

Berührungslose Diagnose von Gasreinigungsprozessen durch immobilisierte ionische Fluide unter Verwendung der Resonanzkörper-Störmethode

Vladimir Malashchuk^{1,2}, Andreas Jess¹, Ralf Moos²

¹ Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Center of Energy Technology (ZET), Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth,

² Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Center of Energy Technology (ZET), Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, vladimir.malashchuk@uni-bayreuth.de

Kurzfassung

Durch die Möglichkeit, ionische Flüssigkeiten (IL) durch die Wahl der Anionen und Kationen gezielt auf Anwendungen anzupassen, sind sie interessante Materialien für vielfältige technische Prozesse im Bereich der Verfahrenstechnik (Katalyse, Stofftrennung etc.). Im Bereich der Gastrocknung, insbesondere bei der Feinreinigung auf sehr niedrige Taupunkte von $< 0^\circ\text{C}$, ist [EMIM][MeSO₃] vielversprechend aufgrund der hohen Wasseraufnahmefähigkeit und der niedrigen Regenerationstemperatur. Immobilisiert auf hochporösen Kieselgel lässt sich die IL immobilisiert auf den Partikeln eines Festbettes in einem Adsorber verwenden. Ein so präparierter Festbettadsorber mit auf Kieselgel 90 immobilisierter [EMIM][MeSO₃] wurde hier im Zentrum eines Hochfrequenzresonators positioniert. Während der Sorption bildet sich aufgrund des Stofftransportes eine Massentransferzone aus. Diese wandert vom Einlass zum Auslass des Festbettes. Während der isothermen Sorptionsversuche wurde das Festbett *operando* unter der Ausnutzung der elektrischen Feldverteilung der TM₀₁₁-Mode beobachtet. Hierfür wurden die Resonanzparameter Resonanzfrequenz und Gütefaktor aus den Transmissionsspektren berechnet und den Signalen der Feuchtesensoren gegenübergestellt. Aus den Ergebnissen der Resonanzparameter lässt sich das Passieren der Sorptionsfront durch die axiale Mitte des Festbettes erfassen.

Abstract

Ionic liquids (ILs) such as [EMIM][MeSO₃] are promising materials in the field of gas dehydration processes due to their high water absorption capacity and their low regeneration temperatures. Immobilized on highly porous silica gel, the materials can be used as a fixed-bed in an adsorber. In this work, a fixed-bed adsorber with [EMIM][MeSO₃] immobilized on silica gel 90 was placed in the centre of a cavity resonator. During the isothermal sorption experiments, the movement of the adsorption front was *operando* observed by exploiting the electric field distribution of the TM₀₁₁ mode. For this purpose, the resonance parameters resonance frequency and quality factor were calculated from the transmission spectra and compared with the signals detected by the moisture sensors. Based on the results of the resonance parameters, the passage of the sorption front along the axial centre of the fixed bed can be detected.

1 Einleitung

Die Entfernung von Wasserdampf aus Gasströmen dient in der Verfahrenstechnik der Vermeidung von Katalysatorvergiftungen, Anlagenschäden durch Korrosion oder der Vermeidung von Hydraten in Erdgaspipelines [1]. Dies wird durch vorgeschaltete Trocknungsprozesse erreicht. Für eine Trocknung auf sehr niedrige Taupunkte von unter z.B. 0°C eignen sich aus wirtschaftlichen Gründen besonders adsorptionsbasierte Methoden [2]. Üblicherweise handelt es sich dabei um Festbettadsorber, die mit Adsorptionsmitteln mit hoher Oberfläche wie Kieselgel, aktivierter Tonerde oder Molekularsieben gefüllt sind [3]. Die Überwachung solcher Systeme erfolgt typischerweise über Feuchtesensoren, die am Ein- und Ausgang des Adsorbers positioniert sind. Die Erkennung von Feuchtedurchbrüchen am ausgangsseitigen Feuchtesensor initiiert die Regeneration des Festbettes. Mithilfe mathematischer Modelle, die auf den Daten der Feuchtesensoren vor und hinter dem

Festbett basieren, können die Durchbruchzeit, der Zustand des Festbetts, die Geschwindigkeit sowie die Länge der Massentransferzone in Abhängigkeit von der Beladung berechnet werden. Nachteil üblicher Adsorptionsmaterialien ist die hohe Regenerationstemperatur, wie z.B. bei Kieselgel 140°C oder bei manchen Zeolithen sogar 340°C . Ein neuer Typus von Materialien sind auf hochporösen Trägern immobilisierte ionische Flüssigkeiten (engl. Support Ionic Liquid Phase, SILP). Frühere Untersuchungen haben bereits die gute Sorptionsfähigkeit von reiner ionischer Flüssigkeit [EMIM][MeSO₃] nachgewiesen [4]. In einer weiteren Untersuchung wurde [EMIM][MeSO₃] auf Siliziumdioxid 90 als Adsorptionsmittel für Wasserdampf getestet [5]. Die bisherigen experimentellen Daten zeigen, dass dieses System in der Lage ist, Wasser in der ionischen Flüssigphase des SILP-Materials sehr effizient zu speichern. Gleichzeitig sinkt auch die notwendige Regenerationstemperatur auf unter 100°C . Dies macht diese Systeme für technische Anwendungen interessant [5]. Während das

