

Abbildung 5.
Vergleich der Durchbruchkurven nach der Regenerierung mit und ohne Trocknung bzw. Kühlung.

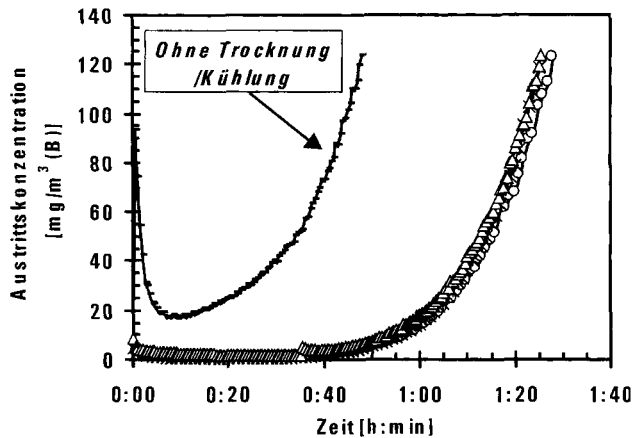


Abb. 5 erkennen kann, ist die Adsorptionsleistung des Zeoliths aufgrund der hohen Beladung mit Wasser stark eingeschränkt. Der Durchbruch erfolgt ungefähr nach der Hälfte der Zeit, d. h. es konnte bei der Adsorptionsphase lediglich die Hälfte der ursprünglichen Toluol-Beladung erzielt werden. In der unteren Hälfte des Bettes, welche nach der Desorption mit Dampf noch sehr naß ist, blockiert das kondensierte Wasser die Poren, so daß dieser Teil des Bettes wenig zur Verringerung der Toluol-Konzentration beitragen kann. Von Anfang an liegt die Reingaskonzentration wesentlich höher, wobei der restliche Verlauf der Durchbruchkurve dem der Versuche mit Trocknung zu einem späteren Zeitpunkt entspricht.

Bei gleichen Desorptionsbedingungen führt jede Trocknung oder Kühlung in Abhängigkeit von ihrer Qualität die Durchbruchkurve näher an die Kurve bei Erstbeladung heran.

In dem Diagramm sind gemeinsam die Durchbruchkurven für frischen Zeolith und die für Zeolith nach Desorption mit Trocknung und Kühlung eingezeichnet. Die Graphen spiegeln die vollständige Regeneration des Zeoliths nach der durchgeführten Trocknung und Kühlung wider. Dieses Ergebnis ist besonders bemerkenswert, wenn man es mit den in [9] beschriebenen Verhältnissen bei wasserdampfdesorbierten Aktivkohlen vergleicht: Dort wird von einer in technischen Adsorbentien üblichen Toluol-Restbeladung von 1/3 der Gesamtbeladung berichtet. Dadurch kann ein großer Teil der geringeren Beladungsfähigkeit der hydrophoben Zeolithen gegenüber Aktivkohlen kompensiert werden.

4 Schlußfolgerung

Der hier untersuchte Zeolith kann durch Dampfdesorption nahezu vollständig regeneriert werden, d. h. die Desorption mittels Wasserdampf stellt ein mögliches Regenerationsverfahren dar. Die darauf folgende Trocknung kann wegen der Unbrennbarkeit des Zeoliths ohne Gefahr mit z. B. Luft erfolgen, ein Einsatz von Stickstoff ist hier nicht erforderlich. Kleine Dampfströme und eine daher klein dimensionierte

Peripherie können nach dem derzeitigen Erkenntnisstand verwendet werden.

Die Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit, eine bestehende Anlage mit Aktivkohle und Dampfdesorption auch mit hydrophobem Zeolith zu betreiben zu können, obgleich dieser Punkt weiterer Untersuchungen bedarf.

Der Dank der Autoren gilt Herrn Prof. BÖRGER (Bayer AG) für seine Unterstützung sowie der DEGUSSA AG für die Bereitstellung der benötigten Zeolithe.

