



Industrial Plant
Engineering and
Application of
Digital Methods

DIPLOMARBEIT

Optimierung einer Druckwechseladsorptionsanlage für die Gewinnung von hochreinem Wasserstoff

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

am

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

betreut von

Dipl.-Ing. Dr.techn. Florian Benedikt

Dipl.-Ing. Veronica Gubin

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Ferdinand Thelen, BSc



Wien, am 07. März 2023

Ferdinand Thelen

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse sind Teil des vom österreichischen Klima- und Energiefonds geförderten und des von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) unterstützten Projektes FCTRAC. Die Arbeiten wurden in der Forschungsgruppe „Industrieanlagenbau und Anwendung digitaler Methoden“ am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik- und Technische Biowissenschaften („ICEBE“) der Technischen Universität Wien durchgeführt.

Unterstützt von



Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

DIPLOMARBEIT

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Ort und Datum

Ferdinand Thelen

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Hermann Hofbauer, Dr. Stefan Müller und Dr. Florian Benedikt für die Möglichkeit bedanken, ein so spannendes und zukunftsweisendes Thema im Zuge der Diplomarbeit behandeln zu dürfen. Zusätzlicher Dank gebührt meiner Kollegin Frau Veronica Gubin, welche stets für etwaige Fragestellungen sowie konstruktive Anmerkungen zur Verfügung gestanden ist und deshalb wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Auf persönlicher Ebene will ich vor allem meinen Eltern und Großeltern, die mich während meiner langen Ausbildung stets unterstützt haben, meinen tiefsten Dank aussprechen. Auch meine restliche Familie, insbesondere meine Geschwister, und meine langjährigen Freunde haben auf positive Weise zu meiner Persönlichkeitsentwicklung beigetragen und deshalb Anteil an der Entstehung dieser Arbeit. Zu guter Letzt danke ich meiner Partnerin, welche mir während den letzten Jahren meines Studiums stets zur Seite gestanden ist.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Abtrennung von hochreinem Wasserstoff aus einem synthetisch hergestellten Gasgemisch untersucht. Die Zusammensetzung dieses Mehrkomponenten-Gasgemisches entspricht im Wesentlichen der eines Produktgases einer mit Luft und Holz betriebenen Festbettgaserzeugung mit nachgeschalteter Gasreinigung und Gaskonditionierung. Dadurch kann das Potential einer möglichen Prozesskette untersucht werden, welche in relativ kleinem Maßstab ausgehend von (holzartiger) Biomasse eine theoretisch CO₂-neutrale, dezentrale Wasserstoffherstellung ermöglicht und damit einen wichtigen Beitrag für ein nachhaltiges Energiesystem der Zukunft liefern könnte.

Der hochreine Wasserstoff soll für den Einsatz in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEMFC, engl.: „Protone Exchange Membrane Fuel Cell“) in Straßenfahrzeugen geeignet sein. Laut Qualitätsanforderungen in den entsprechenden Normen (ISO 14687 [1], SAE J2719 [2] bzw. DIN EN 17124 [3]) muss Wasserstoff für diese Anwendung eine Konzentration > 99,97 Vol.% haben, wobei zusätzlich Grenzwerte für einzelne Verunreinigungen eingehalten werden müssen.

Experimentell wird die Abtrennung von vier, neben dem Wasserstoff im Gasgemisch vorkommenden, Gaskomponenten (Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan) mithilfe einer Druckwechseladsorptionsanlage (PSA, engl.: „Pressure Swing Adsorption“) im Labormaßstab (max. 1 Nm³/h Feedgas-Volumenstrom bei maximal 7 bara) untersucht.

Neben der geforderten Wasserstoff-Reinheit wurde Hauptaugenmerk auf die Optimierung einer weiteren Leistungskenngröße, der Wasserstoff-Ausbeute, gelegt. Die Vorgangsweise war folgende:

- 1) Wahl geeigneter Adsorbentien auf Basis von Versuchen im Zuge des Adsorbentien screenings,
- 2) Wahl der verwendeten Adsorbentienmengen und
- 3) Schrittweises Herantasten zur Wahl von geeigneten Betriebsparametern für die Optimierung der Leistungskennzahlen im automatisierten PSA-Betrieb.

Begleitend wurde die zur Verfügung stehende Gasmesstechnik angepasst und optimiert, um die hohen Reinheitsanforderungen an den Wasserstoff bestmöglich nachweisen zu können.

Zunächst wurden im Zuge des Adsorbentien screenings zwei Aktivkohlen und ein zeolithisches Molekularsieb untersucht, indem Durchbruchkurven für verschiedene Drücke und verschiedene Feedgas-Zusammensetzungen aufgenommen wurden. Auf Basis dieser Experimente konnten Beladungskapazitäten errechnet werden die den real vorliegenden, nicht-isothermen Adsorptionsbedingungen besser Rechnung tragen. Diese Kapazitäten dienten als Grundlage für die Wahl der Adsorbentienmengen, welche im anschließenden automatisierten Betrieb zum Einsatz kommen. Durch die Optimierung der Betriebsparameter konnte schlussendlich Wasserstoff mit einer Reinheit von über 99,9 Vol.% und einer Ausbeute von ca. 80 % gewonnen werden.

Abstract

In this work, the separation of high-purity hydrogen from a synthetically blended gas mixture is investigated. The composition of this gas mixture largely corresponds to that of a fixed-bed air gasification of wood with downstream gas cleaning and gas conditioning. This allows an investigation of the potential of a possible process chain, which enables the decentralized production of theoretically CO₂-neutral hydrogen on a relatively small scale starting from (woody) biomass. Such a process chain could make an important contribution to a sustainable energy system of the future.

The high-purity hydrogen is supposed to be suitable for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) for road vehicle applications. According to the quality requirements in the relevant standards (ISO 14687 [1], SAE J2719 [2] and DIN EN 17124 [3] respectively), the hydrogen for this application must have a purity of > 99.97 vol.%, with additional limits for the individual impurities.

Experimentally, the separation of four gas components (Nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and methane) occurring in the gas mixture in addition to hydrogen is investigated using a pressure swing adsorption (PSA) system on a laboratory scale (max. 1 Nm³/h feed volume flow at max. 7 bara).

In addition to the required hydrogen purity, the attention was drawn to the optimization of another key performance indicator, the hydrogen yield. The procedure was as follows: 1) selection of suitable adsorbents based on tests in the course of adsorbent screening, 2) selection of the adsorbent quantities used, and 3) step-by-step approach to select suitable operating parameters for the optimization of the key performance indicators in automated PSA operation. Collaterally, the available gas analyzer setup was adapted and optimized in order to be able to meet the high purity requirements for the hydrogen in the best possible way.

First, two activated carbons and a zeolitic molecular sieve were analyzed in the course of adsorbent screening by recording breakthrough curves for various pressures and different feed gas compositions. Based on these experiments, loading capacities were calculated that represent the realistic matter in hand: non-isothermal adsorption conditions. These capacities served as a basis for the selection of the adsorbent quantities that were used in the subsequent automated PSA operation. By optimizing the operating parameters, hydrogen with over 99.9 vol.% purity and a yield of approximately 80 % was finally obtained.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung, Motivation und Zielsetzung.....	1
1.1.	Motivation	1
1.2.	Zielsetzung	3
2.	Wasserstoff – Eigenschaften als Rohstoff und Energieträger	4
2.1.	Herstellung von Wasserstoff	4
2.2.	Verwendung des Wasserstoffs als Energieträger	4
2.3.	Physikalische Eigenschaften	5
2.4.	Sicherheitstechnische Aspekte	6
3.	Grundlagen der Adsorptionstechnik.....	7
3.1.	Einführung in die Adsorption.....	7
3.1.1.	Begriffsdefinitionen.....	7
3.1.2.	Freiheitsgrade eines Adsorptionssystems	8
3.1.3.	Kenngrößen zur Charakterisierung von Adsorbentien	8
3.1.4.	Vorgänge bei der Adsorption	11
3.2.	Verfahrenstechnische Gestaltung eines Adsorptionsprozesses	13
3.2.1.	Thermodynamisches Gleichgewicht bei der Adsorption – Adsorptionsisothermen	13
3.2.2.	Kinetik der Adsorption	18
3.2.3.	Dynamik der Adsorption – Durchbruchkurven	20
3.2.4.	Mehrkomponentenadsorption – Gaswechselwirkungen und deren Einfluss	22
3.2.5.	Regeneration.....	25
3.3.	Druckwechseladsorption (PSA)	27
3.3.1.	Technische Adsorbentien in PSA-Anlagen	30
3.3.2.	Alternative Verfahren zur PSA	35
4.	Versuchsaufbau der Druckwechseladsorptionsanlage.....	37
4.1.	Gasversorgung.....	37
4.1.1.	Massendurchflussregler-Gasmischeinheit	39
4.1.2.	Kalibration der Massendurchflussregler.....	39

4.2.	Druckwechseladsorptionsanlage	40
4.2.1.	Hauptkomponenten	40
4.2.2.	PSA-Prozess	43
4.2.3.	Prozessautomatisierung mittels speicherprogrammierbarer Steuerung.....	44
4.2.4.	Prozessvisualisierung	46
4.3.	Gasanalytik.....	47
4.3.1.	Gasanalysatoren.....	47
4.3.2.	Gaschromatograph.....	48
5.	Versuchsdurchführung	49
5.1.	Adsorbentiencreening	49
5.1.1.	Adsorbentienwahl.....	49
5.1.2.	Durchbruchskurven – Bestimmung der Beladungskapazitäten.....	50
5.2.	PSA-Versuche im automatisierten Betrieb.....	53
5.2.1.	Zusammenfassung der durchgeführten PSA-Versuche im automatisierten Betrieb	53
5.2.2.	Festlegung der Adsorbentienmengen	55
6.	Ergebnisse und Diskussion.....	57
6.1.	Auswertung des Adsorbentiencreenings.....	57
6.1.1.	Beladungskapazitäten des Zeoliths.....	59
6.1.2.	Beladungskapazitäten der Aktivkohlen	61
6.1.3.	Adsorptionsverhalten im zyklischen Betrieb.....	64
6.2.	Auswertung von PSA-Versuchen mit automatisiertem Betrieb	68
6.2.1.	Versuchshistorie	69
6.2.2.	Beschreibung der Ergebnisse anhand des Langzeitversuchs VA-10.....	74
7.	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick	79
7.1.	Zusammenfassung.....	79
7.2.	Ausblick	81
	Abkürzungs-, Variablen- und Indexverzeichnis.....	83
	Abbildungsverzeichnis	86
	Tabellenverzeichnis.....	88
	Literaturverzeichnis.....	89

Anhang	I
A. Anlagendokumentation	II
B. Weitere Informationen zum Versuchsaufbau	XXXIII
C. Berechnung zur Ermittlung der benötigten Adsorbentienmengen für VA-10, basierend auf den Ergebnissen des Adsorbentien screenings	XXXIV
D. R&I der Druckwechseladsorptionsanlage	XXXVII
E. Prozessvisualisierung	XXXVIII
F. Zusammenfassung der PSA-Versuche im Zuge des Adsorbentien screenings	XXXIX
G. Versuchsdaten – Adsorbentien screening	XL
H. Zusammenfassung der PSA-Versuche im automatisierten Betrieb	XLI
I. Versuchsdaten – PSA-Versuch im automatisierten Betrieb (VA-10)	XLII

1. Einleitung, Motivation und Zielsetzung

Der IPCC¹ kommt in seinem letzten Bericht zur „Abschwächung des Klimawandels“ zum Ergebnis, dass der Ausstoß von anthropogenen Treibhausgasemissionen zwischen 2010 und 2019 weiterhin, auf das Rekordniveau von 59 Gt CO₂-Äquivalent, gestiegen ist. Circa 64% davon entfallen auf Kohlendioxid (CO₂) aufgrund der Nutzung von fossilen Energieträgern und der Industrie [4].

In der 2022 erschienenen „Wasserstoffstrategie für Österreich“ wird deshalb die vermehrte Nutzung von erneuerbarem² oder klimaneutralem³ Wasserstoff (H₂) als einer der Schlüssel zur Erreichung des übergeordneten Ziels, der Klimaneutralität Österreichs bis 2040, genannt. Obwohl laut der Strategie der H₂ primär durch Elektrolyse von Wasser mit erneuerbarem Strom hergestellt werden soll, wird auch dem Produktionsansatz mittels Gaserzeugung aus Biomasse großes Potential eingeräumt [5].

Die derzeit vorherrschende Herstellungsmethode mittels Dampfreformierung von Erdgas (ohne CCUS⁴) ist einerseits aufgrund seines klimaschädlichen Potentials und andererseits vor allem im Zuge der jüngsten geopolitischen Ereignisse, inklusive der ökonomischen Konsequenzen, neu zu bewerten.

1.1. Motivation

Für eine effiziente Umstellung des österreichischen Energiesystems hin zu nicht-fossilen Energieträgern werden große Mengen an klimaneutralem H₂ benötigt, weshalb der Bedarf langfristig nur über Importe abgedeckt werden kann [5].

Aus diesem Grund existiert die Vision von Solaranlagen (Photovoltaik- und solarthermische Kraftwerke) in friedlichen Ländern Nordafrikas, in denen der H₂ durch Elektrolyse von Meerwasser mit erneuerbarem Strom erzeugt, und mit Tankschiffen oder Pipelines nach Europa transportiert wird [6]. In Anbetracht der Kosten für den Transport nach Europa und anderer Risiken (z.B. politische Instabilität, ...) wird in [7] dennoch eine heimische Produktion empfohlen.

Die Elektrolyse von Wasser benötigt große Mengen an elektrischem Strom – laut [8] in etwa 4-6 kWh/Nm³. Deshalb könnte speziell zur Pufferung von Stromspitzen aus erneuerbarer Produktion grüner H₂ hergestellt werden [8]. Im Gegensatz zur Elektrolyse von Wasser kann bei der Herstellung

¹ „Intergovernmental Panel On Climate Change“; im Jahr 1988 gegründeter zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen des Umweltprogramms der Vereinten Nationen (UNEP) und der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) – auch „Weltklimarat“ genannt.

² Ausschließlich aus erneuerbaren Energieträgern (Erneuerbarem Strom oder Biomasse nachhaltigen Ursprungs) hergestellter Wasserstoff [5].

³ Umfasst zusätzlich zu erneuerbarem Wasserstoff jenen, der aus der Dampfreformierung von Erdgas mit vollständiger CO₂-Abscheidung (blauer Wasserstoff) oder mittels Methan-Pyrolyse (türkiser Wasserstoff) hergestellt wird. Es dürfen keine Treibhausgase im Zuge der Förder-, Transport oder Verarbeitungskette emittiert werden [5].

⁴ „Carbon capture, utilization and storage“ – CO₂-Abscheidung, Verwendung und Speicherung

von H₂ aus Biomasse von einem deutlich geringeren Verbrauch an elektrischem Strom ausgegangen werden. Das Energiesystem der Zukunft wird aus einigen Technologien bestehen, die vorteilhaft miteinander kombiniert werden müssen, um möglichst flexibel und nachhaltig wirtschaften zu können. Außerdem könnte eine dezentrale Produktion und Nutzung des H₂ im kleineren Maßstab den Aufwand und die Kosten für Lagerung und Transport minimieren.

Ein solcher Prozess für die dezentrale H₂-Erzeugung aus Biomasse wird im Zuge des Projekts FCTRAC („Fuel cell tractor fuelled with biogenic hydrogen“) entwickelt. H₂ in PEM-Brennstoffzellenqualität soll mithilfe einer zu entwickelnden Gasaufbereitungsanlage (Bezeichnung: „BioH₂Modul“) aus Gasmischungen verschiedenen Ursprungs hergestellt werden, welche allesamt aus der thermochemischen oder biologischen Umwandlung von biogenen Rohstoffen stammen. Der H₂ soll anschließend in einem ebenfalls im Zuge des Projekts umgebauten Traktor (E-Antriebssystem inkl. Batterie und PEMFC⁵) als Treibstoff Verwendung finden.

Die in Abbildung 1 dargestellte Prozessroute zeigt jene, die im Umfeld eines Blockheizkraftwerks aufgebaut werden soll. Das im BioH₂Modul aufbereitete H₂-haltige Gas ist in diesem Fall das Produktgas einer Luft-Festbettgaserzeugung von holzartiger Biomasse. Die Gasreinigungs- und Gaskonditionierungsschritte zielen darauf ab, den H₂-Anteil im Gas zu erhöhen und diverse andere chemische Verbindungen (z.B. Teer- und Schwefelverbindungen, ...) bestmöglich abzutrennen. Die Erhöhung der H₂-Konzentration wird durch die Konvertierung von Kohlenmonoxid (CO) unter Zugabe von Wasser in sog. Wassergas-Shift-Reaktoren (WGS) erreicht. Die Luft-Festbettgaserzeugung selbst sowie die nachgeschaltete Gasreinigung und Gaskonditionierung sind nicht Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit. Näher vorgestellt werden soll nur die Druckwechseladsorptionsanlage.

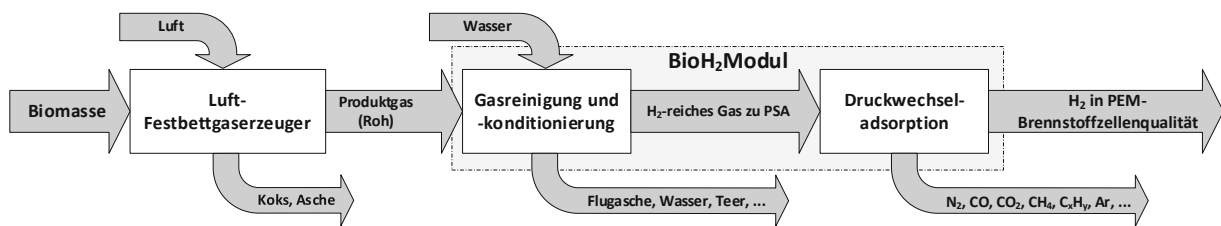


Abbildung 1: Grundfließbild – Erzeugung von hochreinem Wasserstoff aus Biomasse mithilfe des BioH₂Moduls

Ein vollständig entwickeltes Gesamtkonzept sollte eine langfristige Einspeicherung oder Nutzung des im Prozess anfallenden Kohlendioxids (CO₂) ermöglichen. Auch eine langfristige Speicherung des in Form von Restkoks abgeschiedenen, festen Kohlenstoffs sollte vorgesehen werden. Daraus könnte ein „Below Zero Emissions“-Prozess resultieren, da Biomasse selbst bereits als CO₂-neutral angesehen wird.

⁵ PEMFC: Protonenaustauschmembran-/Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (engl.: „Proton Exchange Membrane Fuel Cell“)

1.2. Zielsetzung

Das in dieser Arbeit gestellte Ziel ist, H_2 in PEM-Brennstoffzellenqualität für den Einsatz in Straßenfahrzeugen (nach ISO 14687 [1]) aus H_2 -haltigem Gas mittels Druckwechseladsorption (PSA, engl.: „Pressure Swing Adsorption“) im Labormaßstab herzustellen. Dazu sollen Voruntersuchungen, z.B. zur Adsorbentienwahl, durchgeführt werden und die dabei erzielten Erkenntnisse zur Entwicklung eines automatisierten, im Langzeitbetrieb möglichen PSA-Prozesses herangezogen werden. Die Gaskonzentrationen des in die PSA eintretenden Feedgases entspricht im Wesentlichen jener, die sich aus den in Abbildung 1 dargestellten, vorgeschalteten Prozessschritten ergeben würde. Für weitere Informationen zur Gaszusammensetzung wird auf Kapitel 4.1 verwiesen. Aus den im Zuge dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen sollen wichtige Anhaltspunkte für den Betrieb der PSA-Anlage des Bio H_2 Moduls gewonnen werden.

Die in ISO 14687 gestellten Anforderungen an die H_2 -Qualität sind auszugsweise in Tabelle 1 angeführt. Erwähnenswert sind u.a. die maximal erlaubten Konzentrationen von CO und CO_2 im niedrigen ppm-Bereich. Weitere Verunreinigungen, z.B. Schwefelverbindungen oder halogenierte Verbindungen, unterliegen noch deutlich niedrigeren Grenzwerten. Für den Einsatz des H_2 als Brennstoff in stationären PEMFC gelten im Allgemeinen weniger strenge Grenzwerte, siehe [1].

Tabelle 1: Spezifikationen der H_2 -Qualität für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen für Straßenfahrzeuge (Auszug aus ISO 14687 [1])

Bestandteil	Konzentration
Wasserstoffkraftstoff-Index (min. molarer Anteil)	99,97 %
Nicht-Wasserstoff-Gase gesamt	< 300 $\mu\text{mol/mol}$
Maximale Konzentration der einzelnen Verunreinigungen	
Wasser (H_2O)	5 $\mu\text{mol/mol}$
Methan (CH_4)	100 $\mu\text{mol/mol}$
Sauerstoff (O_2)	5 $\mu\text{mol/mol}$
Stickstoff (N_2)	300 $\mu\text{mol/mol}$
Helium (He)	300 $\mu\text{mol/mol}$
Argon (Ar)	300 $\mu\text{mol/mol}$
Kohlendioxid (CO_2)	2 $\mu\text{mol/mol}$
Kohlenmonoxid (CO)	0,2 $\mu\text{mol/mol}$
Weitere Verunreinigungen	Siehe ISO 14687 [1]

Aus den oberhalb angeführten Überlegungen können folgende Forschungsfragen formuliert werden:

„Wie sieht ein optimales Gasreinigungsverfahren zur dezentralen Produktion von hochreinem H_2 ausgehend von holzartiger Biomasse für die Anwendung als Brennstoff in einem Kraftfahrzeugantrieb aus?“. Daraus leiten sich folgende Überlegungen ab:

- Welche Beladungskapazitäten ergeben die Voruntersuchungen der Adsorbentien?
- Welche Adsorbentien sollen in der PSA kombiniert werden? Bzw. mit welchen Verhältnissen sollen die Adsorbentien aufgeschüttet werden?
- Welche Betriebsparameter sorgen für eine möglichst effiziente H_2 -Aufbereitung in der PSA-Anlage im ICEBE Technikum?

2. Wasserstoff – Eigenschaften als Rohstoff und Energieträger

Atomarer Wasserstoff (H) ist das leichteste und mit Abstand am häufigsten vorkommende Element im Universum. Aufgrund der starken Reaktivität mit anderen Elementen und sich selbst, tritt H₂ in atomarer Form auf der Erde nicht auf. Selbst gasförmiger Wasserstoff (H₂) kommt mit wenigen Ausnahmen, z.B. in Vulkangasen, nicht in reiner Form vor. Stattdessen werden Verbindungen mit anderen Elementen eingegangen, wodurch z.B. Wasser oder Kohlenwasserstoffe entstehen. H₂ ist ein farbloses und geruchloses Gas [8, 9]. Schon heute ist H₂ ein wichtiger Grundstoff in der chemischen Industrie [5], wird zusätzlich aber seit längerem als neuer Endenergieträger diskutiert.

2.1. Herstellung von Wasserstoff

Die direkte Herstellung von H₂ aus Wasser erfolgt mittels Elektrolyse oder den im Entwicklungsstadium befindlichen thermochemischen, photokatalytischen oder photobiologischen Verfahren. Selbst die großtechnisch eingesetzte Elektrolyse spielt heutzutage noch eine untergeordnete Rolle. Denn über 90% des H₂ wird aus fossilen Kohlenwasserstoffen, z.B. über Dampfreformierung von Erdgas oder Kohlegaserzeugung hergestellt [9]. Die Herstellung von H₂ durch thermochemische Umwandlung von Biomasse wird gerade intensiv erforscht.

Je nach gewünschter späterer Anwendung muss der produzierte H₂ bestimmte Anforderungen an die Reinheit erfüllen. Die genauen Grenzwerte sind in den entsprechenden Regelwerken festgelegt, z.B. ISO 14687 [1], SAE J2719 [2] oder DIN EN 17124 [3]. Nach diesen Vorgaben richten sich die verwendeten Aufbereitungsverfahren. Zu den wichtigsten Verfahren zur Aufbereitung von H₂-haltigen Gasmischungen zählen neben der PSA auch kryogene Verfahren oder diverse Membrantrennverfahren. Auf diese wird in Kapitel 3.3 bzw. 3.3.2 genauer eingegangen.

2.2. Verwendung des Wasserstoffs als Energieträger

Neben seiner Verwendung als Rohstoff in der chemischen Industrie, z.B. für die Herstellung von Ammoniak (NH₃) nach dem Haber-Bosch Verfahren [8], werden für H₂ Potentiale in verschiedenen anderen Industriezweigen gesehen. Zum Beispiel wird Verwendung von H₂ anstelle von Kohlenstoff als Reduktionsmittel in der Eisen- und Stahlindustrie im Moment ebenfalls ausführlich erforscht [10].

In weiterer Folge wird jedoch nur auf die Verwendung als Energieträger, mit Schwerpunkt auf die Fahrzeugindustrie, eingegangen. Hierbei sind höhere H₂-Reinheiten als in einigen anderen Industriezweigen gefordert. Laut der „Wasserstoffstrategie für Österreich“ [5] soll H₂ prioritär in jenen Mobilitätsanwendungen eingesetzt werden, welche aufgrund der aus heutiger Sicht absehbaren Batteriekapazitäten schwer elektrifiziert werden können. Es sind folgende Ansätze zu nennen:

- 1) H₂ als Treibstoff in Verbrennungsmotoren: Mit diesem Ansatz konnten ansehnliche Reichweiten erreicht werden, obwohl diese im Vergleich zur Umsetzung in Brennstoffzellen mit geringem Wirkungsgrad⁶ erfolgt. Trotzdem verdeutlichen die insgesamt positiven verbrennungstechnischen Eigenschaften die hervorragende Eignung als Kraftstoff [8, 9].
- 2) H₂ als Treibstoff in Brennstoffzellen: Bei diesem Fahrzeugkonzept erfolgt der Antrieb elektrisch. Der dafür benötigte Strom wird durch elektrochemische Umsetzung des H₂ in einer Brennstoffzelle (v.a. PEMFC) im Fahrzeug selbst produziert [9].

Für weitere Informationen wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [8, 9].

2.3. Physikalische Eigenschaften

Einige physikalischen Eigenschaften von H₂ unterscheiden sich sehr deutlich von denen anderer Gase. Je nach angedachter Anwendung kann dieser Umstand von Vor- oder Nachteil sein. Aus diesem Grund werden in nachfolgender Tabelle 2 einige wichtige physikalische Parameter des H₂ jenen anderer Gase und Luft gegenübergestellt. So hat H₂ z.B. die höchste Wärmeleitfähigkeit aller Gase und eine viel größere spezifische Wärmekapazität als Luft [9].

Aus energetischer Sicht hervorzuheben ist z.B. der sehr hohe gravimetrische Heizwert von H₂, welcher im Vergleich zu z.B. Methan (CH₄) mehr als doppelt so groß ist. Der volumetrische Heizwert ist aufgrund der geringen Dichte deutlich kleiner als bei anderen Brenngasen, weshalb H₂ bei höheren Drücken gelagert werden muss um dieselben Energiedichten zu gewährleisten. Aufgrund der niedrigen Siedetemperatur lässt sich H₂ außerdem nur mit größerem technischem Aufwand verflüssigen.

Tabelle 2: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von H₂ im Vergleich zu anderen Reingasen und Luft [11, 12]

Stoffeigenschaft	Einheit	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Luft
Schmelztemp. T _s ⁵⁾	°C	-259,3	-210,1	-205,0	-78,5 ¹⁾	-182,5	-210,1
Siedetemp. T _b ⁵⁾ (bei 1,013 bar)	°C	-252,8	-195,8	-191,5	- ¹⁾	-161,5	-194,2
Dichte ρ	kg/Nm ³	0,08988	1,234	1,2506 ³⁾	1,9767 ³⁾	0,7175 ³⁾	1,293 ³⁾
Oberer Heizwert H _o ²⁾	MJ/kg	141,79	–	10,103	–	55,515 ²⁾	–
	MJ/Nm ³	–	–	12,633	–	39,819 ²⁾	–
Unterer Heizwert H _u ²⁾	MJ/kg	119,95	–	10,103	–	50,028 ²⁾	–
	MJ/Nm ³	10,771	–	12,633	–	35,883 ²⁾	–
Spez. Wärmekapazität c _p	kJ/kgK	14,24	1,039	1,039	0,8267	–	1,004
Dyn. Viskosität η	·10 ⁻⁶ Pa·s	8,3	16,5	16,5	13,8	10,4	17,2
Wärmeleitfähigkeit λ	·10 ⁻³ W/(m·K)	168,5	23,7	23,1	14,5	30,5	24,4
Realgasfaktor z (bei 1bar)	[-]	–	0,9995	–	0,9933	–	0,9994
Realgasfaktor z (bei 300bar)		≈1,2 ⁴⁾	1,1298	–	0,5514	–	1,090
Verdampfungsenthalpie Δh _v	kJ/kgK	459,2	199,2	214,7	- ¹⁾	510,8	191,9

Alle Daten bei 0 °C bzw. bei 1 bara, wenn nicht anders angegeben.

