,j,III}^m = c_{i,j,II}^m + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-17)$$

$$q_{i,j}^m = q_{i,j-1}^m - k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-18)$$

Da aufgrund der unterschiedlichen Kinetik sich nun unterschiedliche Gesamtmolmengen in den einzelnen Elementen befinden können, muss im 4. Schritt wieder ein Druckausgleich durch Molaustausch über den gesamten Adsorber durchgeführt werden. Dabei wird angenommen, dass dieser Prozess augenblicklich stattfindet und der Adsorber für diesen Ausgleich an beiden Enden geschlossen ist. Es wird wieder die Molmenge der Gasphase im gesamten Adsorber über die Anzahl an Volumselementen gemittelt. Beginnend beim letzten Element wird jedes einzeln betrachtet. Liegt in einem Element Überschuss vor, so wird dieser an das davor liegende Element mit der eigenen vorliegenden Zusammensetzung abgegeben. Liegt ein Defizit vor, so wird dieses aus der Menge und der Zusammensetzung des davor liegenden Elements aufgefüllt. Dieser Druckausgleich wird benötigt, um einen steigenden Druckgradienten innerhalb des Adsorbers zu vermeiden. Die Unterschiede zwischen den Volumselementen sind nach der Berechnung der

Adsorptionskinetik zwar sehr klein und damit auch die ausgetauschten Molmengen. Aber die zu Beginn sehr kleinen Druckunterschiede können sich im Fall, dass kein Ausgleich stattfindet, zu großen Fehlern aufsummieren, wodurch sich ein starkes Druckgefälle über den gesamten Adsorber ausbildet.

Nach diesem Ausgleich aller Elemente erfolgt wieder Schritt 1 für den nächsten Zeitschritt. Diese vier Schritte werden so lange durchgeführt, bis der vorgegebene Desorptionsdruck erreicht ist. Da in diesem Fall das Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase in den einzelnen Elementen noch nicht erreicht ist, werden aus der Adsorbatphase weitere Mole in die Gasphase desorbieren und der Druck im Adsorber steigt. Um das Gleichgewicht bei konstantem Desorptionsdruck zu erhalten, läuft die Zeitschleife, sobald erstmals der Desorptionsdruck erreicht wird, ohne Schritt 1 und 2 weiter. Das bedeutet, in Schritt 3 wird die Adsorptionskinetik mit der Konzentration des vergangenen Zeitschritts berechnet. Die oben angeführten Gleichungen ändern sich damit wie folgt.

$$P_i = c_{i,j-1}^m \cdot R \cdot T \quad (4-19)$$

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^m + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-20)$$

$$q_{i,j}^m = q_{i,j-1}^m - k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-21)$$

Nach der Adsorptionskinetik erfolgt mit Schritt 4 wieder ein Molmengenausgleich in der Gasphase. Bei Überschuss wird die Menge mit der eigenen Zusammensetzung an das nächste Element übergeben, bei Defizit wird die Menge mit der Zusammensetzung des nächsten Elements aufgefüllt. Das letzte Element gibt entweder die überschüssigen Mole an das Extrakt weiter oder benötigt wieder Mole aus diesem Extraktstrom (in diesem Fall würde für diesen Zeitschritt ein kurzer Rückstrom entstehen). Nach diesem Molmengenausgleich herrscht über den gesamten Adsorber Desorptionsdruck.

Wenn sich in allen Volumenelementen das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, wird der Entspannungsprozess abgebrochen. Die Dauer der Entspannung sollte nicht länger als die Dauer des Adsorptionsprozesses sein, um einen kontinuierlichen Skarstrom-Kreislauf zu gewährleisten. Ist die Zeit größer, muss die mittlere Gasaustrittsgeschwindigkeit angepasst werden.

In Abb. 4-7 ist das Berechnungsschema für einen Zeitschritt in einem Adsorber mit vier Volumenelementen dargestellt. Die Zahlen in den Volumenelementen stellen beispielhafte Gesamtmolmengen, die Zahlen über den Pfeilen die weiter gegebenen Molmengen dar.

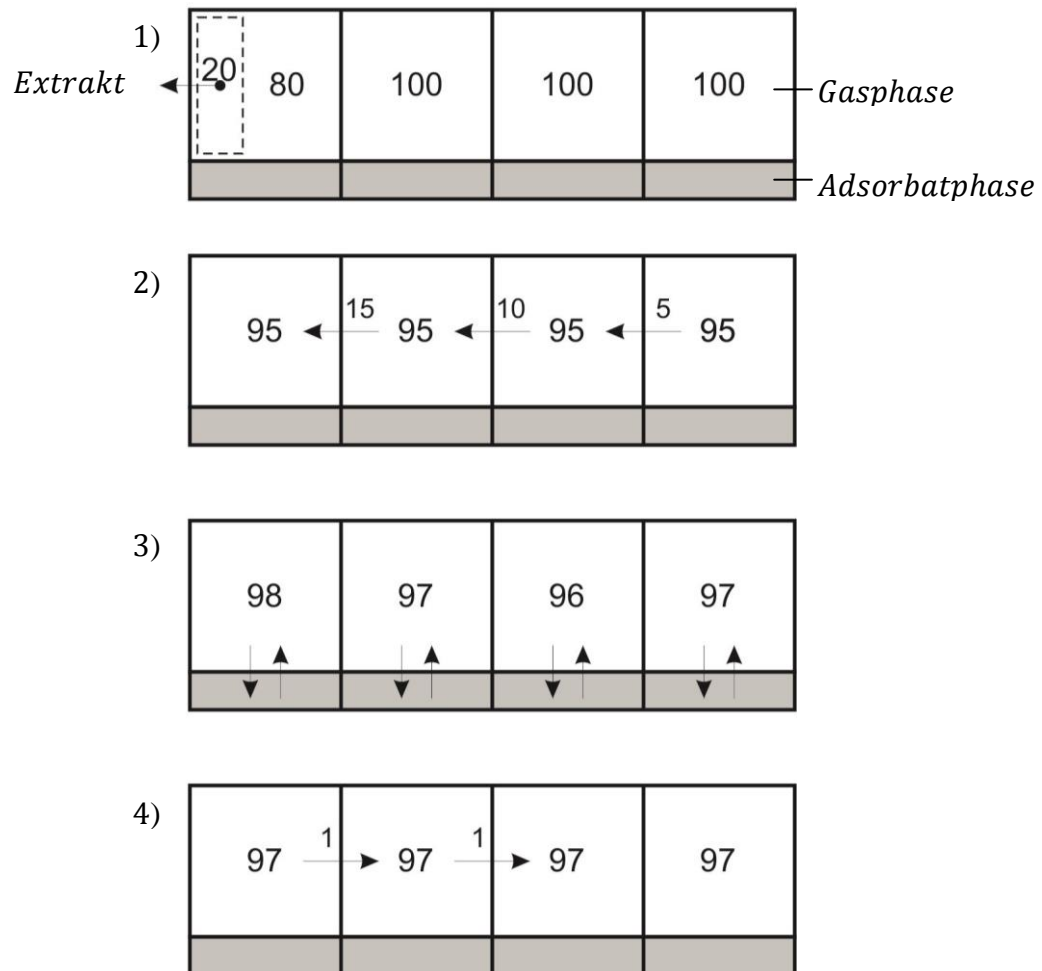


Abb. 4-7: Berechnungsschema Entspannen (1)

Ist der vorgegebene Desorptionsdruck erreicht, werden nur noch die Schritte 3 und 4 durchgeführt (Abb. 4-8).

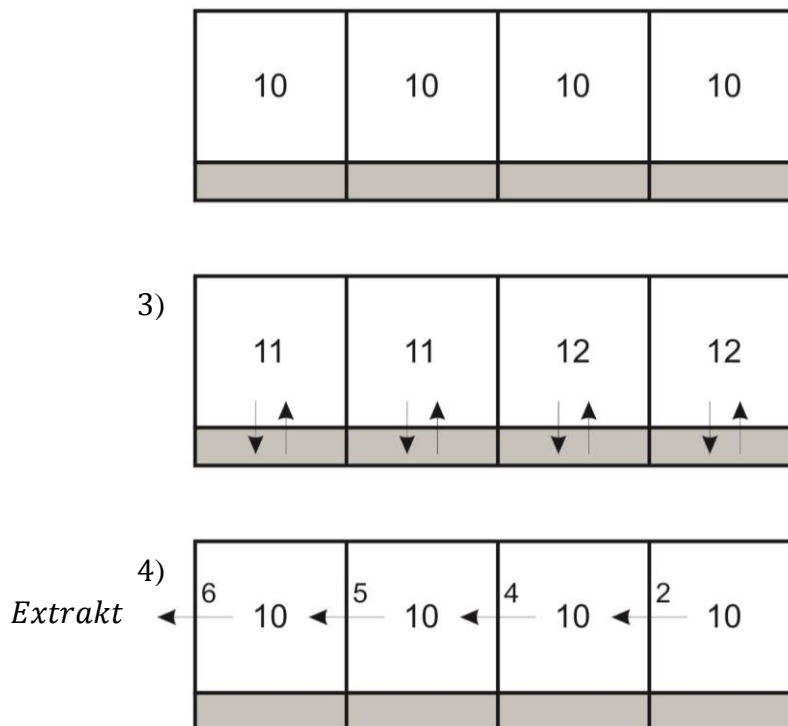


Abb. 4-8: Berechnungsschema Entspannen (2)

4.8 Spülen

Der Spülprozess erfolgt im Gegenstrom zum Einsatz mittels Raffinat. Die Berechnung ist ident mit jener des Adsorptionsprozesses, mit Ausnahme der Stromführung und des Einsatzstroms. Als Spülgaseintritt wird auf Desorptionsdruck entspanntes Raffinat mit der Zusammensetzung aus dem zuletzt berechneten Adsorptionsprozess eingesetzt. Der im Adsorptionsprozess beschriebene Druckausgleich wird auch für den Spülprozess verwendet. Da dieser im Gegenstrom geführt wird, beginnt der Druckausgleich am Adsorbierende (Spülgaseintritt) und endet am Adsorbereintritt (Spülgasaustritt). Der Spülprozess ist beendet, wenn die maximal gewählte Zeit erreicht ist, die im Skarstrom-Kreislauf gleich der Adsorptionszeit ist.

4.9 Druckaufbau

Zu Beginn wird die maximale Dauer definiert, die nicht größer als die Zeit des berechneten Adsorptionsprozesses sein soll, um den Skarstrom-Kreislauf zu gewährleisten. Weiters wird wieder eine eigene Courant-Zahl für den Druckaufbau festgelegt, die eine veränderte Gasgeschwindigkeit beinhaltet. Auch diese Courant-Zahl muss das Stabilitätskriterium (kleiner gleich 1) erfüllen. Als Gasgeschwindigkeit wird eine mittlere Gaseintrittsgeschwindigkeit vorgegeben. Diese wird, im Gegensatz zum Entspannungsprozess, händisch gewählt. Bei jedem Zeitschritt wird somit ein konstantes Volumen des bei Adsorptionsdruck vorliegenden Einsatzes/Raffinats mit konstanter Molmenge hinzugefügt. Der Druck steigt dadurch in dieser Näherung linear an.

Das hier entwickelte Berechnungsmodell des Druckaufbaus ist prinzipiell gleich dem Modell des Entspannungsprozesses, mit dem wesentlichen Unterschied, dass pro Zeitschritt nicht ein Volumsanteil austritt, sondern eintritt. Der Druckaufbau erfolgt entweder mittels Einsatz im Gleichstrom oder mittels Raffinat im Gegenstrom. Die Berechnung erfolgt in zwei Schleifen. Innerhalb der Zeitschleife mit der Laufvariablen j läuft die Ortsschleife mit der Laufvariablen m . Innerhalb eines Zeitschrittes werden folgende Verfahrensschritte durchgeführt.

Im 1. Schritt erfolgt der Eintritt eines durch die Courant-Zahl bestimmten Volumsanteils des Einsatzes/Raffinats mit der gemittelten Zusammensetzung und Konzentration, man erhält $c_{i,j,l}^m$ in jedem Volumselement. Nachdem das erste Element eine höhere Gesamtmolmenge als die restlichen und damit einen höheren Druck aufweist, ist im 2. Schritt ein Druckausgleich über alle Volumselemente des Adsorbers erforderlich. Hierbei wird die gesamte nun vorhandene Molmenge in der Gasphase aller Volumselemente über die Anzahl an Volumselementen gemittelt, sodass danach in jedem Element der gleiche Druck herrscht. Im Prinzip erfolgt der Molaustausch wie in Abschnitt 4.5 beschrieben. Beginnend beim ersten Element wird die überschüssige Molmenge mit der vorliegenden Zusammensetzung an das benachbarte Element abgegeben. Das letzte Element erhält den Überschuss des davor liegenden Elements und gibt keine Menge ab, da der Adsorber durch den diskontinuierlichen Druckaufbau geschlossen ist.

Im 3. Schritt erfolgt die Berechnung der Adsorptionskinetik zwischen Gas- und Adsorbatphase in jedem Volumselement mit der vorliegenden Zusammensetzung aus Schritt 2. Der Partialdruck der Komponente i am Ort m zum Zeitpunkt (j, III) errechnet sich aus der Konzentration am Ort m nach dem zuvor beschriebenen Druckausgleich zum Zeitpunkt (j, II) .

$$P_i = c_{i,j,II}^m \cdot R \cdot T \quad (4-22)$$

Die Gleichgewichtsbeladung wird anhand der erweiterten Langmuir-Gleichung ermittelt (Gl. 3-9).

Die Konzentration und die Beladung am Ort m zum Zeitpunkt (j, III) werden mit den bekannten Werten wie folgt berechnet.

$$c_{i,j,III}^m = c_{i,j,II}^m + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-23)$$

$$q_{i,j}^m = q_{i,j-1}^m - k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-24)$$

Da aufgrund der Adsorptionskinetik sich nun unterschiedliche Molmengen in den einzelnen Elementen befinden können, ist wiederum ein Druckausgleich durch Molaustausch über den gesamten Adsorber erforderlich. Dabei wird angenommen, dass dieser Prozess augenblicklich stattfindet und der Adsorber für diesen Ausgleich an beiden Enden geschlossen ist. Es wird wieder die Molmenge der Gasphase im gesamten Adsorber über die Anzahl an Volumselementen gemittelt. Beginnend beim ersten Element wird jedes einzeln betrachtet. Liegt in einem Element Überschuss vor, so wird dieser an das nächste Element mit der eigenen vorliegenden Zusammensetzung abgegeben. Liegt ein Defizit vor, so wird dieses aus der Menge und der Zusammensetzung des nächsten Elements aufgefüllt.

Nach diesem Ausgleich aller Elemente erfolgt wieder Schritt 1 für den nächsten Zeitschritt. Diese vier Schritte werden solange durchgeführt, bis der vorgegebene Adsorptionsdruck erreicht ist. Da in diesem Fall das Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase in den einzelnen Elementen noch nicht erreicht ist, werden aus der Gasphase weitere Mole in die Adsorbatphase adsorbieren und der Druck im Adsorber sinkt. Um das Gleichgewicht bei konstantem Adsorptionsdruck zu erhalten, läuft die Zeitschleife, sobald erstmals der Adsorptionsdruck erreicht wird, ohne Schritt 1 und 2 weiter. Das bedeutet, in Schritt 3 wird die Adsorptionskinetik mit der

Konzentration des vergangenen Zeitschritts berechnet. Die oben angeführten Gleichungen ändern sich damit wie folgt.

$$P_i = c_{i,j-1}^m \cdot R \cdot T \quad (4-25)$$

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^m + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-26)$$

$$q_{i,j}^m = q_{i,j-1}^m - k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t \quad (4-27)$$

Nach der Adsorptionskinetik erfolgt mit Schritt 4 wieder ein Molmengenausgleich in der Gasphase. Bei Überschuss wird die Menge mit der eigene Zusammensetzung an das nächste Element übergeben, bei Defizit wird die Menge mit der Zusammensetzung des nächsten Elements aufgefüllt. Das letzte Element gibt entweder die überschüssigen Mole an den Druckaufbau-Einsatzstrom zurück (in diesem Fall würde für diesen Zeitschritt ein kurzer Rückstrom entstehen) oder benötigt noch weitere Mole aus diesem Einsatzstrom. Nach diesem Molmengenausgleich herrscht über den gesamten Adsorber Adsorptionsdruck.

Wenn sich in allen Volumenelementen das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, wird der Druckaufbauprozess abgebrochen. Die Dauer des Druckaufbaus sollte nicht länger als die Dauer des Adsorptionsprozesses sein, um einen kontinuierlichen Skarstrom-Kreislauf zu gewährleisten. Ist die Zeit größer, muss die mittlere Gaseintrittsgeschwindigkeit angepasst werden.

4.10 Durchlauf-Abbruchkriterien

Die Anzahl der Durchläufe wird bei der Initialisierung des PSA-Prozesses gewählt. Zusätzlich sind einige Abbruchkriterien vorhanden, die wahlweise im Prozess eingesetzt werden können, um die Berechnung vorzeitig zu beenden.

Zunächst können, wenn vorhanden, erforderliche Reinheiten der einzelnen Komponenten vorgegeben werden.

Das 1. Abbruchkriterium wird eingesetzt, wenn zu Beginn des PSA-Prozesses keine konstante Adsorptionszeit bestimmt wurde und die Adsorption in jedem Durchlauf beendet wird, sobald die Massen-Transfer-Zone der unerwünschten Komponenten im Raffinat die unbenutzte Bettlänge erreicht hat. In diesem Abbruchkriterium wird die Adsorptionszeit betrachtet. Verändert sich diese in zwei aufeinanderfolgenden Durchläufen innerhalb einer vorgegebenen Toleranz, wird diese Adsorptionszeit konstant gesetzt und alle weiteren Durchläufe mit dieser berechnet.

Das 2. Abbruchkriterium kontrolliert, ob der Prozess bereits stabil ist und betrachtet die Molanteile des Raffinats und des Extrakts. Wenn die Differenz der Molanteile in zwei aufeinanderfolgenden Durchläufen innerhalb einer vorgegebenen Toleranz liegt, wird die Berechnung des PSA-Prozesses beendet. Dieses Abbruchkriterium wird eingesetzt, wenn die Adsorptionszeit konstant bleibt.

Das 3. Abbruchkriterium ist erfüllt, wenn die geforderten Reinheiten im Raffinat oder Extrakt nicht erreicht werden und diese sich in drei aufeinanderfolgenden Durchläufen weiter verschlechtern.

4.11 Validierung des Adsorptionsprozesses

Das Modell des Adsorptionsprozesses wird anhand eines Experiments in [15] validiert. Hierin wird die Adsorptionscharakteristik am Beispiel mehrerer Versuche mit verschiedenen Gasmischungen, u.a. ein binäres Wasserstoff-Methan-Gemisch, beschrieben. Als Adsorber dient ein Stahlrohr mit einer Länge von 100 cm und einem Innenradius von 1,855 cm. Der Einsatz wird über einen Mass-Flow-Controller vorgegeben und es herrscht konstanter Druck über den Adsorber. Aktivkohle in der ersten Hälfte des Adsorbers und Zeolith 5A in der zweiten Hälfte werden als Adsorbentien verwendet. Diese werden vor jedem Experiment regeneriert und die gepackte Kolonne mit Wasserstoff gesättigt. Insgesamt liegen fünf Experimente des Binärgemischs Wasserstoff-Methan vor, die durch Kombinationen aus drei unterschiedlichen Adsorptionsdrücken und drei unterschiedlichen Feed-Flow-Rates gebildet werden. Die Bedingungen der Experimente sind in Tab. 4-1 angegeben.

Gasgemisch [Vol%]	Nr	Druck [atm]	Einsatzstrom [LSTP/min]
H ₂ : CH ₄ 70 : 30	1 (G)	4	6,8
	2 (H)	16	6,8
	3 (I)	10	6,8
	4 (J)	10	4,5
	5 (K)	10	9,1

Tab. 4-1: Experiment-Bedingungen (1) [15]

Der Druck wird in [kPa] und der Einsatzstrom bei Standardbedingungen mit dem molaren Normvolumen für Ideale Gase ($V_n = 22,414$ l/mol) in [mol/s] umgerechnet.

Gasgemisch [Vol%]	Nr	Druck [kPa]	Einsatzstrom [mol/s]
H ₂ : CH ₄ 70 : 30	1 (G)	405,30	0,00505636
	2 (H)	1621,20	0,00505636
	3 (I)	1013,25	0,00505636
	4 (J)	1013,25	0,00334612
	5 (K)	1013,25	0,00676660

Tab. 4-2: Experiment-Bedingungen (2) [15]

Alle Experimente gelten als nicht-adiabate und nicht-isotherme Prozesse bei einer Umgebungstemperatur von 299 K. Der Temperaturverlauf am Adsorberaustritt ist in [15] dargestellt. Dieser Verlauf wird mit Hilfe eines Grafikprogramms nachkonstruiert und aus der erhaltenen Funktion das arithmetische Mittel gebildet, da im Adsorptionsmodell ein isothermer Prozess angenommen wird. Das arithmetische Mittel einer stetigen Funktion in einem geschlossenen Intervall [a,b] wird mit Gl. 4-28 berechnet.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=0}^N f(x_i)}{N} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx, \text{ wobei } N = \frac{b-a}{\Delta x} \quad (4-28)$$

Die Stoffeigenschaften der verwendeten Adsorbentien sind in Tab. 4-3 angegeben.

	Aktivkohle	Zeolith 5A
Kornform	körnig	Kugel
Partikelgröße, R _P [cm]	0,115	0,157
Partikeldichte, ρ _P [g/cm ³]	0,85	1,16
Partikelporosität, ε [-]	0,61	0,65
Bettichte, ρ _B [g/cm ³]	0,482	0,746

Tab. 4-3: Stoffeigenschaften der Adsorbentien in [15]

Alle oben genannten Parameter und Stoffdaten werden im Adsorptionsprozess des Algorithmus eingegeben. Die Berechnung des Langmuir-Parameters, der monomolekularen Beladung und des kinetischen Faktors der Komponenten erfolgt anhand der voreingestellten Daten im Algorithmus und der in dieser Arbeit beschriebenen Methode. In Tab. 4-4 sind die gewählten Diskretisierungsparameter, die Dauer der Adsorption und die gemittelte Adsorptionstemperatur aufgelistet.

t_{Ads}	1400 s
T	302,1 K
Δt	0,02 s
Δx	0,0125 m

Tab. 4-4: Eingabeparameter

Die Berechnung erfolgt zunächst mit Aktivkohle und einer Betthöhe von 50 cm. Dabei werden die abgegebenen Zusammensetzungen pro Zeitschritt des letzten Volumselements und die Molmengen und Zusammensetzungen für den Druckausgleich pro Zeitschritt gespeichert. Diese dienen als Einsatz bzw. Molmengenübergabe in der zweiten Berechnung mit Zeolith 5A und einer Betthöhe von 50 cm.

Zur Auswertung der Validierung werden die Durchbruchkurven der Komponenten herangezogen und mit jenen in [15] verglichen. Die abgebildeten Durchbruchkurven wurden ebenfalls mit einem Grafikprogramm erfasst und in *Matlab*[®] importiert. In Abb. 4-9 und Abb. 4-10 sind die experimentell ermittelten Punkte in [15], die Durchbruchkurven aus dem mathematischen Modell in [15] und die Durchbruchkurven aus dem Algorithmus der vorliegenden Arbeit für Wasserstoff dargestellt.

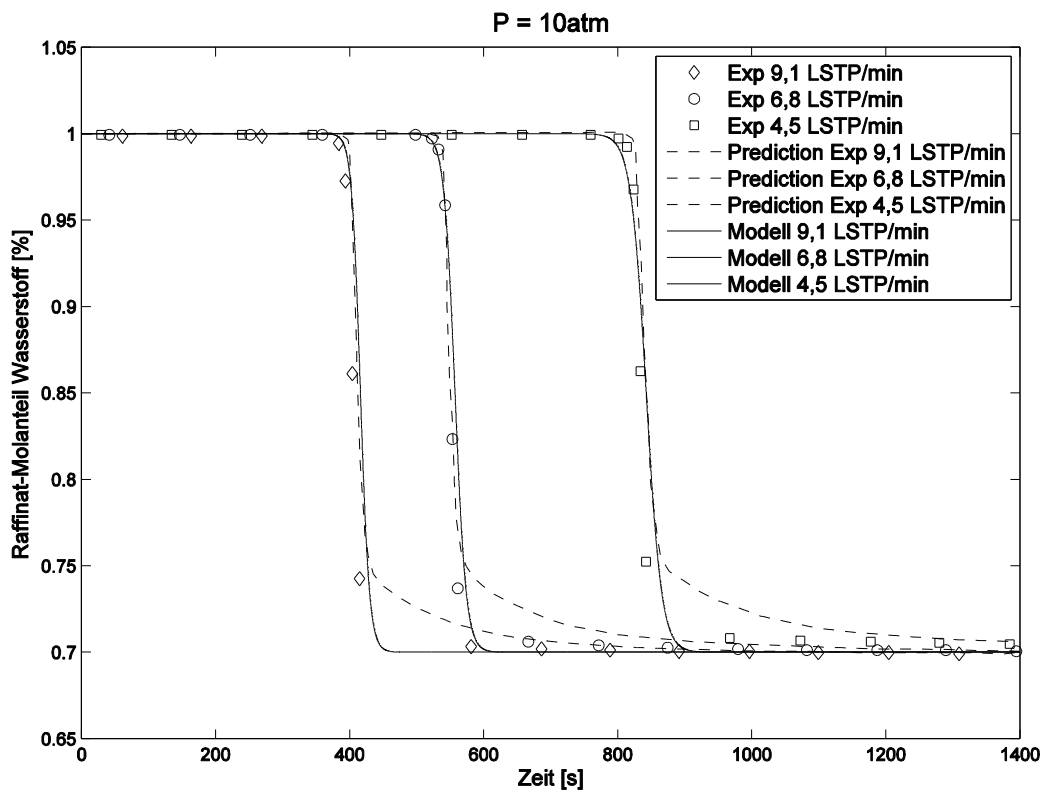


Abb. 4-9: Durchbruchkurven der Validierung (1)

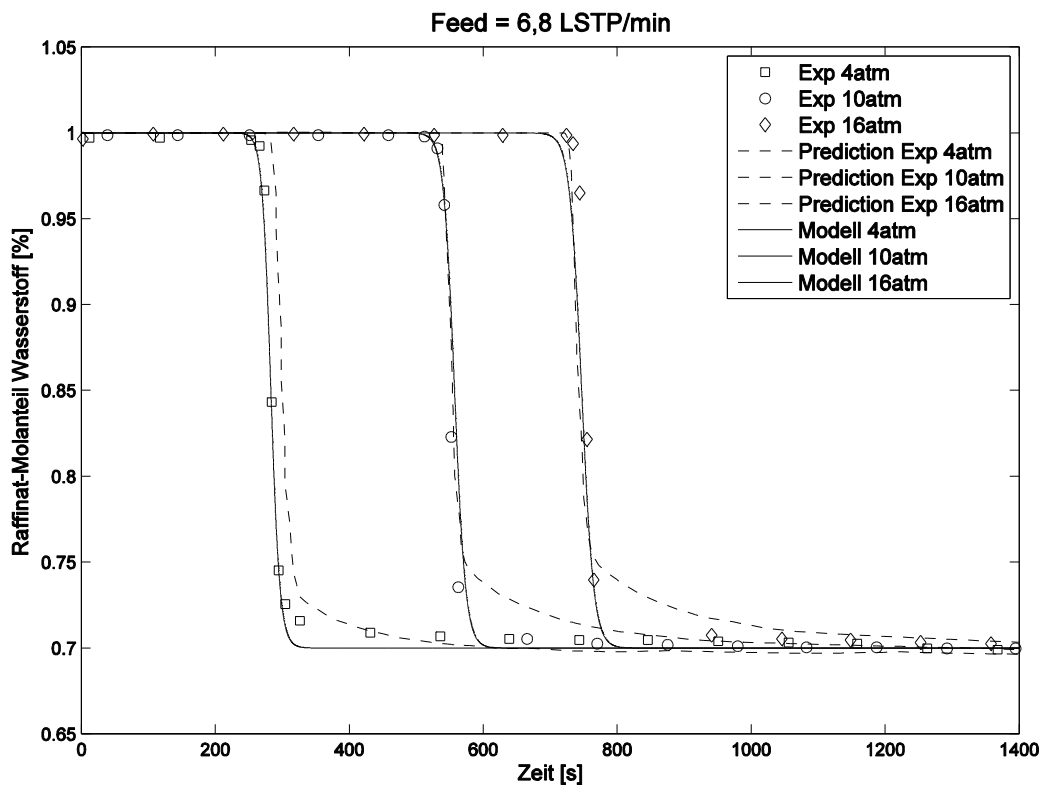


Abb. 4-10: Durchbruchkurven der Validierung (2)

Zunächst tritt reiner Wasserstoff aus, bis das Methan beginnt durchzubrechen und sich nach einer gewissen Zeit die Eintrittszusammensetzung (70 Vol% H_2 , 30 Vol% CH_4) einstellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die berechneten Durchbruchkurven der vorliegenden Arbeit sowohl bei konstantem Druck, als auch bei konstantem Eintrittsstrom sehr nahe an den experimentell erfassten Werten aus [15] verlaufen. Bei höheren Drücken (Abb. 4-10) und niedrigeren Eintrittsströmen (Abb. 4-9) erzielt der vorliegende Algorithmus sogar ein besseres Ergebnis als das mathematische Modell in [15].

5 Untersuchung des Trennproblems

5.1 Algorithmusstabilität

Courant-Zahl bei Überlagerung von konvektivem und diffusivem Stofftransport

In diesem Kapitel wird beschrieben, unter welchen Bedingungen der Algorithmus stabil läuft und plausible Ergebnisse liefert. Dazu werden die Diskretisierungsparameter für Ort und Zeit betrachtet. In der klassischen numerischen Strömungsmechanik wird nur der konvektive Stofftransport behandelt. Allerdings erfolgt auch ein diffusiver Transport von der Gas- an die Adsorbatphase mit einer gewissen Diffusionsgeschwindigkeit, die bei der Wahl der Diskretisierungsweiten nicht berücksichtigt wird, aber einen starken Einfluss auf die Algorithmusstabilität hat. Diese Geschwindigkeit wird durch den zeitabhängigen Senkenterm der differentiellen Massenbilanz (Gl. 3-15, nachfolgend bereits diskretisiert angegeben) vorgegeben.

$$c_{i,j}^m = c_{i,j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \rho_s \cdot k \cdot (q_{i,j-1}^m - q_{i,j}^{*m}) \cdot \Delta t$$

Tritt eine hohe Beladungsdifferenz auf, so wird eine dementsprechend hohe Molmenge pro Zeitschritt adsorbiert. Unter gewissen Bedingungen kann es dazu kommen, dass die adsorbierte Molmenge größer als jene Menge ist, die über den konvektiven Transport ausgetauscht wird. In diesem Fall läuft der diffusive Stofftransport schneller ab als der konvektive. Im Extremfall ist die adsorbierte Molmenge größer als jene Molmenge, die sich in der Gasphase des Kontrollvolumens befindet. Das würde bedeuten, dass in diesem Fall mehr der Komponente i adsorbiert wird, als im Element vorhanden ist und es werden negative Werte für die Konzentration ausgegeben. Bei Betrachtung der Formel 3-15 ist ersichtlich, dass nur dann eine negative Konzentration auftreten kann, wenn der Senkenterm, der die Adsorptionskinetik beinhaltet, einen hohen negativen Wert aufweist. In diesem Fall ist die Gleichgewichtsbeladung viel größer als die aktuelle Beladung. Die Konzentration zum Zeitpunkt $j - 1$ sollte nicht negativ sein und die Courant-Zahl darf nicht größer eins sein. Folglich ist die Zeitdiskretisierung Δt zu groß gewählt, es kommt zu unrealistischen Ergebnissen und der Algorithmus läuft instabil. Zu Beginn des Adsorptionsprozesses wird die Beladungsdifferenz einen

großen Unterschied aufweisen, die Diffusionsgeschwindigkeit beim Übergang von der Gas- in die Adsorbatphase und umgekehrt ist hoch. Daher soll auch eine geeignete Zeitdiskretisierung festgelegt werden, um den hohen negativen Wert des Senkenterms zu reduzieren und der Größenordnung der Konzentration anzupassen. Nähert sich die vorhandene Beladung dem Gleichgewicht an, verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit. Das begründet auch das Problem, dass beim Adsorptionsprozess zu Beginn bei großer Beladungsdifferenz eher negative Konzentrationen auftreten können. Im Gleichgewicht wird keine Diffusionsgeschwindigkeit wahrgenommen, da die gleiche Menge an Molekülen aus der Gasphase an der Oberfläche des Adsorbens gebunden wird, wie auch wieder aus der Adsorbatphase in die Gasphase übertritt.