SILP-Material Wasser speichert, ändert sich die ionische Flüssigkeitsphase aufgrund des zunehmenden Wassergehalts. Diese Veränderungen führen zu Änderungen in den dielektrischen Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Wasserbeladung und erlauben, quantitativ auf die Beladung zu schließen

2 Messmethodik

Für die Charakterisierung der dielektrischen Materialeigenschaften unter Prozessbedingungen wird mit [EMIM][MeSO₃] imprägniertes hochporöses Kieselgel (Silica 90) mit einem Porenfüllgrad von 30% stellvertretend für einen industriellen Festbettadsorber in einem Quarzglasreaktor ins Zentrum eines Hochfrequenzresonators platziert. Die Anregung von elektromagnetischen Feldern erfolgt über induktive Koppellemente, welche über Koaxialleitungen mit einem Netzwerkanalysator (Anritsu 2028B) verbunden sind. Einzelheiten zum Aufbau sind in [6] zu finden. Aus den gemessenen Transmissions- bzw. S₂₁-Streuparametern werden die Resonanzparameter Resonanzfrequenz und Gütefaktor ermittelt. In einer früheren Untersuchung wurden Sorptionsversuche am SILP-Material mittels der TM₀₁₀-Mode analysiert. Charakteristisch für diese Mode ist die maximale elektrische Feldstärke in der radialen Mitte des Resonators. Die Feldstärke ist unverändert entlang der Probe. Somit wird die in den Resonator eingebrachte Probe vollständig vom elektrischen Feld durchdrungen. Um Depolarisationseffekte an Probenkanten zu vermeiden, entspricht die Festbethöhe der Höhe des Resonators. Weil das elektrische Feld die gesamte Probe durchdringt, können keine lokalen, sondern nur über das Festbett gemittelte, Unterschiede der dielektrischen Materialeigenschaften gemessen werden. Aus diesem Grund wird ein solches System insbesondere für stationäre Materialuntersuchungen verwendet. Als Ergebnis der Untersuchung wurde bei konstanter Festbetttemperatur eine lineare Abhängigkeit zwischen den dielektrischen Materialeigenschaften und der Beladung des SILP-Materials mit Wasser festgestellt [7]. Daran anknüpfend konnte die Temperaturabhängigkeit vollständig eliminiert werden, indem die Differenzen zwischen vollständig trockenem und mit Wasserdampf beladenem SILP-Material betrachtet wurde.

Diese Arbeit behandelt die Erweiterung dieser Messtechnik im Hinblick auf die Lokalisierung der Sorptionsfront. Dabei wird das Material im Resonator mittels der TM₀₁₁-Mode analysiert. Das charakteristische dieser Mode ist, dass während in Resonanz die elektrische Feldstärke am Ein- und Auslass des Quarzrohres hoch und in der axialen und radialen Mitte des Resonators minimal ist. Aufgezeichnete Durchbruchkurven der vor und hinter dem Festbett positionierten Feuchtesensoren können den Änderungen der Hochfrequenzparameter (Resonanzfrequenz und Gütefaktor) gegenübergestellt werden. Aufgrund von Transportlimitierungsprozessen entsprechend der Sorptionsisotherme bildet sich während der Sorption eine Massentransferzone aus. Durchquert die Front der Massen-

transferzone einen Bereich maximaler elektrischer Feldstärke, führt die entsprechende lokale Veränderung der dielektrischen Materialeigenschaften zu besonders starken Änderungen der Resonanzparameter. In der axialen Mitte des Reaktors ist die elektrische Feldstärke minimal, so dass dort Änderungen in den dielektrischen Materialeigenschaften nicht erfasst werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, das Durchqueren der Sorptionsfront am Reaktoreinlass, -auslass und der Mitte des Reaktors mit Hilfe von Resonanzparametern zu erfassen und *operando* zu beobachten.

3 Ergebnisse

Die obere Darstellung des Bildes 1 zeigt die Ergebnisse eines Sorptionsversuches bei 40 °C, einem Eingangswasserdampfgehalt ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) von 5 mbar und dem Gesamtvolumenstrom $\dot{V} = 12$ L/h (STP). Die Masse des trockenen SILP-Materials lag bei $m_s = 3.412$ g bei einem (anfänglichen, also wasserfreiem) Porenfüllgrad von 30 %. „Upstream“ und „downstream“ bezeichnen die Signale der vor und hinter dem Festbett angebrachten Feuchtesensoren. Nachdem die Sorption zum Zeitpunkt $t = 0$ initiiert wurde, speichert das SILP-Material Wasser aus der Gasphase. Zum Zeitpunkt $t_d = 60$ min bricht der Wasserdampf hinter dem Festbett durch.