¹⁾ CO₂ hat kein Schmelz- und Siedepunkt, sondern einen Sublimationspunkt und deshalb ebenfalls keine Verdampfungsenthalpie

²⁾ laut Norm: DIN 51857 [12]

³⁾ Internetquelle: Gestis-Stoffdatenbank: www.gestis.dguv.de

⁴⁾ Mithilfe von Diagramm aus [8] ausgelesen

⁵⁾ Vor allem für kryogene Verfahren relevant, siehe z.B. Kapitel 3.3.2

⁶⁾ Die Umwandlung von Wärme in Arbeit ist in Verbrennungskraftmaschinen im Gegensatz zur elektrochemischen Umwandlung mittels Brennstoffzelle an den Carnot-Wirkungsgrad gebunden [8].

Nachdem H₂ bei den in Fahrzeugtanks üblichen hohen Drücken (Optimal: 700 bar laut [8, 9]) einen Realgasfaktor > 1 hat, ergibt sich die nachteilige Eigenschaft, dass die Dichte (und somit der volumetrische Heizwert) langsamer steigt als der Druck [9]. Sowohl die Verdampfungsenthalpie als auch der Diffusionskoeffizient haben Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften, wie in Kap. 3 näher beschrieben wird.

Genauso wie z.B. Erdgas kann H₂ als Gas oder Flüssigkeit transportiert werden. Aufgrund der niedrigen volumetrischen Energiedichte und der niedrigeren Siedetemperatur ergeben sich jedoch für beide Transportarten größere Transportverluste [9]. Eine dezentrale Produktion von H₂ im kleineren Maßstab könnte deshalb Vorteile bieten. Trotzdem belegen einige Beispiele, dass ein H₂-Verteilnetz mittels Pipelines mit mehreren Hundert Kilometern Länge machbar ist [9]. Aus ökonomischen Gründen wird im Moment auch daran gearbeitet die bestehende Erdgas-Leitungsinfrastruktur mit möglichst geringem Aufwand für H₂ nutzbar zu machen, siehe z.B. [13].

2.4. Sicherheitstechnische Aspekte

Aus physiologischer Sicht ist H₂ als neutral anzusehen: weder giftig, krebserregend oder fruchtschädigend. Das Einatmen ist also nur bei hohen Konzentrationen als gefährlich einzustufen, wenn der Luftsauerstoff verdrängt wird [9].

Die wichtigsten Gefahrenmerkmale des H₂ sind die Brennbarkeit und die Fähigkeit explosive Gasgemische zu bilden [9]. In Tabelle 3 sind einige sicherheitstechnisch relevante Eigenschaften von H₂, Acetylen (C₂H₂) und CH₄ gegenübergestellt.

Vor allem der breite Zündbereich und die niedrige Mindestzündenergie können sich nachteilig auswirken. Trotzdem ist darauf hinzuweisen, dass eher die untere Explosionsgrenze (UEG) von Bedeutung ist. In Anbetracht der viel niedrigeren Dichte des H₂ im Vergleich zu Luft kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung eines explosionsfähigen Gasgemischs mit Luft bei korrekter Raumlüftung oder generell im Freien deutlich erschwert wird. Denn H₂ verflüchtigt sich in Luft mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 m/s [5].

Tabelle 3: Ausgewählte sicherheitstechnische Eigenschaften des Wasserstoffs im Vergleich zu Methan und Acetylen (Auszug aus [8, 9])

Eigenschaft	Einheit	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂
Stöchiometrisches Gemisch in Luft ⁷	Vol.%	29,5	9,5	- ¹⁾
Untere Explosionsgrenze (UEG) in Luft	Vol.%	4,0	4,4	1,5
Obere Explosionsgrenze (OEG) in Luft	Vol.%	77,0	17,0	82,0
Mindestzündenergie ⁸	·10 ⁻³ J	0,017	0,290	0,019
Selbstentzündungstemperatur	°C	585	595	305

¹⁾ keine vertrauenswürdige Quelle gefunden – laut eigener Berechnung ca. 7,7 Vol.%

⁷ Konzentration, bei der die Reaktionspartner (z.B. H₂ mit O₂) im stöchiometrischem Verhältnis vorliegen

⁸ Im Falle von H₂ zwar deutlich niedriger als bei vielen anderen Brennstoffen, dies ist aber auch von der Konzentration (in Luft) abhängig. Im Bereich der UEG, wo die meisten Zündungen stattfinden, ist sie für alle Gase ähnlich. Ein schwacher Funke nach elektrostatischer Aufladung setzt außerdem bereits 10 mJ frei [9].

3. Grundlagen der Adsorptionstechnik

3.1. Einführung in die Adsorption

Im Allgemeinen wird unter Adsorption die Bindung bzw. Anlagerung von fluiden Molekülen, also aus der gasförmigen oder flüssigen Phase, an einer festen Phasengrenze (Feststoff) verstanden [14, 15]. Bei der Adsorption handelt es sich um einen exothermen Prozess – die Adsorptionsenergie wird freigesetzt. Der umgekehrte Vorgang zur Adsorption wird Desorption genannt [14].

Obwohl die Grundlagen der Adsorption unabhängig vom Aggregatzustand der fluiden Phase Gültigkeit besitzen, ergeben sich dennoch wesentliche Unterschiede in der Ausprägung verschiedener Effekte aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften [14, 16]. Zum Beispiel treten bei Adsorptionsprozessen aus der Gasphase im Gegensatz zu jenen aus der Flüssigphase in der Regel erhebliche Wärmetönungen auf. Dies kann durch die vergleichsweise geringen volumenspezifischen Wärmekapazitäten von Gasen erklärt werden, wodurch die freiwerdende Adsorptionsenergie vom Gas nur schlecht abgeführt werden kann. Die dadurch hervorgerufenen, verhältnismäßig großen Temperaturerhöhungen führen dazu, dass Adsorptionsprozesse aus der Gasphase in der Regel als nicht-isotherm anzusehen sind [16].

In weiterer Folge wird deshalb das Hauptaugenmerk auf die Adsorption aus der Gasphase gelegt.

3.1.1. Begriffsdefinitionen

Um ein einheitliches Verständnis der Adsorptionstechnik zu ermöglichen, müssen einige Begriffe definiert werden. Die zu adsorbierenden Moleküle werden in der gasförmigen Phase als Adsorptiv bezeichnet. Nachdem sie an die feste Phase (Feststoffoberfläche) angelagert sind wird vom Adsorpt gesprochen. Der Feststoff ist das sog. Adsorbens (Plur.: Adsorbentien). Der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens wird als Adsorbat bezeichnet [15, 16].

In der Literatur haben sich Inkonsistenzen eingeschlichen, wodurch die Begriffe Adsorpt und Adsorbat zum Teil synonym verwendet werden [15, 16]. Zum besseren Verständnis wird auf Abbildung 2 verwiesen, wobei die Oberfläche des Festkörpers in der Realität zu einem großen Teil durch Poren bestimmt wird.

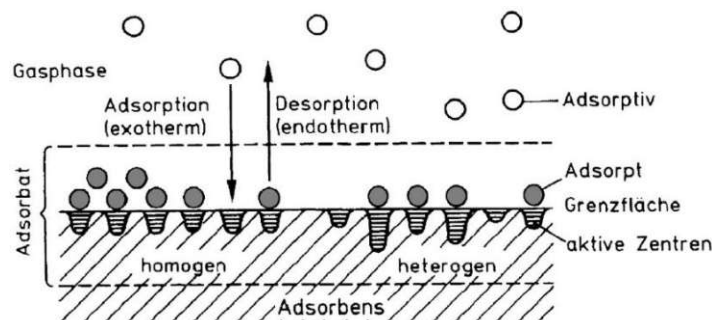


Abbildung 2: Begriffsdefinitionen (modifiziert nach [17])

3.1.2. Freiheitsgrade eines Adsorptionssystems

Zur Beschreibung eines Adsorptionsprozesses ist es vorteilhaft, sich über die Anzahl der Freiheitsgrade des Adsorptionssystems im Klaren zu sein. Diese kann aus der allgemein gültigen Gibbsschen Phasenregel, siehe Gl. (3-1), bestimmt werden, wobei diese im Falle der Adsorption erweitert werden muss.

$$F = K - P + 2 \quad (3-1)$$

Denn beim Adsorptionsvorgang kommt es zur Ausbildung einer (näherungsweise) zweidimensionalen Grenzflächenphase G, welche eine zusätzliche thermodynamische Veränderliche darstellt. Außerdem werden in die Zahl der Komponenten K und Phasen P nur jene eingerechnet, die ihren Zustand ändern können. Die feste Phase und Gaskomponenten, welche nicht adsorbiert werden können, werden deshalb nicht berücksichtigt [14]. Die erweiterte Phasenregel lautet wie folgt:

$$F = K - P + G + 2 \quad (3-2)$$

Für den einfachen Fall einer Einkomponenten-Adsorption aus einem nicht-adsorbierbaren Trägergas (z.B. Helium) ergibt sich der Zusammenhang: K=1, G=1, P=2 und dadurch der Freiheitsgrad F=2. Das Adsorptionsgleichgewicht kann somit durch zwei unabhängige Größen beschrieben werden – den Partialdruck des Adsorptivs und die Temperatur. Die Phasenregel macht klar, dass mit der Anzahl der adsorbierbaren Gaskomponenten die Anzahl der Freiheitsgrade und somit die Komplexität des Systems steigt.

3.1.3. Kenngrößen zur Charakterisierung von Adsorbentien

Bei porösen Stoffsystemen können sowohl Kenngrößen zu den Einzelpartikeln als auch der Schüttung angegeben werden. Der Fokus bei der Charakterisierung von Adsorbentien wird v.a. auf folgende Kenngrößen gelegt:

3.1.3.1. Partikelgröße und -verteilung

Für den Stoffaustausch beim Adsorptionsprozess ist die Partikelgröße von entscheidender Bedeutung, da durch sie der Diffusionsweg vorgegeben wird. Sprich, je kleiner die Adsorbenspartikel sind, desto größer wird der Stoffaustausch. Umgekehrt steigt dadurch der Druckabfall über die Schüttung [16].

Der Einfluss der Partikelgröße auf den Druckverlust über ein Festbett kann z.B. anhand der Ergun-Gleichung beschrieben werden [17]. Auf den darin enthaltenen Lückengrad (Bettporosität) ε_L wird in 3.1.3.3 eingegangen.

$$\frac{\Delta p}{z} = k_1 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\eta_g \cdot v_g}{d_p^2} + k_2 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot v_g^2}{d_p} \quad (3-3)$$

Typischerweise sind in einer Schüttung Partikel unterschiedlicher Größe enthalten, weshalb auch die Partikelgrößenverteilung von Bedeutung ist. Im Normalfall werden hierfür die unterschiedlich geformten Partikel der Schüttungen mittels Äquivalentdurchmessers untereinander vergleichbar gemacht [18].

3.1.3.2. Dichte

In der Adsorptionstechnik kommt u.a. Feststoffdichte ρ_s , die Partikeldichte (scheinbare Dichte) ρ_p , welche das innere Porenvolumen V_{Poren} beinhaltet, und die Schüttguldichte ρ_{Sch} zum Einsatz. Je nachdem wie die Schüttung zustande kommt, kann die Schüttguldichte nochmals u.a. in Schütt-, Filter und Rütteldichte unterteilt werden [16, 18].

$$\rho_s = \frac{m_p}{V_s} \quad (3-4)$$

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} = \frac{m_p}{V_s + V_{\text{Poren}}} \quad (3-5)$$

$$\rho_{\text{Sch}} = \frac{m_{\text{Sch}}}{V_{\text{Sch}}} \quad (3-6)$$

3.1.3.3. Porosität

Es wird vor allem zwischen der inneren Porosität (Kornporosität) ε_p und der äußeren Porosität (Lückengrad oder Bettporosität) ε_L unterschieden [16]. Diese können mit folgenden Gleichungen errechnet werden:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (3-7)$$

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_{\text{Sch}}}{\rho_p} \quad (3-8)$$

Die Porosität ist bei Schüttungen in Behältern und Kolonnen über den Querschnitt verteilt nicht gleich groß. In der Nähe der glatten Behälterwand nimmt die Porosität zu, wodurch der sogenannte „Wandeffekt“ auftritt. Dies beeinflusst insbesondere den Wärmeaustausch und die Durchströmung. Vor allem bei verhältnismäßig großen Partikeln (Durchmesser Behälter/Durchmesser Partikel < 20) muss dieser Effekt unbedingt berücksichtigt werden [18].

3.1.3.4. Spezifische innere Oberfläche

Die innere Oberfläche von Adsorbentien ist aufgrund der Poren um ein Vielfaches größer als die äußere Oberfläche und ist eine der entscheidenden Größen für die Abschätzung des Adsorptionsvermögens. Diese ist umgekehrt proportional zum Porendurchmesser, weshalb die Poren tendenziell so klein wie möglich sein sollten. Trotzdem führen zu kleine Poren dazu, dass die zu adsorbierenden Moleküle an der Diffusion hinein gehindert werden. Deshalb stellt die Molekülgröße die Untergrenze für sinnvolle Porendurchmesser dar. Die spezifische innere Oberfläche kann u.a. mit der BET-Methode (nach den Erfindern des BET-Modells: Brunauer, Emmett und Teller; siehe Kap. 3.2.1.2) bestimmt werden [16].

3.1.3.5. Porengröße und Porenradienverteilung

Zusätzlich zur spezifischen inneren Oberfläche hat die Porengröße bzw. deren Verteilung einen entscheidenden Einfluss auf das Adsorptionsverhalten. Abhängig vom Porendurchmesser wird nach dem IUPAC-Standard in vier Porenklassen eingeteilt, siehe Tabelle 4.

Tabelle 4: Einteilung in Porenklassen nach dem IUPAC-Standard [15]

Porenklasse	Porendurchmesser [nm]
Submikroporen	< 0,4
Mikroporen	0,4 – 2,0
Mesoporen	2,0 – 50
Makroporen	> 50

Die Untersuchung der Poren bzw. deren Vermessung kann durch verschiedene Methoden erfolgen, z.B. wird für die Vermessung von Makro- und Mesoporen unter anderem die Stickstoffsorption nach DIN 66134 durchgeführt [16, 19].

In nachfolgender Tabelle 5 sind auszugswise die kritischen Moleküldurchmesser⁹ einiger Gase angeführt, mit denen abgeschätzt werden kann welche Molekularsiebe für die Adsorption dieser Gaskomponenten geeignet sind.

Tabelle 5: Kritische Moleküldurchmesser ausgewählter Gase [14]

Gaskomponente:	He	H ₂	O ₂	N ₂	Ar	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆
Krit. Moleküldurchmesser [Å]	2,0	2,4	2,8	3,0	3,83	3,2	2,8	4,0	2,4	4,44

Die verschiedenen Porenklassen erfüllen bei Adsorptionsvorgängen unterschiedliche Aufgaben. So dienen die Makro- und Mesoporen hauptsächlich dem Stofftransport in das Adsorbenspartikel. Der eigentliche Adsorptionsvorgang findet hauptsächlich in den kleineren Mikroporen statt. In den meisten Adsorbentien treten breite Porengrößenverteilungen mit diversen Maxima auf [16]. Dieser Sachverhalt wird beispielhaft in Abbildung 3a und Abbildung 3b dargestellt.

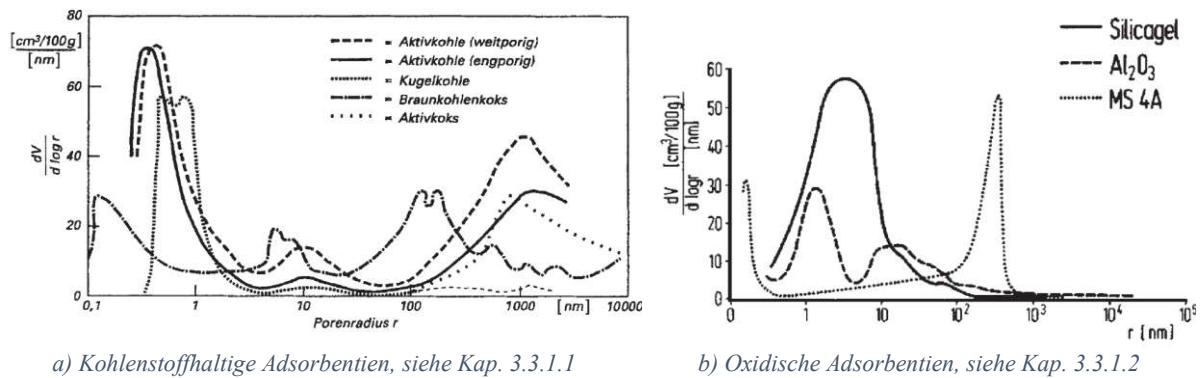


Abbildung 3: Typische Porenradienverteilungen (differenziell) von Adsorbentien [15]

⁹ Kritischer Moleküldurchmesser: Kleinster Durchmesser der Projektionsfläche eines Moleküls

3.1.4. Vorgänge bei der Adsorption

Beim Adsorptionsvorgang kommt es zur Anlagerung des Adsorptivs an das Adsorbens. Diese Anlagerung erfolgt durch Bindungen, welche nach Art und Stärke folgendermaßen eingeteilt werden können:

1. Physisorption:

Hier findet kein Elektronenübergang statt, sondern es kommt durch intermolekulare Wechselwirkungskräfte (elektrostatische Wechselwirkungs- bzw. Van-der-Waals-Kräfte), zu einer lockeren Bindung [15, 16], weshalb die adsorptive Bindung leicht wieder gelöst werden kann [17]. Die Bindungsenergien liegen in Gasphasenprozessen in Größenordnungen oberhalb der Verdampfungsenthalpie [15, 16], laut [20] in etwa bei der 1,5-fachen Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs. Die freigesetzte Adsorptionswärme bleibt bei Physisorptionen somit bei $< 40 \text{ kJ}/(\text{mol Adsorpt})$ [17].

2. Chemisorption:

Diese Art der adsorptiven Bindung beruht auf einem „echten“ Elektronenübergang, weshalb die Bindungsenergien in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien liegen [15, 16], laut [20] somit circa bei der 2-3-fachen Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs. Diese Bindungen sind mit technisch sinnvollem Aufwand schwer zu lösen und die Chemisorption deshalb als irreversibel anzusehen, weshalb das Adsorbens nicht regeneriert werden kann [15, 16]. Durch chemische Bindungen können Adsorptionswärmen von $> 80 \text{ kJ}/(\text{mol Adsorpt})$ freigesetzt werden [17].

3. Kapillarkondensation:

Sind in den Kapillaren des Adsorbens bereits alle Adsorptionsplätze belegt, kann es zum Phasenübergang gasförmig-flüssig kommen. Wechselwirkungen zwischen Adsorpt und Adsorbens spielen kaum eine Rolle, sondern hauptsächlich jene zwischen den Adsorptmolekülen. Die Bindungsenergien entsprechen in etwa den Verdampfungsenthalpien des Adsorptivs.

Den Adsorptionsprozessen liegen verschiedene Mechanismen zugrunde, wodurch die Selektivitäten¹⁰ begründet sind. Üblicherweise wird zwischen vier Effekten unterschieden:

1. Statischer Kapazitätseffekt:

Der Adsorptionsprozess kann als Gleichgewichtsreaktion zwischen Adsorption und Desorption betrachtet werden. Dadurch wird klar, dass jene Gaskomponenten mit geringerer Desorptions-

¹⁰ Maß für die Fähigkeit ein Gemisch aufzutrennen; In der Adsorptionstechnik: Verhältnis der Beladungskapazitäten von Adsorptiv i zu Adsorptiv j , jeweils am Adsorbens k . Die Gaskomponente, welche möglichst wenig adsorbiert werden soll, wird typischerweise im Nenner angeführt – erwünscht sind demnach hohe Selektivitäten.

geschwindigkeit vermehrt an das Adsorbens gebunden bleiben. Nachdem die Desorptionsgeschwindigkeit proportional zum Dampfdruck ist, werden schwerflüchtige Verbindungen aus der Gasphase besser adsorbiert [16].

2. Gleichgewichtseffekt:

Sind die Bindungsenthalpien der Gaskomponenten stark unterschiedlich und liegen die Adsorptionsisothermen (siehe Kap. 3.2.1) somit weit auseinander, kann eine Gastrennung aufgrund des Gleichgewichtseffekts erfolgen. Dadurch kann z.B. eine Trennung zwischen polaren- und unpolaren Gasmolekülen erfolgen [14], weshalb große Selektivitäten möglich sind.

3. Sterischer Effekt:

Erfolgt die Trennung von Gaskomponenten aufgrund der Siebwirkung des Adsorbens, sind folgende Voraussetzungen gegeben: 1) Unterschiedliche kritische Moleküldurchmesser der Gaskomponenten, 2) Enge Porengrößenverteilung im Adsorbens und 3) Porendurchmesser des Adsorbens liegen zwischen den Moleküldurchmessern der zu trennenden Gaskomponenten. Dieser Trenneffekt wird normalerweise durch den Einsatz von Molekularsieben (Zeolith bzw. Kohlenstoffmolekularsieb) erreicht [14].

4. Kinetischer Effekt:

Kann eine Gaskomponente wesentlich schneller als eine andere adsorbiert werden, ist eine Gastrennung möglich. Dies ist vor allem der Fall, wenn die Gaskomponenten unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten in die Poren aufweisen. Jene mit höherer Diffusionsgeschwindigkeit kann dadurch die freien Adsorptionsplätze schneller belegen [14].

Nachdem die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Moleküldurchmesser ist und dadurch sowohl beim sterischen als auch kinetischen Effekt zu ähnliche Selektivitäten führt, wird auch vom „sterischen-kinetischen“ Effekt gesprochen [15, 16].

Kann eine Trennung zweier Gaskomponenten durch oberhalb beschriebene Effekte nicht erfolgen, kann die Trennwirkung durch Präadsorption einer dritten Komponente am Adsorbens unter Umständen verbessert werden [14].

Neben der Kinetik und den Sorptionsisothermen stellt die bei der Adsorption freigesetzte Enthalpie den dritten wesentlichen adsorptionsspezifischen Parameter dar, welcher zur Beschreibung eines Adsorptionsprozesses nötig ist [16]. Auf diese Enthalpien wird in weiterer Folge jedoch nicht näher eingegangen.

3.2. Verfahrenstechnische Gestaltung eines Adsorptionsprozesses

3.2.1. Thermodynamisches Gleichgewicht bei der Adsorption – Adsorptionsisothermen

Das thermodynamische Gleichgewicht bei der Adsorption in Abhängigkeit der Prozessparameter (Druck, Temperatur und Beladung) kann auf drei Arten visualisiert werden, siehe Abbildung 4. Dazu ist zunächst die Definition der Beladungskapazität $X_{i,k}$ (u.a. auch Beladungskapazität bzw. Adsorptionskapazität genannt) nötig. Sie beschreibt die adsorbierbare Menge einer bestimmten Gaskomponente i (Adsorptiv) an einer bestimmten Menge des jeweiligen Adsorbens k . In Gleichung (3-9) ist der mathematische Zusammenhang ersichtlich:

$$X_{i,k}(p_i, T) = \frac{m_i}{m_{Sch,k}} \propto \frac{n_i}{m_{Sch,k}} \propto \frac{V_{N,i}}{m_{Sch,k}} \propto \frac{m_i}{V_{Sch,k}} \propto \frac{n_i}{V_{Sch,k}} \propto \frac{V_{N,i}}{V_{Sch,k}} \quad (3-9)$$

- Adsorptions- bzw. Sorptionsisothermen ermöglichen eine Quantifizierung des Adsorptionsvermögens verschiedener Gaskomponenten an bestimmten Adsorbentien. Diese geben an, wieviel Gas pro Menge Adsorbens in Abhängigkeit des Partialdrucks bzw. der Konzentration jener Gaskomponente bei konstanter Temperatur adsorbiert werden können [21].
- Adsorptionsisosteren beschreiben den Zusammenhang zwischen Partialdruck und Temperatur, um eine bestimmte, konstante Beladungskapazität zu erreichen [16].
- Adsorptionsisobaren zeigen den Zusammenhang von Beladungskapazität und Temperatur bei konstantem Druck [16].

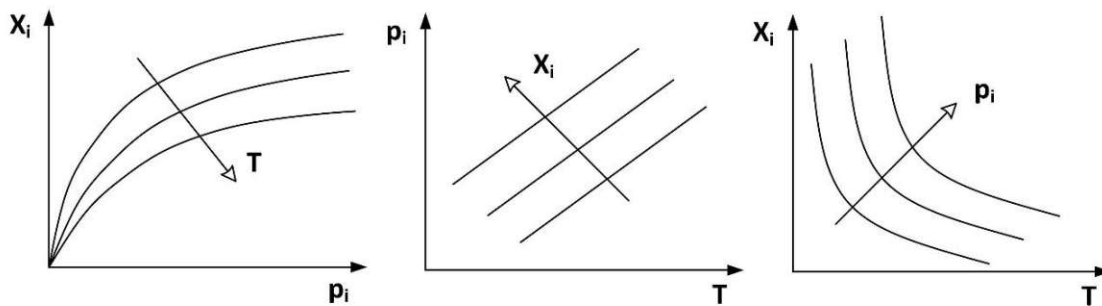


Abbildung 4: Schematischer Zusammenhang zwischen Partialdruck, Temperatur und Beladungskapazität bei thermodynamischem Gleichgewicht (modifiziert nach [16]) (Links: Isotherme; Mitte: Isostere; Rechts: Isobare)

Üblicherweise werden zur thermodynamischen Beschreibung Adsorptionsisothermen herangezogen. Generell gilt, dass das Adsorptionsvermögen steigt, je höher der (Partial-)Druck der Gaskomponente und je niedriger die Temperatur ist [21].

Zusätzlich zum Adsorptionsvermögen gibt die Form der Adsorptionsisothermen Aufschluss über die Stärke der Wechselwirkungskräfte zwischen dem Adsorptiv und Adsorbens. So deuten z.B. hohe Beladungskapazitäten bei niedrigem Adsorptiv-Partialdruck auf eine starke adsorptive Bindung hin. Bei höheren Partialdrücken auftretende, starke Anstiege der Sorptionsisothermen deuten auf Kapillarkondensation hin [15].

3.2.1.1. Klassifikation der Adsorptionsisothermen

Auf Basis der Form der Sorptionsisothermen kann laut IUPAC eine Klassifizierung in sechs Typen erfolgen [22], siehe Abbildung 5. Adsorptionsisothermen vom Typ I beschreiben reversible Adsorptionsvorgänge mit einem anfangs linearem Anstieg und anschließender Annäherung an ein Plateau, welche als maximale Adsorptionsbeladung bei einschichtiger (sog. monomolekularer) Bedeckung gedeutet werden kann. Reversible Typ II-Isothermen beschreiben Adsorptionen, bei denen nach anfänglicher monomolekularer Bedeckung, welche beim Punkt B erreicht wurde, die Kapazität aufgrund mehrschichtiger Bedeckung zunächst annähernd linear ansteigt und anschließend Kapillarkondensation eintritt. Vor allem nichtporöse oder makroporöse Adsorbentien können anhand dieses Typs beschrieben werden [16, 22]. Unter anderem aufgrund von Kapillarkondensation (siehe Kapitel 3.1.4) kann es zu ausgeprägten Adsorptions-Desorptions-Hysteresen, wie bei Typ IV(a) und V kommen [14, 16] – siehe auch Kap. 3.2.5. Für weitere Informationen zur Isothermen-Klassifikation wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [14–16, 22].

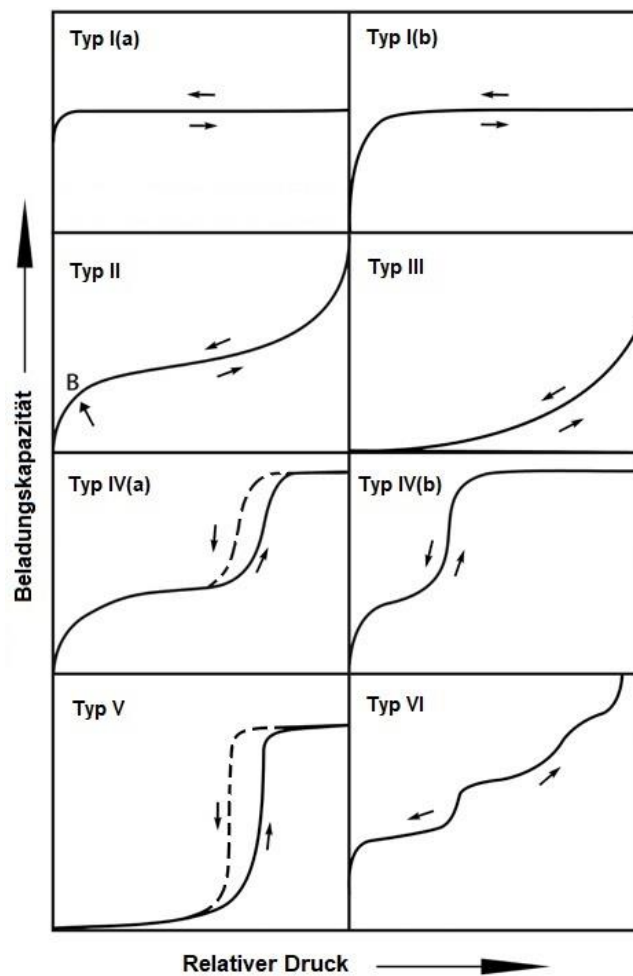


Abbildung 5: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen (modifiziert nach [22])

3.2.1.2. Mathematische Beschreibung von Adsorptionsisothermen

Adsorptive Trennaufgaben stellen in der industriellen Praxis nur selten Einkomponentenprozesse dar. Im häufigen Fall, dass bestimmte Gaskomponenten nicht adsorbiert werden oder die Trennaufgabe durch Definition einer Leitkomponente zu einem Einkomponentensystem reduziert werden kann, kann eine mathematische Beschreibung vereinfacht anhand von Einkomponenten-Adsorptionsmodellen erfolgen [16]. Nachfolgend werden einige gebräuchliche Modelle näher beschrieben [14–16], wobei für weitere Modelle bzw. Isothermen (z.B. nach Dubinin, Toth, Sips, ...) auf entsprechende Fachliteratur [14, 16, 23–25] verwiesen wird.