Es wird nun angenommen, dass auch mit der Menge an Gasmolekülen, die aus der Gasphase an das Adsorbens gebunden werden, eine Courant-Zahl gebildet werden kann, die ebenfalls nicht größer 1 sein soll, da nicht mehr adsorbiert werden kann, als im Gasraum vorhanden ist. Dazu wird eine „Courant-Zahl der Diffusion“ abgeleitet.

Die bisherige Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl lautet:

$$CFL = \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} = \frac{v_g \cdot \Delta t \cdot A_{\text{Querschnitt}} \cdot \varepsilon}{\Delta x \cdot A_{\text{Querschnitt}} \cdot \varepsilon} = \frac{v_g \cdot \Delta t \cdot A_{\text{Querschnitt}} \cdot \varepsilon}{V_K \cdot \varepsilon} \quad (5-1)$$

Hierin ist V_K das Volumen eines Volumenelements, $A_{\text{Querschnitt}}$ die Querschnittsfläche des Volumenelements und ε die gesamte Porosität in m^3 Gasraum pro m^3 Kontrollvolumen.

Nun wird versucht, diese Parameter für den diffusiven Fall zu ersetzen. Als Gasgeschwindigkeit wird eine Gasübergangsgeschwindigkeit (Diffusionsgeschwindigkeit) von der Gas- in die Adsorbatphase hergeleitet:

$$v_{i,diffusiv} = \frac{\Delta n [\text{mol}]}{\Delta t [\text{s}]} \cdot MG \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1 [\text{m}^3]}{\rho_g [\text{kg}]} \cdot \frac{1}{A_{\text{Partikel}}} \left[\frac{1}{\text{m}^2} \right] \quad (5-2)$$

Mit $\frac{MG}{\rho_g} = \frac{R \cdot T}{P_i} = \frac{1}{C_i}$ folgt:

$$v_{i,diffusiv} = \frac{\Delta n [\text{mol}]}{\Delta t [\text{s}]} \cdot \frac{1 [\text{m}^3]}{C_i [\text{mol}]} \cdot \frac{1}{A_{\text{Partikel}}} \left[\frac{1}{\text{m}^2} \right] \quad (5-3)$$

Hierin ist Δn die Molmenge, die im Zeitschritt Δt adsorbiert wird, c_i die Konzentration der Komponente i und $A_{Partikel}$ die gesamte Partikeloberfläche im Volumselement.

Somit ergibt sich für die Courant-Zahl der Diffusion folgender Ausdruck:

$$CFL_{diffusiv,i} = \frac{v_{i,diffusiv} \cdot \Delta t \cdot A_{Partikel}}{V_K \cdot \varepsilon} = \frac{\Delta n}{c_i \cdot V_K \cdot \varepsilon} \quad (5-4)$$

Nachfolgend werden drei Adsorptionsprozesse mit unterschiedlicher Zeitdiskretisierung dargestellt und die Courant-Zahl sowie die abgeleitete Courant-Zahl der Diffusion angegeben. Als Zeitdiskretisierungen werden 0,5s, 0,1s und 0,01s gewählt. Der Adsorptionsdruck beträgt 32,53 bar, die Temperatur beträgt 273,15 K, die Adsorberlänge beträgt 1 Meter und die Ortsdiskretisierung Δx beträgt 0,05m. Zur Auswertung wird jeweils die Komponente Ethan betrachtet.

Für die Berechnung der Courant-Zahl der Diffusion wird die Komponentenmatrix von Ethan benötigt, welche die Konzentration in mol/m³ an jedem Ort am Ende jedes Zeitschritts beinhaltet. Das Ende des Zeitschrittes beinhaltet auch den Molmengenaustausch für den Druckausgleich. Da diese ausgetauschte Molmenge nicht zu jedem Zeitpunkt gespeichert wird, muss zur Ermittlung der Courant-Zahl der Diffusion diese Menge mit eingerechnet werden. Es wird aber davon ausgegangen, dass der Molmengenaustausch im Vergleich zur absoluten Molmenge pro Volumselement sehr klein ist. Die adsorbierte/desorbierte Molmenge Δn wird nun aus der Differenz der Konzentration am Ende zur Konzentration am Beginn jedes Zeitschritts ermittelt.

$$\Delta n = (c_{j,Beginn}^m - c_j^m) \cdot V_K \cdot \varepsilon \quad (5-5)$$

$$\text{mit } c_{j,Beginn}^m = c_{j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{j-1}^m - c_{j-1}^{m-1}) \quad (5-6)$$

Schließlich ergibt sich für die Courant-Zahl der Diffusion:

$$CFL_{diffusiv} = \frac{\Delta n}{c_{j,Beginn}^m \cdot V_K \cdot \varepsilon} \quad (5-7)$$

Innerhalb der Zeit- und Ortsschleife des Algorithmus zur Berechnung der neuen Konzentration wird eine zusätzliche Bedingung eingebaut. Diese setzt die Konzentration gleich Null, falls ein negativer Wert berechnet wurde. Mit der vollständig adsorbierten Molmenge wird die neue Beladung berechnet.

$$\text{wenn } c_{i,j}^m < 0 \quad (5-8)$$

$$c_{i,j}^m = 0 \quad (5-9)$$

$$q_{i,j}^m = q_{i,j-1}^m + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{1}{\rho_s} \cdot \left[c_{i,j-1}^m - \frac{v_g \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot (c_{i,j-1}^m - c_{i,j-1}^{m-1}) \right] \quad (5-10)$$

Dieser Schritt ist notwendig, da bei hohen Courant-Werten aufgrund der Adsorptionskinetik sehr hohe Molmengen adsorbiert werden und sich daraus hohe negative Konzentrationen ergeben. In weiterer Folge kann durch den Druckausgleich ein starker Molmengenaustausch auftreten und zum Teil können auch unrealistische negative Molmengen ausgetauscht werden. Durch diese Bedingung kann dies eingeschränkt werden. Treten trotzdem negative Konzentrationen auf, ergeben sich diese aus dem Druckausgleich. Sobald hohe negative Konzentrationen in einer der vier Komponentenmatrizen auftreten, kann kein aussagekräftiges Ergebnis erzielt werden und die Zeitdiskretisierung muss angepasst werden.

In den Tabellen Tab. 10-11 bis Tab. 10-16 im Anhang sind exemplarisch die ersten 18 Zeitschritte der Konzentrationsmatrizen von Ethan und die dazugehörigen Werte der Courant-Zahl der Diffusion der drei Adsorptionsprozesse aufgelistet. Ein stabiler Algorithmus wird bei einer diffusiven Courant-Zahl zwischen 0 und 1 erreicht. Darüber und darunter kann die Stabilität nicht garantiert werden. Negative Courant-Werte entstehen hauptsächlich aufgrund der instabilen Berechnung mit bereits ausgegebenen negativen Konzentrationen. Verringert sich mit der Zeit die Beladungsdifferenz im Ort m , so nähern sich die Gas- und Adsorbatphase dem Gleichgewicht und die Courant-Zahl der Diffusion geht gegen Null.

Bei einem Δt von 0,5 Sekunden beträgt die Courant-Zahl der Konvektion 0,72 und erfüllt damit das Stabilitätskriterium. Trotzdem läuft der Algorithmus instabil und es werden bereits unrealistische Ergebnisse in den ersten 18 Zeitschritten erzielt. In der Konzentrationsmatrix treten, trotz der oben erwähnten Bedingung, sehr häufig negative Werte auf, das absolute Minimum beträgt $-13.169,92 \text{ mol/m}^3$, das Maximum $7878,22 \text{ mol/m}^3$. Allein aufgrund dieser negativen Werte ist der berechnete Prozess zu verwerfen. Deutlich zu erkennen ist auch, dass bis zum 5. Zeitschritt kein Ethan in der Gasphase vorhanden ist, da in diesem Fall mehr adsorbiert wird, als vorhanden und negative Werte Null gesetzt werden. In Tab. 10-12 sind die CFL-Werte der Diffusion anhand oben angegebener Berechnung aufgelistet. Nur vereinzelt treten

Werte zwischen 0 und 1 auf. Am Ort $m = 2$ wird die Stabilitätsbedingung ab dem 17. Zeitschritt erreicht, die Courant-Zahl der Diffusion geht gegen Null. In den restlichen Volumselementen werden konstante Werte unter 1 erst sehr spät erreicht und auch nur bis zum Ort $m = 11$. Von Ort $m = 12$ bis $m = 20$ werden auch nach 100 Sekunden noch unrealistische Ergebnisse geliefert. In den ersten 50 Sekunden treten aufgrund der vielen negativen Konzentrationen Courant-Werte im vierstelligen Bereich auf. Es wird eindeutig mehr adsorbiert, als am jeweiligen Ort vorhanden ist, der Algorithmus läuft in diesem Fall instabil.

Bei einem Δt von 0,1 Sekunden und einer Courant-Zahl der Konvektion von 0,1440 werden schon wesentlich bessere Werte in der Konzentrationsmatrix erzielt. Das absolute Minimum beträgt $-1,26 \text{ mol/m}^3$ und das Maximum erreicht bereits die Gleichgewichtskonzentration von rund 116 mol/m^3 . Aber auch in diesem Fall ist zu erkennen, dass bis zum 5. Zeitschritt kein Ethan in der Gasphase vorhanden ist, da wieder mehr adsorbiert wird, als vorhanden und negative Werte Null gesetzt werden. In Tab. 10-14 sind die CFL-Werte der Diffusion aufgelistet. Auch in diesem Fall werden Werte konstant unter 1 erst spät erreicht. Bis zu einer Zeit von rund 60 Sekunden gibt es immer wieder Ausreißer im vierstelligen Bereich, sowohl positiv als auch negativ, und es treten nur vereinzelt Courant-Werte zwischen 0 und 1 auf. Der Algorithmus läuft in diesem Fall also auch bis zu einer Zeit von rund 60 Sekunden instabil, obwohl die Courant-Zahl der Konvektion deutlich unter 1 liegt. Dies zeigt, dass der diffusive Transport, wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, schneller abläuft als der konvektive. Der Begriff „NaN“ in den Zellen bedeutet „Not A Number“ und steht für eine Division durch Null, da die entsprechenden Matrixelemente leer sind.

Auch bei einem Δt von 0,01 Sekunden und einer Courant-Zahl der Konvektion von 0,0144 treten negative Konzentrationen auf, das Minimum in der gesamten Konzentrationsmatrix liegt jedoch bei $-1,95 \cdot 10^{-11} \text{ mol/m}^3$. Diese negativen Werte können im Vergleich zur absoluten Molmenge im Adsorber vernachlässigt werden. Das Maximum der Matrix liegt beim Adsorptionsgleichgewicht von rund 116 mol/m^3 . In Tab. 10-16 sind die CFL-Werte der Diffusion aufgelistet und diese zeigen, dass praktisch von Beginn an die Werte sich konstant zwischen 0 und 1 bewegen und dadurch ein stabiler Algorithmus gewährleistet ist. Erreicht die Massen-Transfer-Zone

den jeweiligen Ort m , so steigt die CFL-Zahl der Diffusion abrupt an, bleibt aber unter 1, und sinkt danach stetig bis zum Gleichgewicht gegen Null. Nur vereinzelt treten hohe positive und negative Werte auf. Die zugehörigen negativen Werte in der Konzentrationsmatrix bewegen sich aber alle im vernachlässigbaren Bereich.

Zum Vergleich kann auch ein Adsorptionsprozess mit $\Delta t = 0,01\text{s}$ berechnet werden, in dem die Bedingung, negative Werte Null zu setzen, deaktiviert ist. Dabei ist ersichtlich, dass in diesem Fall dieselben Ergebnisse erzielt werden. Folglich ist diese Bedingung bei einem stabilen Algorithmus mit möglichen negativen Werten im vernachlässigbaren Bereich nicht zwingend notwendig.

Aus dieser Untersuchung folgt, dass eine Courant-Zahl der Konvektion, die das Stabilitätskriterium (kleiner gleich eins) erfüllt, noch keinen stabilen Algorithmus gewährleistet. Zusätzlich muss die Courant-Zahl der Diffusion als hinreichende Bedingung betrachtet werden. Bleiben deren Werte über die Zeit konstant zwischen 0 und 1, ist ein stabiler Algorithmus mit plausiblen Ergebnissen gewährleistet. Treten vereinzelt CFL-Werte darüber oder darunter auf, kann dies zu unrealistischen Ergebnissen und einer instabilen Berechnung führen. Liegen die CFL-Werte über einen größeren Zeitraum im hohen positiven oder negativen Bereich, so kommt es eindeutig zu unrealistischen Ergebnissen und die Diskretisierungsparameter müssen angepasst werden.

5.2 Druckverlust

Im Adsorptionsprozess wird ein konstanter Druck über den gesamten Adsorber angenommen und Druckverlust vernachlässigt. Um den Einfluss eines möglichen Druckverlusts auf die Produktströme untersuchen zu können, muss eine geeignete Berechnung im bestehenden Algorithmus eingebaut werden.

Mit der Gleichung von Ergun [16] kann der längenspezifische Druckverlust $\Delta P/H$ über folgende Formel berechnet werden:

$$\frac{\Delta P}{H} \left[\frac{N}{m^2 \cdot m} \right] = \frac{k_1 \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot \eta_g \cdot v_{g,LR}}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} + \frac{k_2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho_g \cdot v_{g,LR}^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \quad (5-11)$$

Hierin stehen k_1 und k_2 für schüttungsspezifische Konstanten, wobei häufig $k_1 = 150$ und $k_2 = 1,75$ gesetzt wird. Die weiteren Parameter sind die dynamische Viskosität des Gases η_g , die Gasdichte ρ_g , die Leerrohrgeschwindigkeit des Gases $v_{g,LR}$, der Partikeldurchmesser d_p und die Porosität ε des Adsorbens.

Bis auf die dynamische Viskosität des Gases sind alle benötigten Variablen bekannt. Zur Berechnung der Viskosität von Gasgemischen kann die Mischungsregel von *Wilke* [17] herangezogen werden:

$$\eta_{id,mix} = \sum_i \frac{y_i \cdot \eta_i}{\sum_j y_j \cdot F_{ij}} \quad (5-12)$$

mit

$$F_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}]^2}{\sqrt{8(1 + M_i/M_j)}} \quad (5-13)$$

Hierin sind y_i die Molanteile, M_i das Molekulargewicht und η_i die Reinstoffviskosität. Die temperaturabhängige Reinstoffviskosität wird für Prozessrechnungen über folgendes Polynom berechnet [17]:

$$\eta_{id} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (5-14)$$

Die Druckabhängigkeit der Gemischviskosität wird über die Gleichung nach *Lucas* [17] berücksichtigt. Für $1 \leq T_r \leq 40$ und $0 \leq P_r \leq 100$ gilt:

$$\eta_{mix} = \eta_{id,mix} \cdot Y \cdot F_p \quad (5-15)$$

$$Y = 1 + \frac{AP_r^E}{BP_r^F + (1 + CP_r^D)^{-1}} \quad (5-16)$$

$$A = \frac{0.001245}{T_r} \exp(5.1726T_r^{-0.3286}) \quad (5-17)$$

$$B = A(1.6553T_r - 1.2723) \quad (5-18)$$

$$C = \frac{0.4489}{T_r} \exp(3.0578T_r^{-37.7332}) \quad (5-19)$$

$$D = \frac{1.7368}{T_r} \exp(2.231T_r^{-7.6351}) \quad (5-20)$$

$$E = 1.3088 \quad (5-21)$$

$$F = 0.9425 \exp(-0.1853T_r^{0.4489}) \quad (5-22)$$

$$F_P = \frac{1+(F_P^{id}-1)Y^{-3}}{F_P^{id}} \quad (5-23)$$

Für $T_r < 1$ und $P < P^S(T_r)$ gilt:

$$\frac{\eta_{mix}}{10^{-7} \text{ Pas}} = Y \frac{F_P}{\xi} \quad (5-24)$$

$$Y = 0.6 + 0.76P_r^A + (6.99P_r^B - 0.6)(1 - T_r) \quad (5-25)$$

$$A = 3.262 + 14.98P_r^{5.508} \quad (5-26)$$

$$B = 1.39 + 5.746P_r \quad (5-27)$$

$$F_P = \frac{1+(F_P^{id}-1)\left[\frac{Y}{(\eta_{id,mix}/10^{-7} \text{ Pas})\xi}\right]}{F_P^{id}} \quad (5-28)$$

Für Anwendungen mit hohen Drücken sollen nach [17] folgende Mischungsregeln in oben angegebenen Formeln eingesetzt werden:

$$T_{c,mix} = \sum_i y_i T_{ci} \quad (5-29)$$

$$P_{c,mix} = RT_{c,mix} \frac{\sum_i y_i z_{ci}}{\sum_i y_i v_{ci}} \quad (5-30)$$

$$M_{mix} = \sum_i y_i M_i \quad (5-31)$$

$$F_{P,mix}^{id} = \sum_i y_i F_{P,i}^{id} \quad (5-32)$$

$$\xi = 0.176 \left(\frac{T_{c,mix}}{K}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{M_{mix}}{g/mol}\right)^{-1/2} \cdot \left(\frac{P_{c,mix}}{bar}\right)^{-2/3} \quad (5-33)$$

$$\mu_{r,i} = 52.46 \left(\frac{\mu_i}{Debye}\right)^2 \cdot \frac{P_c}{bar} \cdot \left(\frac{T_c}{K}\right)^{-2} \quad (5-34)$$

$$F_{P,i}^{id} = 1 \text{ für } 0 \leq \mu_{r,i} \leq 0.022 \quad (5-35)$$

$$T_r = \frac{T}{T_{c,mix}} \quad (5-36)$$

$$P_r = \frac{P}{P_{c,mix}} \quad (5-37)$$

Mit diesen Formeln kann der längenspezifische Druckverlust im Adsorber berechnet werden. Dieser ist eine Funktion der Viskosität des Gasgemisches, welche wiederum von den Molanteilen in den einzelnen Volumselementen des Adsorbers abhängt. Da sich die Zusammensetzung über den Adsorber verändert und nicht in jedem einzelnen Element die gesamte Berechnung des Druckverlusts durchgeführt werden soll, wird zur Vereinfachung die Zusammensetzung des Einsatzstromes verwendet.

Exemplarisch wird auf den folgenden Seiten der Druckverlust für das vorliegende Gasgemisch aus der Ethylenanlage (siehe Abschnitt 3.4) dargestellt.

Die benötigten Stoffdaten der vier Komponenten Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethen sind in Tab. 5-1 angegeben.

	Wasserstoff	Methan	Ethan	Ethen
Molanteil y_i	0,2019	0,3416	0,0810	0,3755
Molekulargewicht M_i [g/mol]	2,02	16,04	30,07	28,05
Kritische Temperatur T_c [K]	33,1	190,6	305,4	282,4
Kritischer Druck P_c [bar]	13,1	46,0	48,7	50,4
Kritische Dichte ρ_c [kg/m ³]	31,0	163,0	207,0	214,0
Dipolmoment μ_i [debye]	0	0	0	0

Tab. 5-1: Stoffdaten für Druckverlust aus [18]

In Tab. 5-2 sind die Koeffizienten für Gleichung 5-14 angegeben.

	Wasserstoff	Methan	Ethan	Ethen
A ($\cdot 10^5$)	0,18024	-0,07759	-0,04537	-0,06216
B ($\cdot 10^7$)	0,27174	0,50484	0,35537	0,39695
C ($\cdot 10^{10}$)	-0,13395	-0,43101	-0,09658	-0,12059
D ($\cdot 10^{12}$)	0,00585	0,03118		
E ($\cdot 10^{15}$)	-0,00104	-0,00981		

Tab. 5-2: Koeffizienten aus [18]

Als Adsorbens wird Aktivkohle mit einer Porosität von $0,7476 \text{ m}^3/\text{m}^3$ und einem Partikeldurchmesser von 4 mm verwendet. Der Druckverlust wird bei drei verschiedenen Drücken (1 bar, 10 bar, 30 bar) und Temperaturen (-30°C , 0°C , 30°C) berechnet, folgende Ergebnisse werden erzielt.

	Leerrohrgeschwindigkeit v_s [m/s]		
	1 bar	10 bar	30 bar
$-30^\circ\text{C} / 243,15\text{K}$	0,2985	0,0943	0,0520
$0^\circ\text{C} / 273,15\text{K}$	0,3217	0,0985	0,0584
$30^\circ\text{C} / 303,15\text{K}$	0,3429	0,1094	0,0590

Tab. 5-3: Leerrohrgeschwindigkeit

	Gasdichte ρ_{Gas} [kg/m^3]		
	1 bar	10 bar	30 bar
$-30^\circ\text{C} / 243,15\text{K}$	0,9327	9,3269	27,9807
$0^\circ\text{C} / 273,15\text{K}$	0,8303	8,3025	24,9076
$30^\circ\text{C} / 303,15\text{K}$	0,7481	7,4809	22,4427

Tab. 5-4: Gasdichte

Gasviskosität η_{Gas} [Pa s]			
	1 bar	10 bar	30 bar
-30°C / 243,15K	8,8177E-06	8,9722E-06	9,5447E-06
0°C / 273,15K	9,8262E-06	9,9565E-06	1,0446E-05
30°C / 303,15K	1,0807E-05	1,0919E-05	1,1335E-05

Tab. 5-5: Gasviskosität

Längenspezifischer Druckverlust $\Delta P/H$ [bar/m]			
	1 bar	10 bar	30 bar
-30°C / 243,15K	2,5707E-04	2,3132E-04	2,0677E-04
0°C / 273,15K	2,7220E-04	2,2695E-04	2,3304E-04
30°C / 303,15K	2,8535E-04	2,5338E-04	2,1625E-04

Tab. 5-6: Längenspezifischer Druckverlust

Aus Tab. 5-6 ist deutlich ersichtlich, dass sich der längenspezifische Druckverlust im Größenbereich von 10^{-4} bar/m bewegt. In diesem Temperatur- und Druckbereich ist er damit vernachlässigbar klein. Ursache dafür ist die vergleichsweise sehr geringe Leerrohrgeschwindigkeit. Da sich die weiteren Arbeiten in dem hier exemplarisch dargestellten Temperatur- und Druckbereich bewegen, ist keine weitere Vorgehensweise und keine Modifikation des Algorithmus notwendig. Die Annahme des konstanten Drucks über die gesamte Adsorberlänge bleibt bestehen.

5.3 Einfluss der Adsorberlänge

In diesem Kapitel soll die Auswirkung der unterschiedlichen Adsorberlänge anhand der Durchbruchkurven aus dem Algorithmus dargestellt werden. Bei isothermen Prozessen beeinflusst die Schütthöhe des Adsorbens lediglich die Zykluszeit eines PSA-Prozesses und hat keinen Einfluss auf Produktreinheit und Ausbeute. [1]

Der Adsorptionsprozess wird mit folgenden Parametern und Daten simuliert. Vor der Berechnung wird der Adsorber bei Adsorptionsdruck gesättigt.

Feed	3136,28 kmol/h
Zusammensetzung	$y_{H_2} = 0,3715$ $y_{CH_4} = 0,6285$
Adsorbens	Aktivkohle
Adsorptionsdruck	1000 kPa
Temperatur	273,15 K
Anzahl der Adsorber	6 (12)
Adsorberlänge	2, 3, 4, 5 m
Adsorptionszeit	1000 s
Δx	0,05 m
Δt	0,01 s

Tab. 5-7: Parameter Adsorberlänge

Die Berechnung des Adsorptionsprozesses liefert folgende Durchbruchkurven der beiden Komponenten Wasserstoff und Methan (Abb. 5-1, Abb. 5-2). Hierbei wird die Konzentration in $[\text{mol}/\text{m}^3]$ am Austritt des Adsorbers in Abhängigkeit der dimensionslosen Zeit t dargestellt, die sich nach Formel 4-28 berechnet. Die dimensionslose Zeit dient dazu, die Durchbruchkurven der unterschiedlichen Adsorberlängen besser vergleichen zu können, da bei einem kürzeren Adsorber auch die Komponenten früher durchbrechen.

$$t[-] = \frac{t \cdot v_g}{l} \quad (5-38)$$

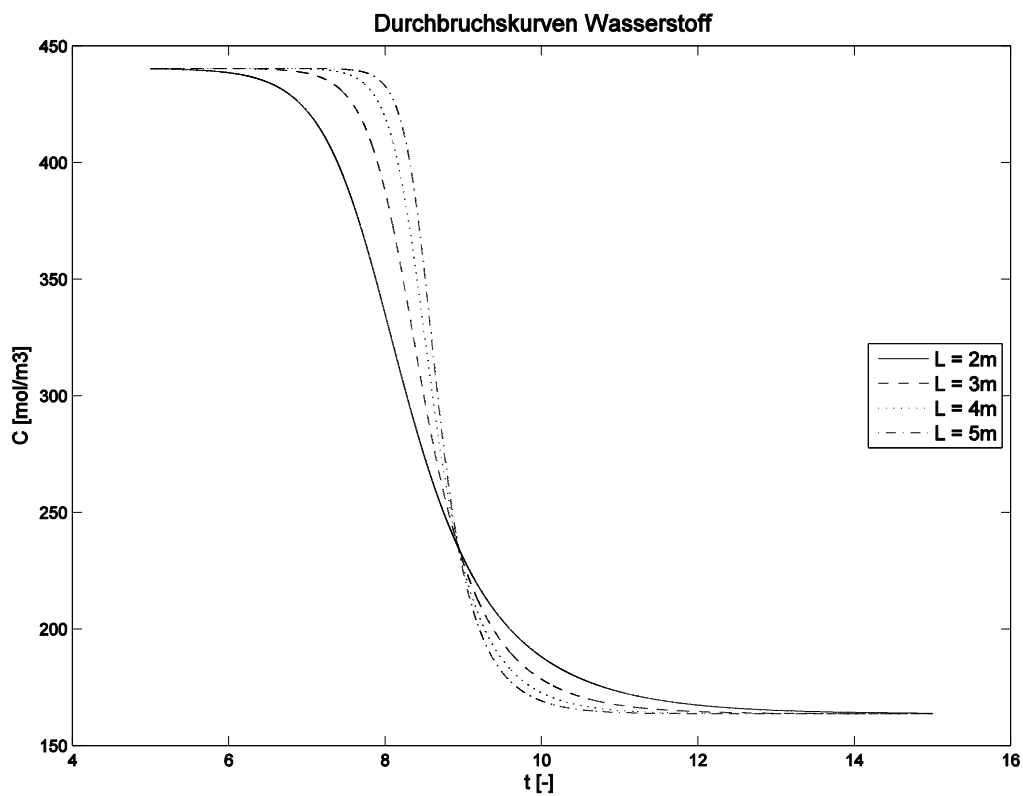


Abb. 5-1: Durchbruchskurven von Wasserstoff

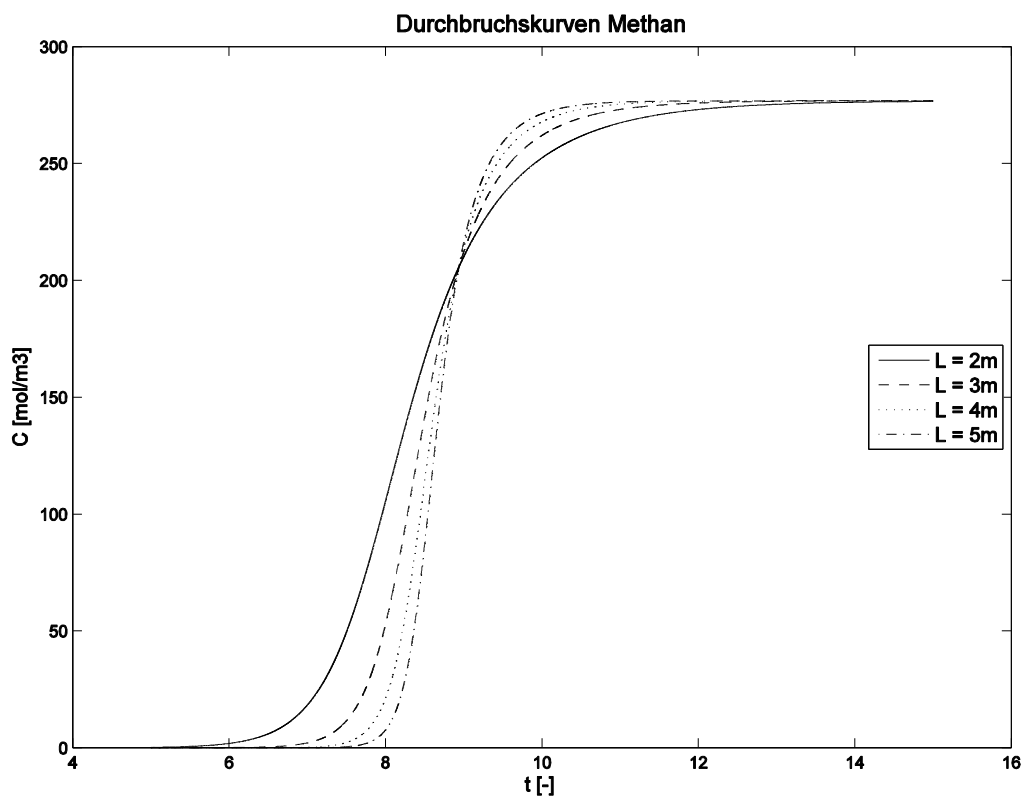


Abb. 5-2: Durchbruchskurven von Methan

Abb. 5-1 und Abb. 5-2 zeigen den zunächst konstanten Austrittsstrom des reinen Wasserstoffs aufgrund der Sättigung vor dem Adsorptionsprozess. Ab einem gewissen Zeitpunkt beginnt das Methan, das den Wasserstoff zum Teil aus der Adsorbatphase verdrängt, durchzubrechen und dessen Konzentration steigt schlussendlich bis zur Eintrittskonzentration. Im Gegenzug sinkt die Konzentration des Wasserstoffs in der Gasphase und erreicht die Eintrittskonzentration. Mit steigender Adsorberlänge werden die Durchbruchskurven steiler und nähern sich einer Sprungfunktion an, welche, bedingt durch den kinetischen Faktor, nicht erreicht wird. Die Durchbruchskurven werden mit der Betthöhe steiler, da sich mit steigender Länge auch die Anzahl an Trennstufen erhöht. Die Massen-Transfer-Zone wird somit in Strömungsrichtung schmaler. Das Adsorbens im Bereich des Gasaustritts reichert sich während der Adsorption mit Methan an, das zu Beginn in diesem Bereich in geringen Mengen in der Gasphase vorhanden ist, da es zum Teil bereits adsorbiert wurde, und vor dem Austritt vollständig adsorbiert wird. Wenn im Großteil des Adsorbers bereits Gleichgewicht vorliegt, steigt auch die Menge des Methans in der Gasphase bis zur Eintrittskonzentration an. Da das Adsorbens am Gasaustritt mit der Zeit bereits mit Methan beladen wurde, steigt auch die Konzentration am Austritt schneller als am Eintritt.