Eingegangen am 20. November 1998 [K 2498]

Literatur

- [1] BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York 1974.
- [2] OTTEN, W.; GAIL, E.; FREY, T. Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) 10, S. 915/925.
- [3] FREY, T. Verfahrenstechnik 29 (1995) 4, S. 16/18.
- [4] OTTEN, W. VDI-Fortschritts-Berichte, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 186, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1989.
- [5] KAST, W. Adsorption aus der Gasphase, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988.
- [6] ZUMKELLER, J. Dissertation, Universität Kaiserslautern 1995.
- [7] KIENLE, H. VON; HENNECKE, K.-H. Entsorgungs-Praxis 10 (1992) S. 688/693.
- [8] BÖRGER, G.-G.; JONAS, A. Chem.-Ing.-Tech. 58 (1986) 7, S. 610/611.
- [9] BÖRGER, G.-G. Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) 2, S. 200/201.

Trocknungsverfahren der Aktivkohleschüttung nach Wasserdampfregeneration*

JUNJIE GU, NAIM M. FAQIR UND HANS-JÖRG BART**

Herrn Professor Dr.-Ing. REINHARD BILLET zum 70. Geburtstag

1 Problemstellung

Im Bereich der Gasreinigung sind Adsorptionsverfahren heutzutage weit verbreitet. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist die Entfernung organischer Schadstoffe aus Abluftströmen mit Aktivkohlefilter. Mit adsorptiven Abluftreini-

* Vortrag anlässlich der Sitzung des DECHEMA-Ausschusses „Adsorption“ 18./20. März 1988, Garching.

** M.Sc. J. GU, Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. BART, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany; Dr. N. M. FAQIR, Chem. Eng. Dept., University of Jordan, Amman, Jordan.

gungsverfahren, besonders mit Aktivkohle (AK), können sehr niedrige Reingaswerte eingehalten werden. Allen Adsorptionsverfahren gemein ist die Gliederung in die zwei/drei Prozeßschritte Adsorption, Desorption bzw. Trocknung/Kühlung. Die Regenerierung mit Wasserdampf besitzt den Vorteil, daß er sicher und kostengünstig ist und eine einfache Rückgewinnung durch Kondensation bei moderaten Temperaturen ermöglicht. Die wesentlichen Nachteile des Verfahrens sind, daß das Wasser aus dem Kondensat abgetrennt werden muß und vor der anschließenden Adsorption ein energetisch aufwendiger Trocknungs- und Kühlungsschritt notwendig ist [1–3], weil nach der Wasserdampfdesorption die Schüttung heiß und naß ist, was nicht für die Adsorption geeignet ist.

Das Trocknungsverfahren wird industriell angewendet, aber es gibt sehr wenig Informationen über diesbezügliche Grundlagenuntersuchungen sowie Anwendungsbeispiele in der Literatur. PARMELE et al. [1], MASTROIANNI und ROCHELLE [2] haben angegeben, daß nach der Dampfgeneration ein sogenanntes Kühlungs-/Trocknungsverfahren notwendig ist, um eine gute Leistung (Reduktion von Korrosion und Verhinderung von Lösungsmittelabbau) des Adsorbers zu erhalten. SCAMEHORN [3] hat den Trocknungsschritt mit einem einfachen Modell beschrieben und gefunden, daß kein einfacher Mechanismus das Trocknungsverfahren beschreiben kann. Er hat auch gefunden, daß das Trocknen zu langsam ist, wenn keine zusätzliche Energiezufuhr stattfindet. USTINOV [4] hat ein Modell ohne experimentelle Überprüfung dargestellt, um den Energieverbrauch zu optimieren. SCHWEIGER [5] hat in seinen Simulationsergebnissen gezeigt, daß das Wasser akkumuliert wird, wenn die Trocknung nicht ausreichend ist. ERPELDING [6], SCHWEIGER [5] haben den Einfluß des Restwassers an Aktivkohle auf die nächste Adsorption diskutiert. RADEKE et al. [7] zeigten den Einfluß der relativen Feuchte der Luft auf die Adsorption und BÖRGER [8] beweist, daß die Strömungsrichtung der Trocknungsluft auch eine Rolle spielt.