- Henry-Gleichung

Das Henry-Gesetz, siehe Gl. (3-10), ist thermodynamisch nicht herleitbar, kann aber Adsorptionsgleichgewichte bei kleinen Partialdrücken ausreichend genau beschreiben. Es setzt folgende Annahmen voraus: a) alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig und können besetzt werden b) es treten keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf. Gemäß dem Gesetz besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsbeladung X_{Gl} und dem Partialdruck p_A , wobei als Proportionalitätsfaktor die sog. Henry-Konstante $k_H(T)$ eingeführt wird [16]. Die Henry-Gleichung eignet sich mit guter Genauigkeit zur Beschreibung von z.B. H_2 -Adsorptionsisothermen bei Normaltemperatur (273 K) [26].

$$X_{Gl} = k_H(T) \cdot p_A \quad (3-10)$$

- Gleichung nach Freundlich

Bei den Freundlich-Isothermen, siehe Gl. (3-11), handelt es sich um einen häufigen angewandten empirischen Ansatz ohne thermodynamische Verankerung zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten. Durch Variation der Koeffizienten $k_F(T)$ und $n(T)$ kann die Isotherme dem Gleichgewicht in weiten Bereichen angepasst werden. Für $n(T)=1$ geht sie, bei nicht zu kleinen Partialdrücken, in die Henry-Gleichung über [14, 16].

$$X_{Gl} = k_F(T) \cdot p_A^{n(T)} \quad \text{mit } 0,2 < n(T) < 1 \quad (3-11)$$

Mit der Gleichung nach Freundlich können Isothermen vom Typ I beschrieben werden [14].

- Gleichung nach Langmuir

Langmuir-Isothermen gemäß Gl. (3-12) stellen einen thermodynamisch herleitbaren, zweiparametrischen Ansatz dar. Zusätzlich zu den bei der Henry-Gleichung getroffenen müssen folgende zusätzliche Annahmen getroffen werden: c) Anwendbarkeit des idealen Gasgesetzes und d) es tritt nur monomolekulare Bedeckung des Adsorbens auf [16].

$$X_{Gl} = X_{mon} \cdot \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad (3-12)$$

Wird die Langmuir-Gleichung dimensionslos dargestellt, siehe Gl. (3-13), können die Parameter $b(T)$ und die Beladungskapazität bei monomolekularer Beladung X_{mon} unmittelbar bestimmt werden, wobei hier der dimensionslose Druck ϕ aus Gl. (3-16) zum Einsatz kommt. Für technische Adsorbentien wird die Gültigkeit dieser Regel häufig auf Werte $\phi < 0,1$ beschränkt [14].

$$\frac{\phi}{X} \cong \frac{1}{X_{mon}} \cdot \phi + \frac{1}{b(T) \cdot X_{mon}} \quad (3-13)$$

X_{mon} wird nach Langmuirs Vorstellung als temperaturunabhängig angenommen. Dies kann aufgrund der verstärkten Eigenbewegung der Moleküle bei höheren Temperaturen und einer dadurch schwächeren Bindung eigentlich nicht erwartet werden [14].

- Gleichungen nach BET

Die Gleichungen nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) stellen eine Erweiterung der Langmuir-Isothermen dar, wodurch auch mehrschichtige Adsorptionen beschrieben werden können. Die BET-Gleichung, siehe Gl. (3-17), setzt genauso voraus, dass die freigesetzte Adsorptionenthalpie (Δh_{Ads}) sich gemäß Gl. (3-14) aus Verdampfungs- (Δh_V) und Bindungsenthalpie (Δh_B) zusammensetzt. Zusätzlich wird vorausgesetzt, dass die gesamte Adsorptionenthalpie bereits bei der Adsorption der ersten Schicht freigesetzt wird. Bei zusätzlichen Schichten wird nur noch kondensiert, also Verdampfungsenthalpie frei. [14, 16]

$$\Delta h_{Ads} = \Delta h_V + \Delta h_B \quad (3-14)$$

Damit die Dimension des Faktors $b(T)$ korrekt definiert werden kann, muss der Druck dimensionslos als relativer Partialdruck ϕ angegeben werden [16], siehe Gl. (3-16).

$$b(T) = v \cdot e^{\frac{\Delta h_B}{R \cdot T}} \quad (3-15)$$

$$\phi = \frac{p_A}{p_{Sat}} \quad (3-16)$$

$$X_{Gl} = X_{mon} \cdot \frac{\phi}{1 - \phi} \cdot \frac{b(T)}{1 + (b(T) - 1) \cdot \phi} \quad (3-17)$$

Kapillarkondensation kann mit der BET-Gleichung nicht erfasst werden. Dazu muss die Gleichung um einen zusätzlichen freien Parameter erweitert werden [14]. Die BET-Gleichung erlaubt eine mathematische Beschreibung von Adsorptionsisothermen des Typs II oder IV [16].

3.2.1.3. Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsisothermen

Adsorptionsgleichgewichte gasförmiger Stoffe werden hauptsächlich mit drei verschiedene Methoden gemessen [27]. In der nachfolgenden Abbildung 6 wird der schematische Aufbau solcher Messanordnungen veranschaulicht.

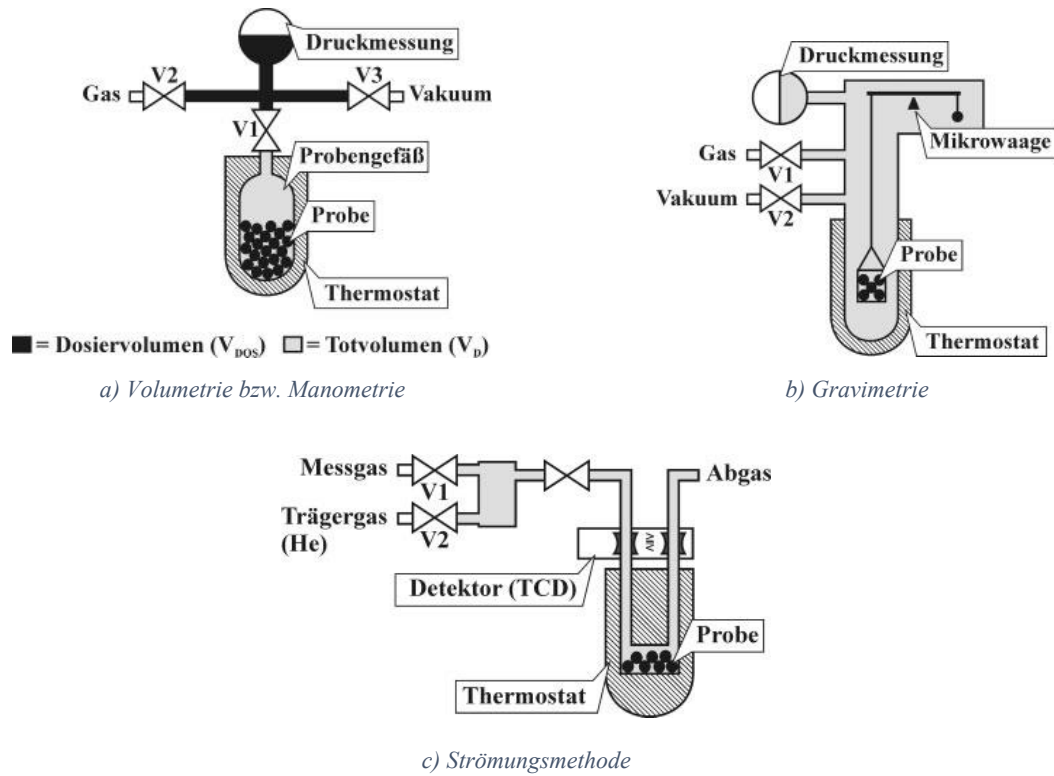


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Messmethoden zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten [27]

a) (Thermo-)Volumetrie bzw. Manometrie:

Bei dieser Messmethode wird die adsorbierte Stoffmenge indirekt über die Änderung des gemessenen Drucks der umgebenden Gasatmosphäre ermittelt [27].

b) (Thermo-)Gravimetrie:

Die Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten mit dieser Methode funktioniert direkt über die Messung der Adsorptmasse mittels hochauflösender Waage. Diese Waage ist entweder im Druckraum eingebaut, wie in Abbildung 6b angedeutet, oder als Magnetschwebewaage ausgeführt [27].

c) Strömungsmethode:

Hierbei wird ein möglichst nicht adsorbierbares Trägergas (z.B. He) durch die mit Adsorbens gefüllte und temperierte Kolonne geleitet. Sowohl die Konzentrationen am Ein- als auch am Austritt des Probenraums werden gemessen. Wird nun das Adsorptiv zum Zeitpunkt t zugemischt, so wird das Adsorbens vom Trägergas-Adsorptiv-Gasstrom durchströmt, wobei das Adsorptiv im Idealfall vollständig adsorbiert. Über eine Stoffmengenbilanz lässt sich die Adsorptmenge ermitteln [27].

Für Einkomponenten-Isothermen haben sich in der industriellen Praxis Messverfahren auf dem Prinzip der Thermogravimetrie durchgesetzt. Alle anderen Verfahren sind von untergeordneter Bedeutung. Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte werden aufgrund des großen experimentellen Aufwands nur selten vollständig, z.B. mittels Thermogravimetrie, vermessen. Stattdessen werden Durchbruchkurven vermessen, wodurch man zusätzlich Informationen zur Dynamik und sonstigen Effekten erhält [15], siehe Kapitel 3.2.3 und 3.2.4.

3.2.2. Kinetik der Adsorption

Bei der Ad- bzw. Desorption laufen verschiedene Stoff- und Wärmetransportvorgänge ab. Diese können beim Adsorptionsvorgang gemäß [16] in folgende Teilschritte unterteilt werden (zur besseren Veranschaulichung siehe Abbildung 7):

- (1→2) Konvektiver bzw. diffusiver Stofftransport aus der Gasphase zur Grenzschicht
- (2→3) Stofftransport durch die Grenzschicht
- (3→4) Stofftransport durch die Poren des Adsorbens und eigentlicher Adsorptionsvorgang, wodurch es zur Freisetzung der Adsorptionseenthalpie kommt
- (4→5) Ableitung der Adsorptionswärme durch das Adsorbens
- (5→6) Wärmeübergang durch die Grenzschicht
- (6→7) Wärmetransport in der Gasphase

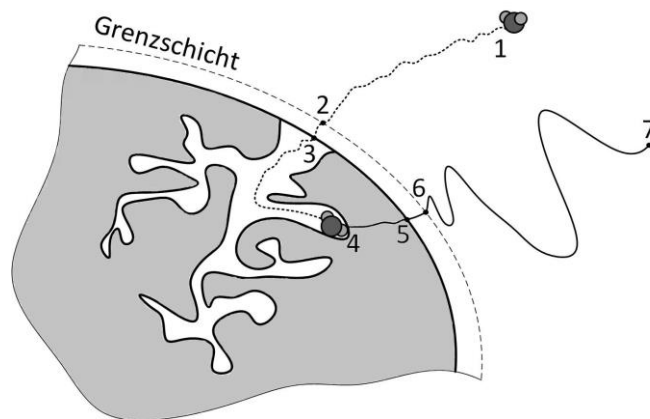


Abbildung 7: Veranschaulichung des Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption am Einzelpartikel (modifiziert nach [16])

Obwohl für die Berechnung von Stoff- und Wärmetransportvorgängen Analogien bestehen, ist deren Bedeutung bei der Adsorption unterschiedlich groß. So wird der Wärme(ab)transport vor allem durch den Wärmeübergang durch die Grenzschicht bestimmt, während der Stofftransport durch Stofftransportwiderstände der Poren (u.a. von Porendurchmesser abhängig) bestimmt wird [16].

Das Adsorptiv muss zunächst durch Filmdiffusion (konvektiven Stofftransport) durch die Grenzschicht an die Oberfläche des Adsorbens und von dort im Anschluss an die innere Oberfläche transportiert werden [14]. Die Kinetik des Stofftransports in die Poren wird laut [16] bei Gasphasenprozessen durch fünf Mechanismen bestimmt, welche teilweise parallel oder nacheinander ablaufen:

1. Viskose Strömung
2. Knudsen Diffusion
3. Freie Porendiffusion
4. Oberflächendiffusion
5. Interkristalline Diffusion

Deren mathematische Beschreibung erfolgt in der Regel über alternative Formulierungen analog zum Fickschen Gesetz. Im Allgemeinen ist der Stofftransport somit von einem Diffusionskoeffizienten D , einer Fläche A (z.B. Porenquerschnitt) und einer Potentialgröße Y (z.B. Totaldruck, Partialdruck oder Konzentration) bzw. deren Gradienten abhängig, siehe Gleichung (3-18). Der Diffusionskoeffizient ist wiederum abhängig von etlichen Einflussgrößen [16]. Für zusätzliche Informationen zu den Mechanismen wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [14, 16, 17].

$$\dot{m} = -D \cdot A \cdot \frac{\partial Y}{\partial r} \quad (3-18)$$

Bei Mehrkomponentenadsorption wird jene Adsorptivkomponente mit der höchsten Diffusionsgeschwindigkeit zunächst im Adsorbens alle Adsorptionsplätze belegen und dabei den Gleichgewichtszustand der Reinkomponente anstreben. Folgt die nächste Komponente nach, muss ein Teil der ersten Komponente verdrängt werden um das Gleichgewicht wieder herstellen zu können. Ob und wieviel verdrängt wird, hängt vor allem von der Stärke der adsorptiven Bindung ab [14].

Für die entkoppelte Betrachtung von Stoff- und Wärmetransport können laut [14] folgende Grenzfälle betrachtet werden:

1. Isotherme Sorption: liegt dann vor, wenn die Adsorptions- bzw. Desorptionsenergie unendlich schnell zu- bzw. abgeführt wird.
2. Adiabate Sorption: liegt dann vor, wenn keine Wärmezufuhr- bzw. Wärmeabfuhr erfolgen kann. Dadurch wird der entsprechende Gleichgewichtszustand rasch erreicht.

3.2.3. Dynamik der Adsorption – Durchbruchkurven

Bei der Regelung von Adsorptionsprozessen und der Auslegung der Adsorber spielt die Dynamik der Adsorption eine entscheidende Rolle. Die Dynamik wird durch kinetische und thermodynamische Einflüsse geprägt [16]. Untersucht werden kann die Dynamik anhand von ort- und zeitabhängigen Temperatur- bzw. Konzentrationsprofilen.

Beim vereinfachten Grenzfall einer isothermen Einkomponenten(EK)-Adsorption wandert eine miteinander gekoppelte Konzentrations- und Beladungsfront durch den Adsorber [16], siehe Abbildung 8. Im Festbett bilden sich beim Adsorptionsvorgang verschiedene Zonen aus. Als Massentransferzone (MTZ) wird jene Zone bezeichnet, in der die relative Adsorptiv-Konzentration zwischen vorgegebenen Werten (laut [14, 17] z.B. zwischen 0,05 bzw. 0,95) liegt. Der Schwerpunkt dieser Kurve ($A_1=A_2$) legt die Länge des ungenutzten Betts (LUB) fest – am Ende der Schüttung beträgt LUB die Hälfte der Höhe der MTZ im Falle eines symmetrischen Kurvenverlaufs [14].

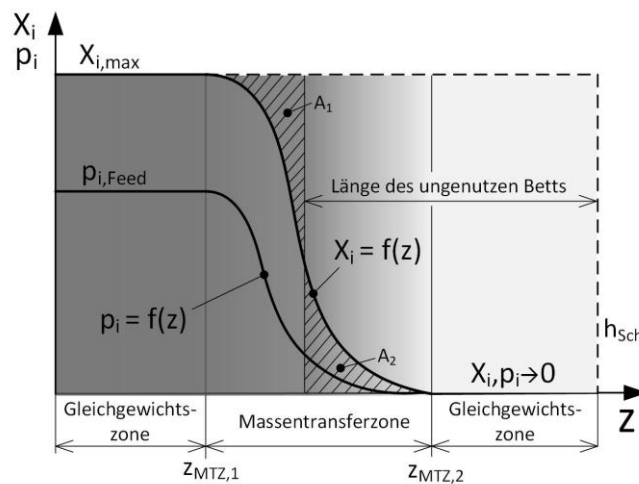


Abbildung 8: Axiale Partialdruck- und Beladungsprofile sowie Zonen bei der Adsorption im Festbett (modifiziert nach [17])

Der Verlauf der Konzentration eines Adsorptivs, v.a. der leicht feststellbare Verlauf am Ende des Festbetts ($z = H_{Sch}$), wird als Durchbruchkurve (DBK) bezeichnet. Diese Konzentrationsverteilung wird üblicherweise in dimensionsloser Form abgebildet. Die Vorausbestimmung dieser Durchbruchkurve stellt die wichtigste Aufgabe der verfahrenstechnischen Auslegung der Adsorptionskolonne dar. Dazu müssen jedoch verschiedene Informationen (u.a. zum Wärme- und Stofftransport, zur Kinetik der Adsorption oder zum Verlauf der Adsorptionsisothermen) und deren Einfluss auf die Durchbruchkurve bekannt sein. Das Ankommen der MTZ am Adsorberaustritt kennzeichnet üblicherweise den Zeitpunkt des „Durchbruchs“ t_{DB} [14, 16, 17].

Aus der Form der DBK bzw. deren Anstieg kann auf gute und schlechte Adsorptionskinetik geschlossen werden. Je größer die Hemmung des Stofftransports (z.B. geringe Diffusion), desto breiter wird die MTZ werden und somit je flacher wird der Anstieg der DBK [14, 16, 17]. Eine gute Kinetik bewirkt also einen hohen Ausnutzungsgrad der Adsorbensschüttung, sprich eine kleine LUB, und umgekehrt.

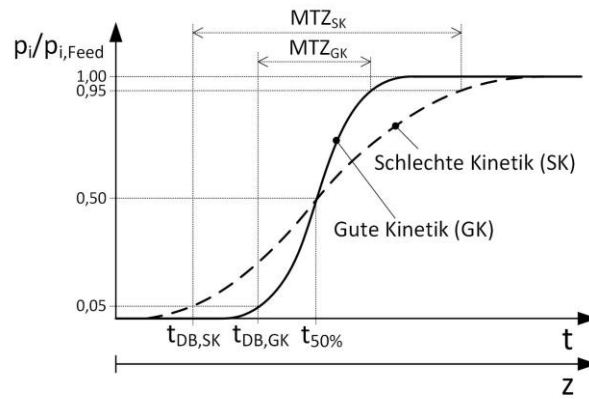


Abbildung 9: Durchbruchkurven in Abhängigkeit der Kinetik (modifiziert nach [17])

Aber auch die Form der Sorptionsisothermen lässt darauf schließen, ob die Adsorption bzw. Desorption günstig verlaufen kann. So bewirken konkave Isothermen (sinkende Steigung mit steigendem Partialdruck), wie z.B. nach Langmuir, ein für Adsorptionsvorgänge günstiges „Aufstellen“ und für Desorptionsvorgänge ungünstiges „Abflachen“ der DBK. Konvexe Isothermen, wie z.B. jene vom Typ III (siehe Kap. 3.2.1.1), hindern im Umkehrschluss einen günstigen Adsorptionsverlauf und vice-versa. Dieser Sachverhalt soll in Abbildung 10 veranschaulicht werden, wobei für eine genauere Beschreibung auf die Fachliteratur [14, 16] verwiesen wird.

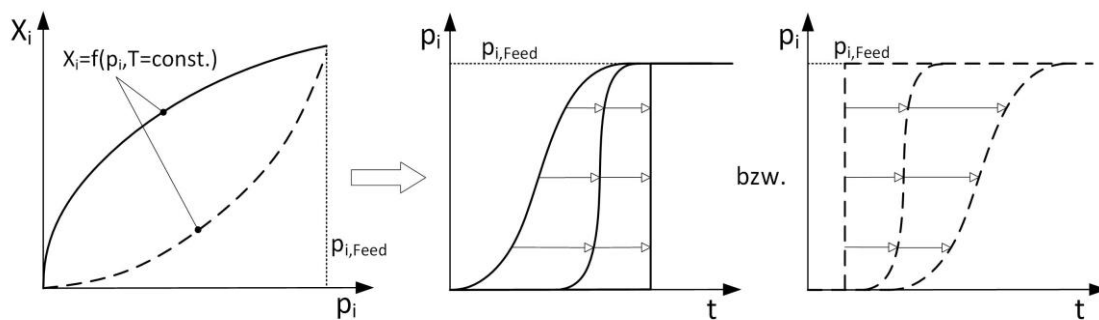


Abbildung 10: Einfluss der Form von Sorptionsisothermen auf das Adsorptionsverhalten (modifiziert nach [14])

Weiteren Einfluss auf die Form der DBK bzw. die Breite der MTZ können disperse Effekte aufgrund von Unregelmäßigkeiten bei der Durchströmung der Feststoffschüttung nehmen. Obwohl diese Effekte sowohl in axialer als auch radialer Richtung auftreten, können solche in radialer Richtung in technischen Adsorbentern meist vernachlässigt werden [14, 28]. Durch eine geeignete Dimensionierung des Adsorbenters kann die Verbreiterung der MTZ minimiert werden [29].

Alle, bis jetzt in diesem Kapitel angeführten Überlegungen, wurden für den Fall der isothermen EK-Adsorption angestellt. Bei technischen Adsorptionsprozessen führt die Adsorptionseenthalpie jedoch zu einem Temperaturanstieg im Adsorbent. Dadurch wird zusätzlich zur Konzentrationsfront eine Temperaturfront durch die Festbettsschüttung wandern. Wenn die Adsorptionswärme nur von der Strömung abgeführt wird, spricht man von „adiabater“ bzw. „radial adiabater“ Adsorption [14].

In den nachfolgenden Gleichungen (3-19) bis (3-21) werden die Geschwindigkeiten der Konzentrationsfront v_K bei isothermer und der Temperaturfront v_T bei adiabeter EK-Adsorption gegenübergestellt. Ist z.B. $\gamma > 0$, so läuft die Temperatur- der Konzentrationsfront voraus. Die Adsorptionsenthalpie hat zwar Einfluss auf den Temperaturanstieg, jedoch keinen auf die Geschwindigkeit der Temperaturfront [14].

$$v_K = \frac{\frac{v_{fo}}{\varepsilon_L}}{1 + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \cdot \rho_P \cdot \frac{X^*(\rho_{io})}{\rho_{io}}} \quad (3-19)$$

$$v_T = \frac{\frac{v_{fo}}{\varepsilon_L}}{1 + \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \cdot \rho_P \cdot \frac{\bar{c}_S}{(\rho \cdot c_p)_f}} \quad (3-20)$$

$$\gamma = \frac{v_T}{v_K} \cong \frac{X^*(\rho_{io}) \cdot (\rho \cdot c_p)_f}{\rho_{io} \cdot c_s^*} \quad (3-21)$$

Die Änderung der Temperatur beim Durchwandern der Schüttung ist formal genauso zu berücksichtigen wie es eine zusätzliche Konzentrationsfront bei der Mehrkomponenten-Adsorption wäre, siehe Kap. 3.2.4. Dies führt dazu, dass sich das endgültige Sorptionsgleichgewicht erst beim Durchwandern der langsameren Front (Konzentration- oder Temperatur) einstellen wird [14].

Grundsätzlich unterliegt die Dynamik der Adsorption unabhängig von der Anzahl der Adsorptivkomponenten im Gas den gleichen Annahmen. Dennoch kann es bei der Mehrkomponenten(MK)-Adsorption durch Konkurrenz um die Adsorptionsplätze zu gegenseitiger Beeinflussung kommen [30]. Für weitere Informationen wird auf Kap. 3.2.4 verwiesen.

3.2.4. Mehrkomponentenadsorption – Gaswechselwirkungen und deren Einfluss

Gemäß der Gibbsschen Phasenregel, siehe Kap. 3.1.2, steigt mit jeder Adsorptivkomponente die Komplexität des Adsorptionssystems und somit auch dessen mathematische Beschreibung. Demnach muss z.B. die Beladungskapazität im Falle einer Zweikomponenten-Adsorption durch drei unabhängige Größen beschrieben werden – nämlich zusätzlich zum Partialdruck p_1 und der Temperatur auch vom Partialdruck der anderen Adsorptivkomponente (p_2) [14].

Nachdem zusätzlich sowohl die Bindungskräfte als auch kinetische Effekte (siehe Kapitel 3.1.4) eine Rolle spielen, kann die mathematische Beschreibung eines MK-Adsorptionssystems laut [14] auf Basis verschiedener Ansätze erfolgen: z.B. halbempirischer Gleichungsbeziehungen oder physikalischer Modelle.

Einfluss auf Durchbruchkurven - Verdrängungsadsorption

In der Adsorbenschüttung bilden sich für die einzelnen Adsorptiv-Gaskomponenten abhängig von den Wechselwirkungskräften zum jeweiligen Adsorbens verschiedene Adsorptionsfronten aus, welche das Adsorbensbett in Strömungsrichtung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durchwandern [14, 31].

Die Vorgänge sollen am einfachsten Fall einer MK-Adsorption beschrieben werden – zwei Adsorptivkomponenten mit gleicher Konzentration im Eintrittsgas. Ist die Affinität¹¹ zur Anlagerung am Adsorbens bei beiden Komponenten gleich groß, wird sich ein ähnlicher Verlauf der DBK einstellen [28], siehe Abbildung 11a. Werden zwei Adsorptivkomponenten mit deutlich unterschiedlichen Affinitäten durch die Schüttung geleitet, wird diejenige mit der schnelleren Konzentrationsfront – in weiterer Folge „Komp.1“ genannt - zunächst ungestört adsorbiert bis ihre MTZ das Ende der Schüttung erreicht. Die Komponente mit der langsameren Adsorptionsfront („Komp.2“) durchwandert stetig die bereits beladene Schüttung, weshalb ein Teil des Adsorpt von Komp.1 wieder desorbiert wird. Man spricht von der sog. „Verdrängungsdesorption“. Dadurch steigt die auf die Feedkonzentration normierte Konzentration von Komp.1 am Adsorberaustritt auf einen Wert > 1 und bildet dort ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Plateau [14]. Dies wird auch Roll-Up-Effekt genannt, welcher u.a. von der Differenz der Bindungsenergien, der Kinetik und der Länge des Festbetts beeinflusst wird [28].

Steigt die Zahl der Adsorptivkomponenten (mit unterschiedlicher Affinität), so kommt es zur Ausbildung mehrerer Plateaus [14], was beispielhaft in Abbildung 11b veranschaulicht wird. Wird angenommen, dass die Kinetik der EK-Adsorption durch die Adsorption mehrerer Komponenten nur unwesentlich beeinflusst wird, kann diese aus den Durchbruchkurven der einzelnen Komponenten zusammengesetzt werden [14].

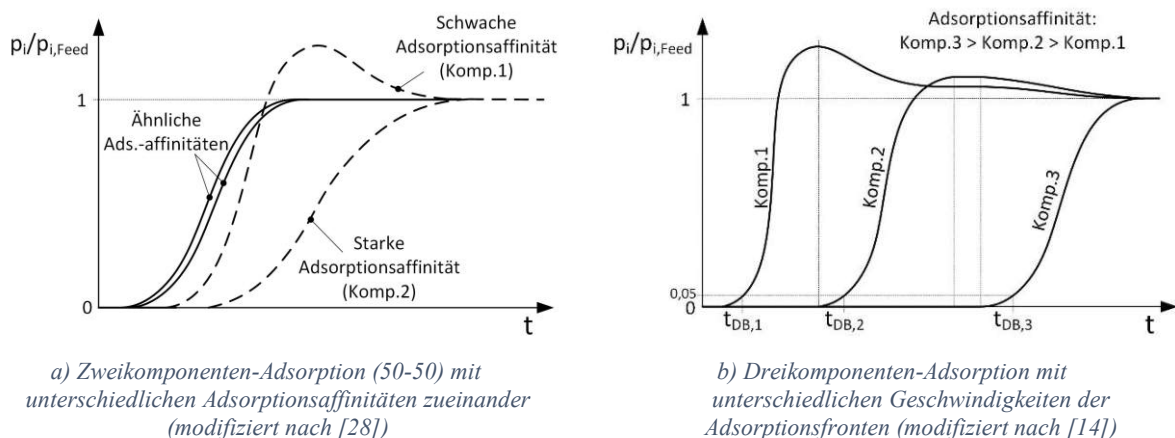


Abbildung 11: Durchbruchkurven bei Mehrkomponenten-Adsorption

¹¹ Adsorptionsaffinität: Verhältnis von massenspezifischer Beladungskapazität zu Partialdichte. Kann auch als Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit der MTZ verstanden werden

Laut [32, 33] können MK-Durchbruchskurven mithilfe mathematischer Modelle für MK-Adsorptionsisothermen, welche auf Erweiterungen der EK-Modellen basieren, errechnet werden und diese Daten zufriedenstellend mit experimentellen Daten validiert werden.