5.4 Zyklusstabilität

Die vier Prozessschritte Adsorption, Entspannen, Spülen und Druckaufbau bilden im Algorithmus einen Durchlauf. Jeder Durchlauf beginnt mit der Adsorption, die als Startwerte für Zusammensetzung und Beladung in den Volumselementen die Endwerte des Druckaufbaus aus dem vorangegangenen Durchlauf heranzieht. Da der nächste Durchlauf nun veränderte Startwerte als der vorangegangene vorweist und zusätzlich die Prozesse „Spülen“ und „Druckaufbau“ mittels der Raffinatzusammensetzung des aktuellen Durchlaufs berechnet werden, werden auch veränderte Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung und Beladung im Adsorber sowie der Produktströme erzielt. Daher soll hier versucht werden, den Einfluss der Anzahl an Durchläufen darzustellen und es soll gezeigt werden, ob ein konstanter Grenzwert und damit ein „stationärer“ Prozess erreicht wird. Dies bedeutet, dass jeder weitere Durchlauf konstant gleiche Ergebnisse liefert und keine weitere Berechnung notwendig ist.

Die hier berechneten Trennprozesse wurden zu einem Zeitpunkt durchgeführt, bei dem im 1. Durchlauf vor Beginn des ersten Adsorptionsschrittes keine Sättigung des Adsorbers mit Wasserstoff und kein Konzentrations- bzw. Druckausgleich zwischen den Volumselementen stattgefunden hat. Die Adsorption des ersten Durchlaufs beginnt in diesem Fall mit einem komplett evakuierten Adsorber. Dies hat natürlich einen großen Einfluss auf die Berechnung, da z.B. während dieser ein starkes Druckgefälle innerhalb des Adsorbers entsteht. Sobald das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, stellt sich aber der vorgegebene Adsorptionsdruck ein. Erst ab dem 2. Durchlauf findet der beschriebene Druckausgleich zwischen den Volumselementen statt. Daraus folgt, dass die Ergebnisse ab dem 2. Durchlauf aussagekräftig sind und der erste Durchlauf zum „Befüllen“ des Adsorbers verwendet wird. Trotz der zum Teil veränderten Version im Vergleich zur aktuellen können anschauliche Ergebnisse geliefert werden, da in diesem Fall nicht die Qualität der Ergebnisse relevant ist, sondern einzig betrachtet wird, ob ein Grenzwert erreicht werden kann.

Als Einsatz in den folgenden Trennprozessen dient das vorliegende Gasgemisch aus Abschnitt 3.4, bestehend aus den vier Komponenten Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethen (Tab. 3-1). In den einzelnen Trennprozessen variiert die Adsorptionszeit,

die über alle Durchläufe konstant bleibt. Zusätzlich greift eine Abbruchbedingung, sobald im Adsorptionsprozess die Komponenten Ethan und Ethen durchzurechnen beginnen und die Unreinheit des Raffinats 2,5 mol% überschreitet. In diesem Fall kann sich die Adsorptionszeit verkürzen. Für den Entspannungsprozess wird die Gasgeschwindigkeit des Adsorptionsprozesses verwendet und dementsprechend dieselbe Courant-Zahl. Daher wird die Dauer der Entspannung größer sein als die der Adsorption. Als zusätzliche Abbruchbedingung, neben dem Desorptionsdruck, wird eine maximale Dauer von 1000 Sekunden eingestellt. Die Dauer des Spülprozesses ist gleich der Dauer der Adsorption und der Druckaufbau darf die Zeit der Entspannung nicht überschreiten.

In Tab. 5-8 sind die vorgegebenen Parameter der Trennprozesse aufgelistet.

Nr	1	2	3	4	5
t_{ads} [s]	200	220	240	250	260
Δt [s]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Δx [m]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
P_{ads} [kPa]	2000	2000	2000	2000	2000
P_{des} [kPa]	100	100	100	100	100
T [K]	273	273	273	273	273

Tab. 5-8: Trennprozessparameter-Zyklusstabilität

Die Diagramme der Konzentrationsprofile im Adsorber und der Molanteile der Produktströme sind im Anhang (Abschnitt 10.5) abgebildet. Exemplarisch sind in Abb. 5-3 und Abb. 5-4 die Konzentrationsprofile von Ethen bei einer Adsorptionszeit von 200s bzw. 250s dargestellt.

Aus den Diagrammen ist zu erkennen, dass die Zusammensetzungen der Produktströme und die Konzentrationsverläufe über der Adsorberlänge bei einer konstanten Adsorptionszeit von 200s einen Grenzwert erreichen und damit mit steigender Anzahl an Durchläufen trotzdem konstant bleiben (siehe Abb. 5-3). Bei einer Adsorptionszeit von 220s wird, ebenso bei 240s, in weiterer Folge ein Grenzwert erreicht werden. Jedoch ist in beiden Fällen eine größere Anzahl an

Durchläufen als hier gezeigt notwendig. Bei 250s ändert sich die Raffinatzusammensetzung auch nach 10 Durchläufen noch stark, die Konzentrationsprofile wandern stetig in Richtung Adsorbierende (siehe Abb. 5-4). Bei 260s wird ab dem 8. Durchlauf die zulässige Unreinheit im Raffinat überschritten, die Molanteile und Konzentrationsverläufe bleiben annähernd gleich, die Adsorptionszeit verkürzt sich aber mit jedem weiteren Durchlauf, daher wird kein Grenzwert erreicht.

Mit steigender Adsorptionszeit werden demnach mehr Durchläufe benötigt. Ein ausschlaggebender Grund dafür ist die Raffinatzusammensetzung aus dem Adsorptionsprozess. Die aktuelle Zusammensetzung dient als Einsatz in den Spül- und Druckaufbauprozess und beeinflusst somit zusätzlich deren Ergebnisse. Im Fall einer Adsorptionszeit von 200s bleibt die Raffinatzusammensetzung konstant und daher erreichen auch die weiteren Prozesse einen Grenzwert, da sich der Faktor des Einsatzes nicht mehr ändert.

Das bedeutet, in weiteren Untersuchungen, in denen ein „stationärer“ Prozess erwünscht ist, muss darauf geachtet werden, dass die unerwünschten Komponenten im Raffinat nicht durchbrechen, da diese den „stationären“ Prozess beeinträchtigen, und eine konstante Raffinatzusammensetzung über alle Durchläufe gewährleistet ist.

Die Erkenntnis aus diesen Trennprozessen war ausschlaggebend für die Einbindung der unerwünschten Bettlänge (LUB) in den Algorithmus. Damit ist ein Abbruchkriterium enthalten, das erfüllt ist, sobald die Konzentrationsfront der unerwünscht gewählten Komponenten die LUB erreicht haben und diese Komponenten somit nicht ins Raffinat gelangen.

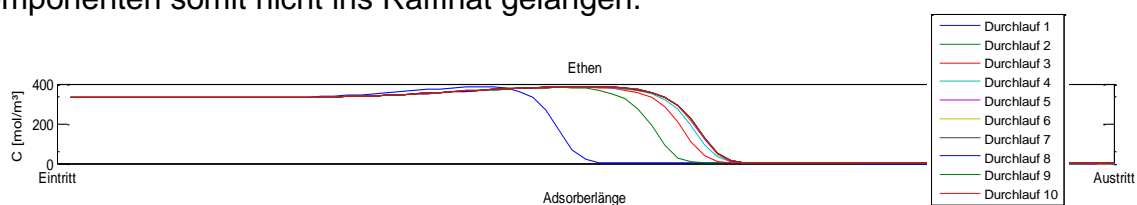


Abb. 5-3: Konzentrationsprofil von Ethen bei $t=200s$

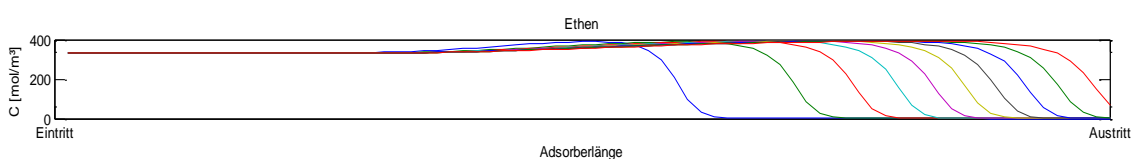


Abb. 5-4: Konzentrationsprofil von Ethen bei $t=250s$

6 Abtrennung von Wasserstoff

In diesem Kapitel wird versucht, das vorgegebene Gasgemisch (Tab. 3-1) mittels Adsorption aufzutrennen, sodass der Wasserstoff über das Raffinat möglichst rein gewonnen wird und das Extrakt die restlichen drei Komponenten beinhaltet. Dazu sind geeignete Einstellungen und Parameter für die Berechnung zu wählen. Für den weiteren industriellen Prozess sind definierte Produktreinheiten gefordert.

In der Ethylenanlage der OMV wird das Gasgemisch in einem mehrstufigen Prozess mittels Tiefsiededestillation aufgetrennt. Ein Teil des produzierten Ethens wird in einem Kältekreislauf zur Kühlung genützt, der Rest wird verkauft. Die geforderte Reinheit des Ethenstromes ist mit 98 vol% angegeben. Die erforderliche Reinheit des Wasserstoffs liegt bei 85 vol%, der hauptsächlich innerhalb der Anlage für verschiedene Hydrierungsprozesse verwendet wird. Das erzeugte Methan wird zur Befeuerung der Spaltgasöfen verwendet. Die Reinheit spielt dabei keine große Rolle, Verunreinigungen gelten jedoch als Verlust. Das erzeugte Ethan wird wieder dem Spaltofen zugeführt, folglich werden Verunreinigungen im Kreis geführt und verringern den Wirkungsgrad des Trennprozesses. [9] [1]

6.1 Auswahl des Adsorbens

Für die Berechnung des Adsorptionsprozesses wird zunächst ein geeignetes Adsorbens aus den im Algorithmus voreingestellten Möglichkeiten ausgewählt. Aufgrund fehlender Informationen bei ETS-10, Zeolith 13X und Silicalite-1 stehen Aktivkohle und Zeolith 5A zur Auswahl. Als Kriterium werden die Mehrkomponenten-Isothermen mit der Einsatzzusammensetzung herangezogen, welche bei unterschiedlichen Temperaturen im Anhang (Seite 101/102) dargestellt sind.

Aus den Diagrammen (Abb. 10-1, Abb. 10-4) ist deutlich erkennbar, dass die Gleichgewichtsbeladung von Wasserstoff, sowohl auf Aktivkohle als auch auf Zeolith 5A, im Vergleich zu den restlichen Komponenten am niedrigsten ist. Folglich wird der Wasserstoff über das Raffinat gewonnen. Auf Aktivkohle (Abb. 10-1, Abb. 10-2, Abb. 10-3) wird zwar mit steigender Temperatur weniger an Ethan und Ethen, aber mehr an Methan adsorbiert. Das bedeutet, die Differenz der Beladungen zwischen den zu

adsorbierenden Komponenten und dem Wasserstoff wird größer und Methan, Ethan und Ethen brechen später durch als Wasserstoff, die Adsorptionszeit wird verlängert. Anders verhält es sich bei Zeolith 5A (Abb. 10-4, Abb. 10-5, Abb. 10-6). Zwar werden auch hier mit steigender Temperatur die Gleichgewichtsbeladungen geringer, die entscheidende Differenz zwischen Wasserstoff, Methan und, in diesem Fall, Ethan bleibt jedoch annähernd gleich.

Weiters ist zu beobachten, dass bei einer Temperatur von 234,1 K sowohl bei Aktivkohle (Abb. 10-1), als auch bei Zeolith 5A (Abb. 10-4), die Beladungen beginnend am Nullpunkt sehr steil bis zur Maximalbeladung ansteigen und danach mit weiter steigendem Druck annähernd konstant bleiben. Im Entspannungsprozess sollten sich bei Herabsetzung des Drucks die Beladungen senken, um eine Desorption hervorzurufen. Bei dieser Temperatur müsste der Desorptionsdruck unter 1 bar gesetzt werden, damit ein wesentlicher Unterschied zur Beladung bei Adsorptionsdruck herrscht. Bei einer Temperatur von 303,15 K (Abb. 10-3, Abb. 10-6) sind die Steigungen der Beladungsverläufe beginnend am Nullpunkt geringer und nähern sich anschließend mit steigendem Druck langsam der Maximalbeladung an. Hier tritt ein wesentlicher Unterschied der Beladungen zwischen einem Adsorptionsdruck von beispielsweise 30 bar und einem Desorptionsdruck von 1 bar auf. Bei einem Vergleich zwischen Aktivkohle (Abb. 10-3) und Zeolith 5A (Abb. 10-6) ist ersichtlich, dass die Gleichgewichtsbeladungen der Komponenten Methan, Ethan und Ethen bei Aktivkohle deutlich höher als bei Zeolith 5A sind, es wird somit bei einem Adsorptionsprozess mehr im Adsorber gespeichert.

Aufgrund dieser Überlegungen wird Aktivkohle als Adsorbens für die folgenden Trennprozesse gewählt. Der isotherme Prozess soll bei einer Temperatur von 303,15 K berechnet werden.

6.2 Eingabe-Parameter

In Tab. 6-1 sind die wesentlichen Eingabe-Parameter der folgenden Trennprozesse angegeben.

Adsorbens	Aktivkohle
Einsatz [kmol/h]	H ₂ = 1164,98 CH ₄ = 1971,30 C ₂ H ₆ = 467,62 C ₂ H ₄ = 2166,63
T [K]	303,15
nAdsorber [#]	6
L [m]	4
Δx [m]	0,05
Δt [s]	0,01

Tab. 6-1: Eingabe-Parameter der Trennprozesse (1)

Die Adsorptionszeit t_{ads} soll ausreichend groß gewählt werden (im Bereich von 300s). Der Adsorptionsprozess wird bei jedem Trennprozess und jedem Durchlauf abgebrochen, sobald die Gesamtkonzentration von Methan, Ethan und Ethen an der Grenze zur unbenutzten Bettlänge (LUB) die festgelegte Verunreinigung von 1 mol/m³ überschreitet. Die unbenutzte Bettlänge wird zunächst, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, berechnet. Für die HD-Spülung wird, falls im jeweiligen Trennprozess durchgeführt, eine Zeit ($t_{HDspuel}$) von 50 Sekunden gewählt. Die Spülzeit (t_{spuel}) soll gleich der Adsorptionszeit sein. In jedem Trennprozess wird vor dem 1. Durchlauf der Adsorber mit Wasserstoff gesättigt. Der Druckaufbau erfolgt mittels Raffinat im Gegenstrom zum Einsatz. Die Gaseintrittsgeschwindigkeit soll dabei gleich der Gasgeschwindigkeit beim Adsorptionsprozess sein. Der Entspannungs- und Druckaufbauprozess werden beendet, sobald der geforderte Druck erreicht ist und sich in jedem Kontrollvolumen des Adsorbers ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase eingestellt hat. Als Abbruchkriterium wird dabei eine maximale Veränderung der Konzentrationen der vier Komponenten von 10⁻⁵ mol/m³ innerhalb eines Zeitschritts gewählt.

Insgesamt werden neun verschiedene Trennprozesse durchgeführt. Die unterschiedlichen Eingabe-Parameter sind in Tab. 6-2 aufgelistet.

Trennprozess	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P_{ads} [kPa]	3253	3253	1500	1000	1000	1000	1000	1000	1000
P_{des} [kPa]	100	100	100	100	100	200	100	100	100
$t_{desstopvorgabe}$	t_{ads}	t_{ads}	$t_{ads}/2$	$t_{ads}/3$	$t_{ads}/3$	$t_{ads}/4$	$t_{ads}/3$	$t_{ads}/3$	$t_{ads}/3$
Durchläufe [#]	100	20	20	20	20	20	15	20	15
LUB [m]	berechnet	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HD-Spülung	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
Spülgas-Recycle	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓
HD-Spülgas zu Raffinat	-	-	-	-	-	-	-	✓	✓

Tab. 6-2: Eingabe-Parameter der Trennprozesse (2)

Der Adsorptionsdruck von 3253 kPa entspricht jenem Druck, bei dem das Gasgemisch vorliegt (siehe Abschnitt 3.4). Zur Berechnung der mittleren Gasaustrittsgeschwindigkeit während des Entspannungsprozesses wird für $t_{desstopvorgabe}$ die Adsorptionszeit bzw. die verkürzte Adsorptionszeit als Abschätzung für die vorzugebende Entspannungszeit gewählt. Im ersten Trennprozess werden zunächst 100 Durchläufe berechnet, um zu erkennen, ab welchem Durchlauf der gesamte Prozess konstant bleibt. Nach Auswertung dieses Trennprozesses kann die benötigte Anzahl herabgesetzt werden. Werden die Ergebnisse der einzelnen Durchläufe je Trennprozess verglichen, so erkennt man, dass bereits ab dem 10. Durchlauf praktisch konstante Ergebnisse berechnet werden. Der gesamte Prozess ist nach 20 Durchläufen stabil („stationär“). Dies belegt auch die Bilanz aller ein- und austretenden Ströme des 20. Durchlaufs (Tab. 10-25). Es tritt somit keine Anreicherung einer Komponente im Adsorber mehr auf, der Speicherterm bleibt von Durchlauf zu Durchlauf konstant. In den ersten Durchläufen tritt, aufgrund der Sättigung vor dem Prozess, mehr Wasserstoff aus und es reichern sich Methan, Ethan und Ethen im Adsorber an. Ab Durchlauf 10 treten keine entscheidenden Änderungen mehr auf und die Ergebnisse bleiben bis zum 20. Durchlauf konstant.

6.3 Auswertung und Beschreibung der Trennprozesse 1-9

Zur Auswertung der Trennprozesse werden die Molanteile von Wasserstoff der Produktströme (Raffinat, austretendes HD-Spülgas, Extrakt und austretendes Spülgas) und die Recoveries von Wasserstoff herangezogen. Die Recovery gibt den prozentuellen Anteil der Einsatzmenge einer Komponente an, der in den angegebenen Produktstrom gelangt. In Tab. 6-3 sind die Molanteile, in Tab. 6-4 die Recoveries von Wasserstoff aller Trennprozesse zusammengefasst. In diesen Tabellen und in weiterer Folge bezeichnet das Raffinat-Produkt den aus dem Adsorbersystem austretenden Raffinatstrom, also die Menge des Raffinats abzüglich der Menge des eintretenden Spülgases und des Druckaufbaus. Der Begriff Extrakt-Produkt bezeichnet in weiterer Folge den aus dem Adsorbersystem austretenden Extraktstrom, also die Menge des Extrakts abzüglich, falls eingesetzt, der Menge des eintretenden HD-Spülgases.

Die weiteren Ergebnisse wie Prozesszeiten (Tab. 10-17), Molmengen (Tab. 10-18), Molanteile aller Komponenten (Tab. 10-19 bis Tab. 10-21) und Recoveries aller Komponenten (Tab. 10-22 bis Tab. 10-24) befinden sich im Anhang.

Bezüglich Reinheiten und Recoveries von Wasserstoff erzielt Trennprozess 9 die höchste Produktausbeute und erfüllt die Anforderungen, den Wasserstoff möglichst rein und das Extrakt möglichst wasserstoffarm zu gewinnen. 95% des eingesetzten Wasserstoffs werden mit einer Reinheit von 95 mol% über das Hydriergas gewonnen. Wird kein Spülgasrecycle eingesetzt, so erzielt Trennprozess 8 die höchste Produktausbeute und erfüllt die Anforderungen. In diesem Fall werden rund 55% des eingesetzten Wasserstoffs mit einer Reinheit von 95 mol% über das Hydriergas gewonnen. Die Beschreibung der einzelnen Trennprozesse befindet sich in den nächsten Abschnitten.

Die Rechenzeiten für einen kompletten Durchlauf (Adsorption, HD-Spülen, Entspannen, Spülen und Druckaufbau) aller Trennprozesse liegen bei einem Core i3 Prozessor (2,26 GHz) je nach Prozessbedingungen zwischen 6 und 10 Minuten. Bei einer Berechnung von 20 Durchläufen liegen die Rechenzeiten somit zwischen 2 und 3,5 Stunden.

Molanteil von Wasserstoff [%]									
Trennprozess	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Raffinat	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00
HD-Spülgas					75,49	76,87	83,35	75,49	83,35
Extrakt	15,86	12,27	8,60	7,56	0,38	0,54	0,74	0,38	0,74
Spülgas	22,25	20,67	28,85	33,68	29,09	30,99	29,73	29,09	29,73
Hydriergas								95,00	95,00
Heizgas								35,91	42,08

Tab. 6-3: Molanteile von Wasserstoff

Recoveries von Wasserstoff [%]									
Trennprozess	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Raffinat-Produkt	21,41	39,33	41,86	32,17	31,58	-10,19	58,14		
HD-Spülgas					26,43	27,96	38,94		
Extrakt-Produkt	66,65	49,06	30,87	25,52	1,10	1,12	2,88	1,10	2,88
Spülgas	11,94	11,60	27,28	42,31	40,89	81,11		40,89	
Hydriergas								54,82	95,06
Heizgas								3,19	2,02

Tab. 6-4: Recoveries von Wasserstoff

6.3.1 Trennprozess 1

Das Raffinat besteht praktisch zu 100% aus Wasserstoff und übersteigt damit die geforderte Reinheit von 85% deutlich. Dennoch weisen das Extrakt und das austretende Spülgas einen hohen Wasserstoffanteil auf. Dieser müsste in weiteren Trennungsprozessen aus dem Gemisch entfernt werden. Um den Wasserstoffanteil im Extrakt zu senken, gibt es in diesem Fall zwei Möglichkeiten. Erstens kann die unbenutzte Bettlänge, die annähernd zu 100% aus Wasserstoff besteht, händisch verkürzt werden. Der Adsorptionsprozess wird dadurch zusätzlich verlängert, der Gasraum mit reinem Wasserstoff im Bereich des Adsorberaustritts nimmt ab und folglich tritt weniger Wasserstoff im anschließenden Entspannungsprozess aus. Zweitens kann der Adsorptionsdruck herabgesetzt werden. Zwar verringern sich dadurch die Gleichgewichtsbeladungen aller Komponenten, aber entscheidend ist dabei, dass durch den geringeren Druck sich eine geringere Molmenge in der Gasphase befindet und dadurch im unbenutzten Bett weniger Wasserstoff vorhanden ist. Durch die Herabsetzung des Adsorptionsdrucks kann auch Energie eingespart werden und die Raffinat-Ausbeute wird erhöht, da für den Druckaufbau eine geringere Menge vom Raffinat abgezweigt werden muss.

6.3.2 Trennprozess 2

Um den Anteil des Wasserstoffs im Extrakt im Vergleich zu Trennprozess 1 zu senken, wird die unbenutzte Bettlänge nicht berechnet, sondern in diesem Trennprozess und in weiterer Folge mit 0,1 Meter vorgegeben.

Das Raffinat besteht praktisch zu 100% aus Wasserstoff und übersteigt damit deutlich die geforderte Reinheit von 85%. Das Extrakt und das austretende Spülgas weisen weiterhin einen hohen Wasserstoffanteil auf. Durch die Verkürzung der unbenutzten Bettlänge im Vergleich zu Trennprozess 1 kann der Anteil im Extrakt um rund 3% und im Spülgas um rund 2% gesenkt werden.

6.3.3 Trennprozess 3

Um den Wasserstoffanteil im Extrakt und Spülgas im Vergleich zu Trennprozess 2 weiter zu senken, wird der Adsorptionsdruck herabgesetzt. Trotz dieser Verringerung des Drucks und der damit verbundenen geringeren Gleichgewichtsbeladung hat sich die Adsorptionszeit verlängert. Den Grund dafür liefert der größere Durchmesser des Adsorbers bei gleichbleibendem Einsatzstrom und gleichbleibender Anzahl an Adsorbern. Durch den niedrigeren Druck wird ein größeres Volumen benötigt, damit erhöhen sich die Adsorbensmasse und die Kapazität, um Moleküle aufzunehmen. Der Verlust an Raffinat, das für Druckaufbau und Spülung benötigt wird, wird aufgrund des geringeren Drucks und der damit verbundenen geringeren Molmenge verringert.

Das Raffinat besteht praktisch zu 100% aus Wasserstoff und übersteigt damit deutlich die geforderte Reinheit von 85%. Der Wasserstoffanteil im Extrakt kann durch den niedrigeren Druck und der verkürzten unbenutzten Bettlänge im Vergleich zu Trennprozess 2 um weitere 4% verringert werden. Der Anteil im Spülgas steigt allerdings um rund 8% an.

6.3.4 Trennprozess 4

Der Adsorptionsdruck wird im Vergleich zu Trennprozess 3 weiter herabgesetzt, um den Wasserstoffanteil im Extrakt zu senken.

Das Raffinat besteht praktisch zu 100% aus Wasserstoff und übersteigt damit deutlich die geforderte Reinheit von 85%. Der Wasserstoffanteil im Extrakt kann durch den niedrigeren Druck und der verkürzten unbenutzten Bettlänge im Vergleich zu Trennprozess 3 um weitere 1% verringert werden. Der Anteil im Spülgas steigt um rund 5% an.

6.3.5 Trennprozess 5

Abb. 6-1 zeigt das Fließschema des Trennprozesses 5 inklusive der Bilanzgrenze zur Berechnung der Recoveries in Tab. 6-4.

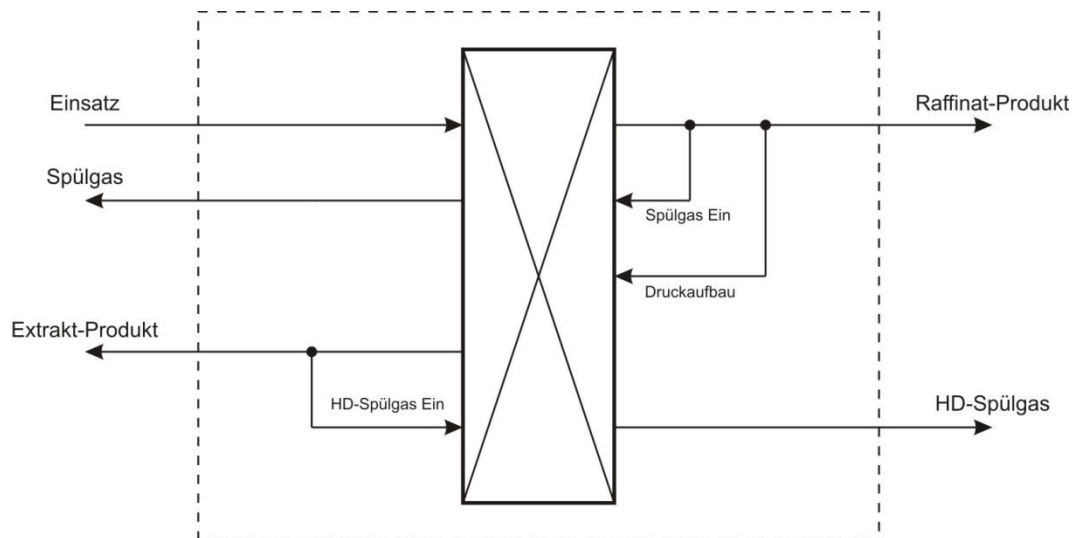


Abb. 6-1: Fließschema Trennprozess 5

Um den Wasserstoffanteil im Extrakt im Vergleich zu den bisherigen Trennprozessen weiter zu senken und damit die Reinheit des Extrakts zu erhöhen, wird zwischen dem Adsorptionsprozess und der Entspannung eine Hochdruckspülung mittels Extrakt eingesetzt. Die Dauer dieses Prozesses wird mit 50 Sekunden festgelegt. Nach diesem Prozess soll sich im Gasraum des Adsorbers annähernd die Extraktzusammensetzung befinden. Dadurch wird der Wasserstoffanteil im Extrakt verringert. Für die HD-Spülung im 1. Durchlauf wird die Extraktzusammensetzung vorgegeben. Hier wird die Zusammensetzung des Einsatzes herangezogen, der Wasserstoffanteil entfernt und die restlichen Anteile normiert. In den weiteren Durchläufen wird die Extraktzusammensetzung des jeweils zuvor berechneten Durchlaufs verwendet.

Das Raffinat besteht praktisch zu 100% aus Wasserstoff und übersteigt damit deutlich die geforderte Reinheit von 85%. Die HD-Spülung erzielt den gewünschten Effekt. Der Wasserstoff wird beinahe komplett aus dem Extrakt entfernt und weist einen Anteil von nur noch 0,38% auf. Das anfallende Hochdruck-Spülgas enthält zusätzlich zum Raffinat einen hohen Wasserstoffanteil von 75%. Da dieser Strom bei Adsorptionsdruck vorliegt, kann dieser in weiterer Folge zum Teil dem Raffinat zugefügt werden, da dessen Reinheit die geforderte weit übersteigt.

Über das austretende Spülgas geht weiterhin viel Wasserstoff verloren, der Anteil beträgt in diesem Fall 29%.

Bei Betrachtung der Recoveries in Tab. 6-4 ist deutlich zu sehen, dass der größte Anteil des Wasserstoffs aus dem Einsatz (rund 41%) über das austretende Spülgas verloren geht. Im Vergleich dazu gelangen rund 32% ins Raffinat und rund 26% ins HD-Spülgas.

6.3.6 Trennprozess 6

In diesem Trennprozess wird der Desorptionsdruck auf 2 bar erhöht, um eventuell den Energieaufwand, der zum Aufdrücken des Extrakts für weitere Trennprozesse benötigt wird, zu reduzieren.

Der Anteil des Wasserstoffs in den Produktströmen ändert sich durch die Erhöhung des Adsorptionsdrucks nicht wesentlich. Jedoch muss mehr als 100% des Raffinats für Spülen und Druckaufbau aufgebracht werden (siehe Tab. 10-18), dieser Prozess kann nicht angewandt werden.

6.3.7 Trennprozess 7

Abb. 6-2 zeigt das Fließschema dieses Prozesses inklusive der Bilanzgrenze zur Berechnung der Recoveries.