In dieser Arbeit wird ein gekoppeltes Trocknungs/Kühlungsverfahren (T/K) mit Umgebungsluft direkt nach der Wasserdampfregeneration untersucht. Die untersuchten Zyklen bestehen aus Adsorption, Wasserdampfdesorption und gekoppelter Trocknung und Kühlung.

2 Experimentelles

Die technische Versuchsanlage besteht aus zwei baugleichen AK-Kolonnen. Die Adsorber haben einen Durchmesser von 500 mm, und die Schüttungshöhe der Aktivkohle beträgt bis 1200 mm. Die angewendete AK-Menge in einer Kolonne bewegt sich um 96,5 kg (SOBONORIT 4). Als Modell-sorptiv wird Toluol (in der Luft) benutzt. Die wichtigen Stoffdaten des verwendeten Adsorbens sind in Tab. 1 zu finden.

Die Versuche wurden in Zyklen durchgeführt, die aus Adsorption, Wasserdampfregeneration und Trocknung/Kühlung (T/K) bestehen. Besonders wurden die Temperaturprofile und Wasser- und Toluolbeladungsprofile im Bett während des T/K's untersucht, da es die Möglichkeit gibt, Proben aus dem Festbett zu entnehmen. Die Betttemperaturen und Gasphasenkonzentrationen in den Kolonnen

Tabelle 1.
Aktivkohle (SORBONORIT 4).

Korndurchmesser (mm)	3,8
Mikroporen bis 1 nm (cm ³ /g)	0,47
Übergangsporen 1–100 nm (cm ³ /g)	0,10
Makroporen über 100 nm (cm ³ /g)	0,47
Schüttdichte (kg/m ³)	ca. 410
Porosität der Schüttung (cm ³ /cm ³)	0,4
Gesamte Porenoberfläche (m ² /g)	1200–1300

Tabelle 2.
Versuchsparameter

Desorption:	
Dampftemperatur	100; 120; 140 °C bei 1 bar
Dampfleerrohrgeschwindigkeit	0,15–0,3 m/s
Spez. Dampfbelastung	0,85 kg Dampf/kg Kohle
Strömungsrichtung	Gegenstrom zur Adsorption
T/K:	
Lufttemperatur	20–30 °C
Luftstrom	100; 200; 400 m ³ /h
rel. Feuchte	30; 50; 70 %
Strömungsrichtung	Gegenstrom zur Adsorption
Adsorption:	
Lufttemperatur	20–30 °C
Luftleerrohrgeschwindigkeit	0,3 m/s
Toluolkonzentration	3 g/m ³
rel. Feuchte	35 %

wurden an 5 verschiedenen axialen Positionen gemessen. Aktivkohleproben konnten an 7 axialen Positionen genommen werden, um Toluol- und Wasserbeladungsprofile zu erhalten. Die gesamte Beladung von Toluol und Wasser auf AK wurde gravimetrisch durch Desorption der Proben bei 150 °C und 0,5 mbar gemessen. Die Wasserbeladung wurde mit der Karl-Fischer-Methode nach dem Extrahieren der Kohleprobe in einem Lösemittelgemisch (1:1 von Methanol: Methylenchlorid) bestimmt.

Die Versuchsparameter sind nach den im Tab. 2 gezeigten Werten zu variieren. Diese Bedingungen basieren auf definierten Standardbedingungen [6].

3 Mathematisches Modell

Wie in den Versuchen gezeigt wurde, ändert sich während des T/K's die Betttemperatur und Wasserbeladung sehr schnell. Die Beschreibung und Modellierung der T/K ist aufwendig, da ein gekoppelter Transport von Stoff und Energie in den Poren der Aktivkohle auftritt. Wenn die Luft an der AK-Schüttung vorbeiströmt, nehmen die Temperatur und der Wasserhalt der Kohle schnell ab, da die Verdampfung des Wassers Energie benötigt. Damit spielt der konvektive Wärmetausch zwischen Bett und Gasstrom auch eine Rolle. Die Materialbilanz für Wasser in der Gasphase lautet dann:

$$\epsilon \frac{\partial C_w}{\partial t} + \frac{\partial(uC_w)}{\partial z} + (1 - \epsilon) \rho_s \frac{\partial X_w}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

für Toluol:

$$\epsilon \frac{\partial C_t}{\partial t} + \frac{\partial(uC_t)}{\partial z} + (1 - \epsilon) \rho_s \frac{\partial X_t}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