In [34] wurde der Einfluss von Binär-Feedgas (N_2 - CO_2) auf das Adsorptionsgleichgewicht an zwei Adsorbentien (Aktivkohle und Zeolith 13X) untersucht. Demnach ist bei der Adsorption am Zeolithen kein Einfluss auf die CO_2 -Beladungskapazität erkennbar aber ein starker Einfluss auf die N_2 -Beladungskapazität. Im Falle der Aktivkohle sind schwache Effekte für beide Adsorptive ersichtlich.

Einfluss auf Beladungskapazität

Mit dem Einfluss auf die Charakteristik der Durchbruchskurven geht auch ein Einfluss auf die daraus zu errechneten Beladungskapazitäten einher. Je nach Grad der Verdrängung, dem zeitlichen Abstand der Durchbruchzeitpunkte und der gewählten Adsorptionszeit haben Verdrängungseffekte einen unterschiedlichen Einfluss auf die tatsächlichen Beladungskapazitäten.

Aufgrund dieser Tatsache können PSA-Prozesse mit mehreren Adsorptivkomponenten im Feed und nur einem Adsorbens typischerweise schlechtere Reinheiten und Ausbeuten erzielen. Werden jedoch zwei (oder mehr) Adsorbentien in den Adsorptionskolonnen schichtweise übereinander eingefüllt, so können die vorteilhaften Eigenschaften verschiedener Adsorbentien für die Trennwirkung verschiedener Gaskomponenten kombiniert werden. Eine Adsorbentienschüttung zur H_2 -Herstellung besteht typischerweise aus einer Aktivkohle-Schicht am Feedeintritt zur Abtrennung von CO_2 und CH_4 sowie einer Zeolith-Schicht am Adsorberaustritt zur Entfernung von N_2 und CO [35].

3.2.5. Regeneration

Soll der Adsorptionsprozess (quasi-)kontinuierlich erfolgen und das Adsorbens für mehrere Adsorptionsvorgänge zur Verfügung stehen, muss das Adsorbens spätestens nach dem Erreichen der maximalen möglichen Adsorptiv-Beladung regeneriert werden.

Nachdem die Adsorption von hohen (Partial-)Drücken und niedrigen Temperaturen begünstigt wird, kann die Regeneration des zuvor beladenen Adsorbens durch umgekehrte Vorgänge erfolgen: Temperaturerhöhung oder Konzentrations- bzw. Druckabsenkung [16].

Aus diesem Grund können die Regenerationsverfahren laut [14] folgendermaßen eingeteilt werden:

1. Desorption durch Spülen mit unbeladenem Trägergas
2. Desorption mittels Temperaturerhöhung und ggf. zusätzlichem Spülen (und Kühlen) mit kleinen Mengen an Trägergas zur Abfuhr des Desorbats¹²
3. Desorption mittels Druckabsenkung und ggf. zusätzlichem Spülen (und Druckaufbau) mit kleinen Mengen an Trägergas zur Abfuhr des Desorbats
4. Desorption durch Verdrängung mit weiterer Adsorptivkomponente (v.a. mit heißem Wasserdampf und dadurch verbundener Temperaturerhöhung) und anschließender Desorption des Dampfes, sowie Trocknung und Kühlung
5. Desorption durch Extraktion mit einem Lösungsmittel

Dadurch ergeben sich die zwei gängigen Adsorptionsverfahren zur Gastrennung:

1. Druckwechseladsorption (PSA, engl. „Pressure Swing Adsorption“):

Wird vor allem eingesetzt, wenn die adsorptive Bindung relativ schwach ist (< 40 kJ/mol). Bei hohen Adsorptionseenthalpien kühlt die Adsorbensschüttung beim endothermen Desorptionsvorgang stark aus, weshalb die Desorption behindert wird [15]. Nachdem zum Erreichen einer Beladungskapazitäts-Differenz eine Druckdifferenz nötig ist, muss für Druckwechselprozesse teure mechanische Energie aufgewendet werden [16]. Der Fall einer Desorption durch isotherme Druckabsenkung ist als Fall 1 in Abbildung 12 dargestellt. Dabei gilt, dass je stärker die Krümmung der Sorptionsisothermen ist, desto geringer ist die durch Druckabsenkung erzielbare Regenerierung. Unterscheiden sich im Fall von Mehrkomponentenadsorption die Krümmungen der jeweiligen Isothermen stark, so wird eine selektive Desorption möglich. [14].

2. Temperaturwechseladsorption (TSA, engl. „Temperature Swing Adsorption“):

Wird eingesetzt, wenn die Restkonzentrationen im Raffinat gering sein muss bzw. die Adsorptivbeladung im Feed gering ist und die adsorptive Bindung stark ist (hohe Adsorptionseenthalpie). Die

¹² Adsorptiv im Desorptionsschritt

Energiezufuhr kann z.B. durch Spülen mit heißem Inertgas bzw. Wasserdampf oder durch Wärmezufuhr mittels Heizelementen erfolgen. Dies entspricht Fall 2 bzw. 3 in Abbildung 12. Vorteilhaft ist, dass günstige thermische Energie beim Desorptionsprozess eingesetzt werden kann. Gegen eine Temperaturwechseladsorption mittels Spülgas spricht dessen geringe Wärmekapazität und den deswegen benötigten großen Spülgasmengen [16].

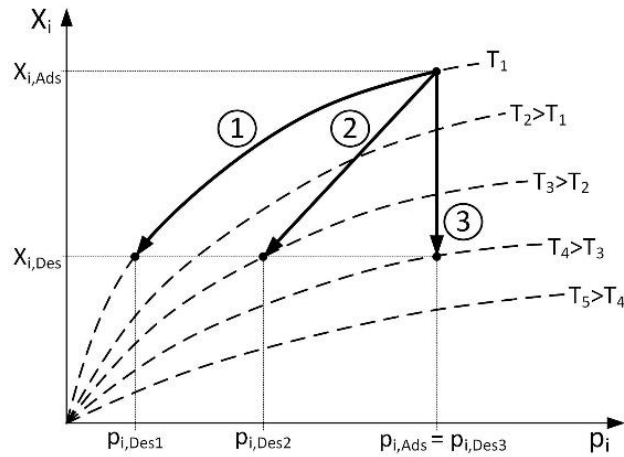


Abbildung 12: Darstellung verschiedener Desorptionsverfahren anhand von Sorptionsisothermen (modifiziert nach [16])

Werden Sorptionsgleichgewichte nach Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgängen untersucht, kann bei gleicher Temperatur meist eine Differenz der Beladungskapazitäten beobachtet werden. Diese wird auf die Kondensation im Kapillarsystem und damit zum Teil gehinderte Sorption bzw. unterschiedliche Benetzungswinkel in den Kapillaren zurückgeführt [14]. Daraus können laut [22] sechs Desorptions-hysteresen abgeleitet werden, siehe Abbildung 13.

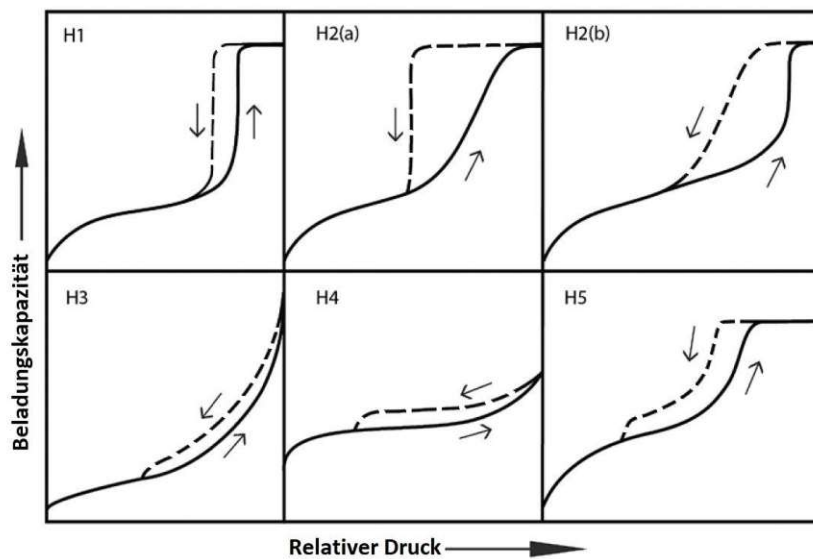


Abbildung 13: Klassifizierung von Adsorptions-Desorptions-Hysteresen (modifiziert nach [22])

3.3. Druckwechseladsorption (PSA)

Durchströmt ein unter Druck stehendes Gasmisch einen mit Adsorbens befüllten Druckbehälter („Adsorber“ oder „Adsorptionskolonne“), so werden manche Gaskomponenten des Roh- bzw. Feedgases bevorzugt adsorbiert und andere verlassen den Adsorber mit erhöhter Konzentration [31]. Die Trennwirkung beruht auf den in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Effekten.

Der Umstand, dass das Adsorptionsvermögen abhängig von (Partial-)Druck bzw. Konzentration des Adsorptivs und der Temperatur ist, (siehe Kapitel 3.2.1) wird bei der bei der PSA ausgenutzt. Nachdem der Adsorptionsvorgang abgeschlossen wurde, kann das beladene Adsorbens durch Desorption regeneriert werden [21]. Diese Regeneration erfolgt bei der PSA hauptsächlich durch eine Erniedrigung des Drucks. Soll der Grad der Desorption erhöht und somit die Restbeladung am Adsorbens verringert werden, kann zusätzlich mit Hilfe eines schlecht adsorbierbaren Gases gespült werden [31]. Die Prozesse der druckabhängigen Ad- und Desorption laufen in PSA-Anlagen zyklisch (abwechselnd) ab [21], weshalb von Druckwechseladsorption die Rede ist.

Damit die adsorptive Gastrennung (quasi-)kontinuierlich erfolgen kann, müssen mindestens zwei parallel betriebene Adsorptionskolonnen vorgesehen werden, wobei diese sich abwechselnd getaktet im Adsorptions- und Desorptionszustand befinden müssen [21]. Der Adsorptionsvorgang wird spätestens dann abgebrochen, wenn die MTZ der ersten unerwünschten Gaskomponente das Ende der Adsorptionskolonne erreicht [14, 31].

Die Kinetik der Adsorption ist schneller als jene der Desorption, weshalb die Regeneration mehr Zeit in Anspruch nimmt als die eigentliche Adsorption. Aus diesem Grund werden in technischen Prozessen typischerweise PSA-Anlagen mit mehr als zwei Adsorptionskolonnen eingesetzt [31].

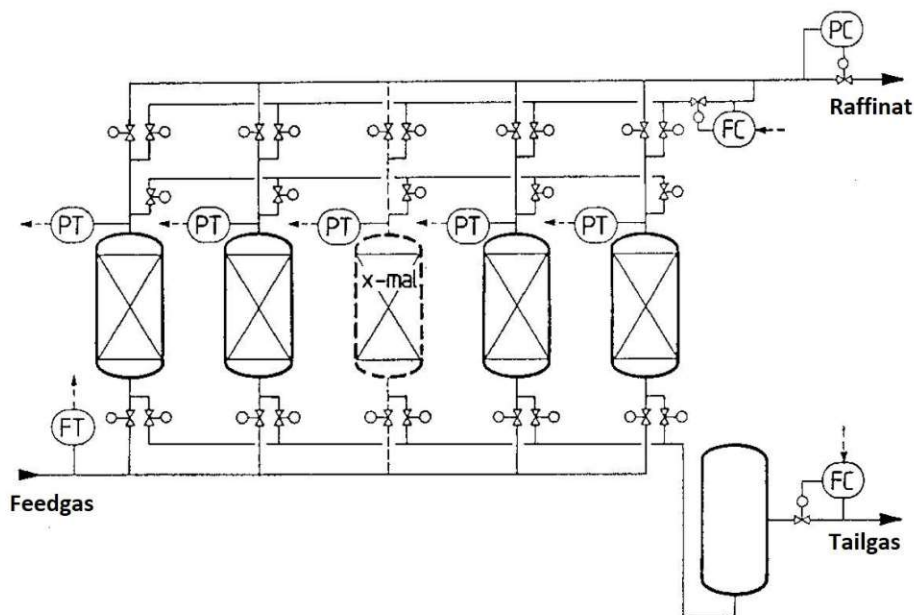


Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer PSA-Anlage (modifiziert nach [21])

Mehrere parallel geschaltete Adsorptionskolonnen haben zusätzlich den Vorteil, dass zyklisch zwischen Kolonnen mit Entspannungsgas ein oder mehrere Druckausgleiche und Spülvorgänge stattfinden können [14, 21]. Dadurch kann die Ausbeute (engl.: „Recovery“) an Produkt („Raffinat“) erhöht werden, da weniger aufkonzentriertes Gas aus dem Lückenvolumen der Festbettschüttung beim Desorptionsschritt verloren geht – man spricht von Lückenvolumen-Gas-Rückgewinnung (engl.: „Void Gas Recovery“). Ein zusätzlicher Vorteil mehrerer Adsorptionskolonnen kann die Fähigkeit der Verarbeitung von mehr Feedgas sein [14].

Um die Effizienz eines PSA-Prozesses beurteilen und vergleichbar machen zu können, werden häufig folgende Leistungskennzahlen (KPIs, engl. „Key Performance Indicators“) für den Gesamtprozess verwendet (vgl. [36]):

- 1) Reinheit bzw. Konzentration φ_i der Gaskomponente i im Raffinat (engl. „Purity“)
- 2) Ausbeute Y_i der Gaskomponente i im Raffinat (engl.: „Recovery“)
- 3) Produktivität P_i der Gaskomponente i im Raffinat (engl. „Productivity“)

Diese drei KPIs werden hier folgendermaßen definiert, siehe Gleichungen (3-22) bis (3-24), wobei sich der Index i in dieser Arbeit auf die gewünschte Komponente im Raffinat – den H_2 – bezieht.

$$\varphi_i [\text{mol. \%}] = \frac{\dot{n}_{i,Raff}}{\dot{n}_{Raff}} \cdot 100\% \triangleq \varphi_i [\text{Vol. \%}] = \frac{\dot{V}_{i,Raff}}{\dot{V}_{Raff}} \cdot 100\% \quad (3-22)$$

$$Y_i [\%] = \frac{\dot{n}_{i,Raff}}{\dot{n}_{i,Feed}} \cdot 100\% \triangleq \frac{\dot{m}_{i,Raff}}{\dot{m}_{i,Feed}} \cdot 100\% \triangleq \frac{\dot{V}_{i,Raff}}{\dot{V}_{i,Feed}} \cdot 100\% \quad (3-23)$$

$$P_i \left[\frac{\text{NI}}{\text{kg} \cdot \text{min}} \right] = \frac{\dot{V}_{i,Raff}}{\sum_k m_{Ads,k}} \quad (3-24)$$

Eine weitere, relevante Leistungskennzahl könnte z.B. der spezifische Energieverbrauch sein [36].

Die Ausbeute der Trennung ist stark abhängig von der Selektivität der verwendeten Adsorbentien und der Menge an zum Spülen verwendetem Gas (engl. „Purge gas“). Anzumerken ist jedoch, dass eine hundertprozentige Ausbeute aufgrund von Gas in den Poren des Adsorbens nicht möglich ist [37].

Im Bereich der Rückgewinnung von H_2 aus wasserstoffhaltigen Gasen mittels PSA können laut [38] H_2 -Reinheiten von 99 bis 99,9999 Vol.% bei H_2 -Ausbeuten zwischen 50 und über 95 % erreicht werden. Als Referenz sollen einige Verfahren in Tabelle 6 veranschaulicht werden. Diese zeigt, dass hohe Reinheiten bei gleichzeitigen hohen Ausbeuten keinen Widerspruch darstellen. Trotzdem müssen für den Vergleich von Verfahren auch andere Parameter, wie z.B. der H_2 -Anteil im Feedgas oder der Adsorptionsdruck (laut [38] typischerweise 50-99,8 Vol.% bzw. 6-50 bar), berücksichtigt werden.

Als Adsorbensschüttung kommen abhängig von der Trennaufgabe (den Gasverunreinigungen im Feedgas) verschiedene technische Adsorbentien zum Einsatz. Für eine genauere Beschreibung wird auf Kapitel 3.3.1 verwiesen.

Tabelle 6: Vergleich von PSA-Verfahren zur H₂-Rückgewinnung aus wasserstoffhaltigen Gasen

Verfahren	Feedgas-Zusammensetzung ¹⁾ H ₂ /N ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ [Vol.%]	Adsorbentien ²⁾	Ads.-druck p _{Ads} [bara]	Raffinat		
				Reinheit φ _{H₂} [Vol.%]	Ausbeute Y _{H₂} [%]	Prod. P _{H₂} [mol/kg.d]
H ₂ aus Reformergas [21]	< 75/??/??/? + H ₂ O	–	< 30	≤ 99,999	> 90	–
H ₂ aus Raffineriegas [21]	< 95/0/0/0/? + KW(C ₂₊)	–	–	99,5	> 68	–
H ₂ aus SMR-Offgas [32] [39]	79/0,7/1,2/17/2,1	AC	5	99,98	81,6	101
	73,3/3,7/2,9/16,6/3,5	AC - ZMS	7	99,996	52,1	59,9
BF ¹³ -H ₂ -Verfahren [31]	53-57/7-9/7-9/0/22-29	CMS & ZMS	13	95-99,9	> 75	–
H ₂ aus Raffinerie-Brenngas [40]	72,9-75/0/0/0/17-18,5 + KW(C ₂₋₄)	KG - AC	9,8	< 90	> 80	–
			22	> 95	< 75	
H ₂ aus Kohlegas [41]	38/10/1/50/1	AC - ZMS	6,5	96,6-99,5	71,2-86,4	–
H ₂ aus Koksofengas [42]	56,4/5,5/8,4/3,1/26,6	AC - ZMS	11	99,98-99,99	66,6-72,0	–
„–“ ... keine Informationen in Literatur						
¹⁾ „?“ bedeutet, dass die entsprechende Gaskomponente zwar erwähnt, aber keine genauen Zahlenwerte genannt werden.						
²⁾ durch Bindestrich verbundene, später angeführte Adsorbentien liegen in Schüttung oberhalb; AC = Aktivkohle, CMS = Kohlenstoffmolekularsieb, ZMS = Zeolith (wenn nicht anders angeführt, dann ZMS 5A), KG = Kieselgel; Für genauere Informationen zu den Adsorbentien wird auf Kap. 3.3.1 verwiesen						

Je nach den beim Verfahren auftretenden Druckniveaus (Adsorption-Desorption) werden die Druckwechselverfahren laut [16] nochmals unterteilt in:

1. PSA (engl.: „Pressure Swing Adsorption“): Adsorption im Überdruck, Desorption bei atmosphärischem Druck
2. VSA (engl.: „Vacuum Swing Adsorption“): Adsorption bei atmosphärischem Druck oder leichtem Überdruck (1-1,6 bara), Desorption im Unterdruck (< 0,5 bara)
3. VPSA bzw. PVSA (engl.: „Vacuum Pressure Swing Adsorption“): Kombination aus PSA und VSA, deshalb Adsorption im Überdruck (> 2 bara) und Desorption im Unterdruck (< 0,5 bara)

Die Desorption im Vakuum ist laut [14] bei größeren Anlagen nicht wirtschaftlich.

¹³ BF: Bergbauforschung GmbH, Essen

3.3.1. Technische Adsorbentien in PSA-Anlagen

Die Auswahl eines Adsorbens für eine bestimmte Trennaufgabe erfolgt auf Basis von technischen sowie ökonomischen und ökologischen Überlegungen. Laut [17] typischerweise gestellte Anforderungen werden in weiterer Folge auszugsweise aufgelistet:

- Hohe Nutz- bzw. Beladungskapazität
- Hohe Zusatzbeladung¹⁴ auch bei niedriger Adsorptivkonzentration
- Hohe Selektivität für bestimmte Adsorptive
- Günstige Desorptionseigenschaften: gute Regenerierbarkeit und geringe Restbeladung
- Geringer spezifischer Schüttungsdruckverlust
- Geringer Preis

Technische Adsorbentien können laut [15] in drei Gruppen eingeteilt werden: 1) Kohlenstoffhaltige Adsorbentien, 2) Oxidische Adsorbentien und 3) Polymere Adsorbentien (Adsorberharze).

In weiterer Folge werden nur jene Adsorbentien näher vorgestellt, die häufig in (kommerziellen) PSA-Anlagen oder im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Die anderen Adsorbentien (Aktivierte Bleicherden, ...) sind im PSA-Bereich entweder im F&E¹⁵-Stadium oder sind für diese Anwendung nur bedingt geeignet.

Ebenfalls erwähnt sollen die im Forschungsstadium befindlichen MOF¹⁶-Adsorbentien werden. Diese versprechen z.B. höhere Beladungskapazitäten als andere Adsorbentien [43–45], sind aber u.a. aufgrund des hohen Preises im Moment nicht konkurrenzfähig [44].

3.3.1.1. Kohlenstoffhaltige Adsorbentien

3.3.1.1.1. Aktivkohlen und Aktivkokse

Aktivkohlen (AC) sind die am häufigsten eingesetzten technischen Adsorbentien [15]. Deren Kohlenstoffgehalt beträgt über 95 %. Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung dienen kohlenstoffhaltige Materialien, z.B. Holz, Steinkohle, Nuss- oder Kokosnussschalen [14–17, 46, 47]. Das Porensystem wird auf zwei Arten hergestellt:

1. Bei der Gasaktivierung werden aus dem kohlenstoffhaltigen Rohstoff Formlinge hergestellt und anschließend in z.B. Wasserdampf- oder Kohlendioxidatmosphäre pyrolysiert und partiell vergast. Dadurch wird die innere Oberfläche erheblich vergrößert. Aktivkoks ist ein Zwischenprodukt dieses Vorgangs (Pyrolyse). Sie zeichnet sich durch ein deutlich geringeres Porenvolumen und geringere spez. Oberfläche aus [15–17], was für bestimmte Anwendungen von Vorteil ist.

¹⁴ Begriffserklärung: Differenz der Beladung des Adsorbens an Adsorpt nach Adsorption minus Restbeladung

¹⁵ Forschung und Entwicklung (engl. „Research and Development, R&D“)

¹⁶ Metall-organische Gerüstverbindungen (engl.: „Metal Organic Frameworks“)

2. Bei der chemischen Aktivierung wird ein unverkohlt Material, z.B. Holz, in Chemikalien, z.B. in Phosphorsäure, getränkt und anschließend unter Luftausschluss auf 300-600 °C erhitzt. Anschließend wird mit verdünnter Phosphorsäure abgekühlt und ausgewaschen, sowie die entstandene poröse AC getrocknet. Für die Herstellung von Pulverkohlen wird anschließend gemahlen. [15, 16]

Eine AC-Oberfläche ist im Wesentlichen unpolar, besteht jedoch aus einer großen Anzahl von Sorptionsplätzen mit unterschiedlichen Potentialen. Dadurch ergibt sich ein überwiegend hydrophober und organophiler Charakter [16, 30]. Wasser wird bei niedrigen Partialdrücken ($p/p_s < 0,5$) nur schlecht adsorbiert, weshalb die Adsorption von organischen Verbindungen kaum beeinträchtigt wird [14]. Organische Verbindungen werden mit großen Bindungsenergien gebunden, weshalb schon bei geringen Adsorptivkonzentrationen hohe Beladungskapazitäten erreicht werden. Deshalb sind AC u.a. für die Abtrennung von organischen Verbindungen aus feuchten Abgasen gut geeignet. Für spezielle Zwecke können die AC schadstoffspezifisch imprägniert werden, wodurch sich die Adsorptions- bzw. Desorptionseigenschaften für das entsprechende Adsorptiv verbessern [16].

Wenn in der Gasphase Schwefeldioxid oder O₂ vorhanden sind, muss die Gefahr von Versottung oder Adsorberbränden berücksichtigt werden [48].

3.3.1.1.2. Kohlenstoffmolekularsiebe

Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS, engl. „Carbon Molecular Sieves“) werden durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt aus AC hergestellt. Dadurch ergeben sich Porendurchmesser in der Größenordnung von kritischen Moleküldurchmessern kleiner Moleküle. Durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Gaskomponenten wird eine Gastrennung ermöglicht [15, 16].

Im Gegensatz zu AC, bei denen die Gastrennung aufgrund unterschiedlicher Beladungskapazitäten erfolgt, wird in den CMS die Gastrennung aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsraten bzw. Diffusionsgeschwindigkeiten (in die Poren) der Gaskomponenten [49] oder verschieden starken Adsorptionskräften der einzelnen Gaskomponenten an das CMS ermöglicht [31]. Das Phänomen der Trennung aufgrund unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten kann gut an der Stickstoffabtrennung aus Luft beobachtet werden: Obwohl die Gleichgewichtsbeladungen von N₂ und O₂ am CMS ähnlich groß sind, kann eine effiziente Gastrennung aufgrund der deutlich größeren Stofftransportraten (2-3 Größenordnungen) des O₂ gewährleistet werden [49]. Die Abtrennung von H₂ aus wasserstoffhaltigen Gasen mittels CMS beruht im Wesentlichen auf der Trennwirkung durch unterschiedlich starke Adsorptionskräfte [31].

Durch das Herstellen von Formlingen aus dem mikroporösen CMS-Pulvers mittels Zugabe von Bindern, ergibt sich eine typischerweise bimodale Porengrößenverteilung. Neben den Poren < 1 nm, die für den Molekularsiebeffekt verantwortlich sind, entstehen Zuleitungsporen im µm-Bereich [16].

CMS sind für die Trennung feuchter Gase geeignet, da sie sich gegenüber Wasserdampf wie die AC verhalten [16].

3.3.1.2. Oxidische Adsorbentien

3.3.1.2.1. Zeolithe (Molekularsiebe)

Bei Zeolithen bzw. Molekularsieben (ZMS, engl. „Zeolite Molecular Sieves“) handelt es sich um natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte, hydratisierte, kristalline Alumosilicate mit definierter Gitterstruktur. Im Allgemeinen enthalten diese austauschbare Alkali- oder Erdalkalitionen. Als primäre Bauteile in der Gitterstruktur dienen kristalline $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, welche sich jeweils ein Sauerstoffatom mit den benachbarten Tetraedern teilen [15, 16]. Die Tetraeder können auf verschiedene Weise miteinander zu den sekundären Bauelementen verknüpft werden. Der Ausgleich der negativen Ladungen der $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraeder erfolgt durch den Einbau von positiven Metallionen des Kaliums, Natriums und Calciums [14], wobei diese sich sowohl im Bereich der Poren als auch der Hohlräume befinden [50]. Aus Kombinationen dieser Baueinheiten werden Oktaederstümpfe („Sodalith“-Struktur) geformt [14], wobei sich abhängig vom Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 , auch Modul genannt, aus diesen „Sodalithkäfigen“ verschiedene Grundgerüste ausbilden, siehe Abbildung 15. Ist das Modul¹⁷ 1-2 wird von ZMS des Typs A gesprochen, bei 1-2 bzw. 2-5 wird als ZMS Typ X bzw. Y bezeichnet [15, 16].

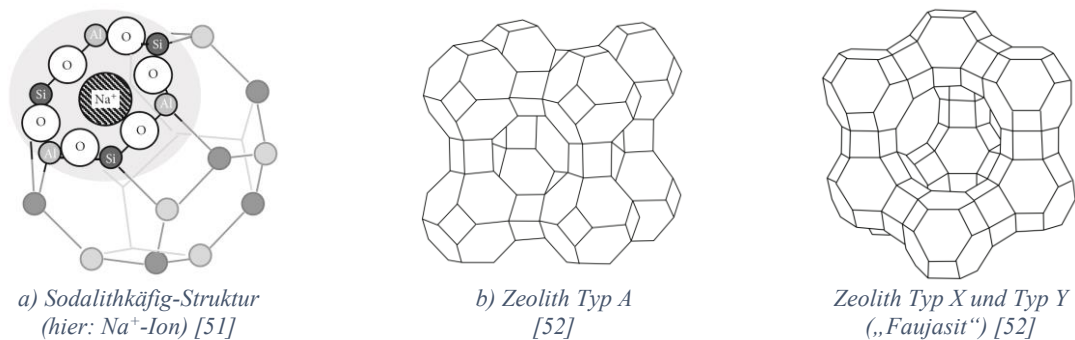


Abbildung 15: Struktur von Zeolithen

Die Metallkationen sind frei austauschbar und erlauben somit eine Modifizierung der Molekularsiebe bzw. deren Porenweite [14]. Der Einbau anderer Kationen, von z.B. Li, Sr oder Ag, ist ebenfalls möglich (vgl. [53]). In Tabelle 7 werden typische ZMS inklusive deren effektiven Porenöffnungen¹⁸ angegeben. An ZMS werden bevorzugt polare (z.B. Wasser) oder leichtpolarisierbare Moleküle (z.B. CO_2) adsorbiert – ZMS besitzen somit oft hydrophilen Charakter [30]. Obwohl es sich bei Adsorption von polaren Substanzen um eine (starke) Physisorption handelt, ist das Sorptions-gleichgewicht von (fast) irreversiblen Charakter [14]. Insbesondere ZMS 13X besitzt eine sehr große Wasseradsorptionskapazität, wobei zur vollständigen Desorption hohe Temperaturen ($> 400\text{ °C}$ bei Kondensatordruck von 56 hPa) notwendig sind [54]. Durch Dealuminierungsverfahren können jedoch hydrophobe ZMS (z.B. „ZSM 5“ bzw. „Pentasil“) hergestellt werden, welche zur selektiven Adsorption unpolarer organischer Verbindungen aus feuchten Abluftströmen geeignet sind [17].