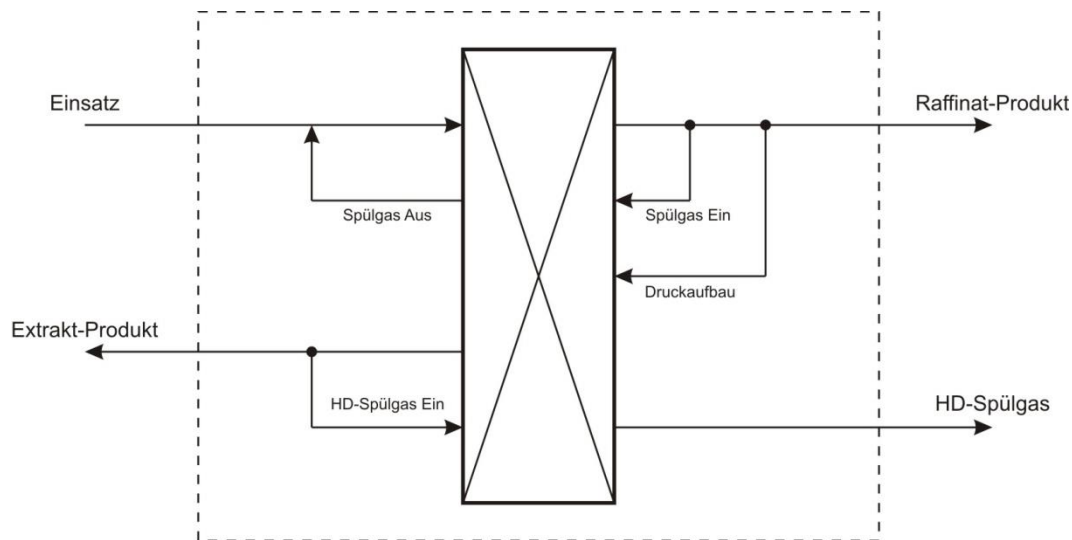


Abb. 6-2: Fließschema Trennprozess 7

Bezüglich der Reinheiten der Produktströme erzielt Trennprozess 5 bisher die besten Ergebnisse. Nachteilig ist jedoch noch immer der hohe Wasserstoffanteil im austretenden Spülgas, das als Verlust gilt. In diesem Trennprozess 7 wird das anfallende Spülgas recycelt und dem Einsatzstrom wieder zugeführt, um den Verlust an Wasserstoff zu minimieren. Zur Berechnung dieses Prozesses werden die Spülgasmengen der vier Komponenten des letzten Durchlaufs aus Trennprozess 5 herangezogen und mittels der benötigten Spülzeit (entspricht gleichzeitig der Adsorptionszeit) in einen gemittelten Strom umgewandelt. Dieser Molenstrom wird zu Beginn der Berechnung zum vorgegebenen Einsatzstrom addiert und mit dem daraus resultierenden Einsatz der Trennprozess durchgeführt. Insgesamt werden dabei 15 Durchläufe berechnet. Alle weiteren Parameter sind ident mit jenen aus Trennprozess 5.

Die berechnete Spülgasmenge weicht klarerweise von der vordefinierten Recyclemenge ab. Nun wird iterativ vorgegangen und so oft die aktuelle Spülgasmenge in einem neuen Prozess mit identen Parametern dem Einsatz zugeführt, bis sich die anfallende Spülgasmenge der definierten Recyclemenge angenähert hat und kein markanter Unterschied mehr auftritt. Im fünften Iterationsschritt wird folgender Recyclestrom definiert (Tab. 6-5).

Komponente	Molmenge [mol]	Molenstrom [mol/s] mit $t_{\text{spuel}} = 198,96\text{s}$
Wasserstoff	6049,83	30,41
Methan	7630,86	38,35
Ethan	904,36	4,55
Ethen	5736,58	28,97
Gesamt	20348,63	102,27

Tab. 6-5: Recyclestrom des 5. Iterationsschrittes

Dieser Recyclestrom wird dem Einsatz zugeführt und aus dem daraus berechneten Trennprozess ergibt sich folgende anfallende Spülgasmenge (Tab. 6-6).

Komponente	Molmenge [mol]	Molenstrom [mol/s] mit $t_{\text{spuel}} = 198,76\text{s}$
Wasserstoff	6048,21	30,43
Methan	7632,78	38,40
Ethan	903,26	4,54
Ethen	5756,76	28,96
Gesamt	20341,01	102,33

Tab. 6-6: Anfallende Spülgasmenge

Der Unterschied zwischen Recyclemenge und Spülgasmenge ist nach dem 5. Iterationsschritt bereits sehr klein, somit wird dieser Iterationsschritt für die Auswertung herangezogen.

Das Raffinat besteht praktisch zu 100% aus Wasserstoff und übersteigt damit deutlich die geforderte Reinheit von 85%. Wie in Trennprozess 5 wird der Wasserstoff beinahe komplett aus dem Extrakt entfernt und weist dort einen Anteil von nur noch 0,74% auf. Das anfallende Hochdruck-Spülgas enthält einen hohen Wasserstoffanteil von 83%. Da dieser Strom bei Adsorptionsdruck vorliegt, kann dieser in weiterer Folge zum Teil dem Raffinat zugefügt werden, da dessen Reinheit die geforderte weit übersteigt.

Als Bezugsgröße zur Berechnung der Recoveries von Wasserstoff in Tab. 6-4 für die drei Produktströme Raffinat-Produkt, HD-Spülgas und Extrakt-Produkt dient der vorgegebene Einsatz ohne zugegebene Spülgasmenge. Durch den Recyclestrom gelangen rund 58% des Wasserstoffs aus dem Einsatz ins Raffinat und weitere 39% ins HD-Spülgas. Die Produktausbeute des Wasserstoffs kann durch diesen Schritt im Vergleich zu Trennprozess 5 um ca. 27% bezüglich des Raffinats und um ca. 13% bezüglich des HD-Spülgases deutlich erhöht werden. In Summe bilden die angegebenen Recoveries dieses Trennprozesses nicht exakt 100% aufgrund der iterativen Berechnung des Recyclingstromes. Die tatsächlich berechnete Spülgasmenge weicht von der vorgegebenen Recyclemenge leicht ab. Dieser Fehler kann durch weitere Iterationsschritte minimiert werden, was hier aber nicht notwendig ist.

6.3.8 Trennprozess 8

Abb. 6-3 zeigt das Fließschema dieses Prozesses inklusive der Bilanzgrenze zur Berechnung der Recoveries.

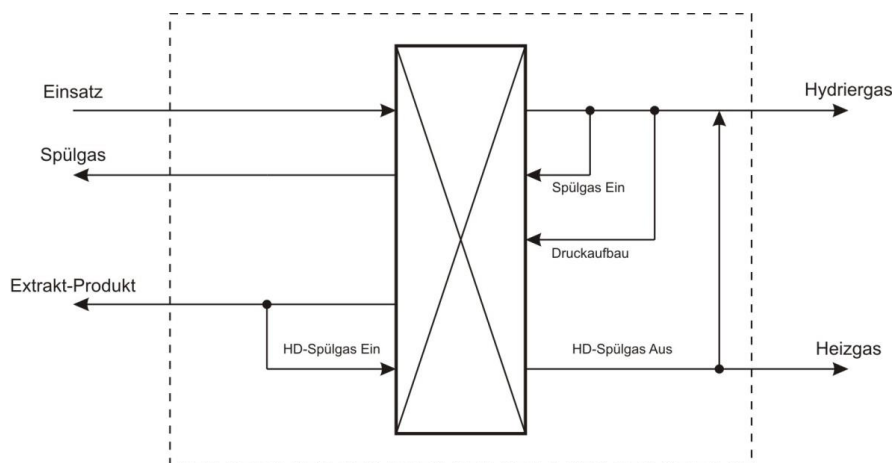


Abb. 6-3: Fließschema Trennprozess 8

Das anfallende Hochdruck-Spülgas in Trennprozess 5 enthält einen hohen Wasserstoffanteil von 75%. Wie in Abschnitt 6.3.5 bereits erwähnt, kann das HD-Spülgas, das bei Adsorptionsdruck gewonnen wird, zum Teil dem Raffinat zugefügt werden, da dessen Reinheit mit 100% die geforderte von 85% weit übersteigt. Die Zugabe wird abgebrochen, sobald der Wasserstoffanteil im Raffinat unter 95% sinkt. Dieser Anteil entspricht jenem im Simulationsprogramm in *PetroSim* voreingestellten Wert. Der Rest des Hochdruckspülgases, der nun einen hohen Methananteil aufweist, kann als Heizgas in den Spaltöfen wieder eingesetzt werden.

In Tab. 6-4 sind die Recoveries von Wasserstoff für die vier Produktströme Hydriergas, Heizgas, Spülgas und Extrakt-Produkt angegeben. Der Begriff Hydriergas bezeichnet in weiterer Folge das aus dem Adsorbersystem austretende Raffinat-Produkt inklusive der berechneten zugegebenen Menge aus dem austretenden HD-Spülgas. Der Begriff Heizgas bezeichnet in weiterer Folge das aus dem Adsorbersystem austretende restliche HD-Spülgas. Im Vergleich zu Trennprozess 5 ändern sich die Recoveries von Extrakt-Produkt und Spülgas klarerweise nicht, da lediglich die Produktströme Raffinat-Produkt und HD-Spülgas bearbeitet werden. Mit einer Reinheit von 95 mol% kann die Recovery von Wasserstoff im erhaltenen Hydriergas im Vergleich zum Raffinat-Produkt aus Trennprozess 5 um ca. 23% auf rund 55% erhöht werden.

6.3.9 Trennprozess 9

Abb. 6-4 zeigt das Fließschema dieses Prozesses inklusive der Bilanzgrenze zur Berechnung der Recoveries.

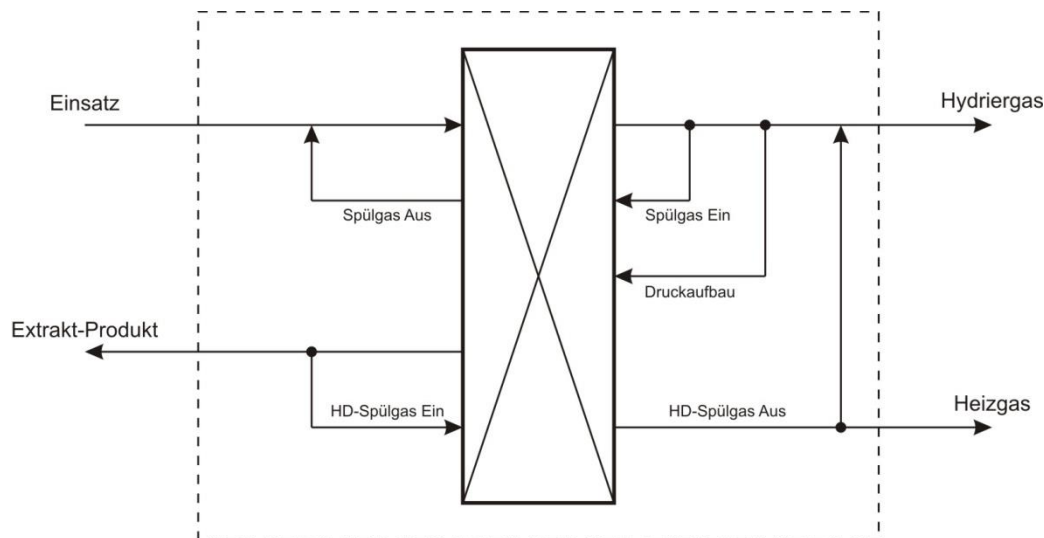


Abb. 6-4: Fließschema Trennprozess 9

Dieser Trennprozess beinhaltet dasselbe Verfahren wie Trennprozess 8, mit dem Unterschied, dass die Produktströme (Raffinat-Produkt und HD-Spülgas) aus Trennprozess 7, der den Spülgasrecycle beinhaltet, betrachtet werden.

In Tab. 6-4 sind die Recoveries von Wasserstoff für die drei Produktströme Hydriergas, Heizgas und Extrakt-Produkt angegeben. In Summe bilden die angegebenen Recoveries nicht exakt 100% aufgrund der iterativen Berechnung des Recyclingstromes. Die tatsächlich berechnete Spülgasmenge weicht von der vorgegebenen Recyclemenge leicht ab. Dieser Fehler kann durch weitere Iterationsschritte minimiert werden, was hier aber nicht notwendig ist.

Im Vergleich zu Trennprozess 7 ändert sich die Recovery des Extrakt-Produkts klarerweise nicht, da lediglich die Produktströme Raffinat-Produkt und HD-Spülgas bearbeitet werden. Mit einer Reinheit von 95 mol% kann die Recovery von Wasserstoff im erhaltenen Hydriergas im Vergleich zum Raffinat-Produkt aus Trennprozess 7 um ca. 37% auf rund 95% erhöht werden.

7 Untersuchung des Energieverbrauchs

In diesem Kapitel wird der Energieverbrauch der Trennprozesse 8 und 9, die bezüglich Reinheiten und Recoveries die Anforderungen erfüllen, mittels der Simulation der Ethylenanlage in *PetroSim* untersucht. In der Ethylenanlage der OMV umgesetzten Verfahren wird das Gemisch in einem mehrstufigen Prozess mittels Tiefsiededestillation aufgetrennt. Die Trennung des in dieser Arbeit betrachteten Gasgemischs erfolgt im Anlagenteil „Tiefemperaturteil“. In Abb. 7-1 ist der relevante Teil der Ethylenanlage schematisch dargestellt. Die einzelnen Schritte der Auftrennung werden in [19] beschrieben.

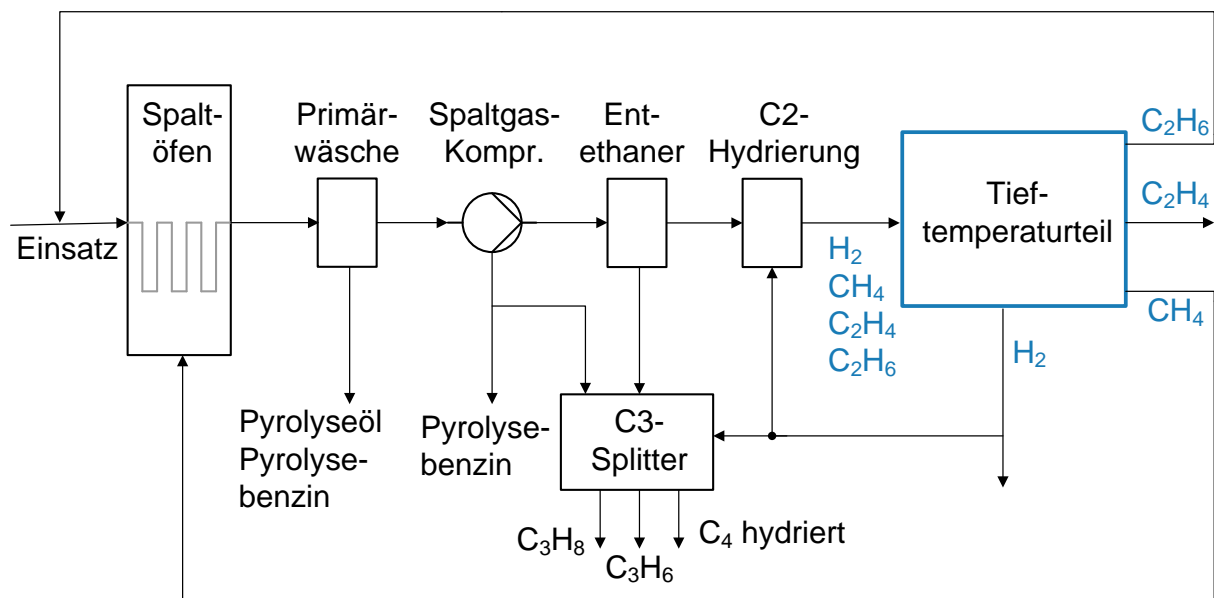


Abb. 7-1: Fließschema der Ethylenanlage [19]

Der markierte Tiefemperaturteil wird durch den neuen Trennprozess ersetzt, der in den nächsten Abschnitten beschrieben wird, und der Energieverbrauch mit dem herkömmlichen Verfahren (Referenz) verglichen. Die ein- und austretenden Ströme in den bzw. aus dem Anlagenteil werden beibehalten und bezüglich Massenströme mit der Referenz verglichen. Erste Voruntersuchungen der Simulation zur Trennung des Gasgemisches mittels Druckwechseladsorption wurden bereits in [19] beschrieben.

7.1 Simulation von Trennprozess 8

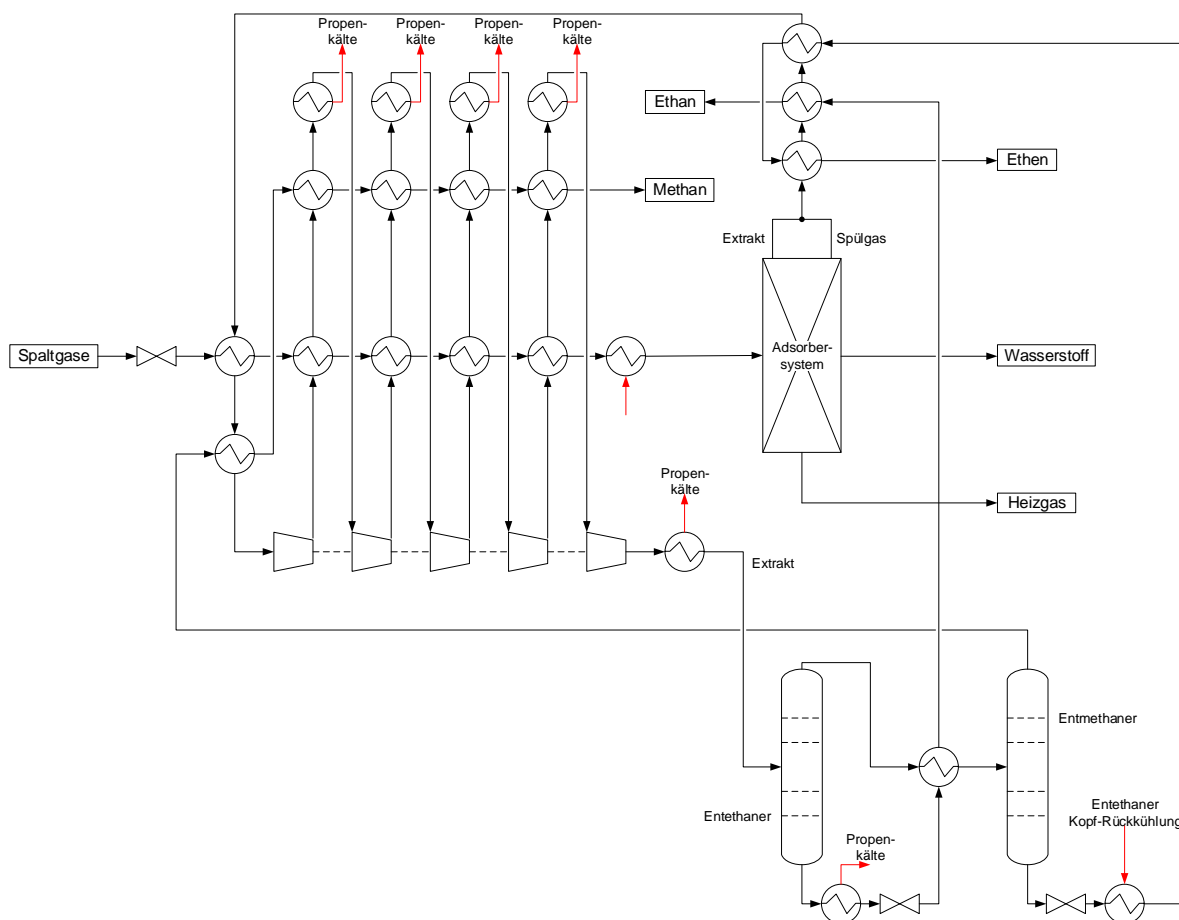


Abb. 7-2: Fließbild der Simulation von Trennprozess 8

Die in den Tieftemperaturteil eintretenden Spaltgase werden über ein Expansionsventil auf einen Druck von 10 bar gebracht und über mehrere Wärmetauscher, mit denen das Extrakt zwischengekühlt wird, vorgewärmt. Vor dem Eintritt in den Adsorber wird der Einsatz schlussendlich auf 30°C vorgewärmt. Den Adsorber verlassen die Produktströme Wasserstoff (Hydriergas), Heizgas, Spülgas und Extrakt. Die Ströme Spülgas und Extrakt, die beide bei einem Druck von 1 bar anfallen und weiter aufgetrennt werden müssen, werden zusammengeführt. Auf diese Weise wird das anfallende Spülgas im Trennprozess 8 recycelt. Das Extrakt-Spülgas-Gemisch wird anschließend über insgesamt fünf Wärmetauscher vorgekühlt, um die im Extraktverdichter benötigte Leistung zu minimieren (siehe dazu [19]). Im fünfstufigen Verdichter wird der Strom zwischen zwei Verdichterstufen jeweils mittels Einsatz, Methan-Produktgas und einem vorhandenen Propen-kältekreislauf auf -34°C gekühlt.

Den Extraktverdichter verlässt der zum Teil kondensierte Strom mit 36 bar und 0°C. In der ersten Rektifikationskolonne, im Entethaner, werden die schweren Komponenten, hauptsächlich Ethan, vom Extrakt getrennt. Wasserstoff, Methan, Ethen und andere leichte Gase verlassen die Kolonne über das Kopfprodukt und werden über den Ethanstrom wieder gekühlt. In der zweiten Rektifikationskolonne, im Entmethaner, wird Ethen von den übrigen Komponenten, hauptsächlich Wasserstoff und Methan, getrennt. Mit dem Ethenstrom wird einerseits das Kopfprodukt des Entethaners vor dem Kondensator gekühlt, um dessen benötigte Leistung zu minimieren, und andererseits das Extrakt-Spülgas-Gemisch aus dem Adsorber gekühlt. Das Methan-Wasserstoff-Gemisch aus dem Entmethaner wird als Kühlung zwischen den Extraktverdichterstufen eingesetzt.

Druck und Temperatur sämtlicher Ströme sind nummeriert in Tab. 10-26 aufgelistet. Die einzelnen Prozessschritte werden nachfolgend erläutert.

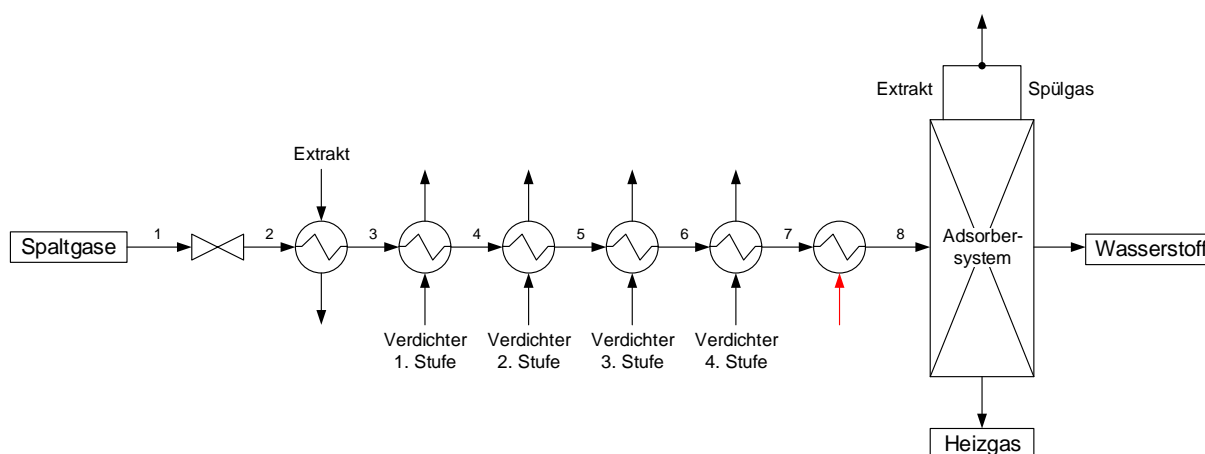


Abb. 7-3: Fließbild Adsorber Trennprozess 8

Die Spaltgase werden vor dem Eintritt in den Adsorber auf 10 bar entspannt und über mehrere Wärmetauscher auf 30°C vorgewärmt. Der Adsorber wird in der Simulation über einen Komponenten-Splitter dargestellt. Dieser beinhaltet das vollständige, kontinuierlich arbeitende, Adsorbersystem, d.h. die komplette Anzahl an Adsorbern, die miteinander korrespondieren. Als Spezifikationen werden Druck und Temperatur der Produktströme sowie die Recoveries der Komponenten Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethen aus dem Algorithmus benötigt. Alle weiteren Komponenten, die sich in den Spaltgasen befinden und im Algorithmus vernachlässigt werden, gelangen vollständig ins Extrakt. Innerhalb des

Adsorbersystems muss jener Anteil des Extrakts, der als HD-Spülgas wieder eingesetzt wird, von 1 auf 10 bar verdichtet werden. Um die dafür benötigte Leistung berechnen zu können, wird der Strom extern definiert. Da der Adsorptionsalgorithmus den diskontinuierlichen Prozess eines Adsorbers, die Simulation aber den kontinuierlichen Prozess des gesamten Adsorbersystems betrachtet, muss der Molenstrom anhand des Verhältnisses der absoluten Molmenge des HD-Spülgases zur absoluten Molmenge der Spaltgase aus dem Algorithmus berechnet werden. In diesem Fall beträgt der Molenstrom des HD-Spülgases: $n_{\text{HD-Spülgas}} = 0,2521 \cdot n_{\text{Spaltgas}}$. Die Verdichterleistung wird aus dem Mitteldruck-Dampf (MD-Dampf) der vorhandenen Betriebsmittel bezogen. In Tab. 10-26 wird die Saugseite des Verdichters als Strom 9 und die Druckseite als Strom 10 bezeichnet.

Die aus dem Adsorbersystem austretenden Ströme „Extrakt“ und „Spülgas“ werden in dieser Simulation zusammengeführt und müssen anschließend als „Extrakt“ über Rektifikationskolonnen weiter aufgetrennt werden, um die restlichen Produkte Methan, Ethan und Ethen zu erhalten. Damit die Temperatur im Kopfkondensator der Kolonnen nicht unter die Temperatur der in der Anlage verfügbaren Kältemittel sinkt, soll der Druck des Extrakts erhöht werden. Dies geschieht über einen fünfstufigen Verdichter mit Zwischenkühlungen.

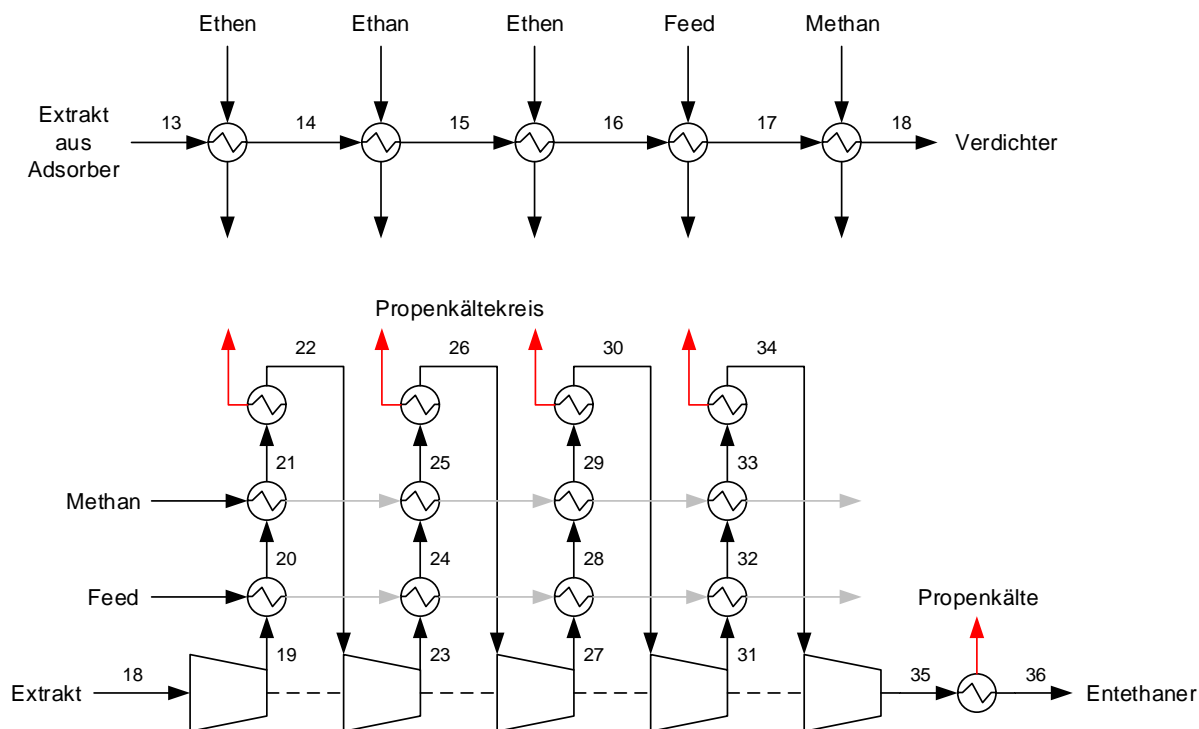


Abb. 7-4: Fließbild Extraktverdichter

Zwischen jeweils zwei Verdichterstufen wird das Extrakt je einmal mittels Einsatz, Methan und über den in der Simulation vorhandenen Propenkältekreislauf gekühlt. Die einzelnen Drücke und Temperaturen können aus Tab. 10-26 entnommen werden. Die polytropische Effizienz beträgt in jeder Verdichterstufe 85%. Die Verdichterleistung wird aus dem Hochdruck-Dampf (HD-Dampf) der vorhandenen Betriebsmittel bezogen.

Im Anschluss an den Verdichter wird das Extrakt über zwei Rektifikationskolonnen in drei Produktströme Methan, Ethan und Ethen aufgetrennt.

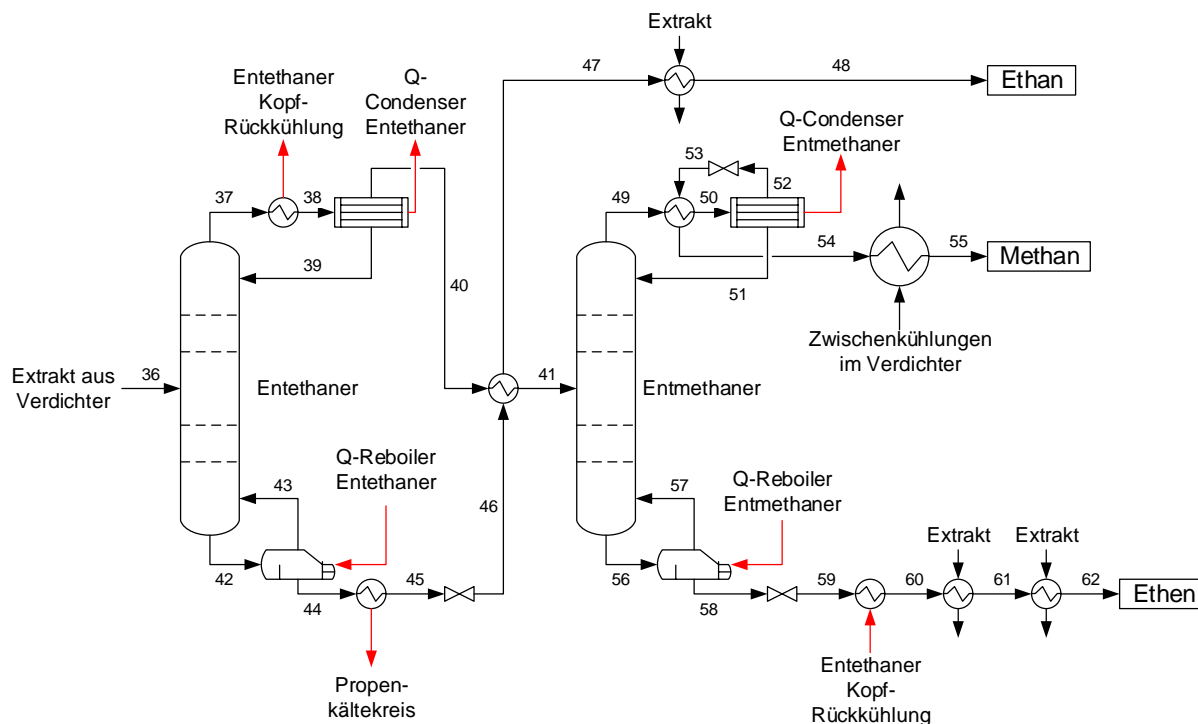


Abb. 7-5: Fließbild Rektifikationskolonnen

Im Entethaner wird hauptsächlich das Ethan vom Extrakt getrennt. Die Kolonne besteht aus insgesamt 80 Stufen, der Eintritt des Extrakts erfolgt, beginnend von oben, in Stufe 44. Am Boden herrscht ein Druck von 36 bar, im Kopf 35,9 bar. Zur Berechnung der Kolonne werden zwei Design-Specs definiert:

- 1) Der Molanteil von Ethan im Kopfkondensator beträgt 0,0015.
- 2) Der Molanteil von Ethen im Aufkocher beträgt 0,0100.