Luft wird als Trägergas angenommen:

$$\epsilon \frac{\partial C_a}{\partial t} + \frac{\partial(uC_a)}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

TALU und MEUNIER'S „Molecular Association“-Theorie [9] wurde für die Beschreibung der Wasserisothermen auf AK in dieser Arbeit verwendet. Im allgemeinen schließt die intrapartikuläre Massenübertragung drei Schritte ein: konvektive Übertragung zwischen Bettschüttung und Gasstrom, Porendiffusion und Oberflächendiffusion. Während der T/K ändert sich die intrapartikuläre Bedingungen dramatisch, und die Übertragungsmechanismen sind schwer zu bewerten, da sie durch Beladung, Temperatur, Porengröße und Eigenschaften des Adsorptivs beeinflusst werden können. Es ist daher sehr vorteilhaft, einen effektiven Gesamtübertragungskoeffizienten zu verwenden.

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = k_i (C_i - C_{eq,i}) \quad (4)$$

In dieser Gleichung steht i entweder für Wasser oder Toluol. Die Gesamtmaterialbilanz der Gasphase kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\rho_g = C_t + C_w + C_a \quad (5)$$

Die Energiebilanz lautet somit:

$$\frac{\partial(\rho_g C_{pg} T_g)}{\partial t} + \frac{\partial(u\rho_g C_{pg} T_g)}{\partial z} = h_s(T_s - T_g) \quad (6)$$

wobei der erste Term der linken Seite die zeitlichen Temperaturänderungen, der zweite den konvektiven Transport und die rechte Seite die Wärmeübertragung zwischen Gas und Bett bezeichnen.

Es wurde angenommen, daß Wasser und Toluol unter Wärmeaufnahme desorbieren, wobei die aufgenommene Wärme aus der Bettschüttung stammt. Gleichzeitig findet die konvektive Wärme- und Stoffübertragung zwischen der Bettschüttung und dem Gasstrom statt. Für die Festphase, wozu Kohle, Wasser und Toluol gehören, gilt folgende Energiebilanz:

$$\begin{aligned} & (1 - \epsilon) \rho_s (C_{ps} + X_w C_{ps,w} + X_t C_{ps,t}) \frac{\partial T_s}{\partial t} \\ & = h_s(T_g - T_s) + (1 - \epsilon) \rho_s (H_{ad,t} \frac{\partial X_t}{\partial t} + H_{ad,w} \frac{\partial X_w}{\partial t}) \end{aligned} \quad (7)$$

wobei der erste Term die Energieänderung wegen der Temperaturänderung, der letzte Term die Desorptionenthalpie und der mittlere Term der Gleichung die Wärmeübertragung beinhalten. Die Wärmeübertragung ist gleich wie in Gl. (6).

4 Ergebnisse und Diskussion

Während der Trocknung wird beim gekoppelten T/K-Verfahren die AK-Bettschüttung mit Umgebungsluft gespült. Die Trocknung ist schnell am Anfang, wenn das Bett noch warm ist, und das Trocknungsverfahren ist langsam, wenn das Bett abgekühlt worden ist. Während der schnellen Trocknung liefert die heiße Bettschüttung die Energie für die Desorption. Die gespeicherte Energie ist begrenzt und wird schnell aufgebraucht. Während der langsamen Trocknung ist die Temperatur des AK-Bettes sogar ein bißchen niedriger als die Raumtemperatur, und die Desorptionenergie wird nur von konvektiver Luft versorgt.