¹⁷ Modul laut [14, 17] 1-3 bei Typ X und 3-6 bei Typ Y

¹⁸ Effektive Porenöffnung: Grenze des kritischen Moleküldurchmessers bei dem noch adsorbiert werden kann. Weicht aufgrund verschiedener Effekte (z.B. Elastizität der Moleküle) von der tatsächlichen Porenöffnung ab [14].

Tabelle 7: Überblick über häufig eingesetzte Zeolith-Typen mit deren effektiven Porendurchmessern [14]

Zeolith Typ	Metall-kation	Bezeichnung		Effektive Porenöffnung [Å]	Adsorbierbare Moleküle ¹⁾ (Auszug aus [14, 50])
A	K ⁺	KA	3A	3,8	He, H ₂ , Ne, Ar, CO, N ₂ , H ₂ O; O ₂ , (CO ₂ , NH ₃ , H ₂ S)
	Na ⁺	NaA	4A	4,2	Ne, Ar, O ₂ , Kr, Xe, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ ,
	Ca ²⁺	CaA	5A	5,0	Kr, Xe, n-C ₄ H ₁₀ bis C ₁₈ H ₃₈
X	Ca ²⁺	CaX	10X	8,0	C ₃ H ₈ bis n-C ₂₂ H ₄₆ , Benzol, Toluol
	Na ⁺	NaX	13X	9-10	Benzol, Toluol
Y	Na ⁺	NaY	-	9-10	-
-	Na ⁺	-	ZSM-5	6	-

¹⁾ Generell: Wenn an ZMS 3A adsorbierbar, dann ebenfalls an 4A usw.
kursiv: Weist auf Inkonsistenzen zwischen [14] & [50] hin
(kursiv): Laut [50] geringe Adsorbierbarkeit

3.3.1.2.2. Kieselgel

Kieselgele (Handelsname: Silicagel) bestehen zu > 99 % aus amorphem Siliziumdioxid mit einer feinporösen Struktur (2-12,5 nm). Das Netzwerk baut sich aus Siliziumatomen auf, welche dreidimensional über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind, wobei endständig im Netzwerk OH-Gruppen hängen. Da Wasserstoffbrücken zwischen diesen Gruppen und z.B. Wasser gebildet werden, weisen Kieselgele eine ausgeprägte Hydrophilie auf. Durch Variationen bei der Produktion kann die Porenstruktur festgelegt und somit verschiedene Sorten hergestellt werden [14–16].

Eine grobe Einteilung kann nach eng- und weitporigen Kieselgelen erfolgen, wobei sich Unterschiede hinsichtlich der Beladungskapazität bzw. der Abhängigkeit des Verlaufs dieser vom Partialdruck des Adsorptivs (z.B. des Wassers) ergeben. Generell werden Silicagele wegen ihrer großen Beladungskapazität für Wasserdampf häufig als Trocknungsmittel für Gase eingesetzt [14]. Die Regeneration kann über Temperaturerhöhung auf ca. 150 °C erfolgen [16].

Kieselgele können aber auch in PSA-Anlagen eingesetzt werden, z.B. um aus Biogas in einem System sowohl Wasser als auch CO₂ abzutrennen und somit Bio-CH₄ zu produzieren. Allerdings ist die geringe Selektivität nicht vorteilhaft [55] – durch nicht unerhebliche Adsorption von CH₄ wird die CH₄-Ausbeute reduziert.

3.3.1.2.3. Aktivtonerde

Unter Aktivtonerde versteht man Adsorbentien, die zu mehr als 85 % aus Al₂O₃ bestehen [17]. Die Herstellung erfolgt z.B. aus Fällungsprozessen oder Aluminiumhydroxid aus dem Bayerprozess. An den OH-Gruppen der Porenwände werden bevorzugt polare Moleküle (z.B. Wasser) mittels Chemisorption adsorbiert. Aktivtonerde werden wegen der Hydrophilie selbst bei erhöhten Temperaturen zur Heiß-Gastrocknung eingesetzt [15, 16].

3.3.1.3. Vergleich der Adsorbentien

Um die Eignung bestimmter, industriell üblicher Adsorbentien für eine bestimmte Trennaufgabe abschätzen zu können, ist ein Vergleich hinsichtlich der in Kap. 3.1.3 näher beschriebenen Kenngrößen, siehe Tabelle 8, und die Gegenüberstellung ausgewählter Vor- und Nachteile, siehe Tabelle 9, hilfreich.

Tabelle 8: Kenngrößen zur Charakterisierung verschiedener Adsorbentien nach [15] bzw. [30]¹⁾

Adsorbens	Rütteldichte [kg/m ³]	Scheinbare Dichte [kg/m ³]	Wahre Dichte [kg/m ³]	Spez. Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen (Mikrop./Makrop.) [l/kg]	Spez. Wärmekapazität ¹⁾ [J/(kgK)]
Aktivkoks	≈ 600	900	1900	≈ 100	0,05-0,1/0,2-0,3	850
Aktivkohle	300-500	600-800	2000-2200	600-1500	0,25-0,5/0,4-1,0	850
Kohlenstoff- molekularsieb	–	620	–	< 100	–	1000
Zeolith	600-900	1100-1500	2600	500-1000	0,25-0,3/0,3-0,4	900
Kieselgel	400-800	1100	2200	250-850	0,3-0,45/0,05-0,1	920
Aktivtonerde	700-800	1200	3000	100-400	≈0,4/0,1	920

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile verschiedener Adsorbentien

Adsorbens	Vorteile	Nachteile
Aktivkohle	<ul style="list-style-type: none"> • Relativ gute Adsorption von CO₂ und Kohlenwasserstoffen bei guter Desorptionsfähigkeit [30, 56] • N₂- und CO-Adsorption ebenfalls möglich → Abtrennung aller Adsorptive nur mit AC aus Feedgas, siehe Tabelle 11, möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Selektivität • Geringere Beladungskapazitäten als Adsorbentien für z.B. CO und N₂
Kohlenstoff- molekularsieb	<ul style="list-style-type: none"> • U.a. gut für O₂-Adsorption geeignet [56] • Gute Selektivität (CO₂/CH₄) [57] • Eher günstig (≈10 €/kg) [55] 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringere CO₂-Beladungskapazität als viele Aktivkohlen [57]
Zeolith	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Adsorption von polaren Molekülen (z.B. CO) aber auch CH₄ und N₂ [56] 	<ul style="list-style-type: none"> • Regeneration durch Druckabsenkung für bestimmte Gase (z.B. CO₂) aufgrund starker adsorptiver Bindung schwierig
Kieselgel	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Eignung für Adsorption von Wasser [56] • Sehr günstig (≈2 €/kg) [55] 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Selektivität (z.B. CO₂-CH₄) [55] • Für andere Adsorptive nur geringe Beladungskapazitäten • Für vollständige Regeneration u.U. Temperaturerhöhung nötig
Aktivtonerde	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Adsorption von Wasser [56] mittels Chemisorption 	<ul style="list-style-type: none"> • Desorption von Wasser durch Druckabsenkung aufgrund starker adsorptiver Bindung nicht möglich

Nachdem H₂ eine geringe Adsorptionsaffinität an den meisten Adsorbentien hat [58], wird H₂ in weiterer Folge als nicht-adsorbierbar angesehen.

3.3.2. Alternative Verfahren zur PSA

Ob zur Gastrennung die PSA oder ein anderes thermisches Trennverfahren (z.B. Destillation, Absorption oder mittels Membrantrennung) eingesetzt wird, hängt in erster Linie von den Eigenschaften der PSA und den Anlagenkosten ab [30].

Eine der wesentlichen Vorteile von PSA-Verfahren ist die Möglichkeit ein hochreines Produkt (Raffinat) herzustellen. Besteht das Gasgemisch aus mehr als zwei Komponenten, so fällt ein Restgas (Tailgas) mit niedriger Reinheit an. Dieses kann je nach Zusammensetzung für weitere Prozesse verwendet werden. Nachteilig beim Druckwechselverfahren ist die für gewöhnlich geringere Produktausbeute im Vergleich zu anderen thermischen Trennverfahren, welche sich zwar durch Anpassungen (z.B. Anzahl der Adsorber) steigern ließe, diese aber mit hohen Kapitalkosten verbunden sind. Eine PSA-Anlage kann außerdem bei geringer Anlagengröße kostengünstiger als andere Trennverfahren (v.a. kryogene Verfahren) operieren [30].

Ist nicht die Ausbeute, sondern die Produktreinheit, das entscheidende Kriterium und das Feedgas günstig, so eignet sich die Gastrennung mittels PSA besonders. Ein weiteres Entscheidungskriterium ist, ob das Ausgangsgasgemisch bei gewünschten Druckniveaus vorliegt, nachdem für die Verdichtung große Mengen an teurer, mechanischer Energie eingesetzt werden müssen [30].

Obwohl das Feedgas im in dieser Arbeit untersuchten Fall aus der Gaserzeugung mittels Biomasse stammt und mit näherungsweise atmosphärischem Druck aus der Gasreinigung und Gaskonditionierung in die PSA eintritt, ist die nötige Verdichtung des Feedgases in diesem Fall nur bedingt von Nachteil. Denn für eine nachfolgende Speicherung des H_2 mit den in der Fahrzeugtechnik nötigen hohen volumetrischen Energiedichten ist ohnehin eine Verdichtung auf einen Druck von mehreren Hundert bar – laut [9] ca. 350-700 bar – nötig. Trotzdem spielt der H_2 -Anteil im Feedgas aus energetischer Sicht eine Rolle, da alle anderen Komponenten im Feedgas ebenfalls auf Adsorptionsdruck verdichtet werden müssen.

Im Bereich der Herstellung von H_2 mit hoher Reinheit sind laut [59] neben der PSA v.a. folgende konventionelle Gastrennverfahren zu nennen: Membrantrennverfahren und kryogene Verfahren. Die TSA ist durch den langsam ablaufenden Wärmetransport während der Regeneration auf niedrige Adsorptiv-Konzentrationen im Feed limitiert [60] und wird deshalb ebenfalls nicht als Alternative vorgestellt. Mittels kryogener Trennung kann laut [61] nur H_2 mit einer Reinheit von maximal etwa 99 Vol.% hergestellt werden, weshalb dieses Trennverfahren nicht näher beschrieben wird.

In Tabelle 10 sollen die durch die drei Verfahren erzielbaren H_2 -Reinheiten bzw. H_2 -Ausbeuten gegenübergestellt werden. Es zeigt sich, dass die Druckwechseladsorption als einziges konventionelles Gastrennverfahren die in ISO 14687 [1] geforderte Reinheit für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen ermöglicht. Laut [62] könnte ein Hybridsystem bestehend aus Membrantrennverfahren und PSA eine Erhöhung der H_2 -Ausbeute ermöglichen ohne bei der Reinheit Abstriche machen zu müssen. Nachdem das H_2 -haltige Gas nach der Membrantrennung als Permeat mit niedrigem Druck vorliegen würde, könnte ein solches System eine erneute Verdichtung nötig machen – Resultat: höherer Stromverbrauch.

Membrantrennverfahren

Bei Gastrennverfahren mittels Membranen wird die unterschiedliche Permeabilität verschiedener Gaskomponenten durch die Membran (dünne Oberfläche) ausgenutzt. Anhand Abbildung 16 kann das Prinzip erklärt werden: Das unter erhöhtem Druck aufgegebene Feed wird durch die Membran in zwei Fraktionen getrennt – das Retentat und das Permeat – wobei sich jene Gaskomponenten mit erhöhter Permeabilität (z.B. H₂) im Permeat anreichern und vice-versa.

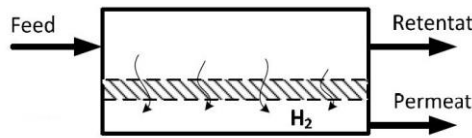


Abbildung 16: Trennprinzip an einer Membranmoduls (modifiziert aus [58])

Um für eine große Molenstromdichte J_i durch die Membran ins Permeat zu sorgen muss eine große Triebkraft aufgebracht werden. Deshalb muss gemäß den in Gleichung (3-25) dargestellten Gesetzmäßigkeiten ein möglichst großer (Partial-)Druckgradient zwischen Feed und Permeat herrschen. Aus diesem Grund liegt das Permeat im Vergleich zum Feed- und Retentat bei deutlich niedrigeren Drücken vor. Eine weitere Möglichkeit die Molenstromdichte zu erhöhen ist es, die Dicke der Membran $\delta_{Membran}$ möglichst klein zu halten, wobei man irgendwann auf Limitierungen aufgrund der Festigkeit stößt.

$$J_{H_2} \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s} \right] = \frac{Pe_{H_2} \cdot (p_{H_2,Feed} - p_{H_2,Permeat})}{\delta_{Membran}} \tag{3-25}$$

In konventionellen Membrantrennanlagen werden überwiegend solche aus Polymermaterialien eingesetzt, wobei diese hinsichtlich der maximal möglichen Reinheit aufgrund der geringen Selektivität begrenzt sind [60]. Mit den im Entwicklungsstadium befindlichen Verfahren mit anorganischen Membranen auf Metallbasis (z.B. Pd- bzw. Pd-Legierungs-Membranen) lassen sich deutlich größere H₂-Reinheiten (> 99,999 Vol.% laut [61]) erzielen. Ein Vorteil von Membranverfahren sind, dass sie modular aufgebaut und bestehende Anlagen somit leicht an die benötigten Kapazitäten angepasst werden können.

Der Druckverlust ist bei der Abtrennung von H₂ aus der in dieser Arbeit untersuchten Gasmischung nachteilig, da dieser als Produkt bei hohem Druckniveau vorliegen sollte um die für die nachfolgende Verdichtung auf das gewünschte Druckniveau nötige mechanische Energie möglichst gering zu halten.

Tabelle 10: Gegenüberstellung der Größenordnung von KPIs gängiger Gastrennverfahren zur H₂-Anreicherung laut [63]

Gastrennverfahren	H ₂ -Reinheit [Vol.%]	H ₂ -Ausbeute [%]
Druckwechseladsorption	99+	65-90
Membrantrennverfahren (Polymermembran)	90-95	85-90
Kryogene Verfahren	90-95	90-95

Reinheit und Ausbeute sind von diversen Faktoren (Feedgas, Druckniveaus, ...) abhängig: z.B. laut [61] ist die mittels kryogenem Verfahren erzielbare Reinheit max. 99 Vol.% oder die Ausbeute ließe sich laut [63] im Falle der Membrantrennung durch zusätzliche Membranfläche erhöhen.

4. Versuchsaufbau der Druckwechseladsorptionsanlage

Der Versuchsaufbau kann anhand folgenden Fließbilds erläutert werden, siehe Abbildung 17. Die wesentlichen Anlagenkomponenten sind:

- Gasversorgung inkl. Massendurchflussregler-Gasmischstand und Prozessvisualisierung
- PSA-Anlage inkl. Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) und Prozessvisualisierung
- Gasanalytik, bestehend aus Gasanalysatoren zur kontinuierlichen online Gasmessung und einem Gaschromatographen (GC)
- Nachbrennkammer bzw. Gasfackel

Diese Anlagenkomponenten und weitere für die Versuchsdurchführung notwendige Vorbereitungsmaßnahmen sollen in weiterer Folge überblicksmäßig beschrieben werden. Auf die Nachbrennkammer bzw. die Fackel wird in weiterer Folge nicht eingegangen. Sie dient lediglich dazu, dass brennbare und/oder toxische Verbindungen (z.B. CO) unschädlich gemacht werden.

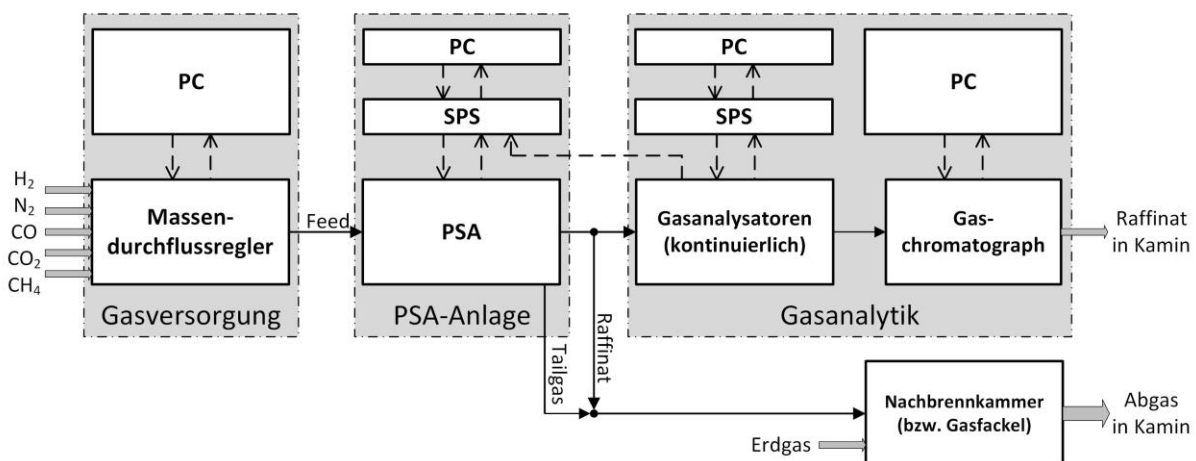


Abbildung 17: Grundfließbild des Versuchsaufbaus

4.1. Gasversorgung

Aufgabe der Gasversorgung ist es ein aus Reingasen zusammengesetztes Feedgas zur Verfügung zu stellen. Die Zusammensetzung dieses Gasmischs soll im Wesentlichen jener entsprechen, die sich aus der Gaserzeugung mittels Biomasse und nachgeschalteter Gasreinigung sowie Gaskonditionierung ergibt. In Abbildung 18 werden die wesentlichen Verfahrensschritte der dafür notwendigen Prozesskette dargestellt. Auf die einzelnen Verfahrensschritte wird in weiterer Folge nicht mehr eingegangen.

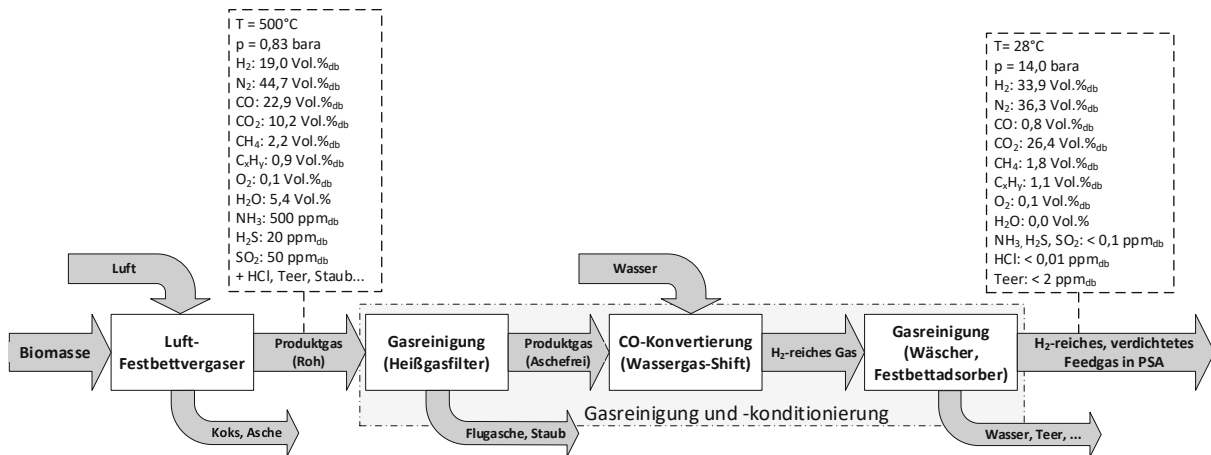


Abbildung 18: Grundfließbild – PSA-Feedgas (Betriebsparameter und Gaszusammensetzungen¹⁹ laut [64])

In den in dieser Arbeit vorgestellten PSA-Versuchen wird Argon (Ar), O₂ und andere Kohlenwasserstoffe als CH₄ im PSA-Feedgas vernachlässigt, obwohl diese in der Realität laut [64] und Überlegungen zu Ar-Massenbilanzen in ähnlichen Konzentrationen wie CO vorliegen würden. Außerdem wird davon ausgegangen, dass durch die Gasreinigung im Gasstrom enthaltenes Wasser (H₂O) bzw. andere Verunreinigungen (Schwefelverbindungen, Teer, ...) abgeschieden werden und deren Einfluss auf den PSA-Prozess deshalb in dieser Arbeit vernachlässigt werden können.

Daraus ergibt sich ein trockenes PSA-Feedgas mit maximal fünf Gaskomponenten: H₂, CO, CO₂, CH₄ und N₂. Nachdem CO₂ sehr gut an ZMS adsorbiert aber durch Druckabsenkung nur schlecht desorbiert werden kann [30, 41], muss das CO₂ vor dem Eintritt in die ZMS-Schüttung, z.B. durch AC oder CMS, abgetrennt werden. Für die in Kapitel 5 näher beschriebenen Versuche sollten die in Tabelle 11 angeführten Feedgas-Zusammensetzungen bei einem Feedgas-Volumenstrom von etwa 0,6-0,8 Nm³/h eingestellt werden. Die in den ZMS eintretenden Feedgas-Gemische entsprechen jenen, die sich durch vorhergehende, vollständige CO₂-Abtrennung ergeben. Wird auf Zumischung einer oder mehrerer Gaskomponenten verzichtet, so werden die betreffenden Komponenten durch mehr H₂ ersetzt. Dadurch kann der Einfluss der MK-Adsorption abgeschätzt werden.

Tabelle 11: Soll-Zusammensetzung des PSA-Feedgases für Versuche

Adsorbens	PSA-Feedgasgemisch						
	Nr. [-]	Gase	H ₂ [Vol.-%]	N ₂ [Vol.-%]	CO [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	CH ₄ [Vol.-%]
Aktivkohle	1	H ₂ -CO-CO ₂	72,6	-	0,8	26,6	-
	2	H ₂ -N ₂ -CO-CO ₂	36,0	36,5	0,8	26,6	-
	3	H ₂ -N ₂ -CO-CO ₂ -CH ₄	34,2	36,5	0,8	26,6	1,8
Zeolith	4	H ₂ -N ₂	50,2	49,8	-	-	-
	5	H ₂ -N ₂ -CO	49,1	49,8	1,1	-	-
	6	H ₂ -N ₂ -CO-CH ₄	46,6	49,8	1,1	-	2,5

¹⁹ Ar-Gehalt wird nicht angegeben, muss aber im Produktgas enthalten sein da Luft das Vergasungsmittel ist

4.1.1. Massendurchflussregler-Gasmischeinheit

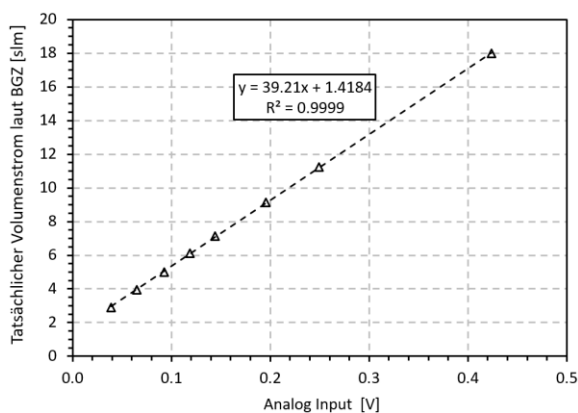
Die Gase stammen entweder aus Gasflaschen (CO , CO_2 und CH_4) oder werden direkt der Gasversorgung im ICEBE Technikum entnommen (H_2 und N_2). Die Einstellung der jeweiligen Konzentrationen im Feed erfolgte durch fünf Massendurchflussregler (MFC, engl.: „Mass Flow Controller“). Die jeweils an einen MFC angeschlossenen Gase wurden am Austritt der MFC-Einheit in der Feedleitung zusammengefasst. Der Vordruck vor den MFCs wurde auf jeweils 2 bara eingestellt.

Die Messgenauigkeit der MFCs ist meist vom maximal einstellbaren Volumenstrom abhängig (z.B. $\pm 1\%$ von \dot{V}_{Maximal}), weshalb der zum Teil recht große maximale Volumenstrom, z.B. 100 slm im Falle des H_2 -MFC, zu großen Messungenauigkeiten führen kann. In Tabelle 22 im Anhang B sind Informationen zur Reinheit der fünf Gaskomponenten (inkl. möglicher Verunreinigungen) sowie zu den jeweiligen MFCs angeführt.

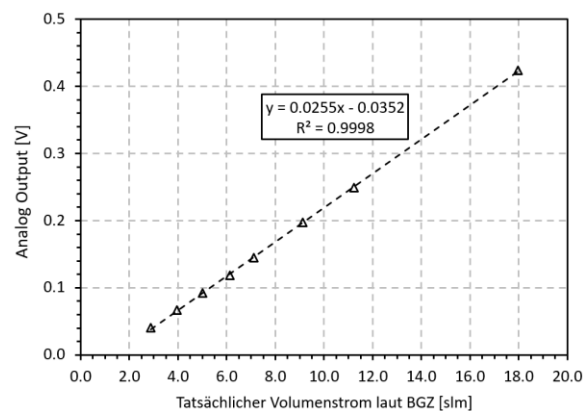
4.1.2. Kalibration der Massendurchflussregler

Um einen wohldefinierten Volumenstrom einstellen zu können, wurden die MFCs im Vorhinein auf die entsprechende Gaskomponente im später einzustellenden Volumenstrombereich kalibriert. Dazu wurde folgende Vorgangsweise gewählt:

1. Einstellung des Soll-Volumenstroms am MFC und Aufzeichnung der entsprechenden Spannungen (Analoginput „AI“ bzw. Analogoutput „AO“) in Labview™.
2. Ermittlung des tatsächlichen Normvolumenstroms mithilfe des Raffinat-Balgengaszählers, wobei die Ermittlung der Zustandszahl laut [65] erfolgt.
3. Gegenüberstellung der Ergebnisse verschiedener Messpunkte in zwei Diagrammen und Erstellung von Trendlinien (nachfolgend beispielhaft für N_2 in Abbildung 19 dargestellt).
4. Implementierung der aufgenommenen Trendlinien als Regelungsfunktionen in Labview™.



a) Funktioneller Zusammenhang zwischen tatsächlichem Volumenstrom und Analog-Input



b) Funktioneller Zusammenhang zwischen tatsächlichem Volumenstrom und Analog-Output

Abbildung 19: Kalibration der MFCs - Ermittlung der Regelungsfunktionen für z.B. den N_2 -MFC

4.2. Druckwechseladsorptionsanlage

Im Mittelpunkt der Versuchsanlage „Teststand Wasserstoffaufbereitung“ steht die in Abbildung 20 dargestellte PSA-Anlage. Die Anlage kann sowohl im Überdruck (für den Adsorptionsvorgang) als auch im Unterdruck (für den Desorptionsvorgang) betrieben werden. Genauer gesagt handelt es sich also um eine VPSA-Anlage (engl. „Vacuum Pressure Swing Adsorption“), siehe Kapitel 3.3. Zum einfacheren Verständnis wird diese in weiterer Folge trotzdem als PSA bezeichnet.

Nachdem die PSA-Anlage nach längerem Stillstand wieder in Betrieb genommen wurde und im Laufe der Versuchskampagne aus prozesstechnischen Gründen im Vergleich zu früheren Versuchskampagnen, siehe [58, 66–68], einige Veränderungen (z.B. Prozessvisualisierung, Anlagenkomponenten, Leitungsführung, ...) vorgenommen wurden, soll nachfolgend der derzeitige Stand ausführlich beschrieben werden. Für weitere Informationen wird auf die Anlagendokumentation im Anhang A verwiesen.