Das flüssige Ethan aus dem Bodenprodukt der Kolonne wird über den Propenkältekreislauf auf -34°C unterkühlt, anschließend auf 6 bar entspannt und in einem Wärmetauscher vollständig wieder verdampft. Die dafür benötigte Wärme bezieht das Ethan aus dem Eintritt des Entmethaners. Nach einem weiteren Wärmetauscher zur Kühlung des Extrakts wird das Ethan gasförmig gewonnen. Der Kopfstrom aus dem Entethaner wird vor dem Kondensator mittels flüssigem Ethan aus dem Entmethaner gekühlt und teilkondensiert, um die benötigte Leistung des Kondensators zu reduzieren. Das Kopfprodukt des Entethaners wird vor dem Entmethaner, wie oben angeführt, über den Ethanstrom noch einmal gekühlt. Der Kopfkondensator wird über den Ethenkältekreislauf betrieben, der Reboiler mittels 27°C warmen Wassers.

Im Entmethaner wird das Ethen vom Gasgemisch getrennt. Die Kolonne besteht aus insgesamt 15 Stufen, der Eintritt des Gasgemisches erfolgt, beginnend von oben, in Stufe 12. Am Boden herrscht ein Druck von 35,9 bar, im Kopf 35,8 bar. Zur Berechnung der Kolonne werden zwei Design-Specs definiert:

- 1) Der Molanteil von Methan im Kopfkondensator beträgt 0,76. Der Rest besteht hauptsächlich aus Wasserstoff, der durch das Spülgas ins Extrakt gelangt.
- 2) Der Molanteil von Ethen im Aufkocher beträgt 0,98.

Das flüssige Ethen aus dem Bodenprodukt der Kolonne wird auf 21,07 bar (entspricht dem Druck der Referenz) entspannt und in zwei Wärmetauschern vollständig verdampft. Die dafür benötigte Wärme wird aus dem Kopfstrom des Entethaners und aus dem Extrakt bezogen. Das gasförmige Ethen wird anschließend noch einmal zur Kühlung des Extrakts in einem Wärmetauscher eingesetzt, bevor es gasförmig gewonnen wird. Der Strom aus dem Kopfkondensator des Entmethaners wird auf 1,1 bar entspannt. Damit wird der Kopfstrom, der in den Kondensator eintritt, vorgekühlt und teilkondensiert, um die benötigte Leistung des Kondensators zu reduzieren. Das Kopfprodukt des Entmethaners wird anschließend über mehrere Wärmetauscher als Kühlmittel des Extrakts in den einzelnen Verdichterstufen eingesetzt. Das Endprodukt ist gasförmiges Methan, verunreinigt mit Wasserstoff. Der Kopfkondensator wird über den Ethenkältekreislauf betrieben, der Reboiler mittels gasförmigen Propen bei 6,4°C aus dem Propenkreislauf, das so wieder verflüssigt wird.

In Abb. 7-6 ist der zur Kühlung eingesetzte Ethenkältekreislauf dargestellt, der dem Kreislauf in [19] entspricht. Das Ethen wird dabei über vier Verdichterstufen von 1,013 auf 22,66 bar verdichtet und zwischen den Stufen über den vorhandenen Propenkältekreislauf auf jeweils -34°C gekühlt. Der polytrope Wirkungsgrad beträgt in jeder Verdichterstufe 85%. Nach der 4. Stufe wird das Ethen auf -24,28°C gekühlt, vollständig kondensiert und über ein Ventil auf 1,013 bar entspannt. Der dadurch verflüssigte Anteil wird wieder vollständig verdampft. Die dafür benötigte Wärme stammt aus den definierten Kühlprozessen. Die Verdichterleistung wird aus dem HD-Dampf bezogen.

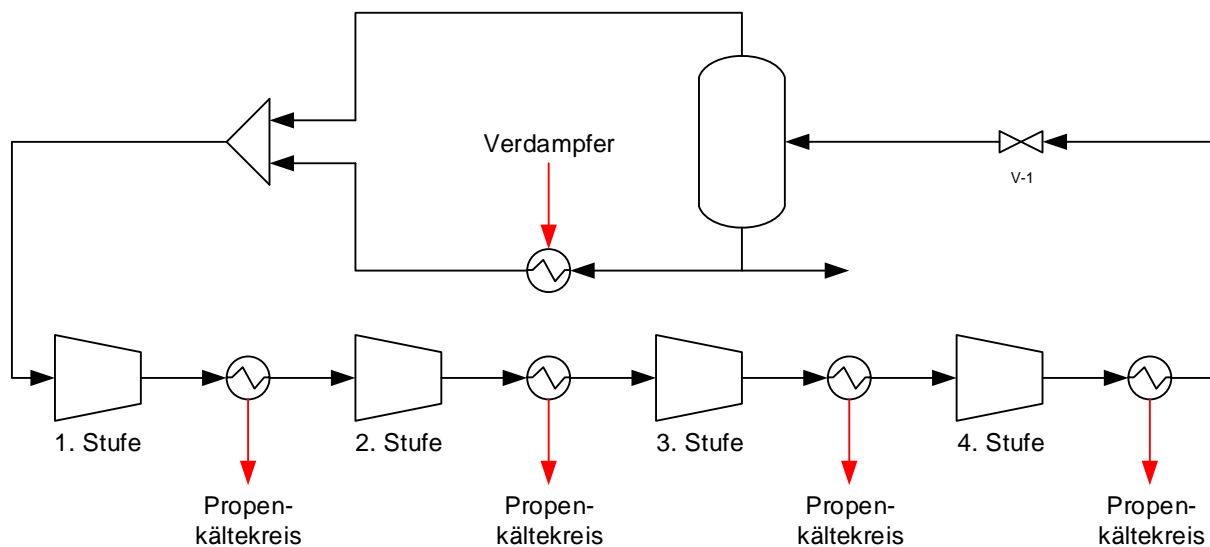


Abb. 7-6: Ethenkältekreislauf

Der Energieverbrauch wird hinsichtlich der Leistungen und der Massenströme der Betriebsmittel Hochdruck-Dampf (HD-Dampf), Mitteldruck-Dampf (MD-Dampf) und Niederdruck-Dampf (ND-Dampf) mit der Referenz verglichen.

Der gesamte Leistungsbedarf des Tieftemperaturteils an HD-Dampf beträgt 41,26 MW. Im Vergleich dazu beträgt der Bedarf in der Referenz 15,78 MW. Die benötigte Leistung setzt sich zusammen aus 11,92 MW für den Extraktverdichter und 29,34 MW für den Ethenkältekreislauf. Der Bedarf an Propenkälteleistung der niedrigsten Temperaturstufe beträgt 69,40 MW und besteht aus 6,72 MW für die Zwischenkühlungen im Extraktverdichter, 61,93 MW für die Zwischenkühlungen im Ethenkältekreislauf und 0,74 MW für die Unterkühlung des Ethan-Stroms aus dem Entethaner. Im Vergleich dazu beträgt der Bedarf an Propenkälteleistung der Referenz 8,03 MW. Der Energiebedarf an MD-Dampf im Propenkältekreislauf erhöht sich von 10,19 MW in der Referenz auf 34,12 MW im neuen Tieftemperaturteil. Für die Verdichtung des HD-Spülgases aus dem Extrakt innerhalb des Adsorbersystems werden zusätzlich 3,85 MW Leistung aus dem MD-Dampf benötigt.

Aus diesen Leistungen ergeben sich folgende Massenströme der Betriebsmittel HD-, MD- und ND-Dampf. In Tab. 7-1 sind der benötigte HD-Dampf-Import sowie der MD- und ND-Dampf-Export inklusive der Veränderung zur Referenz aufgelistet. Eine negative Zahl bedeutet in diesem Fall, dass der angegebene Massenstrom importiert werden muss.

Massenströme der Betriebsmittel [t/h]		
	Referenz	Trennprozess 8
HD-Dampf Import	59,2	165,5 (+179,6%)
MD-Dampf Export	27,3	-191,0 (-799,6%)
ND-Dampf Export	50,2	129,8 (+158,6%)

Tab. 7-1: Massenströme der Betriebsmittel - Trennprozess 8

Wird der bestehende Tieftemperaturteil durch den Adsorptionstrennprozess 8 inklusive zweier Rektifikationskolonnen und Ethenkältekreislauf ersetzt, so steigt der Bedarf an HD-Dampf deutlich um 179,6% an. Die Kosten wären dabei um einiges höher. Zusätzlich kann, im Gegenteil zur Referenz, kein MD-Dampf mehr exportiert werden. Bei diesem Prozess müsste die 7-fache Menge importiert werden. Der ND-Dampf-Export steigt zwar um 158,6%, kann aber im Vergleich zum teuren HD-Dampf den Verlust nicht ausgleichen.

Neben dem Leistungsbedarf werden die Massenströme der vier Produktströme von Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethen mit jenen aus der Referenz verglichen. In Tab. 7-2 sind die Massenströme sowie die Reinheit der jeweiligen Komponente angegeben.

Massenströme der Produktgase			
		Referenz	Trennprozess 8
Wasserstoff	Massenstrom	2,98 t/h	1,82 t/h
	Reinheit	94,67 %	95,00 %
Methan	Massenstrom	28,67 t/h	32,67 t/h
	Reinheit	91,36 %	76,00 %
Ethan	Massenstrom	14,31 t/h	14,01 t/h
	Reinheit	97,07 %	98,36 %
Ethen	Massenstrom	55,05 t/h	58,90 t/h
	Reinheit	99,84 %	98,00 %

Tab. 7-2: Massenströme der Produktgase - Trennprozess 8

Zusätzlich fallen in der Referenz ein ND-Methanstrom von 2,31 t/h und ein flüssiger Ethenstrom von 4,83 t/h an. Beim Adsorptionstrennprozess erhält man zusätzlich einen kleineren Heizgasstrom, bestehend aus einem Wasserstoff-Methan-Gemisch, für die Spaltöfen von 1,13 t/h.

Beim Adsorptionsprozess wird ca. 1 t/h weniger an Wasserstoff gewonnen. Dieser geht hauptsächlich über den Methanstrom verloren, welcher eine Reinheit des Methans von nur 76% aufweist (der Rest besteht hauptsächlich aus Wasserstoff). Die restlichen Ströme und Reinheiten sind annähernd gleich.

7.2 Simulation von Trennprozess 9

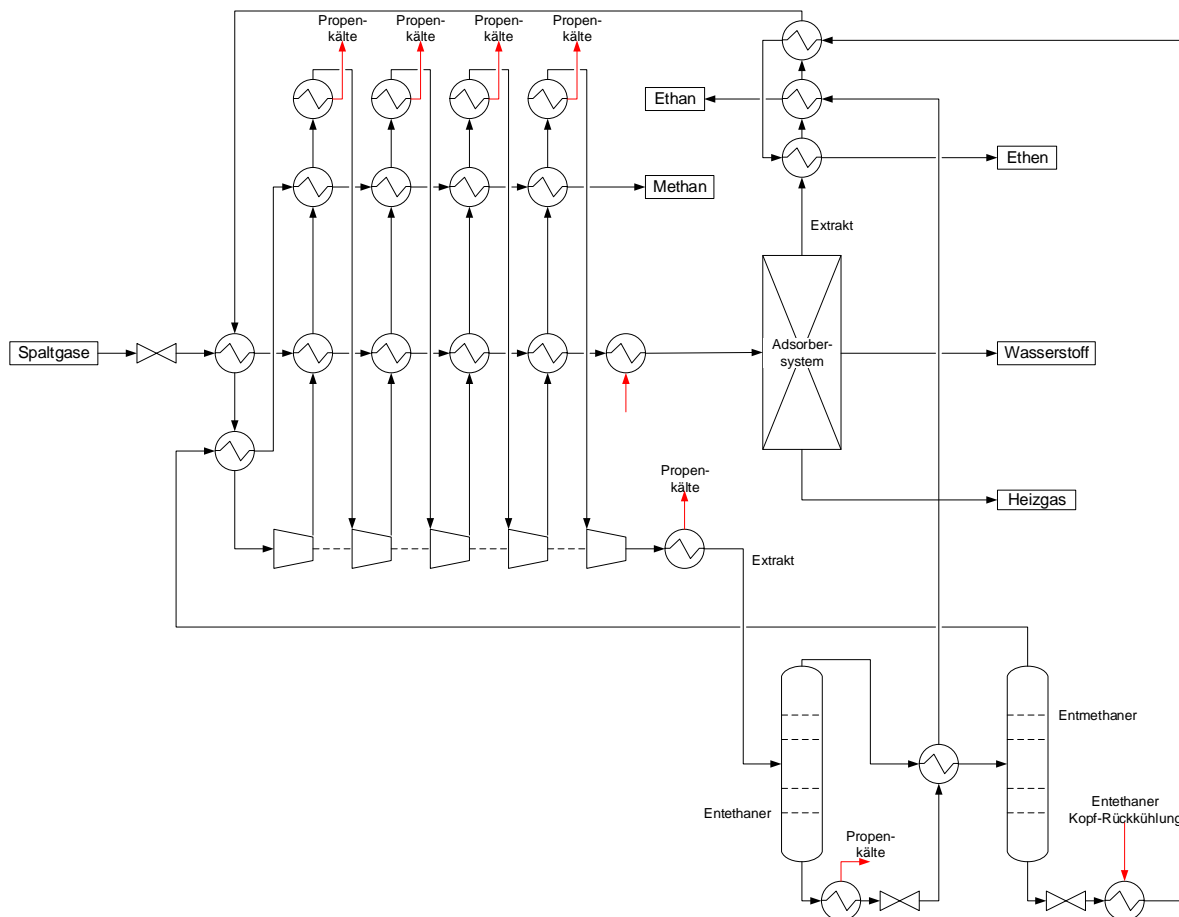


Abb. 7-7: Fließbild der Simulation von Trennprozess 9

Die gesamte Stromführung in der Simulation dieses Prozesses ist ident mit jener von Trennprozess 8 (siehe Abschnitt 7.1) mit dem Unterschied, dass bei diesem Adsorber kein Spülgas anfällt und somit nur das Extrakt verdichtet und weiter aufgetrennt werden muss.

Druck und Temperatur sämtlicher Ströme sind nummeriert in Tab. 10-26 aufgelistet. Die, im Vergleich zur Simulation von Trennprozess 8, veränderten Prozessbedingungen werden nachfolgend erläutert.

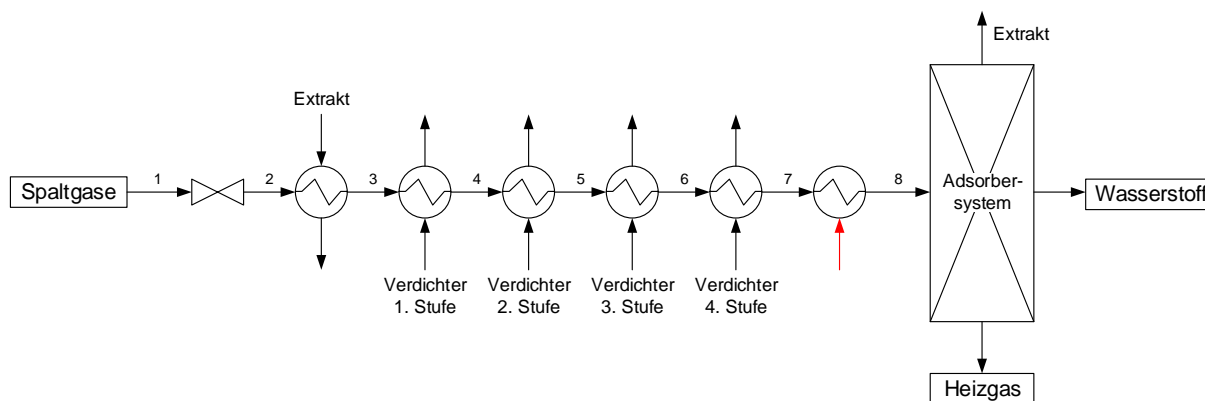


Abb. 7-8: Fließbild Adsorber Trennprozess 9

Bei Trennprozess 9 muss innerhalb des Adsorbersystems nicht nur jener Anteil des Extrakts, der als HD-Spülgas wieder eingesetzt wird, sondern auch das anfallende Spülgas zum Recyceln von 1 auf 10 bar verdichtet werden. Um die dafür benötigte Leistung berechnen zu können werden die Ströme extern definiert. Da der Adsorptionsalgorithmus den diskontinuierlichen Prozess eines Adsorbers, die Simulation aber den kontinuierlichen Prozess des gesamten Adsorbersystems betrachtet, muss der Molenstrom anhand des Verhältnisses der absoluten Molmenge des HD-Spülgases bzw. des Spülgases zur absoluten Molmenge der Spaltgase aus dem Algorithmus berechnet werden. In diesem Fall beträgt der Molenstrom des HD-Spülgases: $n_{\text{HD-Spülgas}} = 0,3479 \cdot n_{\text{Spaltgas}}$. Der Molenstrom des Spülgases beträgt: $n_{\text{Spülgas}} = 0,3831 \cdot n_{\text{Spaltgas}}$. Die Verdichterleistungen werden wieder aus dem MD-Dampf bezogen. In Tab. 10-26 wird die Saugseite des HD-Spülgas-Verdichters als Strom 9 und die Druckseite als Strom 10 bezeichnet. Die Saugseite des Spülgas-Verdichters bezeichnet Strom 11 und die Druckseite Strom 12.

In der Simulation von Trennprozess 9 muss nur das Extrakt über zwei Rektifikationskolonnen in drei Produktströme Methan, Ethan und Ethen aufgetrennt. Das Fließbild entspricht jenem aus Trennprozess 8 (siehe Abb. 7-5). Im Entethaner wird das Ethan vom Extrakt getrennt. Die Kolonne besteht aus insgesamt 118 Stufen, der Eintritt des Extrakts erfolgt, beginnend von oben, in Stufe 67. Am Boden herrscht ein Druck von 36 bar, im Kopf 35,9 bar. Zur Berechnung der Kolonne werden zwei Design-Specs definiert:

- 3) Der Molanteil von Ethan im Kopfkondensator beträgt 0,0015.
- 4) Der Molanteil von Ethen im Aufkocher beträgt 0,0100.

Die Kolonne des Entmethaners besteht aus insgesamt 25 Stufen, der Eintritt des Gasgemisches erfolgt in Stufe 16. Am Boden herrscht ein Druck von 35,9 bar, im Kopf 35,8 bar. Zur Berechnung der Kolonne werden zwei Design-Specs definiert:

- 3) Der Molanteil von Methan im Kopfkondensator beträgt 0,97.
- 4) Der Molanteil von Ethen im Aufkocher beträgt 0,98.

Die weitere Prozessführung ist analog zur Simulation von Trennprozess 8. Auch der Ethenkältekreislauf entspricht jenem aus Trennprozess 8 (siehe Abb. 7-6).

Der Energieverbrauch wird hinsichtlich der Leistungen und der Massenströme der Betriebsmittel Hochdruck-Dampf (HD-Dampf), Mitteldruck-Dampf (MD-Dampf) und Niederdruck-Dampf (ND-Dampf) mit der Referenz verglichen.

Der gesamte Leistungsbedarf des Tieftemperaturteils an HD-Dampf beträgt 16,74 MW. Im Vergleich dazu beträgt der Bedarf in der Referenz 15,78 MW. Die benötigte Leistung setzt sich zusammen aus 10,67 MW für den Extraktverdichter und 6,07 MW für den Ethenkältekreislauf. Der Bedarf an Propenkälteleistung der niedrigsten Temperaturstufe beträgt 38,44 MW und besteht aus 18,86 MW Kondensatorleistung im Entethaner, 6,02 MW für die Zwischenkühlungen im Extraktverdichter, 12,82 MW für die Zwischenkühlungen im Ethenkältekreislauf und 0,74 MW für die Unterkühlung des Ethan-Stroms aus dem Entethaner. Im Vergleich dazu beträgt der Bedarf an Propenkälteleistung der Referenz 8,03 MW. Der Energiebedarf an MD-Dampf im Propenkältekreislauf erhöht sich von 10,19 MW in der Referenz auf 21,75 MW im neuen Tieftemperaturteil. Für die Verdichtung des HD-Spülgases aus dem Extrakt innerhalb des Adsorbersystems werden zusätzlich 5,32 MW Leistung aus dem MD-Dampf benötigt. Um das austretende Spülgas bei Desorptionsdruck dem Einsatz wieder zuzuführen, muss dieses mit einer Leistung von 6,08 MW aus dem MD-Dampf auf Adsorptionsdruck verdichtet werden.

Aus diesen Leistungen ergeben sich folgende Massenströme der Betriebsmittel HD-, MD- und ND-Dampf. In Tab. 7-3 sind der benötigte HD-Dampf-Import sowie der MD- und ND-Dampf-Export inklusive der Veränderung zur Referenz aufgelistet. Eine negative Zahl bedeutet in diesem Fall, dass der angegebene Massenstrom importiert werden muss.

Massenströme der Betriebsmittel [t/h]		
	Referenz	Trennprozess 9
HD-Dampf Import	59,2	63,1 (+6,6%)
MD-Dampf Export	27,3	-273,8 (-1102,9%)
ND-Dampf Export	50,2	284,0 (+465,7%)

Tab. 7-3: Massenströme der Betriebsmittel - Trennprozess 9

Wird der bestehende Tieftemperaturteil durch den Adsorptionstrennprozess 9 inklusive zweier Rektifikationskolonnen und Ethenkältekreislauf ersetzt, so steigt der Bedarf an HD-Dampf um 6,6% an. Zusätzlich kann, im Gegenteil zur Referenz, kein MD-Dampf mehr exportiert werden. Bei diesem Prozess müsste die rund 10-fache Menge importiert werden. Der ND-Dampf-Export steigt zwar um 465,7%, kann aber im Vergleich zum teureren HD- und MD-Dampf den Verlust nicht ausgleichen.

Neben dem Leistungsbedarf werden die Massenströme der vier Produktströme von Wasserstoff, Methan, Ethan und Ethen mit jenen aus der Referenz verglichen. In Tab. 7-4 sind die Massenströme sowie die Reinheit der jeweiligen Komponente angegeben.

Massenströme der Produktgase			
		Referenz	Trennprozess 9
Wasserstoff	Massenstrom	2,98 t/h	3,15 t/h
	Reinheit	94,67 %	95,01 %
Methan	Massenstrom	28,67 t/h	30,01 t/h
	Reinheit	91,36 %	97,00 %
Ethan	Massenstrom	14,31 t/h	14,03 t/h
	Reinheit	97,07 %	98,36 %
Ethen	Massenstrom	55,05 t/h	60,76 t/h
	Reinheit	99,84 %	98,00 %

Tab. 7-4: Massenströme der Produktgase - Trennprozess 9

Zusätzlich fallen in der Referenz ein ND-Methanstrom von 2,31 t/h und ein flüssiger Ethenstrom von 4,83 t/h an. Beim Adsorptionstrennprozess erhält man zusätzlich einen kleineren Heizgasstrom, bestehend aus einem Wasserstoff-Methan-Gemisch, für die Spaltöfen von 0,56 t/h.

Beim diesem Adsorptionsprozess wird die annähernd gleiche Masse an Wasserstoff gewonnen. Das Methan fällt bei einer höheren Reinheit an. Die restlichen Ströme und Reinheiten sind annähernd gleich.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, den Tieftemperaturteil zur Trennung leichter Spaltgase in der Simulation der Ethylenanlage der OMV durch einen Druckwechseladsorptionsprozess zu ersetzen und den Energieverbrauch zu untersuchen.

Dazu wurde ein bestehender Adsorptionsalgorithmus in *Matlab* überarbeitet und ein neues Modell zur Berechnung der Entspannung und des Druckaufbaus, ein Druckausgleich bei der Berechnung des Adsorptions- und Spülprozesses, die variable Gestaltung der Courant-Zahl im gesamten Algorithmus, eine Sättigung des Adsorbers zur Initialisierung, eine Berechnung der unbenutzten Bettlänge, ein Hochdruck-Spülprozess und geeignete Abbruchkriterien implementiert. Der Adsorptionsprozess wurde anhand experimentell ermittelter Daten aus der Literatur validiert und erzielte dabei gut übereinstimmende Ergebnisse.

Im Zuge der Untersuchung der Algorithmusstabilität wurde eine Courant-Zahl der Diffusion als hinreichende Bedingung entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass geeignete Diskretisierungen zu wählen sind, um die Stabilität des Algorithmus zu gewährleisten und plausible Ergebnisse zu erzielen.

Bei der Untersuchung der Zyklusstabilität wurde gezeigt, dass die Änderung der Zusammensetzung des Raffinats über die Durchläufe den größten Einfluss aufweist, ob ein stationärer Prozess erreicht wird, da weitere Prozessschritte (Spülen, Druckaufbau) mit dieser Zusammensetzung berechnet werden. Die Zusammensetzung wird wiederum beeinflusst durch die Adsorptionszeit und Prozessbedingungen. Bleibt die Zusammensetzung des Raffinats konstant, so erreichen auch die Ergebnisse der weiteren Prozessschritte einen Grenzwert und der Speicherterm der Massenbilanz bleibt konstant.

Mittels des Adsorptionsalgorithmus wurden einige Trennprozesse mit verschiedenen Prozessbedingungen mit dem Ziel untersucht, den Wasserstoff aus dem vorliegenden Einsatzgemisch zu trennen. Um die Zielvorgaben zu erreichen, musste dem vierteiligen Skarstrom-Druckwechseladsorptionsprozess ein zusätzlicher Hochdruckspülschritt hinzugefügt werden. Trennprozess 8 und 9 erzielten dabei die

besten Ergebnisse. In Trennprozess 9 wurde im Vergleich zu Trennprozess 8 das anfallende Spülgas recycelt und dem Einsatzstrom zugeführt, um die Produktausbeute zu erhöhen. In beiden Fällen kann Wasserstoff mit einer Reinheit von 95 mol% gewonnen werden, welche deutlich über der geforderten Reinheit von 85 mol% liegt. Das Ziel, den Wasserstoff möglichst rein über das Raffinat und gleichzeitig ein möglichst wasserstoffarmes Extrakt zu gewinnen, konnte erreicht werden.

Zur Untersuchung des Energieverbrauchs der Druckwechseladsorption wurde der Tieftemperaturteil der Simulation der Ehylenanlage zur Trennung der Spaltgase durch zwei ausgewählte Trennprozesse ersetzt und das Extrakt in weiterer Folge in Rektifikationskolonnen in die Produkte Methan, Ethan und Ethen aufgetrennt. Der Energieverbrauch dieser Trennprozesse wurde hinsichtlich der Betriebsmittel mit der Referenz verglichen. Der Leistungsbedarf an Hochdruck-Dampf in der Referenz beträgt 15,78 MW. Im Vergleich dazu benötigen die Simulationen mit Trennprozess 8 bzw. Trennprozess 9 eine höhere Leistung mit 41,26 MW bzw. 16,74 MW. Verdeutlicht wird der höhere Energiebedarf auch durch die Massenströme der Betriebsmittel (siehe Tab. 7-1 und Tab. 7-3).

Der höhere Bedarf an Betriebsmitteln ergibt sich hauptsächlich durch den hohen Aufwand der Extraktverdichtung von 1 auf 36 bar und die vorhandenen tiefen Kondensationstemperaturen der Kopfkondensatoren, die den Einsatz eines Ethenkältekreislaufs erfordern. Zusätzlich wird mehr an MD-Dampf benötigt, da der damit betriebene Propenkältekreislauf durch die neuen Prozesse stark belastet wird. Der Aufwand ist in Trennprozess 8 deutlich größer, da in diesem Fall das Spülgas und das Extrakt zusammengeführt werden und sich dadurch sehr viel Wasserstoff in dem nun aufzutrennenden Strom befindet. Dadurch werden in den Kolonnen niedrigere Temperaturen zu Lasten des Ethenkältekreislaufs benötigt, der wiederum mit HD-Dampf und Propenkälte betrieben wird. Die Menge an Niederdruck-Dampf steigt mit der benötigten Menge an MD-Dampf. In Abb. 8-1 sind die Massenströme der Betriebsmittel, in Abb. 8-2 der Leistungsbedarf an HD-Dampf vergleichsweise dargestellt.

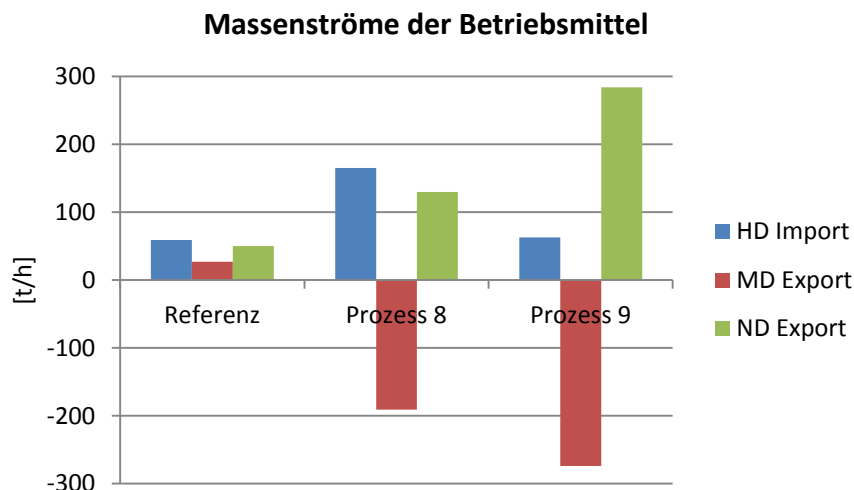


Abb. 8-1: Massenströme der Betriebsmittel

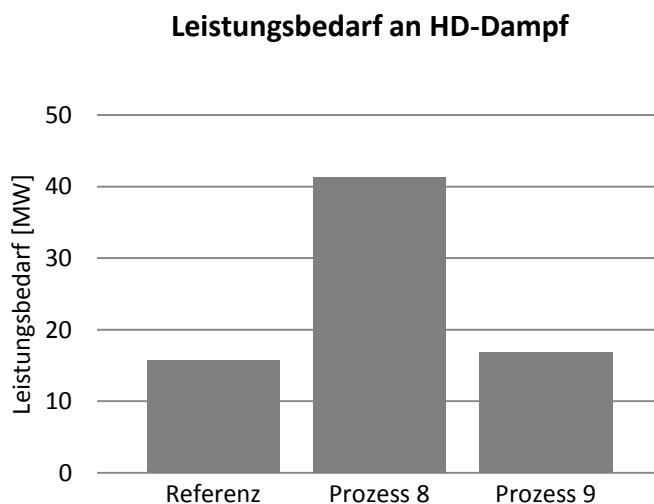


Abb. 8-2: Leistungsbedarf an HD-Dampf

Die Untersuchung des Energieverbrauchs zeigt, dass die berechneten Adsorptionstrennprozesse inklusive der anschließenden Auftrennung des Extrakts keine wirtschaftliche Alternative zum herkömmlichen Tieftemperaturteil darstellen, da die Leistungsanforderung höher ist und der Aufbau der Anlage aufgrund der komplexen Stromführung und der großen Anzahl an Adsorbern und Wärmetauschern hohe Kosten verursachen würde. Zwar kann Wasserstoff durch einen Adsorptionsprozess mit hoher Reinheit und Recovery aus dem vorliegenden Gasmisch über das Raffinat gewonnen werden. Die weitere Auftrennung des bei niedrigem Druck gewonnenen Extrakts ist aber durch die erforderliche Verdichtung und den Einsatz eines Ethenkältekreislaufs sehr energieintensiv.