Abb. 1 zeigt die Änderung der Wasserbeladung während der T/K. Es ist deutlich, daß eine höhere Luft-

feuchtigkeit eine langsamere Trocknungsgeschwindigkeit und eine höhere Wasserrestbeladung verursacht. Mit sehr hoher Luftfeuchte (> 50 %) funktioniert die T/K nicht gut, da das Wasser nicht effektiv entfernt werden kann und sogar während der Zyklen akkumuliert [5, 6].

Die Experimente zeigten eine sehr geringe Änderung der Toluolbeladung während des T/K-Verfahrens, da das Lösemittel fester als Wasser auf der Kohle adsorbiert ist. Wenn die T/K-Zeit sehr lang ist, was für die industrielle Praxis nicht geeignet ist, wird die Toluolbeladung nach der Strömungsrichtung leicht verschoben.

Die Wasserbeladung verändert sich sehr dramatisch und ist von der Luftströmungsrichtung abhängig. Es empfiehlt sich daher, daß die Luft nach oben strömt, d. h. in gleicher Richtung wie bei der Adsorption. Eine sehr niedrige Wasserbeladung wird so am unteren Ende der Schüttung erreicht, was für die nächste Adsorption sehr positiv ist. Das Wasser im oberen Teil der Schüttung wird während der nächsten Adsorption ohne zusätzlichen Aufwand getrocknet. Die Trocknung mit Heißluft in der gleichen Richtung kann nicht immer die Adsorptionseigenschaften des Adsorbers erhöhen, da Lösemittel am unteren Ende der Schüttung desorbiert und wieder am oberen adsorbiert wird.

Ist das Bett am Anfang der T/K sehr heiß, verursacht das eine hohe Emissionskonzentration des Lösemittels. Dazu spielt die Lösemittelrestbeladung auch eine entscheidende Rolle. Eine häufig verwendete Methode, um die Emissionsgrenze einzuhalten, ist z. B., die Trocknungsemissionen dem Adsorber wieder zuzuführen, was mit zusätzlichen Kosten verbunden ist. In dieser Arbeit wurde versucht, mit Änderung der T/K-Luftströmungsrichtung eine zufriedenstellende Austrittskonzentration zu erreichen. Dies wird mit dem Trocknungsstrom nach oben erreicht, da die Toluolrestbeladung nach der Wasserdampfregeneration sehr niedrig auf der oberen Kohleschüttung ist. Ein Vergleich des Einflusses der Strömungsrichtung auf die Emissionswerten wurde von GU und BART [10] durchgeführt.

Die Temperaturprofile in der Bettschüttung an verschiedenen Ebenen während der T/K sind in Abb. 2 dargestellt. Die Kühlung ist sehr schnell am Anfang, wenn die Schüttung noch heiß ist, und die Simulationsergebnisse stimmen mit den Versuchen gut überein (s. Abb. 2).

Abbildung 1. Mittlere Wasserbeladung während der T/K (Luftvolumenstrom: 200 m³/h; Temperatur: 30 °C).

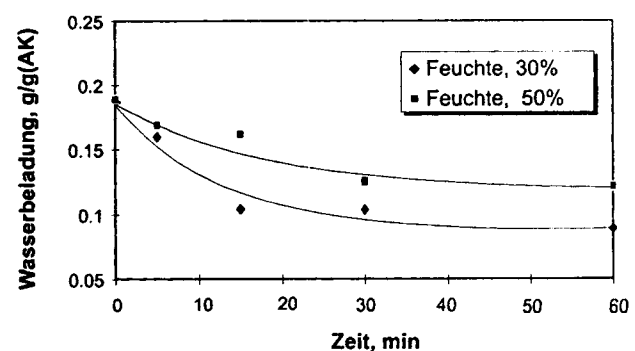
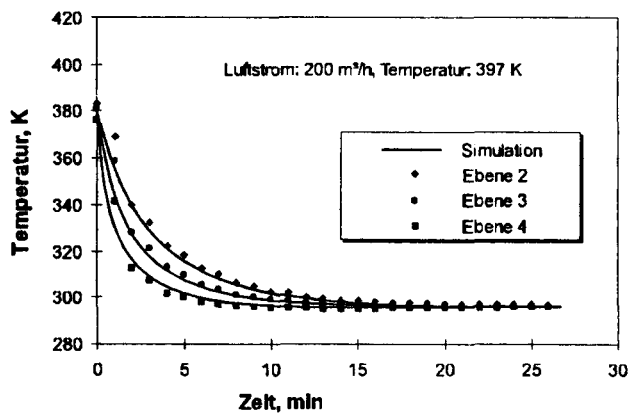


Abbildung 2.
Vergleich der Temperaturprofile von Versuch und Simulation.