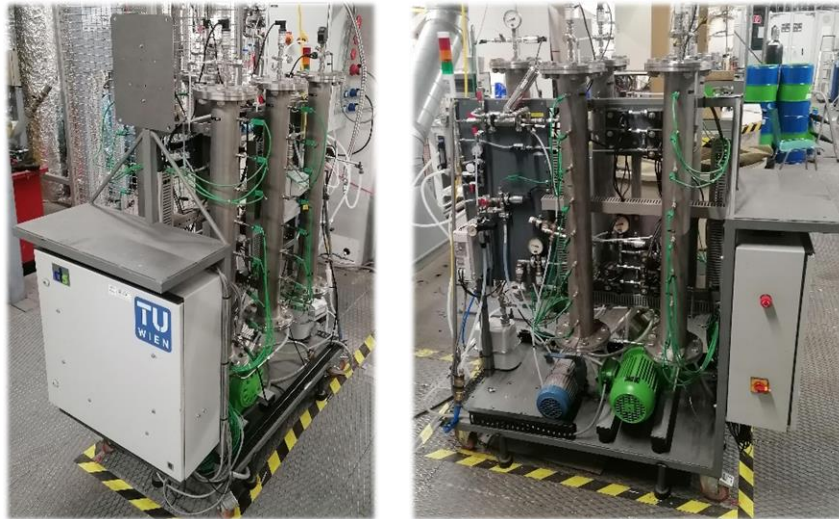


Abbildung 20: Druckwechseladsorptionsanlage im ICEBE Technikum der TU Wien (Vorder- und Seitenansicht)

4.2.1. Hauptkomponenten

Die PSA besteht im Wesentlichen aus nachfolgend beschriebenen Hauptkomponenten. Zum besseren Verständnis wird auf das R&I-Fließbild im Anhang D sowie das in Abbildung 22 dargestellte Fließbild verwiesen.

- **Druckbehälter:**
 - Adsorptionskolonnen: Die Sorptionsvorgänge finden in den vier baugleichen Adsorptionskolonnen („K₁“ bis „K₄“) statt. Diese sind aus nahtlosen DN80-Rohren aus 1.4401 und dazu passenden Flanschen aus 1.4401 gefertigt. Ihr Volumen beträgt jeweils ca. 4,72 Liter. An jeweils acht Positionen pro Kolonne sind über die Höhe verteilt am Behältermantel Rohrverschraubungen eingeschweißt. Diese werden v.a. zum Anbringen von Thermoelementen genutzt, könnten aber auch z.B. zum Entnehmen von Gasproben verwendet werden. An den Blindflanschen sind Rohrverschraubungen für

die Gaszufuhr bzw. –abfuhr eingeschweißt. In der Anlagendokumentation (Anhang A) eine Schnittdarstellung inkl. Abmessungen abgebildet.

Die Adsorbensschüttung ruht auf einem Trägerrost, der auf dem Blindflansch beim Kolonneneintritt steht. Um einen Austrag von Adsorbenspartikeln verhindern zu können, werden am Kolonnenein- und -austritt Vorkehrungen getroffen (Filtereinsätze aus Drahtgewebe und Filtervlies, sowie Quarzwolle). Sollen schichtweise verschiedene Adsorbentien eingefüllt werden, werden diese durch Vlies und Drahtgewebe voneinander getrennt. Durch diese Einbauten sind circa 4 cm der Kolonnenhöhe belegt, weshalb das tatsächliche freie Kolonnenvolumen ca. 4,51 Liter beträgt.

- Pufferbehälter (engl. „Buffertank“): Praktisch ident zu K₁-K₄ wurde der Pufferbehälter („K₅“) ausgeführt. Der wesentliche konstruktive Unterschied besteht darin, dass keine Rohrverschraubungen am Behältermantel eingeschweißt sind. Er dient nur dem Zweck, eine kontinuierliche online Gasmessung (siehe Kapitel 4.3) zu ermöglichen, indem stets genügend Raffinat bei gewünschtem, konstantem Druck zur Verfügung steht und dadurch der Druck in K₁-K₄ während dem Adsorptionsvorgang konstant gehalten werden kann.
- **Thermoelemente:** Das Temperaturprofil in K₁-K₄ während den Sorptionsvorgängen kann durch Thermoelemente bestimmt werden. Dazu sind pro Adsorptionskolonne jeweils 7 bzw. 8²⁰ Thermoelemente vom Typ K angebracht (T_{XY}²¹), die bis in die Mitte der Adsorber ragen. Zusätzlich sind Thermoelemente (Typ K) vor und nach der Membranpumpe, in der Tailgas- und Raffinatleitung sowie eines zur Bestimmung der Umgebungstemperatur installiert.
- **Druckmessung:** Insgesamt acht Drucksensoren (tecsis, Typ P3249S75001) (je einer pro Druckbehälter sowie vor- und nach der Membranpumpe und vor der Vakuumpumpe) sind installiert. Ihr Messbereich liegt zwischen 0 und 10 bara. Zusätzlich sind fünf Manometer (nach Membranverdichter, in N₂-Leitung, vor Vakuumpumpe, in K₅, vor Analytikleitung) installiert.
- **Ventile, Kugelhähne und sonstige Anlagenkomponenten:**
 - Magnetventile: Insgesamt 19 2/2-Wege Magnetventile sind mithilfe der SPS ansteuerbar: a) acht Stück (PV_{X1}, PV_{X2}) sind stufenlos einstellbar (Bürkert, maximaler Betriebsdruck 12bar) und b) elf Stück (SV_{X1}, SV_{X2}, SV01, SV02, SV03) sind als Öffnungs- bzw. Sperrventile ausgeführt (End-Automation, verschiedene mögliche Betriebsdrück-Niveaus zwischen 0-4,5 bara und 0-15 bara).²²

²⁰ Die achten Thermoelemente wurden erst nach VA-9-1 (siehe Kapitel 5) angebracht. Davor waren die obersten Rohrverschraubungen am Behältermantel mit Verschlusskappen verschlossen.

²¹ X steht hier für die Nr. der Adsorptionskolonne: 1-4; Y steht hier für die Nr. des Thermoelements: 1-8, wobei die Nr. mit der Entfernung vom Kolonneneintritt ansteigt.

²² X steht hier für die Nr. der Adsorptionskolonne: 1-4.

- Druckhalteventil (RV-02): Dieses federbelastete Überströmventil (End-Automation, Betriebsdruck 0,4-6 bar(g), Gehäuseprüfdruck 60 bara) dient zum Einstellen des maximalen Drucks im Pufferbehälter bzw. den Adsorptionskolonnen.
- Kugelhähne: Mithilfe von diversen Kugelhähnen kann manuell in den Anlagenbetrieb eingegriffen werden, z.B. zur Notspülung mit N₂, wobei zusätzliche Kugelhähne vorgesehen wurden um die Versuchsdurchführung möglichst flexibel gestalten zu können. Für einen störungs- und fehlerfreien Anlagenbetrieb wurde eine Schrittkette ausgearbeitet, siehe Anlagendokumentation im Anhang A.
- **Membranverdichter:** Das Feedgas wird durch eine neue Membranpumpe (KNF, Typ N630.1.2SP.9E) auf das gewünschte Druckniveau verdichtet. Der maximal zulässige Betriebsdruck liegt bei 8 bara, der minimal erforderliche Vordruck bei 120 mbara. Die Förderleistung kann mithilfe eines Frequenzumrichters stufenlos geregelt werden (max. 58 l/min). Insbesondere bei längerem Betrieb sollte die Wasserkühlung eingeschaltet werden. Werden festgelegte Druckniveaus unter- bzw. überschritten wird eine Notabschaltung der PSA eingeleitet (Grenzwerte: $P_{01_Min} = 0,1$ bara bzw. $P_{02_Max} = 8$ bara).
- **Vakuumpumpe:** Zur Erzeugung von Unterdruck bei der Desorption wird eine Membranpumpe (Pfeiffer Vacuum, Typ MVP 020-3AC) eingesetzt. Der maximale N₂-Fördervolumenstrom beträgt 1,2 m³/h, der maximal erreichbare Unterdruck ca. 3 mbara. Um die Vakuumpumpe vor unzulässigem Überdruck (max. 1,1 bara) zu schützen, gibt es einen Bypass mit Überströmventil.
- **Balgengaszähler (BGZ):** Zur Bestimmung bzw. der Validierung des an den MFCs eingestellten Feedvolumenstroms und der Bestimmung der Raffinat- bzw. Tailgasmenge sind zwei Balgengaszähler (in weiterer Folge „Raffinat-BGZ“ bzw. „Tailgas-BGZ“ genannt) vorgesehen. Nur der Raffinat-BGZ (elster, BK-G2,5MT) ist mechanisch temperaturkompensiert. Dadurch wird der angezeigte Gaszählerstand auf eine Temperatur von 15 °C bezogen. Der Tailgas-BGZ (elster, BK-G2,5) ist nicht temperaturkompensiert. Zur Ermittlung des Normvolumenstroms muss deshalb mit 15 °C bzw. der tatsächlichen Tailgas-Temperatur rückgerechnet werden. Die Korrektur erfolgt über die Berechnung einer Zustandszahl [65]. Die beiden Balgengaszähler sind für einen Gasvolumenstrom zwischen 0,025 und 4 Nm³/h zugelassen und können bei maximal 1,5 bara betrieben werden. Eine Überschreitung dieses Drucks wird dadurch verhindert, dass an den Austritten (nahezu) atmosphärischer Druck herrscht. Austrittsseitig dürfen die BGZ deshalb nie versperert werden.
 - Impulsnehmer (IN): Mithilfe von an den BGZ angebrachten Impulsnehmern (Honeywell, Typ IN-Z61) kann eine Volumenstrommessung in der Prozessautomatisierung implementiert werden.
- **Schwebekörper-Durchflussmesser:** Damit können der Volumenstrom des Raffinats und des Feedgases zur Gasanalytik eingestellt werden: FI-F03 (Influx, Gas H₂, 0-15 l/min bei 1 atm) bzw. FI-F04 (Key Instruments, Gas Luft, 0,4-5 NI/min).

4.2.2. PSA-Prozess

Der Adsorptionsprozess der bestehenden Anlage folgt sieben Teilschritten, wobei jede der vier Adsorptionskolonnen zu einem bestimmten Zeitpunkt t unterschiedliche Teilschritte durchläuft. Die Schrittfolge wird zum besseren Verständnis in weiterer Folge für K_1 erklärt. Die anderen drei Kolonnen durchlaufen zyklisch dieselben Schritte. Die aufgelisteten Teilschritte können anhand Abbildung 21 veranschaulicht werden:

1. Adsorption: Einleitung des Feedgases in K_1 für die Adsorptionszeit t_{Ads} , wobei diese bereits mit Raffinat der vorherigen Adsorptionskolonne (K_4) auf Soll-Adsorptionsdruckniveau gebracht wurde. Der Adsorptionsdruck sowie die Adsorptionszeit werden in der SPS festgelegt („Sollwert Adsorption (bara)“ bzw. „Adsorption time (sec)“).
2. Druckausgleich: Druckausgleich mit der übernächsten Kolonne (K_3). Der Druckausgleich erfolgt über die Kopplungsleitung am Kolonnenaustritt. Das Druckniveau auf das abgesenkt werden soll, der „Sollwert Druckausgleich (bara)“ p_{Equil} , wird in der SPS vorgegeben.
3. Ausblasen (engl. „Blowdown“): Gegenstrom-Desorption bis zum atmosphärischen Druck
4. Desorption im Unterdruck: Gegenstrom-Desorption mithilfe der Vakuumpumpe bis zum vorgegebenen, in der SPS festgelegten, Unterdruck „Sollwert Desorption(bara)“.
5. Regeneration: Gegenstrom-Desorption, gegebenenfalls inklusive zusätzlichem Spülen (engl. „Purge“) mit Raffinat aus der im Adsorptionsschritt befindlichen vorletzten Kolonne (K_3) über die Kopplungsleitung ab erreichen von „Sollwert Desorption (bara)“ für „Dauer EIN (ms)“.
6. Erster Druckaufbau durch Druckausgleich mit K_3 , in der gerade adsorbiert wurde.
7. Druckaufbau auf gewünschten Adsorptionsdruck: Mit Raffinat aus K_4 , der sich gerade im Adsorptionsschritt befindet.

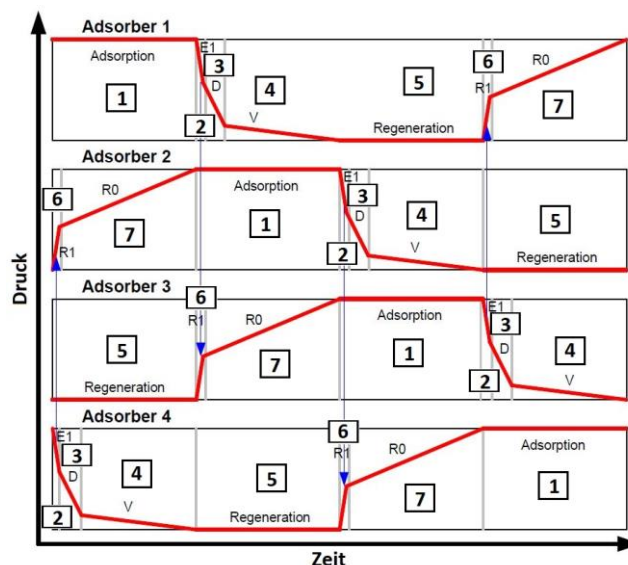


Abbildung 21: PSA-Zyklus mit sieben Teilschritten (modifiziert nach [58])

Um einen stationären Betriebspunkt gewährleisten zu können, sollte die PSA bei unveränderten Adsorptionsparametern mindestens 1-2 volle Zyklen durchlaufen. Erst danach kann z.B. die Bestimmung der Restkonzentrationen im Raffinat oder der H₂-Ausbeute für den jeweiligen Betriebspunkt repräsentativ erfolgen.

4.2.3. Prozessautomatisierung mittels speicherprogrammierbarer Steuerung

Die Prozessautomatisierung der PSA-Anlage erfolgt über ein B&R X20 I/O System. Dazu sind die gesamte angebrachte Sensorik (Druckmessbuchsen und Thermoelemente), siehe 4.2.3, sowie alle Magnetventile und die beiden Membranpumpen in einer speicherprogrammierbaren Steuerung („SPS“) durch „I/O-Mapping“ eingebunden. Die relevanten Messwerte sowie die Schaltzustände der Ventile und Membranpumpen können direkt im mittels Automation Studio programmierten Fließbild, siehe Abbildung 22, abgelesen bzw. eingestellt werden.

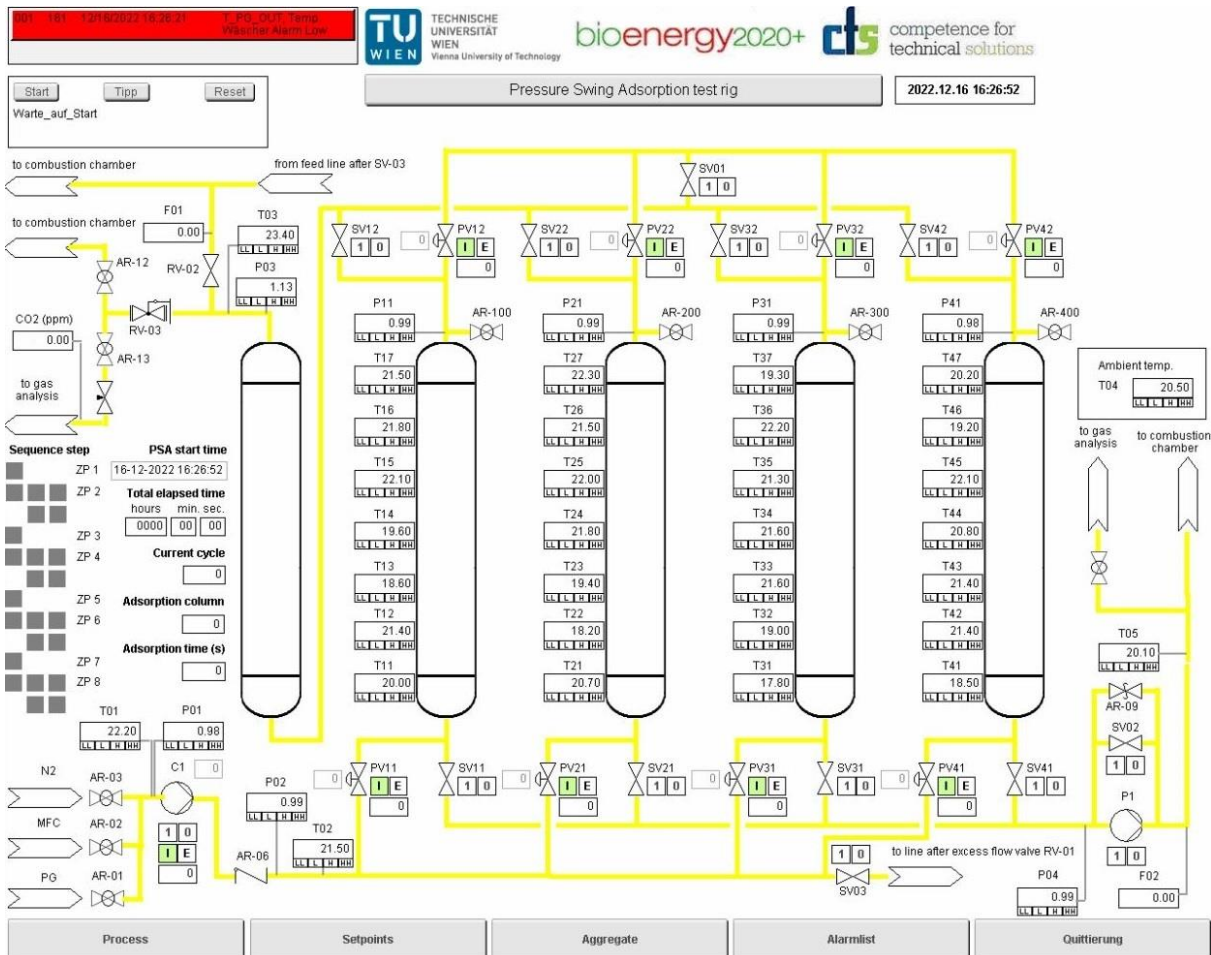


Abbildung 22: Benutzeroberfläche der SPS-Prozessvisualisierung – PSA Fließbild

Der Adsorptionsbetrieb erfolgt in der Regel automatisiert, die Ventile und Pumpen können aber auch manuell angesteuert werden. Der automatisierte Betrieb erfolgt entsprechend dem in „Automation Studio™“ erstellten Programm, wobei dazu Prozessparameter festgelegt werden müssen, siehe Abbildung 23. Die Dauer eines PSA-Zyklus wurde in dieser Versuchskampagne durch Einstellung der Adsorptionszeit festgelegt, kann aber auch durch andere Durchbruchbedingungen (eingestellter Temperaturanstieg bei Thermoelement T_{XY}) gesteuert werden. Nach Einstellung der gewünschten Parameter muss die Schaltfläche „Parameter übernehmen“ betätigt werden.

Die in Abbildung 23 in folgenden Gruppen eingeteilten Sollwerte wurden während der gesamten Versuchskampagne nicht verändert: „Druckeinstellungen bei Druckaufbau/Druckausgleich“, „Einstellungen Datenlogger“, „Reglerparameter Pumpe C1“ sowie „SV02-Drucksetpoints“.

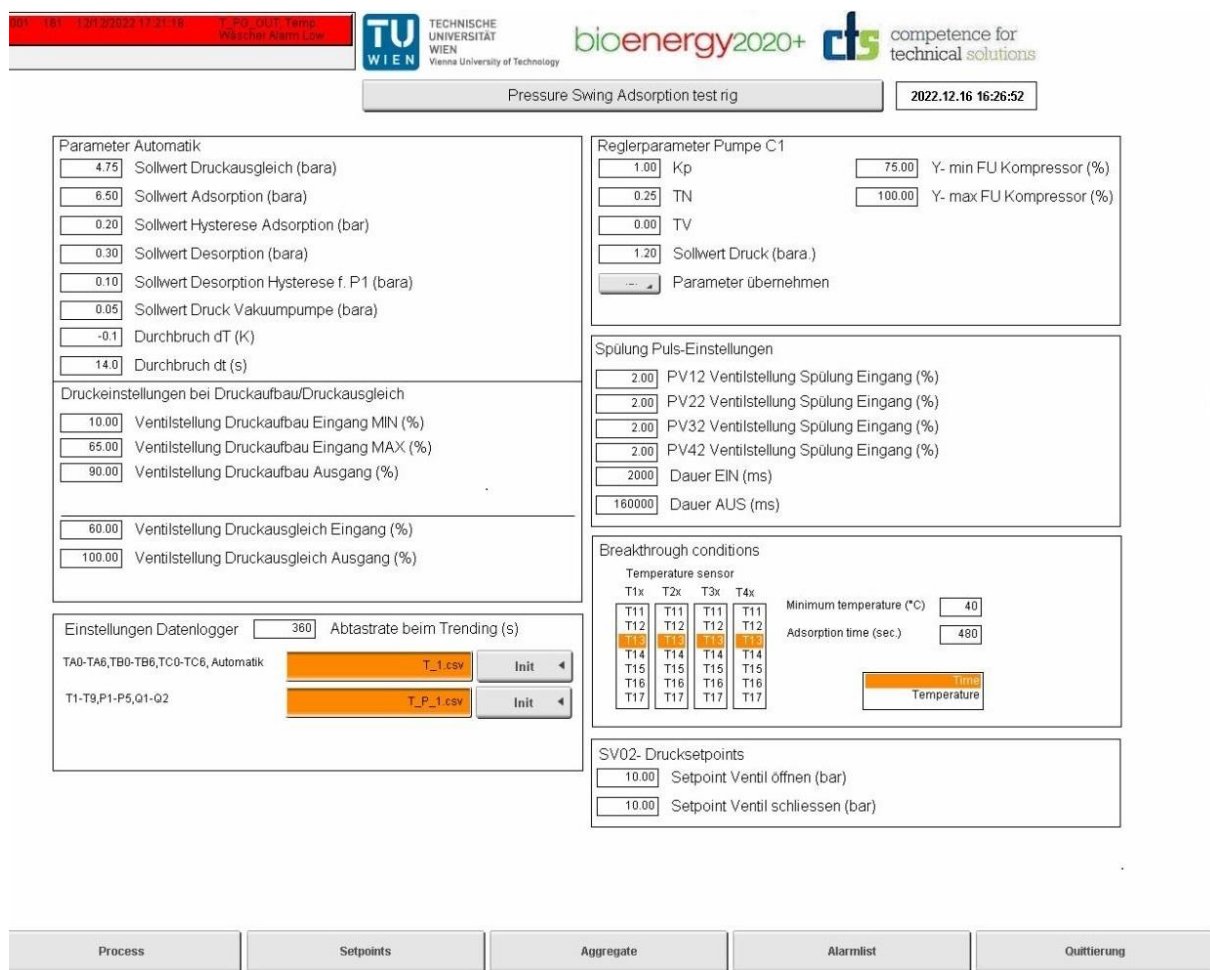


Abbildung 23: Benutzeroberfläche der SPS-Prozessvisualisierung – Einstellung der Prozessparameter

Die während dieser Versuchskampagne eingestellten Prozessparameter orientieren sich an vorherigen Kampagnen, siehe [58, 66–69]. Einige Parameter, z.B. die „Dauer AUS (ms)“, wurden im Laufe der Versuchsreihe jedoch mehrfach adaptiert um die in dieser Arbeit diskutierte Gastrennaufgabe zu optimieren. Sofern es für die Interpretation bzw. den Vergleich der Versuchsergebnisse wichtig ist, werden die entsprechenden Prozessparameter angeführt.

Die einstellbaren Prozessparameter wurden im Wesentlichen bereits in [67] erläutert, wobei nachfolgend einige genauer erklärt bzw. korrigiert werden²³:

- „Sollwert Adsorption“: Gewünschter Adsorptionsdruck P_{X1} , bis zu dem mit Raffinat aus $K_{(X-1)}$ druckbeaufschlagt wird. Solange der Druck erreicht ist, wird SV_{X2} geöffnet und Raffinat in den Pufferbehälter geleitet.
Am Druckhalteventil RV-02 sollte ein Druck eingestellt werden, der mindestens 0,05-0,1 bar über dem „Sollwert Adsorption (bara)“ liegt. Dadurch ist das notwendige Druckniveau für die kontinuierliche Analyse des Raffinats gewährleistet, solange Feedvolumenstrom und Feedzusammensetzung etwa jener in dieser Arbeit entsprechen.
- „Sollwert Desorption (bara)“: Bei Unterschreitung dieses Drucks (P_{X1}) wird mit dem gemeinsamen Spülvorgang, entsprechend den „Spülung Puls-Einstellungen“, begonnen. Es wird gleichzeitig die K_X sowie $K_{(X-1)}$ durch öffnen von PV_{X1} und $PV_{(X-1)1}$ entsprechend den „Spülung Puls-Einstellungen“ gespült, nachdem gleichzeitig SV_{X1} und $SV_{(X-1)1}$ geöffnet sind. Falls Spülen vorgesehen ist, wird deshalb jede Kolonne mindestens zweimal mit Raffinat gespült.
- „Sollwert Druck Vakuumpumpe (bara)“: Bis zu diesem Druck (P_{04}) bleibt die Vakuumpumpe eingeschalten. Wird der Druck unterschritten, schaltet sie sich zunächst aus und erst wieder ein, wenn der Druck P_{04} zuzüglich dem bei „Sollwert Desorption Hysterese f. P1“ eingestellten Wert erreicht wird.
- „Dauer EIN (ms)“: Zeitdauer, für die PV_{X2} sowie $PV_{(X-1)2}$, mit der eingestellten Ventilstellung geöffnet werden. Eingestellt dürfen nur Werte größer 0 werden, ansonsten werden die entsprechenden Magnetventile durchgehend geöffnet.
- „Dauer AUS (ms)“: Zeitdauer zwischen Spülvorgang und potentiell(n) nächstem(n) Spülpuls(en). Werte > 170000 ms können dazu führen, dass nur unregelmäßig gespült wird.

4.2.4. Prozessvisualisierung

Die mithilfe der SPS erfassten Druck- und Temperaturwerte werden mithilfe des Datenverarbeitungssoftware „inmation:DataStudio“ erfasst bzw. aufgezeichnet und können in Echtzeit mittels „inmation:WebStudio“ visualisiert werden. Dadurch können die vorherrschenden Prozessbedingungen und der Adsorptionsfortschritt (z.B. anhand der Position der einzelnen MTZ) abgeschätzt werden. Zusätzlich wurde im Laufe der Versuchskampagne der Verlauf der CO_2 -Restkonzentration im ppm-Bereich, siehe Kapitel 4.3, sowie der Raffinat- bzw. Tailgas-Volumenstrom in die SPS eingebunden und mittels „inmation:DataStudio“ bzw. „inmation:WebStudio“ visualisiert. Für weitere Informationen zur Prozessvisualisierung wird auf [70] verwiesen. Die Prozessvisualisierung während einem automatisierten PSA-Betrieb ist im Anhang E ersichtlich.

²³ X steht hier für die Nr. der Adsorptionskolonne: 1-4, wobei zyklisch vorgegangen wird.

4.3. Gasanalytik

Um die Effizienz des PSA-Prozesses beurteilen zu können, ist eine umfangreiche Gasanalyse nötig. Da die vorhandenen Geräte nur einzelne Gaskomponenten mit gewünschter Genauigkeit bzw. Auflösung vermessen können, wurden gleichzeitig mehrere in Serie geschaltete Gasanalysegeräte verwendet.

In Ermangelung von Prüfgasen für N₂ und CH₄ im ppm-Bereich und einem daraus resultierenden Mangel an Messgeräten mit der gewünschten Messgenauigkeit bzw. Nachweisgrenze, konnten diese Gase nicht quantitativ vermessen werden.

Während des Adsorptionsbetriebs wurden nur die Zusammensetzungen des Raffinats analysiert, da nur dieses durch den Pufferbehälter zu jedem Zeitpunkt mit benötigtem Überdruck und benötigter Menge vorhanden ist. Durch den Messaufbau ist eine kontinuierliche Messung des Tailgases nicht möglich. Um ein Schließen der Massenbilanz dennoch zu ermöglichen, könnten mittels Gassäcken Gasproben entnommen und diese einer Analyse unterzogen werden.

4.3.1. Gasanalysatoren

Alle verwendeten Gasanalysatoren („Multikomponentenmessgeräte“) ermöglichen eine kontinuierliche online Messung. Die maximale Ungenauigkeit der Messwerte beträgt bei korrekter Kalibrierung mit Prüfgas 1 % der eingestellten Messbereichsobergrenze. Die in Tabelle 12 aufgelisteten Gasanalysatoren wurden verwendet. Generell hat sich die Messanordnung während der Versuchskampagne verändert. N₂ konnte mithilfe der Multikomponentenmessgeräte nicht analysiert werden. Stattdessen wurde die N₂-Konzentration mithilfe des PG-Messgeräts über Differenzbildung auf 100 Vol.% errechnet.