9 Ausblick

Neben der Untersuchung des Energieverbrauchs können in weiterer Folge die Investitionskosten des Adsorbersystems betrachtet werden. Im Zuge dessen könnte untersucht werden, ob die für die eingestellten Bedingungen benötigten Adsorber apparatebaulich möglich sind und den Prozessbedingungen sowohl im Hochdruck-, als auch im Niederdruckbereich standhalten. Weiters müssen typische Standzeiten der Apparate und Kosten für einen möglichen Austausch berücksichtigt werden.

Der Algorithmus in *Matlab* läuft bereits mit geeignet gewählten Prozessbedingungen sehr stabil. In weiterführenden Arbeiten könnte die Berücksichtigung der Adsorptionswärme, die die Adsorptionskinetik beeinflusst, den isothermen Prozess ergänzen. Weiters könnte der Einfluss des kinetischen Faktors auf den Adsorptionsprozess untersucht werden. Dazu sollten weitere Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien recherchiert werden.

Die beiden Modelle der Prozessschritte Entspannen und Druckaufbau arbeiten derzeit mit gemittelten Gasaustritts- bzw. Gaseintrittsgeschwindigkeiten. Dabei müssen die Parameter der Funktion zur Berechnung der Geschwindigkeiten je nach Prozessbedingungen angepasst werden. In weiterer Folge könnte die Strömung beim Entleeren eines Gasbehälters mit einbezogen und dabei der momentan vorhandene Gasdruck und der Gegendruck berücksichtigt werden.

Derzeit werden die Zusammensetzungen der Ströme aus dem Adsorber über die Zeit gemittelt. Mit diesen Zusammensetzungen werden weitere Prozessschritte durchgeführt, wie z.B. Spülen oder Druckaufbau mittels Raffinat. Da im Skarstrom-Kreislauf jeweils zwei Adsorber korrespondieren, kann in Zukunft eine Gasaustrittsmatrix gespeichert werden, die die zu jedem Zeitschritt austretende Gaszusammensetzung des Raffinats beinhaltet und als Eintritt in der Berechnung des Spülprozesses dient. Dabei kann untersucht werden, ob die Annahme der gemittelten Zusammensetzungen zulässig ist.

Schließlich können weitere PSA-Prozesse mit verschiedenen Kombinationen der in den Spaltgasen vorhandenen Komponenten durchgeführt werden. Eventuell kann dadurch das Extrakt mit einem weiteren Adsorptionsprozess aufgetrennt werden.

10 Anhang

10.1 Isothermen-Parameter

	K_0 [mol/(kg kPa)]	$-\Delta h_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta h_{\text{ads}}$ [kJ/mol]
H ₂	1,157E-08	25,01	6,766E-10	26,46
CH ₄	2,565E-05	13,59	1,054E-05	11,64
C ₂ H ₆	7,467E-06	22,47	2,458E-06	21,04
C ₂ H ₄	9,540E-06	20,84	3,517E-06	19,06

Tab. 10-1: Isothermenparameter von Aktivkohle [1]

	K_0 [mol/(kg kPa)]	$-\Delta h_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta h_{\text{ads}}$ [kJ/mol]
H ₂	1,342E-06	12,55	5,274E-05	4,89
CH ₄	4,338E-06	18,39	2,736E-06	16,92
C ₂ H ₆	3,196E-05	16,94	2,915E-05	15,01
C ₂ H ₄	7,656E-06	21,48	6,401E-06	19,09

Tab. 10-2: Isothermenparameter von Zeolith 5A [1]

	K_0 [mol/(kg kPa)]	$-\Delta h_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	b_0 [1/kPa]	$-\Delta h_{\text{ads}}$ [kJ/mol]
H ₂	-	-	-	-
CH ₄	5,336E-06	17,61	1,018E-06	18,10
C ₂ H ₆	1,100E-06	28,35	7,569E-07	26,64
C ₂ H ₄	1,926E-06	32,49	2,417E-06	29,65

Tab. 10-3: Isothermenparameter von Zeolith 13X [1]

10.2 Darstellung von Multikomponenten-Isothermen

Gemäß der erweiterten Langmuir-Gleichung (Gl. 3-9) werden hier Multikomponenten-Isothermen des vorgegebenen Einsatzgemisches bei unterschiedlichen Temperaturen und zwei verschiedenen Adsorbentien dargestellt. In den Diagrammen wird die Gleichgewichtsbeladung der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit des Adsorptionsdrucks abgebildet.

Der Einsatz setzt sich zusammen aus:

Komponente	Molanteil [-]
Wasserstoff	0,2019
Methan	0,3416
Ethan	0,0810
Ethen	0,3755

Tab. 10-4: Einsatzzusammensetzung

Für die monomolekulare Beladung ergeben sich auf Aktivkohle folgende Werte:

	q_m [mol/kg]		
	234,1 K	273 K	303,15 K
H ₂	8,1173	9,0264	9,6185
CH ₄	6,6253	5,7439	5,2735
C ₂ H ₆	6,3327	5,7032	5,3568
C ₂ H ₄	6,7703	5,9431	5,4972

Tab. 10-5: Monomolekulare Beladung auf Aktivkohle

Für die monomolekulare Beladung ergeben sich auf Zeolith 5A folgende Werte:

	q_m [mol/kg]		
	234,1 K	273 K	303,15 K
H ₂	1,3031	0,7438	0,5317
CH ₄	3,3746	3,0303	2,8412
C ₂ H ₆	2,9554	2,5659	2,3579
C ₂ H ₄	4,0835	3,4281	3,0872

Tab. 10-6: Monomolekulare Beladung auf Zeolith 5A

Für die Langmuir-Parameter ergeben sich auf Aktivkohle folgende Werte:

	b [1/kPa]		
	234,1 K	273 K	303,15 K
H ₂	5,43E-04	7,82E-05	2,45E-05
CH ₄	0,0042	0,0018	0,0011
C ₂ H ₆	0,1217	0,0261	0,0104
C ₂ H ₄	0,0630	0,0156	0,0068

Tab. 10-7: Langmuir-Parameter auf Zeolith 5A

Für die Langmuir-Parameter ergeben sich auf Zeolith 5A folgende Werte:

	b [1/kPa]		
	234,1 K	273 K	303,15 K
H ₂	6,51E-04	4,55E-04	3,67E-04
CH ₄	0,0163	0,0047	0,0023
C ₂ H ₆	0,0652	0,0217	0,0112
C ₂ H ₄	0,1164	0,0288	0,0125

Tab. 10-8: Langmuir-Parameter auf Zeolith 5A

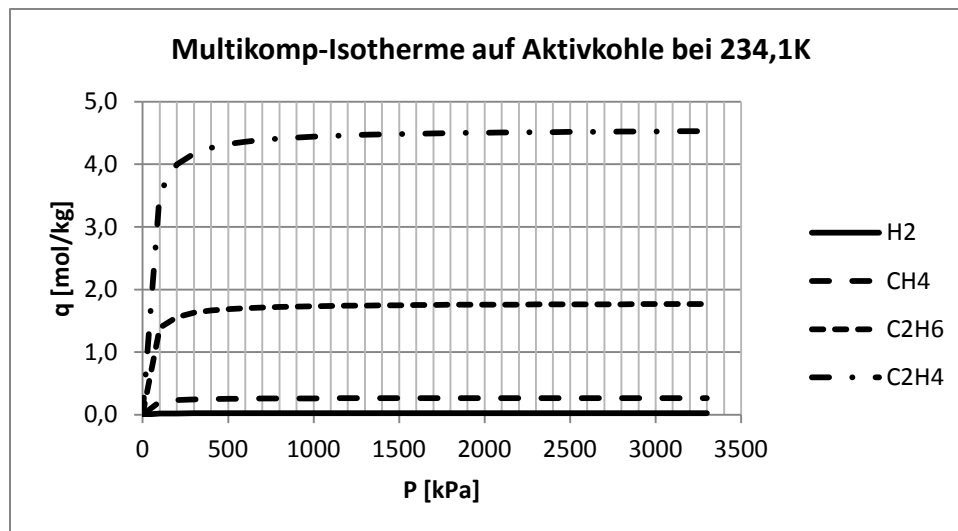


Abb. 10-1: Multikomp-Isotherme auf Aktivkohle (1)

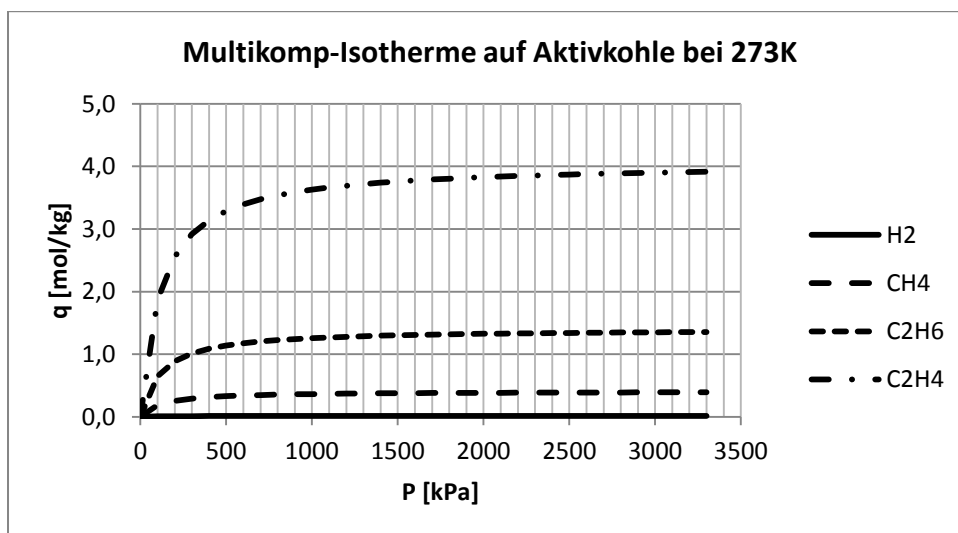


Abb. 10-2: Multikomp-Isotherme auf Aktivkohle (2)

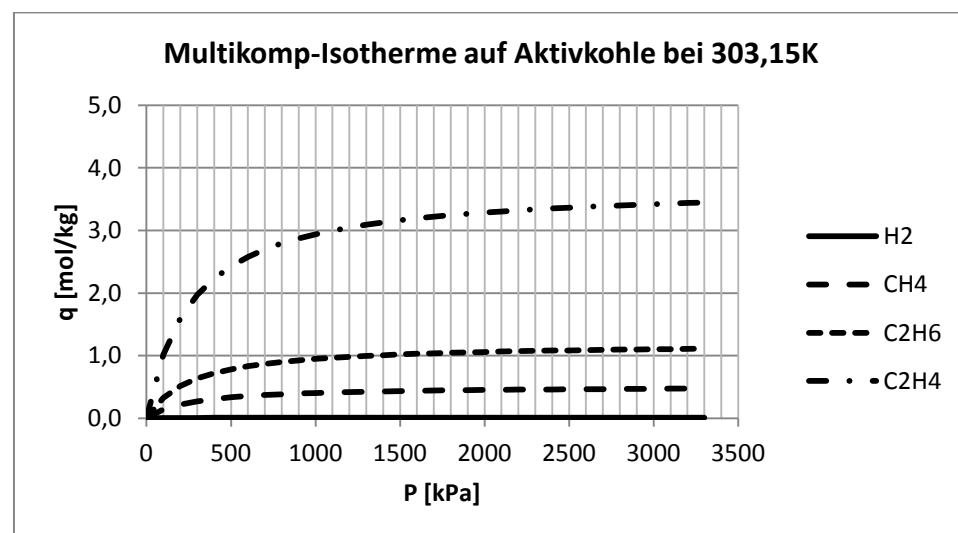


Abb. 10-3: Multikomp-Isotherme auf Aktivkohle (3)

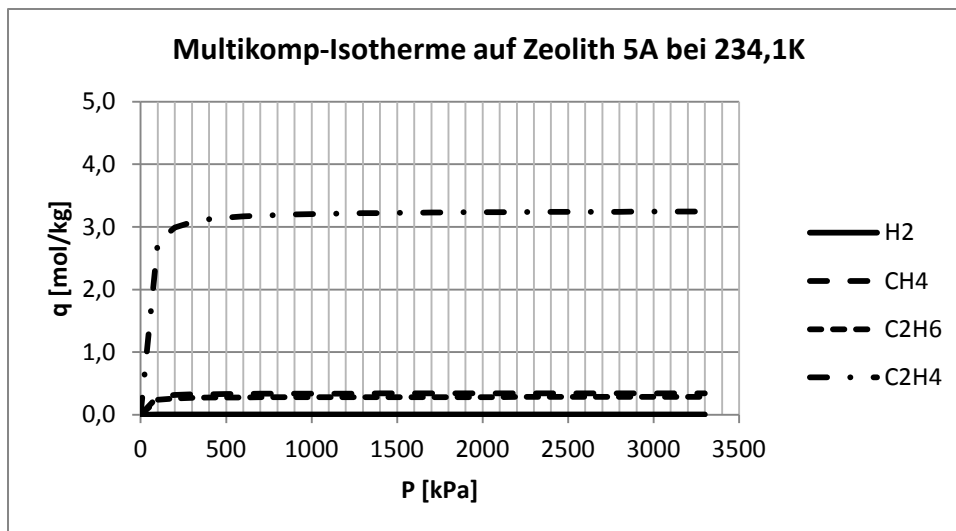


Abb. 10-4: Multikomp-Isotherme auf Zeolith 5A (1)

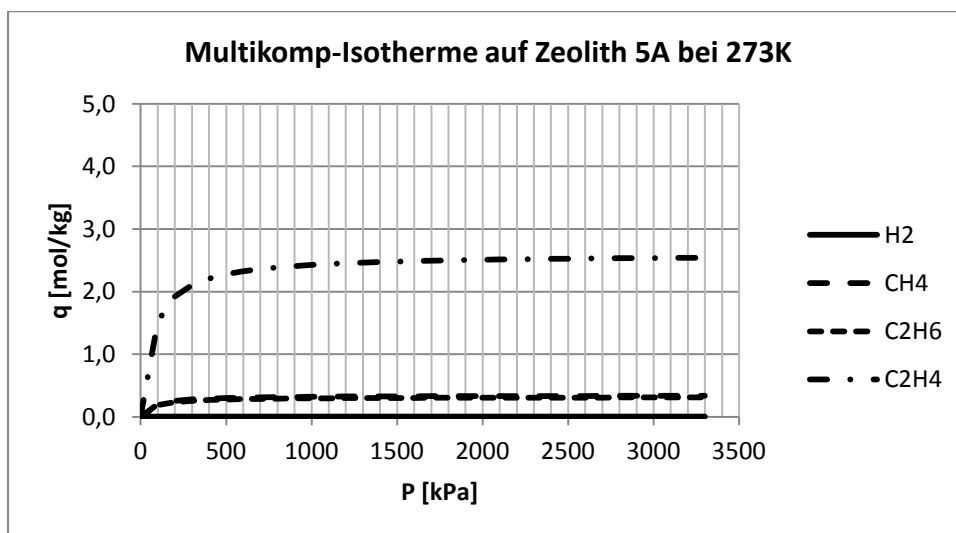


Abb. 10-5: Multikomp-Isotherme auf Zeolith 5A (2)

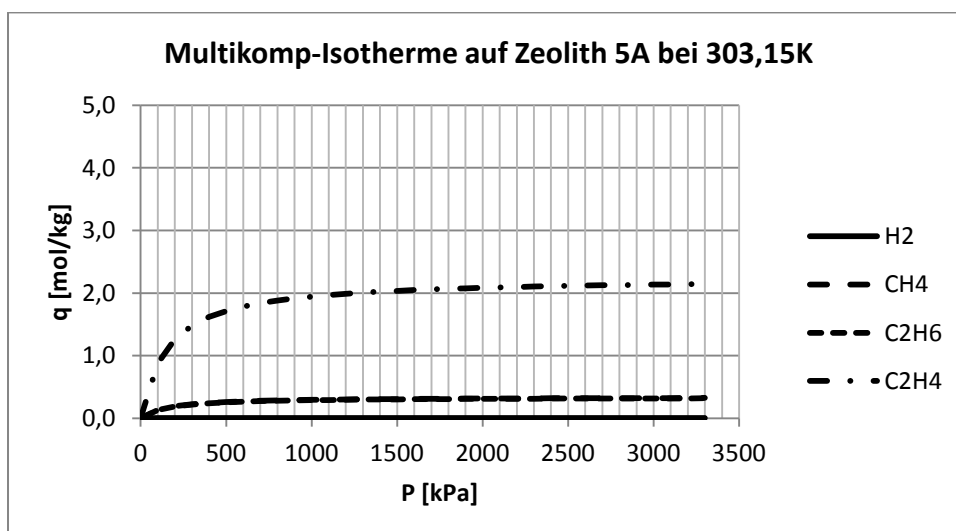


Abb. 10-6: Multikomp-Isotherme auf Zeolith 5A (3)

10.3 Diffusionskoeffizienten

	D_{eff} [m ² /s]	T [K]	E_a [kJ/mol]
CH ₄	3,80E-08 [20]	293,15	11,72 [21]
C ₂ H ₆	1,35E-07 [20]	293,15	9,50 [21]
C ₂ H ₄	8,20E-08 [20]	293,15	10,00

Tab. 10-9: Diffusionskoeffizienten in Aktivkohle [9]

	D_{eff} [m ² /s]	T [K]	E_a [kJ/mol]
H ₂	3,66E-08 [22]	293,15	2,50 [22]
CH ₄	1,00E-07 [14]	293,15	12,50 [3]
C ₂ H ₆	1,00E-07 [14]	293,15	12,50 [3]
C ₂ H ₄	1,00E-07 [14]	293,15	12,50 [3]

Tab. 10-10: Diffusionskoeffizienten in Zeolithen [9]

10.4 Tabellen zum Kapitel Algorithmusstabilität

Konzentration [mol/m ³] bei $\Delta t = 0,5s$ und $CFL = 0,72$																		
m	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8	j=9	j=10	j=11	j=12	j=13	j=14	j=15	j=16	j=17	j=18
1	0	0	0	0	0	3,40	21,57	35,87	48,25	58,70	67,51	74,94	81,22	86,54	91,06	94,89	98,15	100,92
2	0	0	0	0	0	0	-0,55	-3,32	-5,62	-7,07	-7,74	-7,85	-7,61	-7,17	-6,63	-6,05	4,37	15,71
3	0	0	0	0	0	0	0	9,18	3,20	33,15	10,61	11,68	6,38	7,36	3,63	2,29	1,64	-0,06
4	0	0	0	0	0	0	0	0	-2,23	-1,60	-9,31	-5,99	-5,29	-3,64	-3,50	-2,35	-1,52	0,04
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,77	57,89	42,87	23,32	12,12	6,32	3,88	2,44	1,57
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,96	-40,56	-45,35	-35,74	20,25	5,00	0,46	-0,85
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,74	24,26	36,13	870,24	304,07	137,86	69,55
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,38	-11,03	-37,35	-104,39	-155,82	-95,40
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,23	10,44	20,54	79,15	130,22
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,81	9,42	0,02	-24,38
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,92	1,57	1,83
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-5,89	89,70
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	132,46
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tab. 10-11: Konzentrationsmatrix von Ethan bei $dt=0,5s$

Courant-Zahl der Diffusion [-] bei $\Delta t = 0,5s$ und $CFL = 0,72$																			
m	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8	j=9	j=10	j=11	j=12	j=13	j=14	j=15	j=16	j=17	j=18	
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,22	1,22	1,23	1,21	1,19	1,17	1,15	1,13	1,11	1,10	0,93	0,78	
3	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	24,16	-16,96	11,50	-1,54	5,48	3,67	2,99	2,17	1,61	1,44	1,02	
4	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,34	1,96	1,40	2,19	1,79	2,17	1,82	2,43	2,53	0,95	
5	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,48	62,58	-3,52	-2,04	-3,47	-7,22	6,16	5,04	4,79	
6	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	2,73	1,98	3,32	9,70	16,96	0,51	0,89	1,45	
7	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	2,07	1,84	2,40	56,66	-0,18	-0,55	-0,79	
8	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,70	1,64	2,63	1,17	1,82	2,71	
9	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,84	2,33	1,86	2,14	2,45	
10	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-3,92	-0,22	1,00	1,43	
11	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-14,32	0,83	-3,03	
12	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,92	173,45
13	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	32,22
14	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
15	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
16	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
17	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
18	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
19	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
20	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN

Tab. 10-12: CFL der Diffusion bei $dt=0,5s$

Konzentration [mol/m³] bei $\Delta t = 0,1s$ und $CFL = 0,1440$

m	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8	j=9	j=10	j=11	j=12	j=13	j=14	j=15	j=16	j=17	j=18
1	0	0	0	0	0	1,42	2,97	4,53	6,09	7,66	9,25	10,85	12,46	14,08	15,71	17,35	19,00	20,65
2	0	0	0	0	0	0	-6,89E-03	-2,38E-02	-4,93E-02	-8,21E-02	-1,21E-01	-1,66E-01	-2,16E-01	-2,69E-01	-3,25E-01	-3,83E-01	-4,42E-01	-5,03E-01
3	0	0	0	0	0	0	0	5,70E-03	0	3,89E-02	5,03E-04	8,98E-02	2,91E-03	1,44E-01	7,52E-03	1,94E-01	1,36E-02	2,40E-01
4	0	0	0	0	0	0	0	7,48E-05	0	2,54E-04	0	-1,02E-06	-5,19E-04	8,67E-04	-1,81E-03	4,11E-03	-3,48E-03	7,97E-03
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,79E-07	0	1,81E-06	4,30E-09	4,79E-04	-4,00E-06	1,68E-03	-3,66E-05	3,38E-03
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,55E-09	0	7,62E-09	-2,04E-09	2,11E-08	-3,46E-06	2,55E-05	-2,05E-05	1,59E-04
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,83E-11	-6,62E-12	2,02E-09	-1,31E-10	3,27E-06	-2,64E-07	2,11E-05
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,55E-14	-2,31E-14	6,52E-12	-1,36E-11	2,10E-10	-3,84E-08	4,82E-07
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-3,69E-17	2,22E-14	-4,37E-14	1,31E-11	-2,31E-12	3,66E-08
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,48E-17	-1,49E-16	4,23E-14	-1,53E-13	3,12E-12
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2,34E-19	1,43E-16	-4,93E-16	1,49E-13
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,21E-19	-1,67E-18	4,80E-16
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2,59E-21	1,60E-18
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,46E-21
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tab. 10-13: Konzentrationsmatrix von Ethan bei $dt=0,1s$

Courant-Zahl der Diffusion [-] bei $\Delta t = 0,1s$ und $CFL = 0,1440$																		
m	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8	j=9	j=10	j=11	j=12	j=13	j=14	j=15	j=16	j=17	j=18
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,03	1,06	1,08	1,10	1,12	1,14	1,15	1,17	1,18	1,19	1,20	1,21
3	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	6,75	1,00	6,48	0,98	6,26	0,95	6,04	0,91	5,82	0,88	5,61
4	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,00	NaN	1,00	1,01	1,04	35,53	1,08	9,80	1,11	8,87
5	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,00	NaN	1,00	NaN	1,00	7,41	1,01	7,37	1,02	7,35
6	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,00	NaN	1,01	19,72	1,05	8,20	1,08	7,95
7	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,00	NaN	1,01	7,74	1,03	7,56	1,04	7,62
8	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,01	7,70	1,05	7,91	1,08	7,81
9	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,01	7,61	1,05	7,59	1,06	7,61
10	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	7,54	1,05	7,59	1,08	7,73
11	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,05	7,58	1,08	7,62
12	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	7,58	1,08	7,62
13	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	1,08	7,61
14	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	7,61
15	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
16	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
17	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
18	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
19	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
20	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN

Tab. 10-14: CFL der Diffusion bei $dt=0,1s$

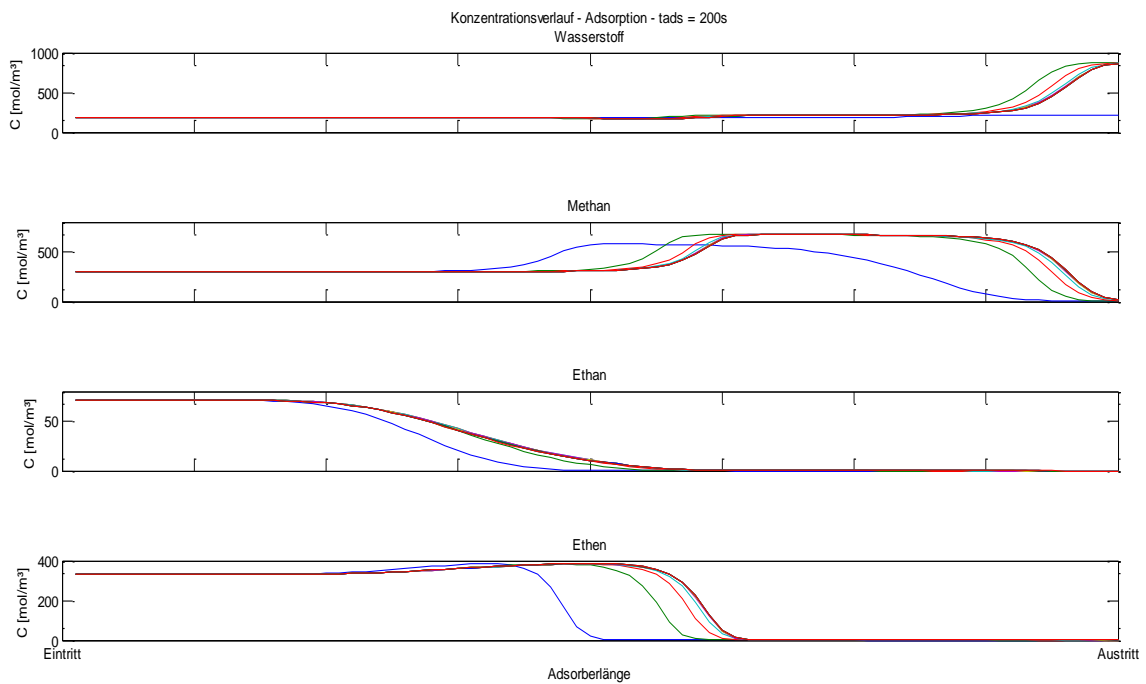
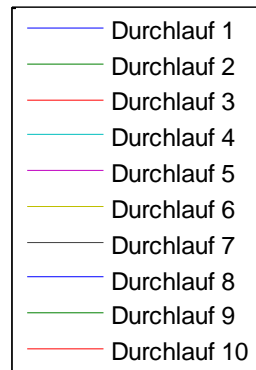
Konzentration [mol/m ³] bei $\Delta t = 0,01s$ und CFL = 0,0144																		
m	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8	j=9	j=10	j=11	j=12	j=13	j=14	j=15	j=16	j=17	j=18
1	0,72	1,22	1,63	1,99	2,31	2,60	2,88	3,14	3,39	3,62	3,85	4,07	4,28	4,49	4,69	4,88	5,07	5,26
2	3,36E-04	3,59E-03	6,94E-03	1,01E-02	1,30E-02	1,59E-02	1,87E-02	2,14E-02	2,42E-02	2,69E-02	2,96E-02	3,24E-02	3,51E-02	3,79E-02	4,06E-02	4,34E-02	4,62E-02	4,90E-02
3	0	3,23E-06	1,88E-05	3,84E-05	5,86E-05	7,87E-05	9,88E-05	1,19E-04	1,39E-04	1,60E-04	1,81E-04	2,02E-04	2,24E-04	2,46E-04	2,69E-04	2,92E-04	3,15E-04	3,39E-04
4	0	9,08E-10	2,48E-08	1,06E-07	2,21E-07	3,48E-07	4,81E-07	6,18E-07	7,58E-07	9,02E-07	1,05E-06	1,20E-06	1,36E-06	1,52E-06	1,69E-06	1,86E-06	2,03E-06	2,21E-06
5	0	0	1,45E-11	1,74E-10	6,25E-10	1,30E-09	2,10E-09	2,97E-09	3,89E-09	4,85E-09	5,86E-09	6,90E-09	7,99E-09	9,13E-09	1,03E-08	1,15E-08	1,28E-08	1,41E-08
6	0	0	3,10E-15	1,55E-13	1,18E-12	3,78E-12	7,80E-12	1,28E-11	1,85E-11	2,46E-11	3,12E-11	3,81E-11	4,55E-11	5,32E-11	6,13E-11	6,99E-11	7,88E-11	8,81E-11
7	0	0	0	6,91E-17	1,37E-15	7,88E-15	2,33E-14	4,77E-14	7,91E-14	1,16E-13	1,57E-13	2,01E-13	2,49E-13	3,00E-13	3,55E-13	4,12E-13	4,73E-13	5,38E-13
8	0	0	0	1,22E-20	9,45E-19	1,11E-17	5,25E-17	1,46E-16	2,95E-16	4,94E-16	7,32E-16	1,00E-15	1,30E-15	1,63E-15	1,98E-15	2,36E-15	2,77E-15	3,21E-15
9	0	0	0	0	3,49E-22	1,02E-20	8,53E-20	3,49E-19	9,22E-19	1,85E-18	3,10E-18	4,65E-18	6,44E-18	8,46E-18	1,07E-17	1,31E-17	1,58E-17	1,86E-17
10	0	0	0	0	5,33E-26	5,80E-24	9,67E-23	6,32E-22	2,32E-21	5,89E-21	1,17E-20	1,97E-20	2,97E-20	4,15E-20	5,51E-20	7,02E-20	8,70E-20	1,05E-19
11	0	0	0	0	0	1,84E-27	7,39E-26	8,41E-25	4,59E-24	1,55E-23	3,79E-23	7,43E-23	1,25E-22	1,91E-22	2,69E-22	3,60E-22	4,62E-22	5,77E-22
12	0	0	0	0	0	2,50E-31	3,61E-29	8,01E-28	6,92E-27	3,28E-26	1,03E-25	2,45E-25	4,76E-25	8,04E-25	1,23E-24	1,75E-24	2,35E-24	3,05E-24
13	0	0	0	0	0	0	1,01E-32	5,27E-31	7,82E-30	5,48E-29	2,32E-28	6,90E-28	1,59E-27	3,07E-27	5,18E-27	7,95E-27	1,14E-26	1,54E-26
14	0	0	0	0	0	0	1,24E-36	2,27E-34	6,44E-33	7,09E-32	4,22E-31	1,63E-30	4,61E-30	1,04E-29	1,99E-29	3,35E-29	5,16E-29	7,41E-29
15	0	0	0	0	0	0	0	5,73E-38	3,74E-36	6,97E-35	6,10E-34	3,18E-33	1,14E-32	3,09E-32	6,82E-32	1,29E-31	2,18E-31	3,36E-31
16	0	0	0	0	0	0	0	6,42E-42	1,45E-39	5,08E-38	6,92E-37	5,04E-36	2,35E-35	7,90E-35	2,07E-34	4,48E-34	8,42E-34	1,42E-33
17	0	0	0	0	0	0	0	0	3,33E-43	2,65E-41	6,04E-40	6,43E-39	4,04E-38	1,72E-37	5,47E-37	1,39E-36	2,95E-36	5,50E-36
18	0	0	0	0	0	0	0	0	3,45E-47	9,33E-45	3,96E-43	6,50E-42	5,70E-41	3,17E-40	1,25E-39	3,78E-39	9,30E-39	1,95E-38
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,98E-48	1,88E-46	5,11E-45	6,51E-44	4,86E-43	2,43E-42	8,96E-42	2,60E-41	6,24E-41
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,91E-52	6,08E-50	3,05E-48	5,94E-47	6,15E-46	4,01E-45	1,84E-44	6,39E-44	1,79E-43