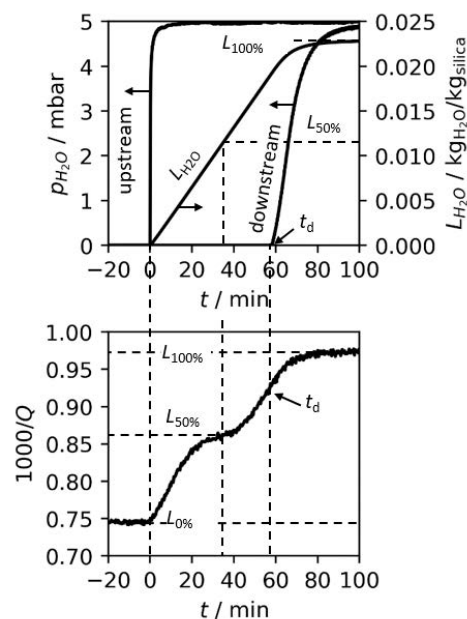


Bild 1: Zeitlicher Signalverlauf der vor und hinter dem Festbett angebrachten Feuchtesensoren und der aus der Signaldifferenz resultierenden, auf Silica bezogenen Wasserbeladung (oben). Zeitlicher Verlauf des inversen Gütefaktors (unten). Erkennbar ist der Anstieg des inversen Gütefaktors $1000/Q$ mit zunehmender Wasserbeladung sowie die Ausbildung eines Plateaus, welches sich zeitgleich mit der Hälfte $L_{50\%}$ der maximalen Beladung $L_{100\%}$ einstellt. $\dot{V} = 12$ L/h (STP), Eingangswasserdampfgehalt $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ mbar, $T = 40^\circ\text{C}$, Probenmasse $m_s = 3.412$ g, Porenfüllgrad von 30%.

Aus dem Differenzsignal der beiden Feuchtesensoren wurde mit der Kenntnis der Prozessbedingungen die auf das Silicagel normierte Wasserbeladung $L_{\text{H}_2\text{O}}$ (in kgH₂O je kg Feststoff) berechnet. In der unteren Darstellung von Bild 1 ist der zeitliche Verlauf des inversen Gütefaktors $1000/Q$ abgebildet. Ab dem Beginn der Sorption zum Zeitpunkt $t = 0$ steigt er an. Zum Zeitpunkt $t = 35$ min zeigt sich ein Plateau. Ab etwa $t = 80$ min ändert sich der inverse Gütefaktor nicht mehr, da die maximale Beladung erreicht ist. Entsprechend der vorher beschriebenen Überlegungen deutet die Ausbildung des Plateaus darauf hin, dass dann die Sorptionsfront gerade die (axiale) Mitte des Reaktors passiert. Bestärkt wird diese Beobachtung dadurch, dass zum gleichen Zeitpunkt die Hälfte $L_{50\%}$ der maximalen Beladung $L_{100\%}$ erreicht ist (siehe obere Darstellung). Für die Interpretation des Durchbruchzeitpunktes aus dem inversen Gütefaktor sind weitere Analysen erforderlich.

gas drying by adsorption, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 335, 129646–129654 (2021), doi: 10.1016/j.snb.2021.129646

4 Danksagung

Die Autoren sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zu Dank verpflichtet für die Förderung im Rahmen des Vorhabens „Neuartiges Verfahren zur Bestimmung der Wasserbeladung von porösen Trägern und geträgerten ionischen Fluiden mittels elektrischer Sensoren“ (JE 257/21-2 und MO 1060/27-2).

5 Literatur

- [1] Arthur L. Kohl, Richard B. Nielsen: Gas Purification, Elsevier (1997), doi: 10.1016/B978-0-88415-220-0.X5000-9
- [2] A. Mersmann, B. Fill, R. Hartmann, S. Maurer: The Potential of Energy Saving by Gas-Phase Adsorption Processes, *Chem. Eng. Technol.*, 23, 937–944 (2000)
- [3] A. Jess, P. Wasserscheid: Chemical technology: An integral textbook, Wiley-VCH, Weinheim (2013), ISBN 978-3527304462
- [4] Stark A, Zidell AW, Hoffmann MM (2011) Is the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate [emim][MeSO₃] capable of rigidly binding water? *Journal of Molecular Liquids*, 160, 166–179. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.03.014>
- [5] F.R. Radakovitsch, A. Jess: Gas dehydration using the ionic liquid [EMIM][MeSO₃] supported on silica gel – Structural and water vapor sorption properties, *Chemical Engineering Journal*, 398, 124689–124700 (2020), doi: 10.1016/j.cej.2020.124689
- [6] M. Dietrich, D. Rauch, A. Porch, R. Moos: A laboratory test setup for in situ measurements of the dielectric properties of catalyst powder samples under reaction conditions by microwave cavity perturbation: set up and initial tests, *Sensors*, 14, 16856–16868 (2014), doi: 10.3390/s140916856
- [7] V. Malashchuk, A. Jess, R. Moos: Determination of water loading of supported ionic liquids by microwave analysis - A contribution for operando monitoring of