Tabelle 12: Eingesetzte Gasanalysatoren inkl. Eigenschaften und gewählte Einstellungen

Nr. intern [-]	Bezeichnung intern	Gasanalysator Typ	Messbare Gase	Messbereich (MB) [Vol.%] bzw. [Vol.ppm]	
				Einstellung	Max.
GB-111	PG	Rosemount™ NGA 2000	H ₂	0-100	0-100
			CO	0-10	0-100
			CO ₂	0-100	0-100
			CH ₄	0-10	0-100
			O ₂	0-25	0-100
GB-104	AG1	Rosemount™ NGA 2000	CO	0-5	0-100
			CO ₂	0-20	0-100
			O ₂	0-25	0-100
GB-049	KG	Rosemount™ NGA 2000	CO	0-200 ¹⁾	0-5000
			CO ₂	0-20	0-100
			O ₂	0-25	0-100
GB-057	KG(PL)	Rosemount™ NGA 2000	CO	0-50 ¹⁾	0-2500
			CO ₂	0-20	0-100
			CH ₄	0-10	0-100
			O ₂	0-25	0-100
-	DAC	EMERSON™ X-STREAM Enhanced XEGP	CO ₂	0-200 ¹⁾	0-3000

¹⁾ Eingestellter Messbereich wurde während Versuchskampagne mehrfach an die Anforderungen und die zur Verfügung stehenden Prüf- bzw. Kalibriergase angepasst. Werte in Vol.ppm

4.3.2. Gaschromatograph

Zusätzlich zu den Multikomponentenmessgeräten wurde ein Gaschromatograph (GC) (Hersteller Perkin Elmer, Modell Clarus 500) zur Bestimmung der Raffinatkonzentrationen eingesetzt. Der GC verfügt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) und einen Flammenionisationsdetektor (FID). Laut Hersteller liegt die untere Nachweisgrenzen beim FID für CH_4 bei 10 ppm [71]. Andere mögliche Gaskomponenten (CO , CO_2 , N_2 , O_2) können nur mittels TCD gemessen werden. Deshalb ist für die Bestimmung der H_2 -Konzentration vor allem der TCD relevant. Im Idealfall liegen die Nachweisgrenzen für diese Gaskomponenten zwischen 100 Vol.ppm und 100 Vol.% [71]. Diese untere Nachweisgrenzen sind vor allem für CO - und CO_2 -Konzentrationsmessung laut Norm (siehe ISO 14687 [1]) deutlich zu hoch, weshalb für diese beiden Gase die genaueren Multikomponentenmessgeräte herangezogen wurden.

Die im GC hinterlegte Auswertemethode ermöglicht alle zwölf Minuten einen Messpunkt, allerdings nur eine untere N_2 -Nachweisgrenze von ca. 2500 Vol.ppm und eine untere CH_4 -Nachweisgrenze von ca. 1700 Vol.ppm. Die H_2 -Konzentration errechnet sich aus der Differenz auf 100 Vol.%. In Ermangelung eines passenden Prüfgases mit N_2 bzw. CH_4 im ppm-Bereich konnte keine passendere Methode (inkl. GC-Kalibration) bestimmt werden. Folgende Maßnahmen wurden gesetzt, um dennoch zumindest eine qualitative Bestimmung der N_2 -Restkonzentration im Raffinat zu ermöglichen:

1. Herstellung eines N_2 - H_2 -Mischgases im Bereich von einigen Hundert ppm mithilfe des MFC-Leitstands.
2. Vergleich der Chromatogramme von Raffinat und reinem H_2 (5.0 Qualität²⁴).

Im Fall von Methan wurde ebenfalls versucht, zumindest eine semi-quantitative Aussage treffen zu können, indem die Peaks in den Chromatogrammen des FID mit jenen von zur Verfügung stehendem Propan-Prüfgas (50 Vol.ppm) verglichen wurden. Dies sollte zulässig sein, da sich die Retentionszeiten dieser Gaskomponenten kaum unterscheiden, siehe Abbildung 24. Sind die CH_4 -Peaks im Raffinat kleiner-gleich jener von Propan im Prüfgas, so könnte von CH_4 -Konzentrationen im zweistelligen ppm-Bereich ausgegangen werden [1]

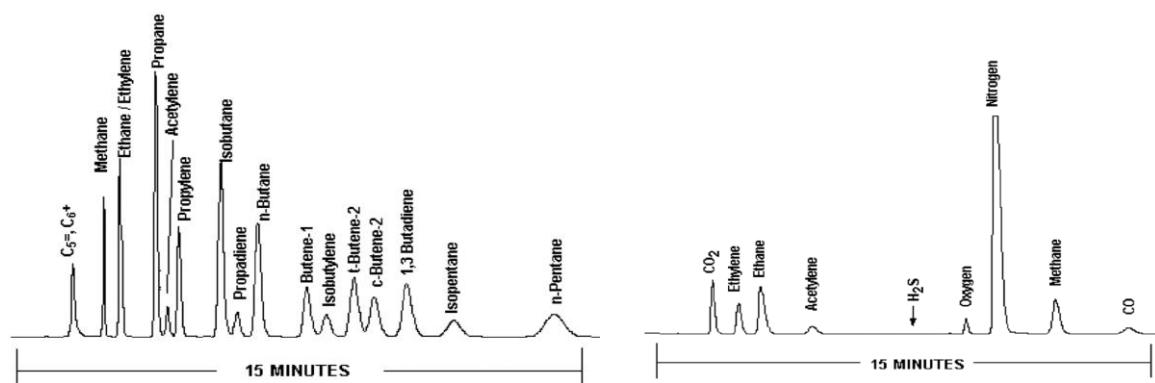


Abbildung 24: GC – Typisches Erscheinungsbild der Chromatogramme der zwei Detektoren (links: FID; rechts: TCD) [71]

²⁴ 5.0 entspricht 99,999 Vol.%

5. Versuchsdurchführung

5.1. Adsorbentiencreening

5.1.1. Adsorbentienwahl

Die Auswahl von leistungsfähigen Adsorbentien ist für einen effizienten PSA-Prozess von höchster Wichtigkeit. Zur Herstellung von hochreinem H_2 in Brennstoffzellenqualität aus „geschiftetem“ Produktgas aus einer Holz-Luftvergasung im Festbett, stellen vor allem die Entfernung von großen Mengen CO_2 (ca. 27 Vol.% im Feedgas) und N_2 (ca. 37 Vol.% im Feedgas), siehe Tabelle 11, eine Aufgabe dar. Gleichzeitig sind die geringen maximalen Restkonzentrationen im ppm-Bereich laut der relevanten Norm ISO 14687, siehe [1] bzw. Auszug der Norm in Tabelle 1, herausfordernd.

Aus diesem Grund werden vorteilhafte Adsorptionseigenschaften mehrerer Adsorbentien kombiniert. In [53] wird eine Adsorbentienmischung bestehend aus 1) Aktivtonerde zur Entfernung von Restfeuchte, 2) AC zur Adsorption von großen Teilen des CO_2 (auf max. 0,15 Vol.% CO_2 beim Austritt aus der Schicht) und 3) ZMS zum Entfernen des N_2 vorgeschlagen.

Da in dieser Arbeit die Zusammensetzung eines solchen Feedgases durch Vermischen von Flaschengasen simuliert wird, können die negativen Auswirkungen von Wasser (v.a. auf den ZMS) vernachlässigt und deshalb auf die Aktivtonerde-Schicht verzichtet werden.

Aus diesem Grund wurde zu Beginn der Versuchskampagne rasch festgelegt, dass AC (v.a. für CO_2 und CH_4 , vgl. [30]) und ZMS (v.a. für CO , vgl. [30]) als Adsorbentien in Frage kommen und deren möglicher Einsatz genauer untersucht werden soll. Welches der Adsorbentien besser für die Adsorption von N_2 geeignet sein wird, konnte zu Beginn nicht eindeutig prognostiziert werden.

Aus vergangenen Versuchskampagnen [58, 66, 67, 69] war die gute Eignung der AC „Norit® RB2“ zur Abtrennung von CO_2 und des ZMS „CWK Köstrolith 5A“ zur Abtrennung von CO bereits bekannt. Deshalb wurden diese (bzw. im Falle des ZMS die Bindemittel-freie Variante) als mögliche Adsorbentien identifiziert und untersucht. Laut [72] besteht ein negativer Einfluss von Bindemittel auf die interkristalline Diffusivität. Um einen Vergleich zur leistungsfähigen, aber recht hochpreisigen „Norit® RB2“ AC zu ermöglichen wurde eine zusätzliche AC („CarboTech C38/4“) getestet. In nachfolgender Tabelle 13 sind die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Adsorbentien inklusive einiger, zur Verfügung stehender Eigenschaften aus deren Datenblättern angeführt. Erst bei der Durchführung der PSA-Versuche im automatisierten Betrieb wurde entschieden, geringe CO_2 -Restkonzentrationen nach der AC mittels CMS („Necattec neca|cms® 260“) abzutrennen. Dieses eignet sich aufgrund der Form der von den Herstellern zur Verfügung gestellten Adsorptionsisothermen für sehr niedrige CO_2 -Partialdrücke vermeintlich besser als die beiden AC, nachdem die entsprechenden Beladungskapazitäten höher sind. Das Adsorptionsverhalten von CO_2 am CMS wurde im Zuge des Adsorbentiencreenings nicht näher untersucht.

Tabelle 13: Verwendete Adsorbentien und deren charakteristische Eigenschaften

Kurzbezeichnung	Adsorbentien			
	ZMS	AC1	AC2	CMS
Hersteller	CWK	Norit®	CarboTech AC	Necattec
Typ	Köstrolith 5ABFK*)	RB2	C38/4	neca cms® 260
Adsorbensart	Zeolith	Aktivkohle	Aktivkohle	Kohlenstoffmolekularsieb
Form	Kugel	Zylinder	Zylinder	Zylinder
Partikelgröße [mm]	Ø1,6-2,5	Ø2	–	Ø1,5
Schüttdichte [kg/m³]	620-700	480-530	–	640-660
Oberfläche [m²/g]	–	1100	–	–
Porengröße [Å]	5	–	–	–

*) Binderfreie Variante des ZMS 5A von CWK – dadurch laut Datenblatt bessere Leistung bei dynamischen Adsorptionsprozessen;

Die von der Herstellern erhältlichen Adsorptionsisothermen werden meist thermogravimetrisch, siehe Kapitel 3.2.1.3, ermittelt. Bei diesem Messprinzip, bei der eine geringe Menge an Adsorbens in Kontakt mit einer großen Menge an Gas kommt, wird der Partialdruck des Adsorptivs und die Temperatur nahezu konstant gehalten. Außerdem handelt es sich bei diesen Adsorptionsisothermen meist um a) Reingasisothermen oder b) EK-Adsorptionsisothermen in Trägergas (z.B. Helium).

Beim Durchwandern einer Adsorbensschüttung durch die aufgegebene Gasmischung während der PSA-Versuche treten gleichzeitig mehrere, in Kapitel 3.2 näher beschriebene, Effekte auf. Deshalb weichen diese realen Adsorptionsvorgänge vom idealen Verhalten ab, welches mit den Adsorptionsisothermen beschrieben wird. Besonders hervorzuheben sind Effekte aufgrund von a) Partialdruckveränderungen beim Durchwandern der Schüttung, b) Temperaturerhöhungen aufgrund der freigesetzten Adsorptionsenthalpie und c) Gaswechselwirkungen wie Verdrängungsdesorption. Deshalb wurde zu Beginn das Hauptaugenmerk auf Experimente zur Bestimmung von Durchbruchkurven gelegt. Aus diesen Durchbruchkurven können Beladungskapazitäten $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$ errechnet werden, welche den oben genannten Effekten besser Rechnung tragen.

5.1.2. Durchbruchkurven – Bestimmung der Beladungskapazitäten

Zur Ermittlung der Durchbruchkurven wurden die Adsorbentien in jeweils eine der Adsorptionskolonnen gefüllt. Beim Einfüllen ist v.a. beim ZMS darauf zu achten, dass Kontakt mit der feuchten Umgebungsluft vermieden wird. Deshalb wurde dabei durchgehend mit Stickstoff gespült.

Die Füllhöhe in den Kolonnen wurde so gewählt, dass die Oberkante ca. 2-4 cm oberhalb des siebten²⁵ Thermoelement gelegen ist. Dies entspricht folgenden Massen (bzw. errechneten Schüttdichten):

- ZMS: ca. 2700 g → Schüttdichte ca. 716 kg/m³
- AC1: ca. 1901 g → Schüttdichte ca. 494 kg/m³
- AC2: ca. 1654 g → Schüttdichte ca. 439 kg/m³

²⁵ Das siebte Thermoelement war das zu diesem Zeitpunkt höchstgelegene (später jeweils 8 Thermoelemente).

Bei den Experimenten zur Bestimmung der Durchbruchkurven wurden sowohl die PSA-Feedgasgemische als auch die Adsorptionsdruckniveaus (ca. 5-7 bara) variiert. Die Soll-Feedgas-konzentrationen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 11 angegeben. Auf Basis dieser Vorgaben wurden die in Tabelle 14 aufgelisteten Versuche durchgeführt. Außerdem wurden Versuche zur Bestimmung des Desorptionsverhaltens im zyklischen Betrieb (V2-11-x, V3-5-x und V3-6-x) und zur Abschätzung eines sinnvollen Druckausgleichniveaus (V2-12-x) durchgeführt. Der Feedvolumenstrom sollte circa 0,6-0,8 Nm³/h (entspricht ca. 10-13,7 Nl/min) betragen. Dadurch sind ähnliche Verweilzeiten in der Adsorbenschüttung gewährleistet. Genauere Angaben zu den Versuchen sind der Tabelle 14 im Anhang F zu entnehmen. Laut [17] gilt für den Betrieb von Festbettadsorbentien als Anhaltswert eine Leerrohrgeschwindigkeit von ca. 5-40 cm/s. Der festgelegte Feedvolumenstrom entspricht einer Geschwindigkeit von etwa 3,3-4,5 cm/s und liegt damit am unteren Ende dieses Bereichs.

Tabelle 14: Versuchsmatrix – Übersicht der PSA-Versuche im Zuge des Adsorbentiencreenings

Adsorbens	Versuchs- Bezeichnung [-]	Gaskomponenten					Adsorptionsdruck p _{Ads}		Feed-Volumenstrom V̇ _{Feed} [Nl/min]
		H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Soll [bara]	Mittelwert*) [bara]	
ZMS	V1-1	✓	✓	-	-	-	7,0	6,88	10,2
	V1-2	✓	✓	✓	-	-	7,0	6,97	10,2
	V1-3	✓	✓	-	-	-	7,0	7,02	13,8
	V1-4	✓	✓	✓	-	✓	7,0	6,84	13,9
	V1-5	✓	✓	✓	-	✓	5,0	5,07	13,1
	V1-6	✓	✓	✓	-	✓	6,0	6,03	12,6
AC1	V2-1	✓	✓	✓	✓	✓	7,0	6,99	11,1
	V2-2	✓	✓	✓	✓	-	7,0	6,98	11,3
	V2-3	✓	-	✓	✓	-	7,0	7,05	10,3
	V2-4	✓	-	✓	✓	-	5,0	5,04	10,3
	V2-5	✓	-	✓	✓	-	6,0	5,99	10,3
	V2-6	✓	✓	✓	✓	-	6,0	5,98	10,5
	V2-7	✓	✓	✓	✓	-	5,0	5,03	10,5
	V2-8	✓	✓	✓	✓	✓	5,0	5,03	10,5
	V2-9	✓	✓	✓	✓	✓	6,0	6,05	10,5
	V2-10	✓	✓	✓	✓	✓	6,5	6,49	10,5
	V2-11-x	✓	✓	✓	✓	✓	6,5	6,40	10,6
V2-12-x	✓	✓	✓	✓	✓	6,2	6,20	11,7	
AC2	V3-1-1	✓	✓	✓	✓	✓	7,0	6,98	10,4
	V3-1-2	✓	✓	✓	✓	✓	7,0	6,97	10,4
	V3-2	✓	✓	✓	✓	✓	6,0	6,07	10,4
	V3-3	✓	✓	✓	✓	✓	5,0	4,95	10,0
	V3-4	✓	✓	✓	✓	✓	6,5	6,49	10,0
	V3-5-x	✓	✓	✓	✓	✓	6,5	6,45	10,5
	V3-6-x	✓	✓	✓	✓	✓	6,5	6,41	10,6

*) Gemittelt bis zum Durchbruch der letzten Adsorptivkomponente bzw. über gesamte Versuchsdauer (z.B. V2-11-x)

Die PSA-Anlage verfügt im manuellen Betrieb über keine Druckregelung, weshalb der gewünschte Adsorptionsdruck über das Druckhalteventil („RV-02“ in Abbildung 22 bzw. Abbildung 44) eingestellt wurde. Die Schaltung der Magnetventile erfolgte durch manuelle Betätigung in der Benutzeroberfläche der SPS, siehe Abbildung 22. Bevor das Feedgasgemisch in die Adsorptionskolonne geleitet wurde, wurde diese mit reinem H₂ auf das gewünschte Niveau druckbeaufschlagt. Dadurch liegen ab Start des Adsorptionsvorgangs die gewünschten Bedingungen vor. Während den Versuchen werden die Raffinatkonzentrationen kontinuierlich gemessen, wodurch sich der Zeitpunkt festlegen lässt, bei dem die Komponente i „durchbricht“ – die MTZ das Ende der Adsorbensschüttung erreicht, siehe Kapitel 3.2.3. Für genaue Informationen zum Ablauf der Durchbruchkurven-Experimente wird auf die entsprechende Schrittkette in der Anlagendokumentation, siehe Anhang A, verwiesen.

Für die Durchführung der Versuche im Zuge des Adsorbentenscreenings wurde die Leitungsführung angepasst, damit der Pufferbehälter „umgangen“ werden kann. Dadurch sollte zu jedem Zeitpunkt das zur Gasanalytik geleitete Gasgemisch dem momentanen Raffinat entsprechen.

Die Beladungskapazitäten $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$ der Gaskomponente i am Adsorbens k bei Adsorptionsdruck p_{Ads} lassen sich aus: der Durchbruchzeit $t_{DB,i}$, der Konzentration $\varphi_{Feed,i}$ im Feed, dem Feedvolumenstrom \dot{V}_{Feed} und der Adsorbensmasse m_k berechnen. Durch einen Korrekturterm wird die errechnete Kapazität angepasst, sodass eventuell vorhandene Restverunreinigungen der Komponente i im Raffinat bis zum gewählten Durchbruchzeitraum berücksichtigt werden können. In Formeln ausgedrückt lautet der Zusammenhang wie folgt:

$$\overline{X_{i,k}(p_{Ads})} = \frac{\dot{V}_{Ads,i} \cdot \rho_i \cdot t_{Ads,i}}{m_k} \Big|_{p_{Ads}} = (\varphi_{Feed,i} - \overline{\varphi_{Raff,i}}) \cdot \frac{\dot{V}_{Feed} \cdot \rho_i \cdot t_{Ads,i}}{m_k} \Big|_{p_{Ads}} = \frac{m_{Ads,i}}{m_k} \Big|_{p_{Ads}} \quad (5-1)$$

$$\overline{X_{i,k}(p_{Ads})} = \frac{m_i}{m_k} \cdot \frac{\rho_k}{\rho_i} \Big|_{p_{Ads}} = (\varphi_{Feed,i} - \overline{\varphi_{Raff,i}}) \cdot \frac{\dot{V}_{Feed} \cdot \rho_k \cdot t_{Ads,i}}{m_k} \Big|_{p_{Ads}} = \frac{V_{Ads,i}}{V_k} \Big|_{p_{Ads}} \quad (5-2)$$

Außer für CO₂ werden die Durchbruchzeitpunkte für alle Adsorptivkomponenten so gewählt, dass die Raffinatkonzentration der Komponente 5 % von jener im Feed entspricht. Für CO₂ wurden die Durchbruchzeitpunkte bei 20 % der Eintrittskonzentration gesetzt, weil bei einigen Versuchen schon recht früh ein langsamer CO₂-Anstieg zu erkennen ist. Dies könnte z.B. mit unzureichender Desorption oder Gas- bzw. Temperatur-Wechselwirkungen zusammenhängen.

In den Adsorptionskolonnen ist nicht die Adsorbensmasse, sondern das Kolonnenvolumen der limitierende Faktor [73]. Aus diesem Grund sollte bei der Beurteilung der Adsorbentien die Beladungskapazität pro Schüttvolumen herangezogen werden. Deshalb gilt: Je größer die Schüttdichte, desto besser.

5.2. PSA-Versuche im automatisierten Betrieb

Auf Basis der Ergebnisse des Adsorbentien screenings wurden die PSA-Versuche im automatisierten Betrieb durchgeführt. Wie zu erwarten, ist ein hohes Druckniveau (6 bis 6,5 bara) zu wählen um gute KPIs zu erreichen. Für die Durchführung dieser Versuche wurde gemäß der entsprechenden Schrittkette in der Anlagendokumentation, siehe Anhang A, vorgegangen.

Übergeordnetes Ziel der Versuche ist eine Optimierung der KPIs bei gleichzeitiger Einhaltung der Vorgaben an die H₂-Qualität. Aus diesem Grund konnten die Betriebsparameter bzw. Adsorbentienmengen nicht im Vorhinein festgelegt und deren Einfluss auf die KPIs im Zuge einer Parameterstudie untersucht werden, sondern mussten auf Basis der Erfahrungen aus den vorhergehenden Versuchen angepasst werden. Laut [41] ist das Verhältnis der Adsorbentienmengen zueinander einer der wesentlichen Parameter zur Optimierung eines PSA-Prozesses.

Die Versuche bzw. deren Zielsetzung sind in Tabelle 15 zusammengefasst und werden nachfolgend kurz beschrieben. Für weitere Informationen wird auf Kapitel 6.2.2 verwiesen.

5.2.1. Zusammenfassung der durchgeführten PSA-Versuche im automatisierten Betrieb

Zunächst sollten erste Erfahrungen mit AC1 in der umgebauten PSA-Anlage gesammelt und ein Ausgangspunkt der KPIs für nachfolgende Optimierung bestimmt werden (VA-1 und VA-2). Die dafür eingewogene Menge an AC1 wurde so gewählt, dass diese bei festgelegten Betriebsparametern ($p_{\text{Ads}} = 6,2 \text{ bara}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 12 \text{ slm}$) für eine vollständige Adsorption aller Adsorptivkomponenten für mindestens sechs Minuten geeignet ist und die Oberkante der Schüttung ein Thermoelement (T_{X6}) geradeso bedeckt. Dadurch wäre noch je ein Thermoelement für eine eventuell darüber liegende ZMS-Schicht vorhanden. Nachdem der Druckausgleich zur teilweisen Desorption führt, wurde der Feedvolumenstrom bei VA-2 auf ca. 10,3 slm abgesenkt um eine vollständige Adsorption zu ermöglichen. Bei VA-3 wurde die verbesserte Gasmesstechnik (CO₂-Messung im ppm-Bereich) erstmals eingesetzt. Versuch VA-4 hatte zum Ziel, den für den Zweck einer kontinuierlichen Gasanalyse des Raffinats eingebauten Schwebekörperdurchflussmesser zu testen und den dafür benötigten Feedvolumenstrom zu ermitteln. Die nachfolgenden Versuche (VA-5 bis VA-7) dienten dazu 1) die Adsorptionszeit zu erhöhen, 2) die CO₂-Restkonzentration (bei kontrolliertem Durchbruch von N₂ und CO) zu minimieren und 3) sonstige Betriebsparameter zu optimieren (z.B. Spüleinstellungen). Dazu wurden der Einsatz verschiedener Schütthöhen an CMS untersucht. Zwischen VA-9 und VA-9-2 wurden Adsorbentien schüttungen (AC1-CMS-ZMS) mit verschiedenen Mengenverhältnissen eingesetzt, wodurch erstmals H₂ mit Qualitäten in gewünschter Größenordnung hergestellt und der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die H₂-Ausbeute untersucht werden sollte. Ebenfalls geklärt werden sollten Probleme mit nach Versuchsstart hohen, aber mit steigender Versuchsdauer allmählich abfallenden, CO₂-Konzentrationen im Raffinat. Der letzte automatisierte Versuch (VA-10) hatte zum Ziel, die sich im Laufe der Versuchskampagne abgezeichneten Betriebsparameter mit optimierter Schüttung im Langzeitbetrieb zu untersuchen. Wie es zur Wahl der jeweiligen Adsorbentienmengen gekommen ist, wird in Kapitel 5.2.2 beschrieben.

Tabelle 15: Versuchsmatrix – Übersicht der PSA-Versuche mit automatisiertem Betrieb

Versuchs- Bezeich.	Ø-Adsorbentienmasse pro Kolonne (max. ±3 g Differenz zw. K ₁ -K ₄) [g]			Feed- Ṽ [slm]	Drücke [bara]		Ads.- zeit [s]	Ziele des Versuchs
	AC1	CMS	ZMS		Ads.	Equ.		
VA-1	1591	–	–	11,37	6,20	4,50	360	<ul style="list-style-type: none"> Erster automatisierter PSA-Betrieb mit Feedgas
VA-2	1591	–	–	10,28	6,20	4,50	360	<ul style="list-style-type: none"> Erster Versuch mit (fast) vollständiger Abscheidung der Adsorptivkomponenten Ermittlung von KPI-Benchmarks für weitere Versuche
VA-3	1591	–	–	10,93	6,20	4,50	360	<ul style="list-style-type: none"> Erstmalige Bestimmung von CO₂-Raffinatkonzentration im ppm-Bereich
VA-4	1591	–	–	9,98 bzw. 12,60	6,10 bzw. 6,20	4,50	360	<ul style="list-style-type: none"> Ermöglichung von PSA-Betrieb mit gleichzeitiger, kontinuierlicher Gasanalyse des Raffinats
VA-5	1591	–	–	12,50	6,15	4,50	300	<ul style="list-style-type: none"> KPIs bei Versuchsbetrieb mit (fast) vollständiger Abscheidung der Adsorptivkomponenten und kontinuierlicher Gasanalyse
VA-6	1591	135	–	12,75	6,15	4,50	300	<ul style="list-style-type: none"> Ermittlung des Einflusses einer geringer Menge an CMS auf CO₂-Raffinatkonzentration
VA-7	1591	271	–	13,13	6,15	4,50	300	<ul style="list-style-type: none"> Ermittlung des Einflusses von zusätzlichem CMS auf CO₂-Raffinatkonzentration
VA-8	1591	271	–	12,56	6,15	4,50	300 bzw. 480	<ul style="list-style-type: none"> Kontrollierter Durchbruch von N₂- und CO aus Aktivkohleschicht Einfluss des Durchbruchs auf die CO₂-Raffinatkonzentration
VA-9	1000	499	1101	11,83	6,15	bzw. 5,00	bzw. 540	<ul style="list-style-type: none"> Erster PSA-Betrieb mit AC1-CMS-ZMS-Adsorbentienfüllung Ermittlung des Einflusses versch. Betriebsparameter auf KPIs
VA-9-1	1000	499	1101	12,00	6,15 bzw. 6,50	4,00	480	<ul style="list-style-type: none"> Ermittlung des Abfalls der CO₂-Konzentration nach Start des PSA-Betriebs, wenn bei erstem Zyklus auf Druckausgleich und Spülvorgänge verzichtet wird Ermittlung des Einflusses versch. Betriebsparameter auf KPIs
VA-9-2	1000	499	1101	12,95	6,5	6,50	480	<ul style="list-style-type: none"> Festlegung von Vorgangsweise zur Verhinderung von Raffinat-Verunreinigungen aufgrund des Totvolumens im Leitungssystem
VA-10	1080	201	1383	12,65	6,5	4,50 bzw. 4,75	480	<ul style="list-style-type: none"> Langzeitbetrieb mit im Zuge bisheriger Versuche ermittelter, optimaler Betriebsparametern Ermittlung von repräsentativen KPIs

Die für die Bestimmung der H₂-Ausbeute und H₂-Produktivität erforderlichen Formeln können aus Gleichung (3-23) und (3-24) für den Raffinat-BGZ modifiziert werden, siehe Gleichung (5-3) und (5-4). Dabei sollte, wie in Kap. 6.2.2 näher erörtert wird, keine kontinuierliche Gasanalytik während der Bestimmung der Ausbeute erfolgen, sondern der gesamte Raffinat-Volumenstrom über den BGZ geleitet werden ($\dot{V}_{Analytik} = 0$). Selbiges gilt für eine korrekte Bestimmung der H₂-Produktivität.

$$Y_{H_2, BGZ} [\%] = \frac{\dot{V}_{H_2, Raff}}{\dot{V}_{H_2, Feed}} \cdot 100\% = \frac{\left(\frac{\Delta V_{BGZ} |_{T=15^\circ C, \Delta t_{BGZ}}}{\Delta t_{BGZ}} \cdot \frac{273,15}{288,15} + \dot{V}_{Analytik} \right) \cdot \frac{\varphi_{H_2, Raff} [\%]}{100\%}}{\dot{V}_{Feed} \cdot \frac{\varphi_{H_2, Feed} [\%]}{100\%}} \cdot 100\% \quad (5-3)$$

$$P_{H_2, BGZ} \left[\frac{Nl}{kg} \right] = \frac{\dot{V}_{H_2, Raff}}{\sum_k m_{Ads, k}} = \frac{\left(\frac{\Delta V_{BGZ} |_{T=15^\circ C, \Delta t_{BGZ}}}{\Delta t_{BGZ}} \cdot \frac{273,15}{288,15} + \dot{V}_{Analytik} \right) \cdot \frac{\varphi_{H_2, Raff} [\%]}{100\%}}{\sum_k m_{Ads, k}} \quad (5-4)$$

Die Notwendigkeit, die Volumina an den BGZ manuell abzulesen und gleichzeitig die dazwischenliegende Zeitdauer zu messen, kann durch die Implementierung von Impulsnehmern an den BGZ vermieden werden. Die korrekte Ermittlung des Raffinat-Volumenstroms kann somit auf zwei Arten erfolgen:

- 1) Ermittlung des Volumenstroms durch Ablesen der Volumina an den Balgengaszählern (BGZ) bei zwei definierten Zeitpunkten (z.B. direkt bei Start der Adsorption in K₁ und nach Ende der Adsorption in K₄, nach ein oder mehreren Zyklen).
- 2) Auswertung der Volumenstrom-Messwerte der BGZ mit den implementierten IN. Für eine genauere Vorgangsweise siehe Kapitel 6.2.2.