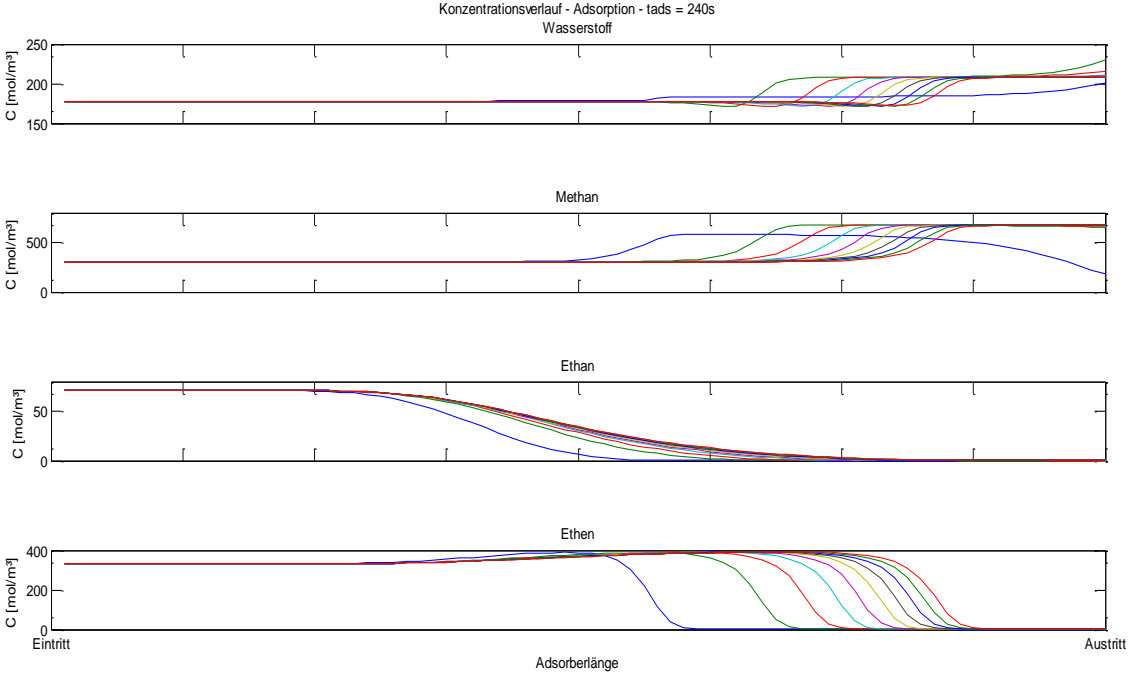
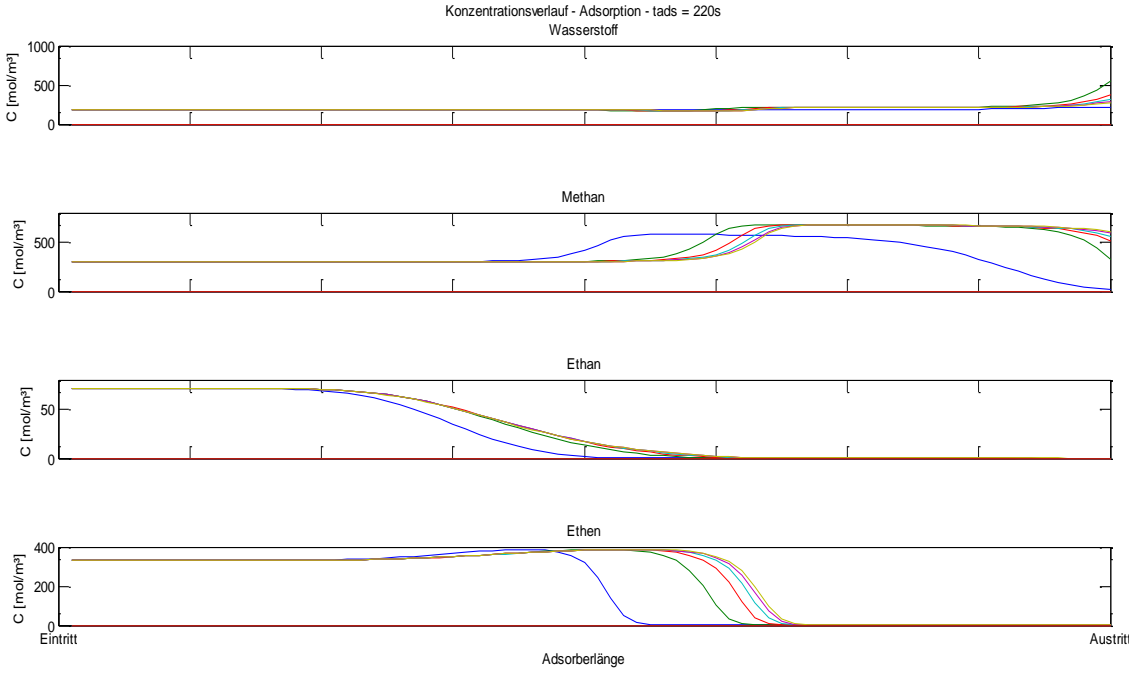
Tab. 10-15: Konzentrationsmatrix von Ethan bei $dt=0,01s$

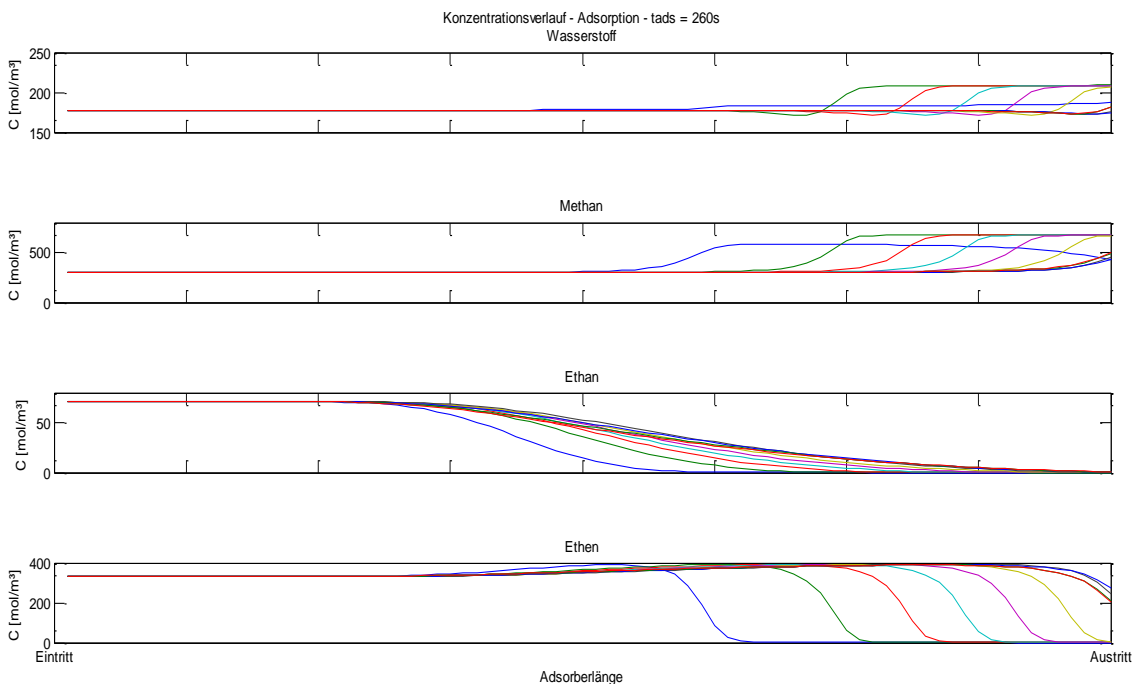
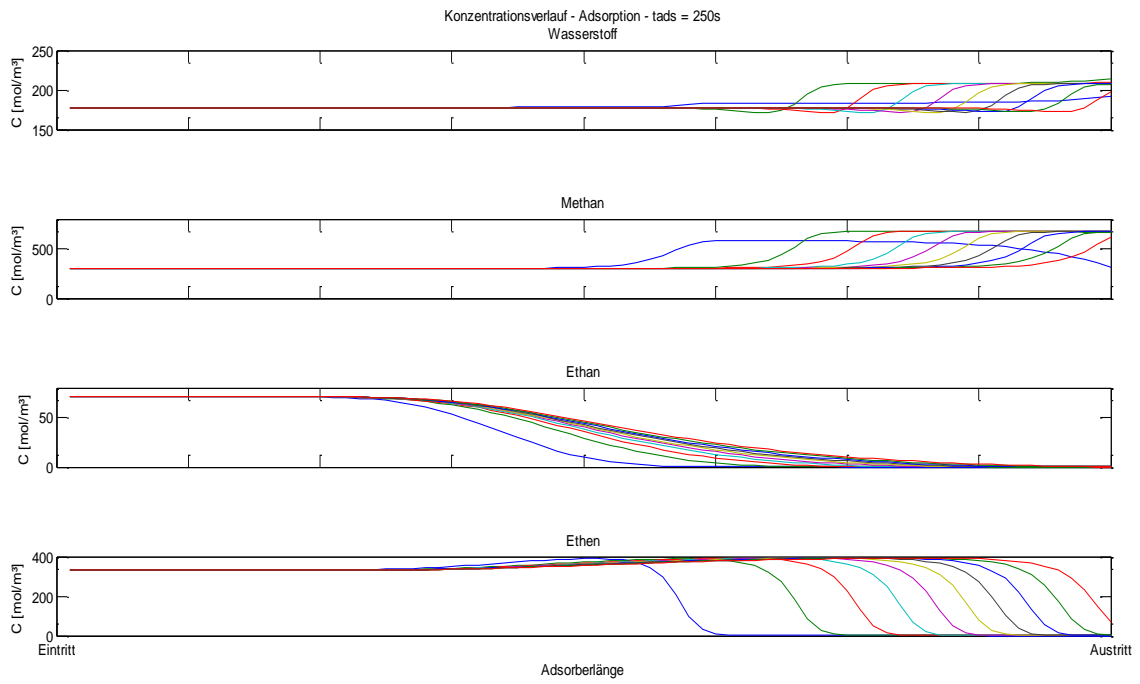
Courant-Zahl der Diffusion [-] bei $\Delta t = 0,01s$ und $CFL = 0,0144$																		
m	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6	j=7	j=8	j=9	j=10	j=11	j=12	j=13	j=14	j=15	j=16	j=17	j=18
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	0,66	0,67	0,67	0,66	0,66	0,65	0,64	0,64	0,63	0,62	0,62	0,61	0,61	0,60	0,60	0,59	0,59
3	-	0,33	0,66	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,67	0,67	0,67	0,67	0,66	0,66	0,66	0,66	0,65	0,65
4	-	NaN	0,48	0,64	0,66	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,66	0,66	0,66
5	-	NaN	-0,11	0,53	0,63	0,66	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,66	0,66
6	-	NaN	NaN	0,27	0,56	0,63	0,65	0,66	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,66	0,66
7	-	NaN	NaN	-0,55	0,40	0,57	0,63	0,65	0,66	0,66	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,66	0,66
8	-	NaN	NaN	NaN	0,06	0,46	0,58	0,62	0,64	0,65	0,66	0,66	0,66	0,67	0,67	0,67	0,66	0,66
9	-	NaN	NaN	NaN	-0,98	0,27	0,50	0,58	0,62	0,64	0,65	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
10	-	NaN	NaN	NaN	NaN	-0,14	0,37	0,52	0,59	0,62	0,64	0,65	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
11	-	NaN	NaN	NaN	NaN	-1,40	0,13	0,43	0,54	0,59	0,62	0,64	0,65	0,65	0,66	0,66	0,66	0,66
12	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-0,35	0,27	0,46	0,55	0,60	0,62	0,64	0,65	0,65	0,66	0,66	0,66
13	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-1,81	0,00	0,35	0,49	0,56	0,60	0,62	0,64	0,65	0,65	0,66	0,66
14	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-0,55	0,18	0,40	0,51	0,57	0,60	0,62	0,64	0,64	0,65	0,65
15	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-2,21	-0,13	0,28	0,44	0,52	0,57	0,60	0,62	0,63	0,64	0,65
16	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-0,74	0,08	0,34	0,47	0,54	0,58	0,60	0,62	0,63	0,64
17	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-2,60	-0,25	0,20	0,39	0,49	0,55	0,58	0,61	0,62	0,63
18	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-0,93	-0,01	0,28	0,42	0,50	0,55	0,59	0,61	0,62
19	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-2,98	-0,38	0,13	0,34	0,45	0,52	0,56	0,59	0,61
20	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	-1,12	-0,10	0,22	0,38	0,47	0,53	0,57	0,59

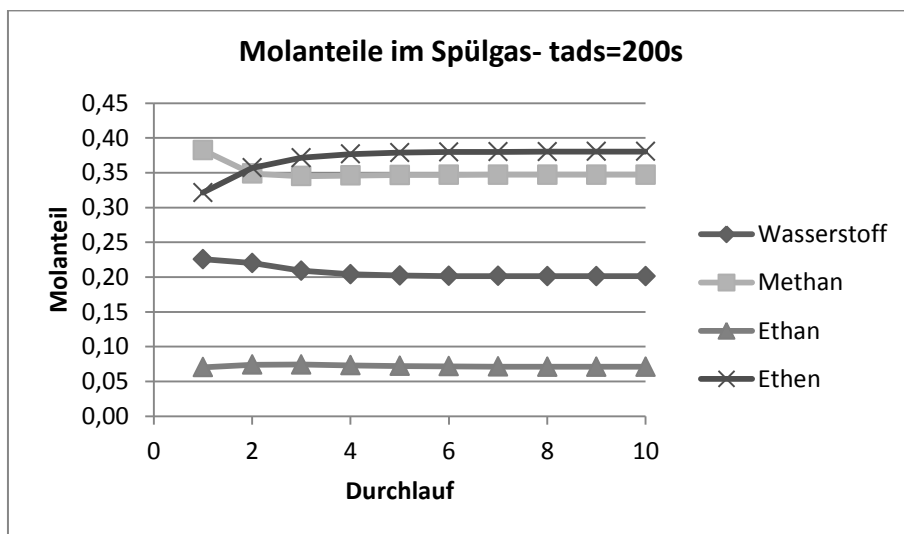
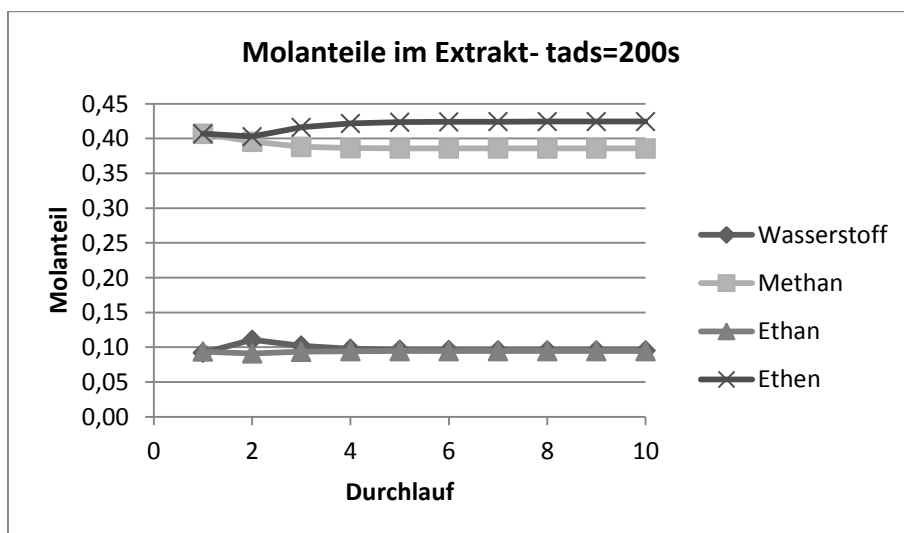
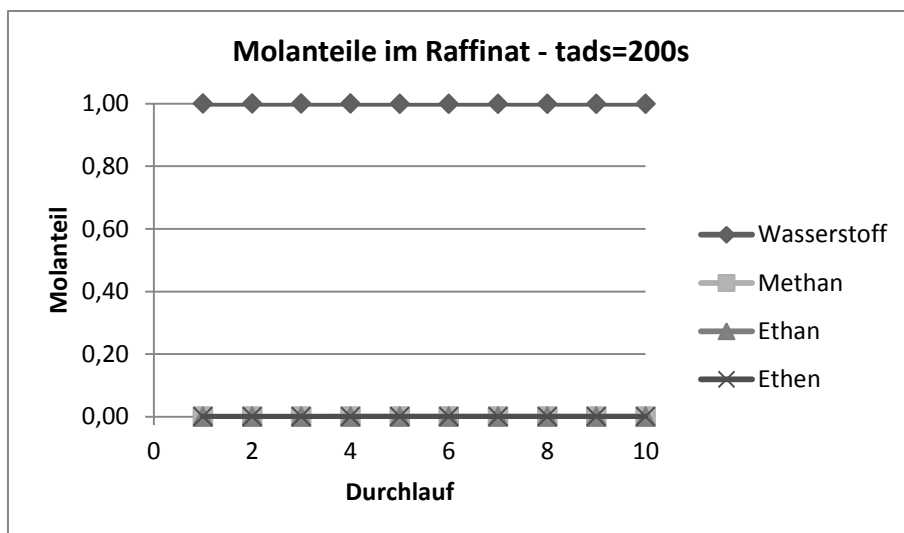
Tab. 10-16: CFL der Diffusion bei $dt=0,01s$

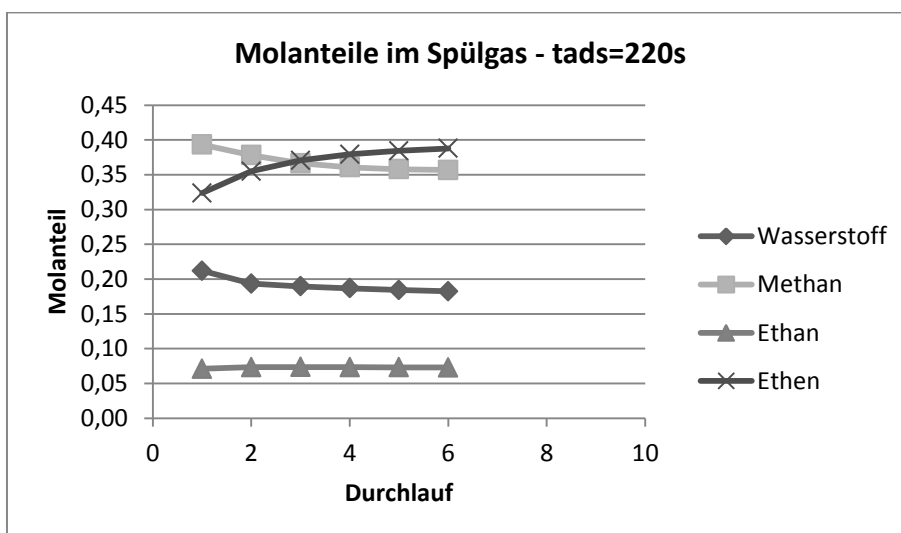
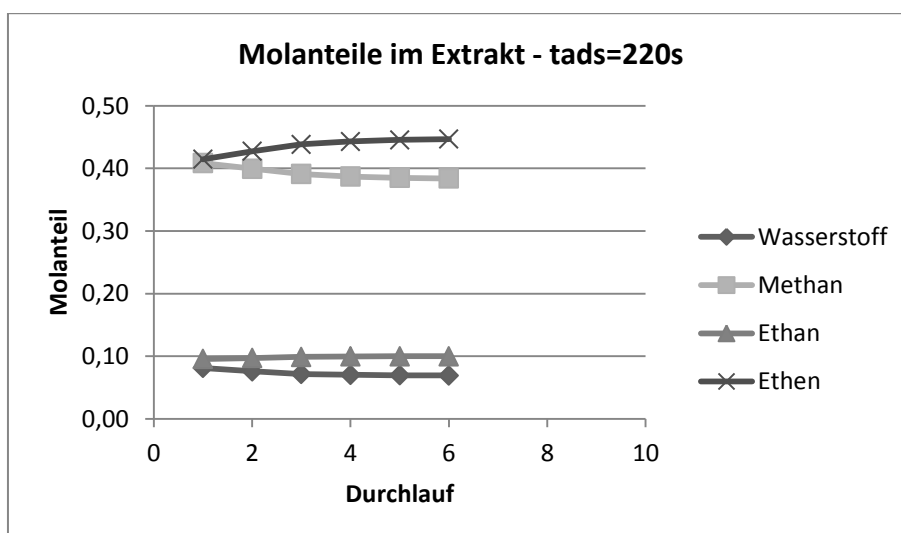
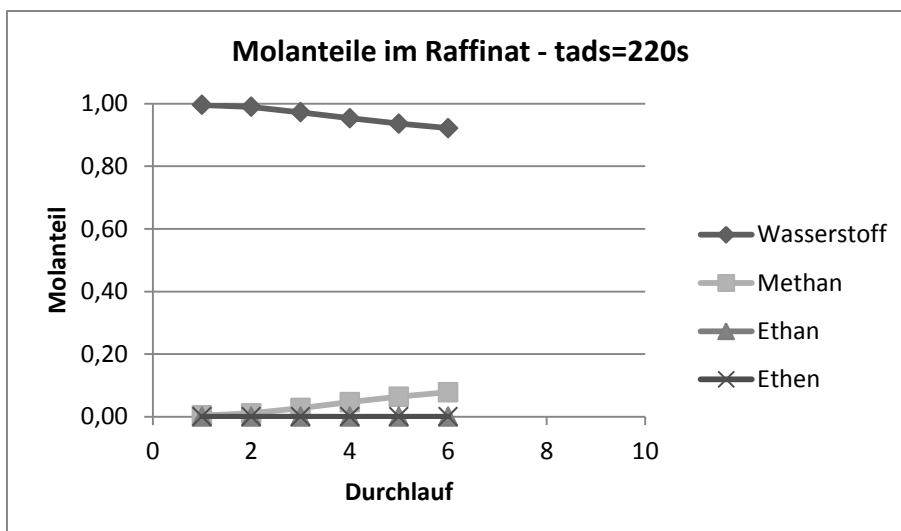
10.5 Diagramme zum Kapitel Zyklusstabilität

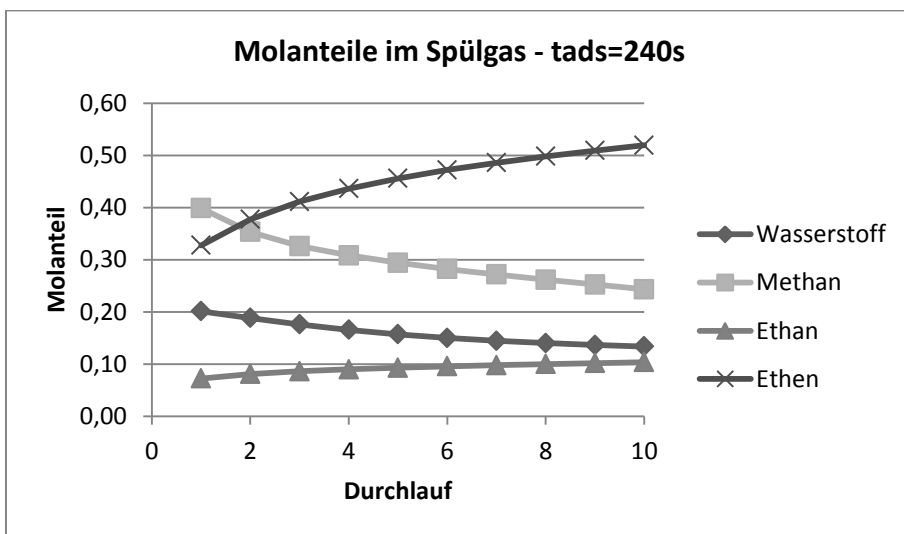
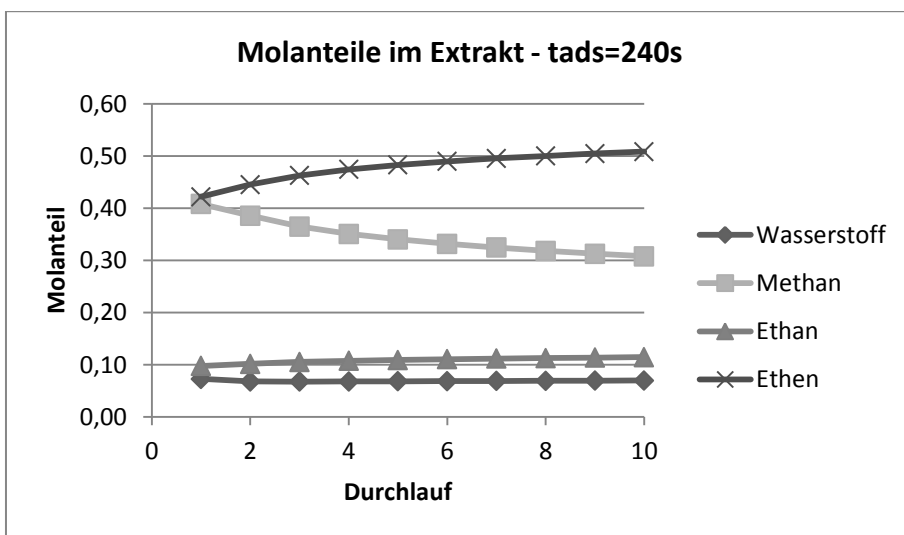
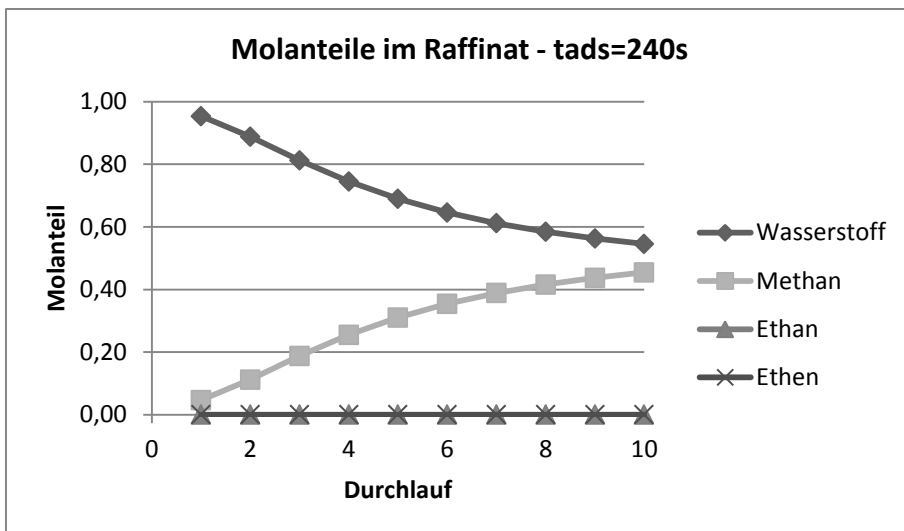


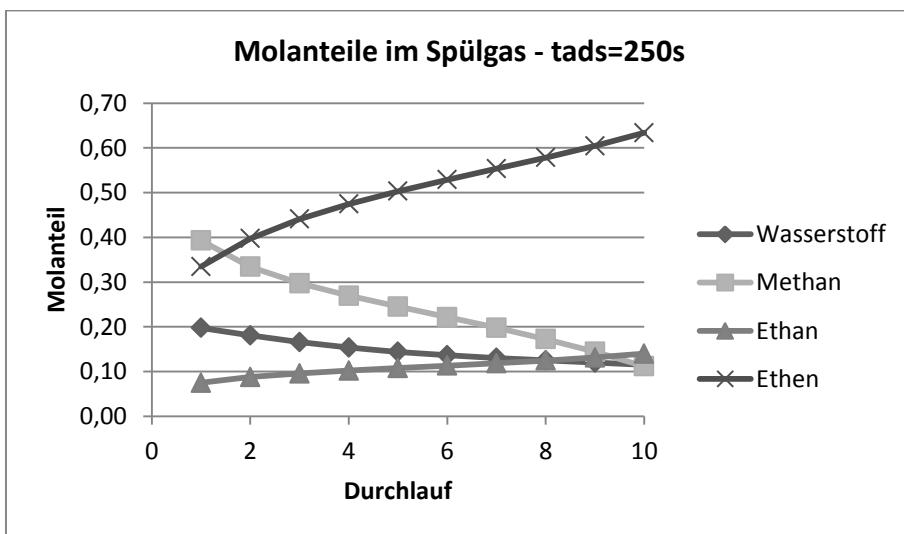
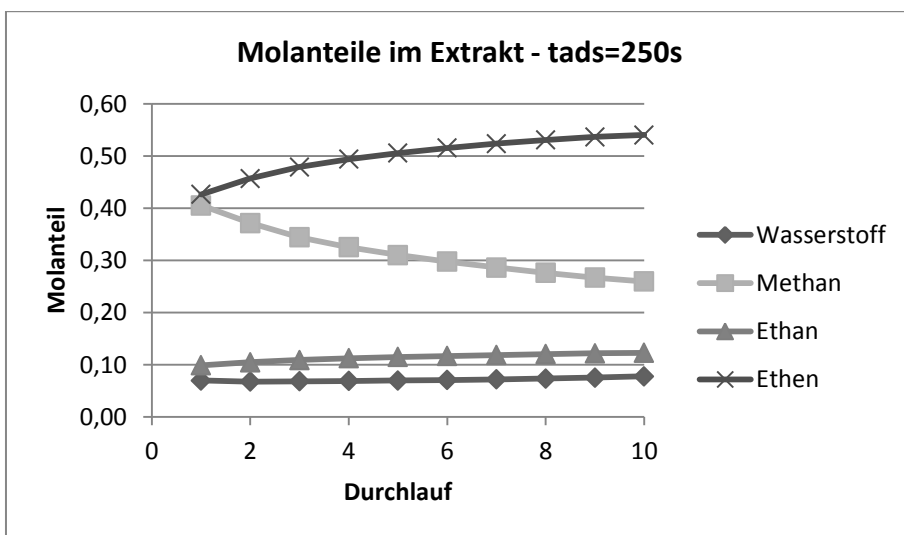
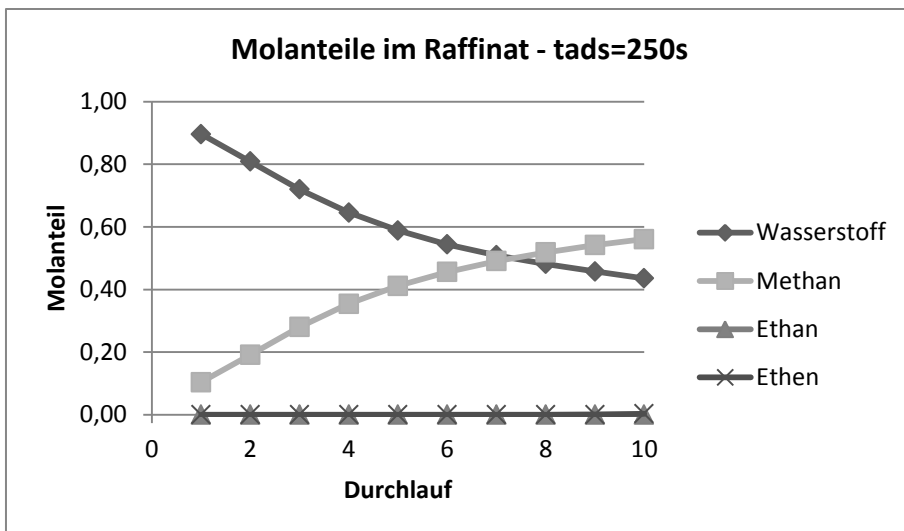