5 Schlußfolgerung

Ein Sorptionszyklus besteht im allgemeinen aus einer Adsorption, einer Desorption, einer eventuellen Trocknung und einer erneuten Adsorption. Aus der Praxis ist bekannt, daß Wasser einen schlechten Einfluß auf die Adsorptionskapazität hat. In dieser Arbeit wurden die gekoppelten Trocknungs- und Kühlungsverfahren (T/K) mit Umgebungsluft nach der Wasserdampfregeneration untersucht. Neben den sonst üblichen Konzentrations- und Temperaturmessungen wurden die axialen Wasser- und Sorptivbeladungsprofile im Verlauf der Zyklen aufgenommen.

Simulation und Versuche zeigten, daß T/K mit Umgebungsluft ein effektives Verfahren ist, wenn die Luft nicht zu feucht ist. Wenn die Luftfeuchtigkeit mehr als 50% beträgt, ist eine Trocknung mit Heißluft notwendig. Am Anfang der T/K ist die Trocknungsgeschwindigkeit schnell, wenn die AK-Schüttung noch warm ist. Die Temperatur der Adsorbenschüttung nimmt schnell ab, da die Desorption des Wassers (sowie Restmengen von Sorptiv) viel Energie verbraucht. Bei T/K-Verfahren kann die Luft von unten (Gegenstrom zu der Adsorption) eingeführt werden, wobei geringe Emissionswerte während der T/K erreicht werden.

Eingegangen am 10. Dezember 1998 [K 2504]

Literatur

- [1] PARMELE, C.S.; O'CONNELL, W.L.; BASDEKIS, H.S. Vapour-phase Adsorption Cuts Pollution, Recovers Solvents, *Chem. Eng.* 31 (1979) S. 58/70.
- [2] MASTROIANNI, M.L.; ROCHELLE, S.G. Improvements in Acetone Adsorption Efficiency, *Environ. Prog.* 4 (1985) 1, S. 7/13.
- [3] SCAMEHORN, J.F. Removal of Vinyl Chloride from Gaseous Streams by Adsorption on Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 (1979) S. 210/217.
- [4] USTINOV, E.A. Simulating Adiabatic Adsorbent Drying in Recuperation, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 59 (1986) 4, S. 801/807.
- [5] SCHWEIGER, T.A.J. Effects of Water Residues on Solvent Adsorption Cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1, S. 283/287.

- [6] ERPELDING, R. Untersuchung der Wasserdampfdesorption in halbtechnischen Aktivkohleschüttungen, Shaker Verlag, Aachen 1997.
- [7] RADEKE, K.-H.; SCHRÖDER, H.; KUSSIN, P.; BRÜCKNER, P.; REICHERT, F. Einfluß der relativen Feuchte auf die Adsorption von n-Butan an Aktivkohlen, *Chem. Technik* 50 (1998) 3, S. 123/126.
- [8] BÖRGER, G.-G. Geringere Emissionen aus Aktivkohleabsorbent durch verbesserte Dampf-Regeneration, *Chem.-Ing.-Tech.* 64 (1992) 2, S. 200/201.
- [9] TALU, O.; MEUNIER, F. Adsorption of Associating Molecules in Micropores and Application to Water on Carbon, *AIChE J.* 42 (1996) 3, S. 809/819.
- [10] GU, J.; BART, H.-J. Jointed Drying and Cooling Process of an Activated Carbon Column after Steam Regeneration, 13th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA'98), 23./28. August 1998, Praha, Czech Republic.