

Aus der Professur für Wasserwirtschaft  
der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät

Zusammenfassung der Dissertation

## **Untersuchung der Adsorption von CO<sub>2</sub> an Ionenaustauschern anhand eines Modellbiogases**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Christian Ochsmann  
Düren

Verteidigung am 03. Mai 2024

Diese Arbeit widmet sich der verfahrenstechnischen Untersuchung schwachbasischer Ionenaustauscherharze für die CO<sub>2</sub>-Adsorption aus Gasströmen mit besonderem Fokus auf den Einsatz dieser Technologie für die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Biogas. Zum Vergleich der CO<sub>2</sub>-Kapazität von Adsorbentien wurden zunächst zwei standardisierte Messverfahren zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Kapazität erarbeitet. Diese Messverfahren wurden eingesetzt um die CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit von neu synthetisierten Ionenaustauschertypen, aber auch des kommerziell erhältlichen Produkts Lewatit® VP OC 1065 zu messen. Bei einer ersten Gruppe von neu synthetisierten Ionenaustauschertypen wurden die Porosität, der Erstsstitutionsgrad und die Vernetzung verändert. Bei einer zweiten Gruppe wurde untersucht, ob sich durch die Bindung von alternativen Aminen (z.B. TEPA, DETA, AEP) die CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität steigern lässt. Es konnte durch eine Erhöhung des Erstsstitutionsgrads eine Steigerung der CO<sub>2</sub>-Kapazität um 10% für einen Ionenaustauscher auf Basis des Phthalimidsynthesewegs erreicht werden, die jedoch einen 30% höheren Einsatz von Phthalimid erforderte. Daher wurde trotzdem VP OC 1065 für die weitere Verfahrensentwicklung ausgewählt. Es wurden dazu zunächst wärmetechnische Kenngrößen, wie die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung sowie die freiwerdende Adsorptionswärme bei der CO<sub>2</sub>-Adsorption bestimmt. Neben wärmetechnischen Basisdaten wurden weitere verfahrenstechnische Aspekte betrachtet. So wurde die Feuchtigkeitsaufnahme der Ionenaustauscher im Gleichgewicht untersucht und wie sich diese konkurrierende Adsorption auf die CO<sub>2</sub>-Kapazität auswirkt. Auch die Auswirkungen von Nebenbestandteilen im Biogas (H<sub>2</sub>S, Terpene) auf die CO<sub>2</sub>-Kapazität wurden analysiert. Ein Langzeittest, mit 600 Beladungs- und Regenerationszyklen, ergab 60% Abnahme der CO<sub>2</sub>-Kapazität, so dass Ursachen des Abbaus ermittelt und Möglichkeiten erarbeitet wurden, diese Abnahme zu minimieren. Aufgrund einer starken Erwärmung des Adsorbens während der Adsorption, die die CO<sub>2</sub>-Kapazität reduziert, wurden Kühlkonzepte für die Kühlung des Adsorbens während der Adsorption betrachtet und das Verfahrenskonzept des „true moving bed“ Reaktors mit guten Ergebnissen im Labormaßstab angewendet. Für den Einsatz in diesem kontinuierlichen Verfahren, wurde die Rieselfähigkeit des Ionenaustauschers anhand des Hausner-Faktors gemessen und durch Fließregulierungsmittel optimiert. Neben der Betrachtung der Adsorption wurde auch die Machbarkeit einer Mikrowellenregeneration des Ionenaustauscherharzes untersucht. Abschließend wurden vier Verfahrensalternativen zum Einsatz von Ionenaustauscherharzen zur Entfernung von CO<sub>2</sub> aus Biogas untersucht und deren Wirtschaftlichkeit bewertet, wobei drei der vier untersuchten Verfahrensvarianten im Hinblick auf Investitionskosten und Betriebskosten mit den aktuell am Markt etablierten Verfahren konkurrieren können.

This doctoral thesis investigates the application of weak basic ion exchange resins in CO<sub>2</sub> adsorption from gas streams, with a special focus on the application for the removal of CO<sub>2</sub> from biogas. In order to compare the CO<sub>2</sub> capacity between different adsorbents, two standardized measuring techniques were developed. With these measuring techniques the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of new synthesized ion exchange resin samples and the commercially available product Lewatit VP OC 1065 was investigated. In a first group of new synthesized resin samples, the porosity, the first substitution degree and the crosslinking were modified. In a second group alternative amines (e.g. TEPA, DETA, AEP) were bound to the polymer in order to increase the CO<sub>2</sub> adsorption capacity. The increase of the first substitution degree led to 10% higher CO<sub>2</sub> adsorption capacity, but was associated with 30% higher input amount of Phthalimid in the production. Therefore Lewatit VP OC 1065 was used for the future process development anyway. At first thermotechnical parameters, like the heat capacity, the heat conductivity of a packed bed and the heat of adsorption during CO<sub>2</sub> uptake were measured. In addition further parameters relevant for the process were investigated: namely e.g. the humidity adsorption and the effect of this competing adsorption reaction on the CO<sub>2</sub> capacity, the effect of minor biogas components (e.g. H<sub>2</sub>S) on the CO<sub>2</sub> capacity. The long-term stability in the adsorption application was investigated, that showed a remarkable capacity decrease. Therefore procedures to limit this decrease were developed. Because of a strong heat generation during adsorption, that drastically reduces the CO<sub>2</sub> adsorption capacity, cooling concepts during adsorption were investigated and the concept of a true moving bed reactor was tested in lab scale with good results. Finally four procedures for the application of ion exchange resins for CO<sub>2</sub> removal were also economically evaluated.