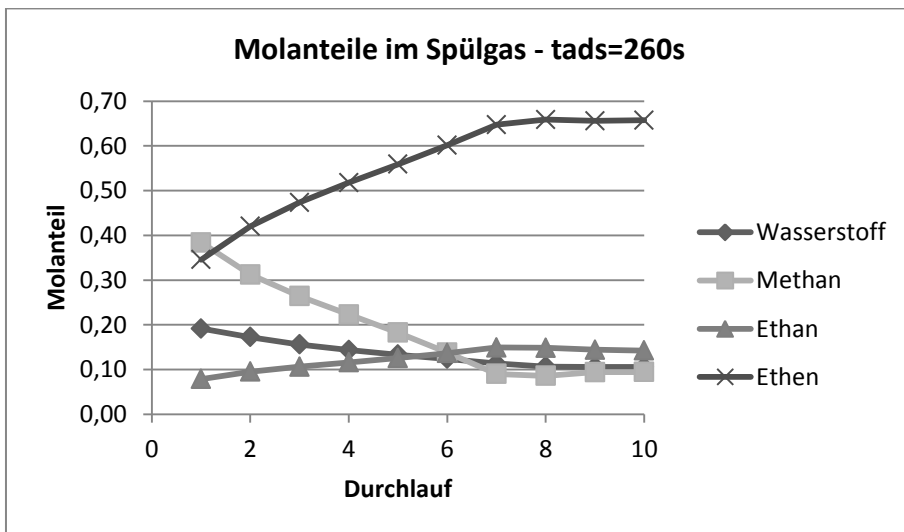
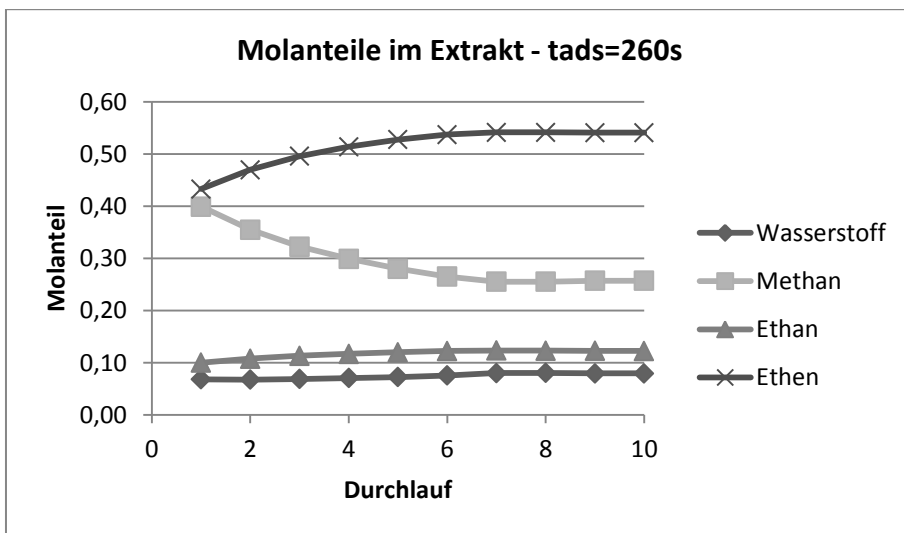
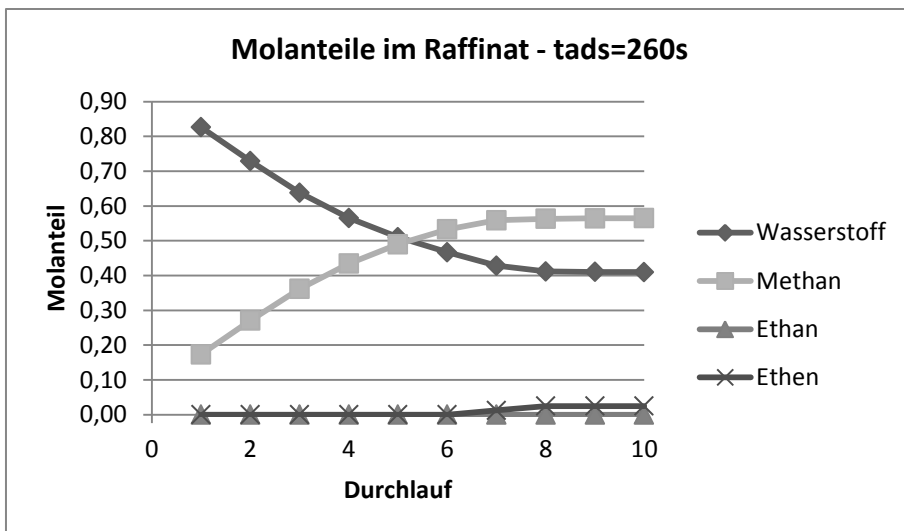












10.6 Tabellen zum Kapitel Wasserstoffabtrennung

In den nachfolgenden Tabellen zu Kapitel 6 sind die Ergebnisse des zuletzt berechneten Durchlaufs des jeweiligen Trennprozesses angegeben.

Nr	Prozesszeiten [s]			
	Adsorption	HD-Spülen	Entspannen	Druckaufbau
1	160,12	-	113,59	72,19
2	175,61	-	133,50	72,23
3	206,55	-	158,89	51,32
4	201,41	-	151,80	39,53
5	198,30	50	177,32	39,63
6	187,37	50	155,62	36,52
7	198,76	50	174,20	39,87
8	198,30	50	177,32	39,63
9	198,76	50	174,20	39,87

Tab. 10-17: Prozesszeiten der Trennprozesse

In der nachfolgenden Tabelle sind die absoluten Molmengen der einzelnen Ströme aufgelistet. In der Spalte „Einsatz Gesamt“ ist die Summe aus dem vorgegebenen Einsatz und dem, falls eingesetzt, rückgeführten austretenden Spülgas. Die Differenz zwischen „Einsatz Gesamt“ und „Einsatz“ stimmt nicht exakt mit „Spülgas Aus“ aufgrund der iterativen Berechnung überein. Die Raffinat-Rückführung gibt jenen Anteil des Raffinats an, der über das eintretende Spülgas und den Druckaufbau wieder in den Prozess rückgeführt wird.

Nr	Einsatz	Einsatz Gesamt	Raffinat	Molmengen [mol]						Raffinat- Rückführung [%]
				HD- Spülgas Ein	HD- Spülgas Aus	Extrakt	Spülgas Ein	Spülgas Aus	Druck- aufbau	
1	42777	42777	20994	-	-	36294	1315	4634	17830	91,19
2	46915	46915	22985	-	-	37872	1442	5318	17817	83,79
3	55181	55181	20729	-	-	39985	3679	10533	12387	77,51
4	53808	53808	18176	-	-	36667	5381	13645	9300	80,77
5	52977	52977	17945	13358	3744	44180	5298	15033	9270	81,18
6	50057	50057	17118	13358	3675	34320	10011	26449	8137	106,02
7	53100	73429	26474	18472	5008	60319	7343	20341	12898	76,46
8	52977	52977	17945	13358	3744	44180	5298	15033	9270	81,18
9	53100	73429	26474	18472	5008	60319	7343	20341	12898	76,46

Tab. 10-18: Molmengen der Trennprozesse

Molanteile – Trennprozess 1 [%]				
	Raffinat	HD-Spülgas	Extrakt	Spülgas
Wasserstoff	100,00	-	15,86	22,25
Methan	0,00	-	36,20	31,82
Ethan	0,00	-	08,68	06,85
Ethen	0,00	-	39,26	39,07

Molanteile – Trennprozess 2 [%]				
	Raffinat	HD-Spülgas	Extrakt	Spülgas
Wasserstoff	100,00	-	12,27	20,67
Methan	0,00	-	37,49	34,42
Ethan	0,00	-	9,12	06,55
Ethen	0,00	-	41,13	38,36

Molanteile – Trennprozess 3 [%]				
	Raffinat	HD-Spülgas	Extrakt	Spülgas
Wasserstoff	100,00	-	8,60	28,85
Methan	0,00	-	38,02	34,63
Ethan	0,00	-	9,80	5,24
Ethen	0,00	-	43,58	31,28

Molanteile – Trennprozess 4 [%]				
	Raffinat	HD-Spülgas	Extrakt	Spülgas
Wasserstoff	100,00	-	7,56	33,68
Methan	0,00	-	37,67	33,48
Ethan	0,00	-	10,10	4,80
Ethen	0,00	-	44,67	28,03

Tab. 10-19: Molanteile der Trennprozesse 1-4

Molanteile – Trennprozess 5 [%]				
	Raffinat	HD-Spülgas	Extrakt	Spülgas
Wasserstoff	100,00	75,49	0,38	29,09
Methan	0,00	24,51	38,59	35,15
Ethan	0,00	0,00	11,44	05,10
Ethen	0,00	0,00	49,58	30,65

Molanteile – Trennprozess 6 [%]				
	Raffinat	HD-Spülgas	Extrakt	Spülgas
Wasserstoff	99,99	76,87	0,54	30,99
Methan	0,01	23,13	35,86	33,02
Ethan	0,00	0,00	11,94	5,88
Ethen	0,00	0,00	51,66	30,11

Molanteile – Trennprozess 7 [%]				
	Raffinat	HD-Spülgas	Extrakt	Spülgas
Wasserstoff	100,00	83,35	0,74	29,73
Methan	0,00	16,65	41,33	37,52
Ethan	0,00	0,00	10,29	4,44
Ethen	0,00	0,00	47,65	28,30

Tab. 10-20: Molanteile der Trennprozesse 5-7

Molanteile – Trennprozess 8 [%]						
	Raffinat	HD- Spülgas	Extrakt	Spülgas	Hydrier- gas	Heiz- gas
Wasserstoff	100,00	75,49	0,38	29,09	95,00	35,91
Methan	0,00	24,51	38,59	35,15	5,00	64,09
Ethan	0,00	0,00	11,44	05,10	0,00	0,00
Ethen	0,00	0,00	49,58	30,65	0,00	0,00

Molanteile – Trennprozess 9 [%]						
	Raffinat	HD- Spülgas	Extrakt	Spülgas	Hydrier- gas	Heiz- gas
Wasserstoff	100,00	83,35	0,74	29,73	95,00	42,08
Methan	0,00	16,65	41,33	37,52	5,00	57,92
Ethan	0,00	0,00	10,29	4,44	0,00	0,00
Ethen	0,00	0,00	47,65	28,30	0,00	0,00

Tab. 10-21: Molanteile der Trennprozesse 8-9

Recoveries – Trennprozess 1 [%]

	Raffinat- Produkt	HD-Spülgas Aus	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	21,41	-	66,65	11,94
Methan	0,00	-	89,91	10,09
Ethan	0,00	-	90,85	9,15
Ethen	0,00	-	88,73	11,27
Gesamt*	4,32	-	84,85	10,83

Recoveries – Trennprozess 2 [%]

	Raffinat- Produkt	HD-Spülgas Aus	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	39,33	-	49,06	11,60
Methan	0,00	-	88,58	11,42
Ethan	0,00	-	90,84	9,16
Ethen	0,00	-	88,42	11,58
Gesamt*	7,94	-	80,72	11,33

Recoveries – Trennprozess 3 [%]

	Raffinat- Produkt	HD-Spülgas Aus	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	41,86	-	30,87	27,28
Methan	0,00	-	80,65	19,35
Ethan	0,00	-	87,65	12,35
Ethen	0,00	-	84,10	15,90
Gesamt*	8,45	-	72,46	19,09

Tab. 10-22: Recoveries der Trennprozesse 1-3

Recoveries – Trennprozess 4 [%]

	Raffinat- Produkt	HD-Spülgas Aus	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	32,17	-	25,52	42,31
Methan	0,00	-	75,15	24,85
Ethan	0,00	-	84,96	15,04
Ethen	0,00	-	81,07	18,93
Gesamt*	6,50	-	68,15	25,36

Recoveries – Trennprozess 5 [%]

	Raffinat- Produkt	HD-Spülgas Aus	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	31,58	26,43	1,10	40,89
Methan	0,00	5,07	65,73	29,20
Ethan	0,00	0,00	82,14	17,86
Ethen	0,00	0,00	76,83	23,17
Gesamt*	6,38	7,07	58,18	28,38

Recoveries – Trennprozess 6 [%]

	Raffinat- Produkt	HD-Spülgas Aus	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	-10,19	27,96	1,12	81,11
Methan	0,00	4,97	43,96	51,07
Ethan	0,00	0,00	61,68	38,32
Ethen	0,00	0,00	57,62	42,38
Gesamt*	-2,06	7,34	41,88	52,84

Tab. 10-23: Recoveries der Trennprozesse 4-6

Recoveries – Trennprozess 7 [%]

	Raffinat- Produkt	HD-Spülgas Aus	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	58,14	38,94	2,88	-
Methan	0,00	4,60	95,35	-
Ethan	0,00	0,00	100,03	-
Ethen	0,00	0,00	100,01	-
Gesamt*	11,74	9,43	78,81	-

Recoveries – Trennprozess 8 [%]

	Hydriergas	Heizgas	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	54,82	3,19	1,10	40,89
Methan	1,71	3,36	65,73	29,20
Ethan	0,00	0,00	82,14	17,86
Ethen	0,00	0,00	76,83	23,17
Gesamt*	11,65	1,79	58,18	28,38

Recoveries – Trennprozess 9 [%]

	Hydriergas	Heizgas	Extrakt- Produkt	Spülgas Aus
Wasserstoff	95,06	2,02	2,88	-
Methan	2,96	1,64	95,35	-
Ethan	0,00	0,00	100,03	-
Ethen	0,00	0,00	100,01	-
Gesamt*	20,20	0,97	78,81	-

Tab. 10-24: Recoveries der Trennprozesse 7-9

In Summe bilden die angegebenen Recoveries bei Trennprozess 7 und 9 nicht exakt 100% aufgrund der iterativen Berechnung der Spülgasrückführung.

* In der Zeile „Gesamt“ der oben angeführten Tabellen wird der Anteil des gesamten Stroms am Einsatz angegeben.

Bilanzen über alle Ströme [mol]									
Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂	9,8E-07	6,0E-07	5,9E-09	1,4E-09	-2,1E-08	3,4E-06	-1,4E-06	-2,1E-08	-1,4E-06
CH ₄	-1,5E-07	-1,0E-07	-3,0E-10	3,9E-10	1,3E-07	2,3E-06	1,1E-05	1,3E-07	1,1E-05
C ₂ H ₆	-9,4E-06	-5,8E-06	-4,3E-08	-1,9E-09	-1,8E-08	-6,6E-04	3,5E-07	-1,8E-08	3,5E-07
C ₂ H ₄	3,2E-06	2,0E-06	8,4E-09	3,3E-10	1,6E-08	5,5E-04	-7,3E-06	1,6E-08	-7,3E-06
Summe	-5,4E-06	-3,3E-06	-2,9E-08	2,2E-10	1,1E-07	-1,0E-04	2,5E-06	1,1E-07	2,5E-06

Tab. 10-25: Bilanzen der Trennprozesse

Die Bilanzen in Tab. 10-25 errechnet sich aus der Differenz der Molmengen zwischen allen ein- und allen austretenden Strömen.

Trennprozess 1-4:

$$\Delta = \text{Einsatz} + \text{Spülgas}_{\text{Ein}} + \text{Druckaufbau} - (\text{Raffinat} + \text{Extrakt} + \text{Spülgas}_{\text{Aus}}) \quad (10-1)$$

Trennprozess 5-9:

$$\Delta = \text{Einsatz} + \text{Spülgas}_{\text{Ein}} + \text{HDSpülgas}_{\text{Ein}} + \text{Druckaufbau} - (\text{Raffinat} + \text{Extrakt} + \text{Spülgas}_{\text{Aus}}) + \text{HDSpülgas}_{\text{Aus}} \quad (10-2)$$

10.7 Druck und Temperatur der Ströme aus der Simulation

Nr	P [bar]	T [°C]	T [°C]	Nr	P [bar]	T [°C]	T [°C]
		Trenn- prozess 8	Trenn- prozess 9			Trenn- prozess 8	Trenn- prozess 9
1	32,53	-39,05	-39,05	32	18,00	9,00	7,00
2	10,00	-61,89	-61,89	33	18,00	7,00	5,00
3	10,00	-45,62	-45,92	34	18,00	-34,00	-34,00
4	10,00	-30,24	-32,77	35	36,00	15,70	15,27
5	10,00	-8,37	-11,72	36	36,00	0,00	0,00
6	10,00	-0,82	-3,79	37	35,90	-22,98	-22,06
7	10,00	4,07	1,91	38	35,90	-23,95	-23,08
8	10,00	30,00	30,00	39	35,90	-39,33	-34,37
9	1,00	30,00	30,00	40	35,90	-39,33	-34,37
10	10,00	30,00	30,00	41	35,90	-43,42	-38,00
11	1,00	-	30,00	42	36,00	17,45	17,45
12	10,00	-	30,00	43	36,00	17,66	17,66
13	1,00	29,99	30,00	44	36,00	17,66	17,66
14	1,00	11,00	10,00	45	35,00	-34,00	-34,00
15	1,00	5,50	5,00	46	6,00	-47,77	-47,77
16	1,00	-20,00	-20,00	47	6,00	-47,02	-47,02
17	1,00	-39,00	-40,00	48	6,00	-1,28	-8,01
18	1,00	-50,00	-53,00	49	35,80	-71,85	-89,97
19	2,00	-5,41	-9,84	50	35,80	-74,20	-90,25
20	2,00	-23,00	-26,00	51	35,80	-94,57	-91,78
21	2,00	-31,00	-34,00	52	35,80	-94,57	-91,78
22	2,00	-34,00	-34,00	53	1,10	-130,50	-150,20
23	4,50	21,27	19,89	54	1,10	-82,24	-96,67
24	4,50	-3,00	-5,00	55	1,10	0,05	-1,74
25	4,50	-11,00	-12,00	56	35,90	-10,09	-9,72
26	4,50	-34,00	-34,00	57	35,90	-8,01	-8,06
27	9,00	13,29	12,24	58	35,90	-8,01	-8,06
28	9,00	5,00	3,00	59	21,07	-28,52	-28,56
29	9,00	0,00	-1,00	60	21,07	-	-
30	9,00	-34,00	-34,00	61	21,07	-27,63	-27,66
31	18,00	14,16	13,31	62	21,07	5,54	4,00

Tab. 10-26: Druck und Temperatur aller Ströme der Simulation

10.8 Symbole

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
A	Fläche	m ²
b	Langmuir-Parameter	1/kPa
c	Gasphasenkonzentration	mol/m ³
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
d	Durchmesser; Korngröße	m
D _z	Axialer Dispersionskoeffizient	m ² /s
E _a	Aktivierungsenergie	kJ/mol
H	Adsorberlänge; Schütthöhe	m
k	Kinetischer Faktor	1/s
K	Henry-Konstante	mol/(kg kPa)
l	Länge	m
M; MG	Molekulargewicht	kg/mol; kg/kmol
N	Stoffmenge	mol
n	Stoffmenge	mol
P	Druck	bar; kPa
q	Beladung	mol/kg
q _m	monomolekulare Beladung	mol/kg
R	Allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
R	Radius; Korngröße	m
T	Temperatur	°C; K
t	Zeit	s
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
V _K	Kontrollvolumen	m ³
y	Molanteil	-
Δh _{ads}	Adsorptionsenergie	kJ/mol
ε	Schüttungsporosität	m ³ /m ³
η	Dynamische Viskosität	Pa s
μ	Dipolmoment	debye
ρ	Dichte	kg/m ³

10.9 Indizes

0	Referenzzustand
ads	Adsorption
b	Schüttung (bulk)
c	kritisch
des	Desorption; Entspannen
diffusiv	Diffusiv
g; gas	Gas
i	Komponente
j	Zeitschritt
LR	Leerrohr
m	Ort
P	Partikel
r	reduziert
s	fest (solid)
s	superficial (velocity)
spuel	Spülprozess

10.10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1: Dynamisches Adsorptionsgleichgewicht nach Langmuir [1].....	4
Abb. 3-2: Prozessführung bei PSA und TSA [1]	5
Abb. 3-3: Schematische Darstellung des Skarstrom-Kreislaufs [1].....	8
Abb. 3-4: Typische Konzentrationsfront bei der Adsorption [1].....	9
Abb. 4-1: Fluidbewegung bei unterschiedlicher Courant-Zahl	18
Abb. 4-2: Konzentrationsverlauf bei unterschiedlicher Courant-Zahl (1)	20
Abb. 4-3: Konzentrationsverlauf bei unterschiedlicher Courant-Zahl (2)	21
Abb. 4-4: Typische Konzentrationsfront bei der Adsorption [1].....	26
Abb. 4-5: Berechnungsschema Hochdruckadsorption.....	30
Abb. 4-6: Beispiel eines Druckverlaufs	33
Abb. 4-7: Berechnungsschema Entspannen (1)	36
Abb. 4-8: Berechnungsschema Entspannen (2)	37
Abb. 4-9: Durchbruchskurven der Validierung (1).....	45
Abb. 4-10: Durchbruchskurven der Validierung (2).....	45
Abb. 5-1: Durchbruchskurven von Wasserstoff	59
Abb. 5-2: Durchbruchskurven von Methan	59
Abb. 5-3: Konzentrationsprofil von Ethen bei t=200s.....	63
Abb. 5-4: Konzentrationsprofil von Ethen bei t=250s.....	63
Abb. 6-1: Fließschema Trennprozess 5.....	72
Abb. 6-2: Fließschema Trennprozess 7.....	74
Abb. 6-3: Fließschema Trennprozess 8.....	77
Abb. 6-4: Fließschema Trennprozess 9.....	78
Abb. 7-1: Fließschema der Ethylenanlage [19].....	79
Abb. 7-2: Fließbild der Simulation von Trennprozess 8	80
Abb. 7-3: Fließbild Adsorber Trennprozess 8	81
Abb. 7-4: Fließbild Extraktverdichter.....	83
Abb. 7-5: Fließbild Rektifikationskolonnen.....	84
Abb. 7-6: Ethenkältekreislauf.....	86
Abb. 7-7: Fließbild der Simulation von Trennprozess 9	89
Abb. 7-8: Fließbild Adsorber Trennprozess 9	90
Abb. 8-1: Massenströme der Betriebsmittel.....	96
Abb. 8-2: Leistungsbedarf an HD-Dampf.....	96
Abb. 10-1: Multikomp-Isotherme auf Aktivkohle (1)	101
Abb. 10-2: Multikomp-Isotherme auf Aktivkohle (2)	101
Abb. 10-3: Multikomp-Isotherme auf Aktivkohle (3)	101
Abb. 10-4: Multikomp-Isotherme auf Zeolith 5A (1)	102
Abb. 10-5: Multikomp-Isotherme auf Zeolith 5A (2)	102
Abb. 10-6: Multikomp-Isotherme auf Zeolith 5A (3)	102

10.11 Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Zusammensetzung des Einsatzstromes	15
Tab. 3-2: Physikalische Eigenschaften der Gemischkomponenten [1].....	15
Tab. 3-3: Eigenschaften der Adsorbentien [1].....	16
Tab. 4-1: Experiment-Bedingungen (1) [15].....	42
Tab. 4-2: Experiment-Bedingungen (2) [15].....	43
Tab. 4-3: Stoffeigenschaften der Adsorbentien in [15].....	43
Tab. 4-4: Eingabeparameter.....	44
Tab. 5-1: Stoffdaten für Druckverlust aus [18]	55
Tab. 5-2: Koeffizienten aus [18].....	56
Tab. 5-3: Leerrohrgeschwindigkeit	56
Tab. 5-4: Gasdichte.....	56
Tab. 5-5: Gasviskosität.....	57
Tab. 5-6: Längenspezifischer Druckverlust.....	57
Tab. 5-7: Parameter Adsorberlänge	58
Tab. 5-8: Trennprozessparameter-Zyklusstabilität.....	62
Tab. 6-1: Eingabe-Parameter der Trennprozesse (1)	66
Tab. 6-2: Eingabe-Parameter der Trennprozesse (2)	67
Tab. 6-3: Molanteile von Wasserstoff	69
Tab. 6-4: Recoveries von Wasserstoff.....	69
Tab. 6-5: Recyclestrom des 5. Iterationsschrittes	75
Tab. 6-6: Anfallende Spülgasmenge.....	75
Tab. 7-1: Massenströme der Betriebsmittel - Trennprozess 8.....	87
Tab. 7-2: Massenströme der Produktgase - Trennprozess 8	88
Tab. 7-3: Massenströme der Betriebsmittel - Trennprozess 9.....	92
Tab. 7-4: Massenströme der Produktgase - Trennprozess 9	93
Tab. 10-1: Isothermenparameter von Aktivkohle [1]	98
Tab. 10-2: Isothermenparameter von Zeolith 5A [1].....	98
Tab. 10-3: Isothermenparameter von Zeolith 13X [1].....	98
Tab. 10-4: Einsatzzusammensetzung.....	99
Tab. 10-5: Monomolekulare Beladung auf Aktivkohle.....	99
Tab. 10-6: Monomolekulare Beladung auf Zeolith 5A.....	100
Tab. 10-7: Langmuir-Parameter auf Zeolith 5A.....	100
Tab. 10-8: Langmuir-Parameter auf Zeolith 5A.....	100
Tab. 10-9: Diffusionskoeffizienten in Aktivkohle [9].....	103
Tab. 10-10: Diffusionskoeffizienten in Zeolithen [9]	103
Tab. 10-11: Konzentrationsmatrix von Ethan bei $dt=0,5s$	104
Tab. 10-12: CFL der Diffusion bei $dt=0,5s$	105
Tab. 10-13: Konzentrationsmatrix von Ethan bei $dt=0,1s$	106
Tab. 10-14: CFL der Diffusion bei $dt=0,1s$	107
Tab. 10-15: Konzentrationsmatrix von Ethan bei $dt=0,01s$	108
Tab. 10-16: CFL der Diffusion bei $dt=0,01s$	109
Tab. 10-17: Prozesszeiten der Trennprozesse	118
Tab. 10-18: Molmengen der Trennprozesse.....	119
Tab. 10-19: Molanteile der Trennprozesse 1-4	120
Tab. 10-20: Molanteile der Trennprozesse 5-7	121
Tab. 10-21: Molanteile der Trennprozesse 8-9	122
Tab. 10-22: Recoveries der Trennprozesse 1-3.....	123
Tab. 10-23: Recoveries der Trennprozesse 4-6.....	124
Tab. 10-24: Recoveries der Trennprozesse 7-9.....	125
Tab. 10-25: Bilanzen der Trennprozesse.....	126
Tab. 10-26: Druck und Temperatur aller Ströme der Simulation	127

11 Literaturverzeichnis

- [1] H. Heimbürg, Untersuchung der adsorptiven Trennung der leichten Spaltgase aus der Ethylenerzeugung. Masterarbeit, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz, 2013.
- [2] D. Bathen und M. Breitbach, Adsorptionstechnik, Berlin: Springer, 2001.
- [3] W. Kast, Adsorption aus der Gasphase, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
- [4] I. Langmuir, „The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum,“ *Journal of the American Chemical Society*, pp. 1361-1403, 1918.
- [5] E. Markham und A. Benton, „The Adsorption of Gas Mixtures by Silica,“ *Journal of the American Chemical Society*, p. 497, 1931.
- [6] D. M. Ruthven, S. Farooq und K. S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publishers, 1994.
- [7] C. W. Skarstrom, „Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption“. USA Patent 2,944,627, 12 Februar 1958.
- [8] K. S. Knaebel, „A "How To" Guide for Adsorber Design,“ [Online]. Available: <http://adsorption.com/publications/AdsorberDes2.pdf>. [Zugriff am 4 Dezember 2012].
- [9] B. Jöbstl, Parameterstudie über die Trennung von Wasserstoff und leichten Kohlenwasserstoffen mittels Druckwechseladsorption. Konstruktionsübung, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz, 2013.
- [10] M. W. Ackley und R. T. Yang, „Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Characteristics Model,“ in s *AIChE Journal*, Vol.36, No.8, Buffalo, Department of Chemical Engineering, 1990, pp. 1229-1238.
- [11] J. Steininger, Modifikation und Optimierung eines Algorithmus zur Berechnung einer Druckwechseladsorption. Konstruktionsübung, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz, 2013.
- [12] J. H. Ferziger und M. Peric, Numerische Strömungsmechanik, Springer, 2008.
- [13] D. S. Christen, Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik, Bern: Springer, 2004.
- [14] S. Sircar und A. L. Myers, „Gas Separation by Zeolites,“ in s *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc, 2003.
- [15] J. Jeong-Geun, K. Min-Bae und L. Chang-Ha, „Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five Component Mixtures,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, No. 3, pp. 868-878, 2001.
- [16] S. Ergun, „Fluid flow through packed columns,“ *Chem. Eng. Prog.*, Nr. 48, pp. 89-94, 1952.
- [17] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber und J. Rarey, Chemical Thermodynamics for

- Process Simulation, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [18] VDI Wärmeatlas 10. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [19] G. A. Ertl-Feyel, *Simulation alternativer Verfahren zur Trennung leichter Spaltgase in der Ethylenherzeugung. Masterarbeit*, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, TU Graz, 2014.
- [20] E. Costa, G. Calleja und F. Domingo, „Adsorption of Gaseous Hydrocarbons on Activated Carbon: Characteristic Kinetic Curve,“ *AIChE Journal*, Vol.31, No.6, pp. 982-991, 1985.
- [21] I. Prasetyo und D. D. Do, „Adsorption Kinetics of Light Paraffins in AC by a Constant Molar Flow-Rate Method,“ *AIChE Journal*, Vol. 45, No. 8, pp. 1892-1900, 1999.
- [22] X. Du, *Molecular-dynamics Simulation of Self-diffusion of Molecular Hydrogen in X-type Zeolite*, Shenyang, China: Shenyang Ligong University.