5.2.2. Festlegung der Adsorbentienmengen

Die für eine bestimmte Trennaufgabe erforderliche Adsorbensmenge kann entweder basierend auf den Ergebnissen des Adsorbentien screenings oder auf den aus den Sorptionsisothermen des Herstellers ermittelten Beladungskapazitäten – mit großzügigem Sicherheitsfaktor aufgrund von nicht-isothermen Adsorptionsbedingungen in der PSA – erfolgen.

Nachdem passende Sorptionsisothermen erst nach Beendigung der Versuchskampagne zur Verfügung gestanden haben, wurde zunächst erstere Vorgangsweise gewählt, siehe Kapitel 5.1, und im Nachgang bei Vorliegen der passenden Isothermen versucht, die Ergebnisse zu validieren. Die genaue Vorgehensweise soll nachfolgend für die vor VA-10 festgelegten Mengen an AC1, CMS und ZMS erörtert werden.

5.2.2.1. Erforderliche Adsorbentienmengen, basierend auf den Ergebnissen des Adsorbentien screenings

Für die Wahl der Adsorbentienmengen wurde ein Berechnungsprogramm in Microsoft Excel erstellt, welches auf hinterlegte Funktionen zur Bestimmung der Beladungskapazitäten und andere Stoffparameter zurückgreift. Somit kann durch Festlegung von wenigen Parametern eine Berechnung der prognostizierten Durchbruchzeit der verschiedenen Adsorptivkomponenten erfolgen. Sind die CO₂-Durchbruchzeiten aus der AC1- oder CMS-Schicht bzw. die N₂-, CO- oder CH₄-Durchbruchzeiten aus der letzten Adsorbentenschicht kleiner als die festgelegte Adsorptionszeit, so müssen a) die Mengenverhältnisse oder b) die Adsorptionsparameter angepasst werden. Folgende Parameter werden vorgegeben:

1. Adsorptionsparameter: Druckniveau (Adsorptionsdruck bzw. Druckausgleich) und Adsorptionszeit
2. Feedparameter: Volumenstrom und Zusammensetzung

Um eine möglichst konservative Abschätzung zu geben, sollte als Druckniveau jenes des Druckausgleichs festgelegt werden. Je nachdem, welche Adsorbentenschüttung gewählt werden soll, müssen die einzelnen Mengen aneinander angepasst werden.

Die Ergebnisse einer solchen Abschätzung sind in Tabelle 16 auszugsweise angeführt. Der gesamte Rechenweg inkl. Zwischenergebnissen kann dem Anhang C entnommen werden. Für die Interpretation der Ergebnisse ist wichtig zu wissen, dass falls eine Gaskomponente nicht aus Adsorbentenschicht k durchbricht die Durchbruchzeit durch Schicht Nr. k+1 nicht erhöht wird (auch wenn diese Gaskomponente adsorbiert werden kann). Sprich, die tatsächliche Durchbruchzeit wäre in der Realität entsprechend der Beladungskapazität der Gaskomponente i an Adsorbentenschicht k+1 höher.

Tabelle 16: Abschätzung der für eine bestimmte Trennaufgabe notwendigen Adsorbentienmengen (hier: für VA-10)

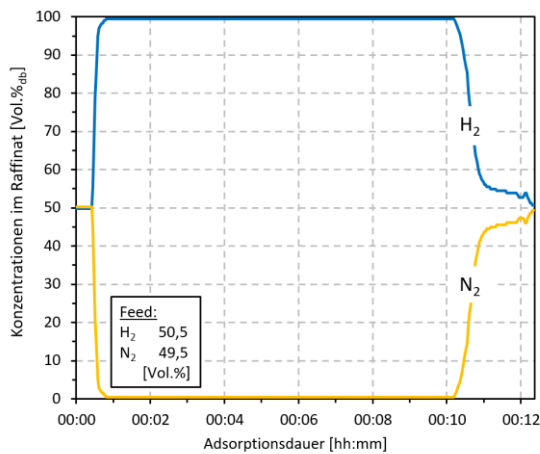
Eingabeparameter	Adsorptionsparameter		
	Druckausgleichsniveau	$p_{\text{Equil}} =$	4,75 [bara]
	Adsorptionszeit	$t_{\text{Ads}} =$	480 [s]
	Feedparameter		
	Feedvolumenstrom	$\dot{V}_{\text{Feed}} =$	12,5 [slm]
	H ₂ -Anteil im Feed	$\varphi_{\text{H}_2, \text{Feed}} =$	34,2 [Vol.%]
	N ₂ -Anteil in Feed	$\varphi_{\text{N}_2, \text{Feed}} =$	36,5 [Vol.%]
	CO-Anteil in Feed	$\varphi_{\text{CO}, \text{Feed}} =$	0,8 [Vol.%]
	CO ₂ -Anteil in Feed	$\varphi_{\text{CO}_2, \text{Feed}} =$	26,6 [Vol.%]
	CH ₄ -Anteil in Feed	$\varphi_{\text{CH}_4, \text{Feed}} =$	1,8 [Vol.%]
Massen der Adsorbentien			
AC1-Masse	$m_{\text{AC1}} =$	1080 [g]	
CMS-Masse	$m_{\text{CMS}} =$	201 [g]	
ZMS-Masse	$m_{\text{ZMS}} =$	1383 [g]	

Ergebnisse	Durchbruchzeiten				
	Durchbruch aus ...	AC1	CMS	ZMS	
	N ₂ -DB	$t_{\text{DB}, \text{N}_2} =$	194	194	520 [s]
	CO-DB	$t_{\text{DB}, \text{CO}} =$	390	390	756 [s]
	CO ₂ -DB	$t_{\text{DB}, \text{CO}_2} =$	651	651	651 [s]
	CH ₄ -DB	$t_{\text{DB}, \text{CH}_4} =$	593	593	593 [s]
	Resultierende Schüttung				
Höhe der Schicht	$h_{\text{Ads}, k} =$	421	60	415 [mm]	
Gesamtbelegung der Kolonnen	$\frac{\Sigma(V_{\text{Ads}, k})}{V_{\text{Kol}}} =$	46,8	53,5	99,6 [Vol.-%]	

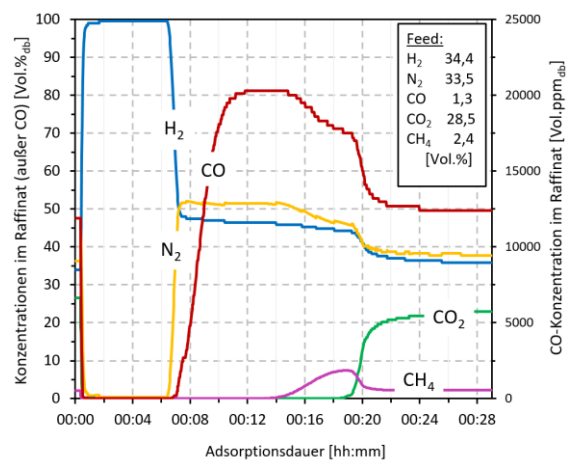
6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Auswertung des Adsorbentien screenings

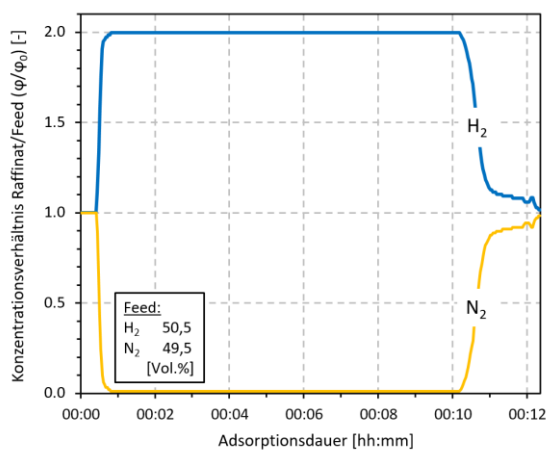
Das typische Erscheinungsbild der während den Experimenten aufgenommenen Durchbruchkurven (DBKn) beispielhaft an den Extremfällen von Zwei- und Fünfkomponenten-Feedgas in Abbildung 25 erläutert werden. Im Fall des Zweikomponentenfeeds (H_2-N_2), siehe Abbildung 25a, steigt die H_2 -Konzentration ca. 30 Sekunden nach dem Beginn des Adsorptionsvorgangs auf nahezu 100 Vol.%. Dieser zeitliche Abstand der Konzentrationsänderung kann Großteils durch den Weg des Raffinats durch die Analytikleitung zur Gasanalyse begründet werden. Die tatsächliche N_2 -Konzentration ist also ab Start annähernd Null. Nach dem Durchbruch des N_2 wird rasch wieder Feedkonzentration erreicht. Die Durchbruchzeit $t_{DB,i}$ entspricht der Differenz zwischen erneutem Anstieg der Konzentration und erstmaligem Abfallen dieser. Das Erscheinungsbild der DBK in Abbildung 25c entspricht jenem aus Abbildung 11a und lässt gemäß Abbildung 9 auf eine gute Adsorptionskinetik schließen.



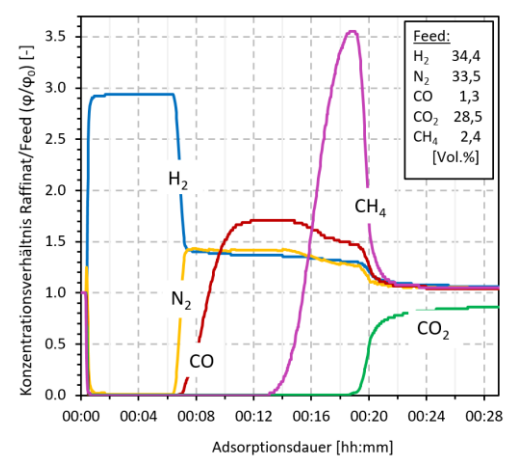
a) Konzentrationsverlauf bei Zweikomponenten-Feedgas (ZMS, V1-3)



b) Konzentrationsverlauf bei Fünfkomponenten-Feedgas (AC2, V3-3)



c) Normierter Konzentrationsverlauf bei Zweikomponenten-Feedgas (ZMS, V1-3)



d) Normierter Konzentrationsverlauf bei Fünfkomponenten-Feedgas (AC2, V3-3)

Abbildung 25: Vergleich der Durchbruchkurven bei Zwei- und Fünfkomponentenfeed

Ähnliche Zusammenhänge sind im Fall der Adsorption eines Fünfkomponentenfeeds ($H_2-N_2-CO-CO_2-CH_4$) an AC, siehe Abbildung 25b und -d, erkennbar. Aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsaffinitäten der Gaskomponenten kommt es zur Ausbildung einer MTZ pro Adsorptiv, welche mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Schüttung wandern und deshalb zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Durchbruchzeit) das Ende der Schüttung erreichen. Sind noch nicht alle Gaskomponenten „durchgebrochen“, steigen die normierte Konzentrationen > 1 an. Es kommt zur Ausbildung mehrerer Plateaus, ähnlich wie in Abbildung 11b.

Durch die Darstellung der Durchbruchkurven in normierter Form (Konzentrationsverhältnis von Raffinat zu Feed) können einige Effekte besser erkennbar gemacht werden, siehe Abbildung 25c und Abbildung 25d. So steigt die Konzentration von CH_4 beim Fünfkomponentenfeed kurz vor Durchbruch des CO_2 deutlich über das zu erwartende Niveau, siehe Abbildung 26. Die zu erwartenden Raffinatkonzentrationen $\varphi_{Soll,i}$ zum Zeitpunkt t (nach etwaigen, erfolgten Durchbrüchen der einzelnen Adsorptivkomponenten) können entsprechend Gleichung (6-1) abgeschätzt werden. Diese Gleichung setzt voraus, dass es keine Gaswechselwirkungen gibt und die MTZ senkrecht zur Strömung verläuft. Es kann also davon ausgegangen werden, dass zunächst adsorbierte CH_4 -Moleküle beim Ankommen der CO_2 -MTZ desorbiert werden, siehe „Verdrängungsdesorption“ in Kapitel 3.2.4. Im Falle von CO ist eine geringere Verdrängung abschätzbar. Die N_2 -Raffinatkonzentration nimmt nach dem Durchbruch ungefähr den zu erwartenden Wert an. Dass CO durch CH_4 leicht verdrängt wird, kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Je nachdem wie lange adsorbiert wird, kann die „reale“ CO - und CH_4 -Beladungskapazität in AC durch Verdrängungseffekte somit recht klein werden. Dass die CO_2 -Konzentration auch einige Minuten nach dem Durchbruch nicht das Feedniveau annimmt, kann durch die verbesserte Beladungskapazität durch absinkende Temperaturen begründet werden.

Aus diesen Überlegungen und den Partialdrücken können die Adsorptionsaffinitäten der Gaskomponenten an AC2 (bzw. AC1) gereiht werden: $CO_2 > CH_4 \gg CO \approx N_2 \gg H_2$ (vgl. [30, 58]).

$$\varphi_{Soll,i}(t) = \varphi_{0,i} \cdot \frac{100}{100 - \sum \varphi_{0,j}(t)} \quad \text{mit} \quad \varphi_{0,j}(t) = \begin{cases} \varphi_{0,j \neq i} & \text{wenn } t_{DB,j} > t \\ 0 & \text{wenn } t_{DB,j} < t \end{cases} \quad (6-1)$$

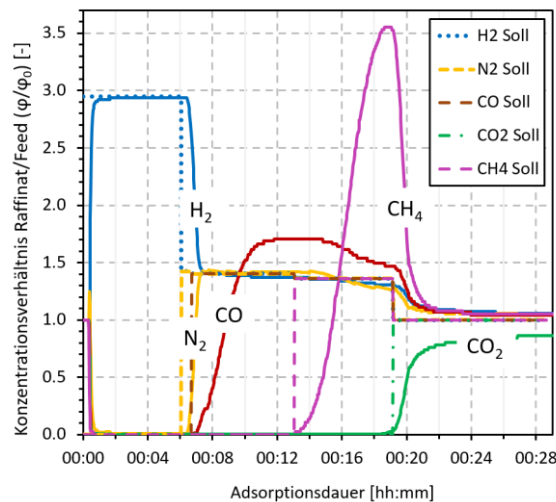
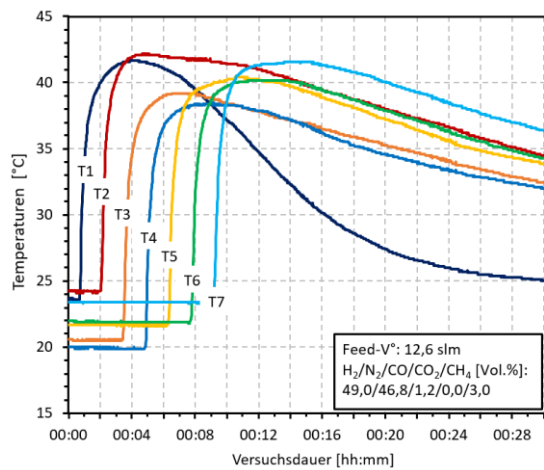


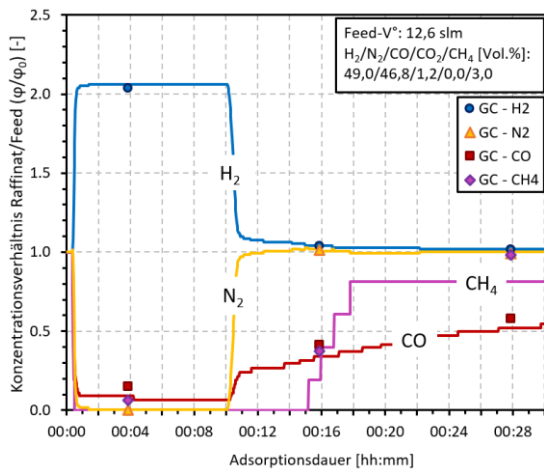
Abbildung 26: Vergleich (Soll <-> Ist) der Raffinatkonzentrationen nach dem Durchbruch (AC2, V3-3)

6.1.1. Beladungskapazitäten des Zeoliths

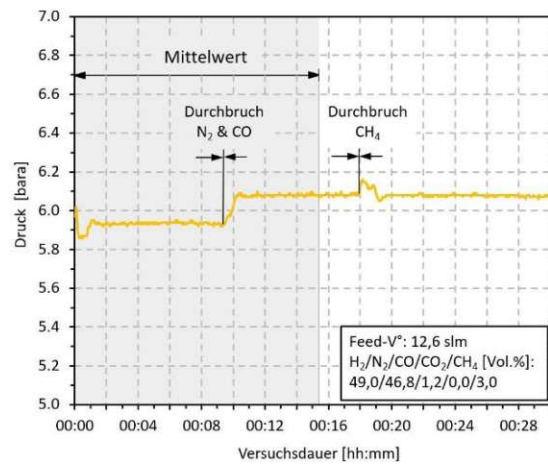
Die Adsorptionsversuche im Zuge des Adsorbentien Screenings können beispielhaft an V1-6 beschrieben werden. Die dazugehörigen Druck-, Temperatur- und Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 27 abgebildet. Bei den Versuchen mit AC als Adsorbens ist die Ausbildung unterschiedlicher Temperaturplateaus erkennbar, siehe Kap. 6.1.2. Diese Plateaus können beim ZMS nicht beobachtet werden. Außerdem ist der Temperaturanstieg deutlich geringer. Der Durchbruch von N₂ und CO erfolgt nahezu zeitgleich, derjenige von CH₄ etwas später. Selbst einige Minuten nach dem CO-Durchbruch ist dessen Konzentration nicht auf Feedniveau angestiegen. Dies könnte u.a. durch Temperaturabsenkung oder die Verdrängung schwächer gebundener Adsorpt-Moleküle begründet werden. Dennoch kommt es nicht zur Ausbildung verschiedener Konzentrations-Plateaus, was auch durch die geringen Konzentrationen von CO und CH₄ begründet werden kann. Die Messwerte der online Messgeräte werden durch GC-Messpunkte validiert, wobei bei deren Interpretation die Messbereichsgrenzen zu beachten sind, siehe Kapitel 4.3.2.



a) Temperaturverlauf ZMS (V1-6)



c) Durchbruchskurve ZMS (V1-6)



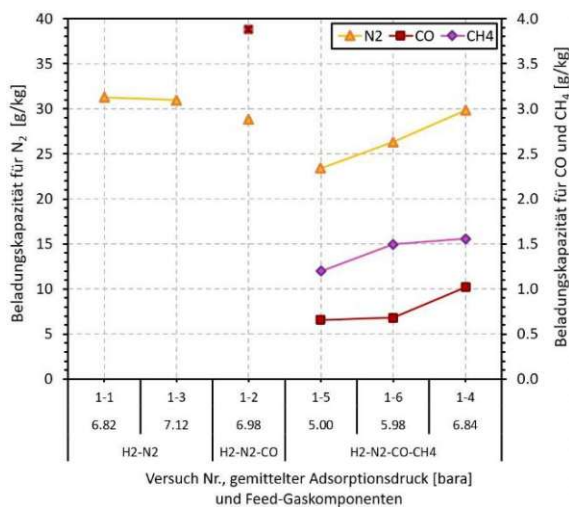
b) Druckverlauf ZMS (V1-6)

Abbildung 27: Versuchsdaten – Adsorption am Zeolith ZMS (V1-6)

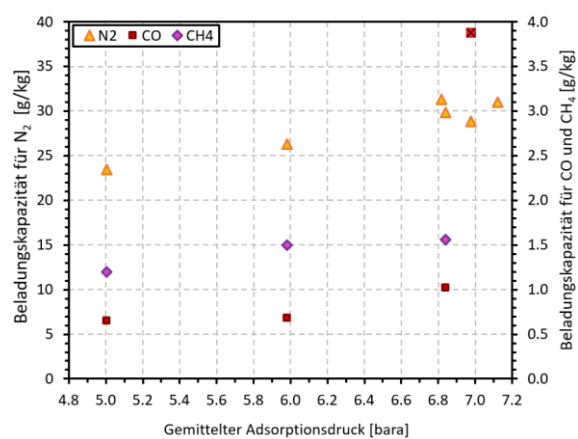
Während des Adsorptionsvorgangs kommt es zur Ausbildung verschiedener Druckniveaus, siehe Abbildung 27b. Dies ist dadurch begründet, dass sich verschiedene Konzentrationen im Raffinat einstellen, je nachdem welche Adsorptivkomponente bereits durchgebrochen ist. Aus diesem Grund muss für das Bestimmen der druckabhängigen Beladungskapazität $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$ der Adsorptionsdruck bis zum Durchbruch der letzten Gaskomponente gemittelt werden.

Die aus der Auswertung der Durchbruchkurven resultierenden Beladungskapazitäten sind in den Diagrammen in Abbildung 28 zusammengefasst. Es ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang für alle zu adsorbierenden Gaskomponenten, wodurch auf schwache Gaswechselwirkungen geschlossen werden kann. Deutlich zu erkennen ist der starke Einfluss des Adsorptionsdrucks und die geringe Abhängigkeit von anderen Adsorptiv-Komponenten auf die N₂-Beladungskapazität. Im untersuchten Druckbereich (ca. 5-7 bara) liegt die N₂-Beladungskapazität (23-32 g/kg) über jener der AC. Für CO und CH₄ ergeben sich vergleichbare Werte, siehe Kapitel 6.1.2. Unter Berücksichtigung der größeren Schüttdichte des ZMS (ca. 716 kg/m³) im Vergleich zu jenen der AC (ca. 440-490 kg/m³), wird die bessere Eignung des ZMS zur N₂-, CO- und CH₄-Abtrennung aus dem Gasgemisch jedoch deutlich.

Auffällig ist die geringe CO-Beladungskapazität, obwohl CO am untersuchten ZMS laut der Adsorptionsisothermen des Herstellers bei gleichem Partialdruck eine höhere Adsorptionsaffinität als N₂ aufweist. Dies ist der niedrigen CO-Konzentration im Feed geschuldet. In [58, 66] weist der ähnliche ZMS „Köstrolith 5AK“ bei ähnlichen Druckniveaus (4-6,3 bara) deutlich größere CO-Adsorptionskapazitäten im Bereich von 8-11 g/kg auf. Dies könnte durch die größere CO-Feedkonzentration von ca. 3,5 Vol.% und das Fehlen von anderen Adsorptivkomponenten begründet werden.



a) Versuchübersicht



b) Beladungskapazität $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$ des Zeoliths ZMS

Abbildung 28: Beladungskapazitäten des Zeoliths ZMS

6.1.2. Beladungskapazitäten der Aktivkohlen

Das Adsorptionsverhalten der zwei untersuchten AC kann anhand der Versuche V2-10 und V3-4 gegenübergestellt werden, siehe Abbildung 29. Die Versuchsparameter Druck (gemittelt ca. 6,5 bara), Feed-Volumenstrom sowie Feedkonzentration sind bei beiden Versuchen ähnlich, wodurch eine gute Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Bei diesen Adsorptionsvorgängen kommt es v.a. aufgrund der CO₂-Adsorption zu deutlich höheren Temperaturerhöhungen als bei der Adsorption am ZMS. An beiden AC kommt es zu ähnlich großen Temperaturanstiegen an den Positionen der Thermoelemente in der Schüttung. Auch die Konzentrationsverläufe ähneln sich. An den kürzeren Durchbruchzeiten bei AC2 ist aber bereits abschätzbar, dass die Beladungskapazitäten der AC1 deutlich höher als jene der AC2 sein werden. Generell kann davon ausgegangen werden, dass die N₂- sowie CO-Adsorption durch den großen Temperaturanstieg der nachkommenden CO₂-MTZ ungünstig beeinflusst werden und deren Durchbruch deshalb früher erfolgt.

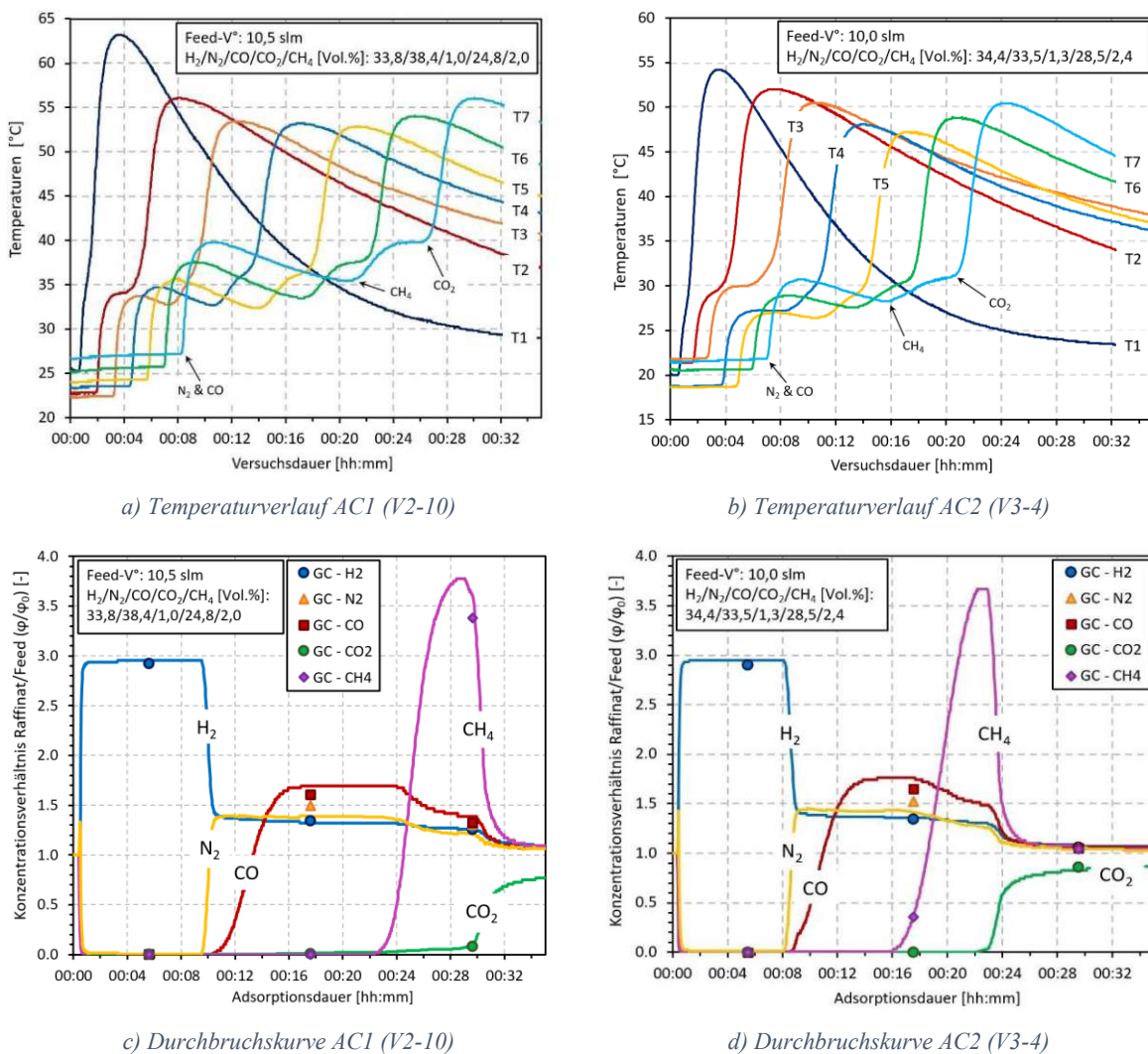


Abbildung 29: Versuchsdaten – Adsorption an den Aktivkohlen AC1 und AC2 (V2-10 und V3-4)

Der bevorstehende Durchbruch einer Gaskomponente kann bereits vor dem Konzentrationsanstieg anhand der Temperaturverläufe vorausbestimmt werden. Je länger der Adsorptionsvorgang andauert, desto weiter entfernen sich die einzelnen Adsorptiv-MTZ voneinander. Dadurch kann deren Position in der Schüttung gegen Ende (T_4 - T_7) recht gut voneinander abgegrenzt und deshalb die Wanderungsgeschwindigkeiten der Temperaturfronten der einzelnen MTZ in der Schüttung abgeschätzt werden, siehe Abbildung 30. Diese Geschwindigkeiten können durch die Zeitdauer bis Ankunft der Temperaturfront am jeweiligen Thermoelement errechnet werden. Zu beachten ist, dass CO aufgrund der geringen Konzentrationen nicht getrennt von N_2 betrachtet werden kann – die Temperaturerhöhung aufgrund von CO-Adsorption ist nicht von jener aufgrund von N_2 -Adsorption abgrenzbar. Es lassen sich sowohl gemittelte (über die gesamte Dauer t bis zum Erreichen des Thermoelements) als auch differentielle Geschwindigkeiten (zwischen dem Thermoelement und dem vorherigen) errechnen. Mit fortschreitender Adsorptionsdauer verlangsamt sich die Bewegung der Temperaturfronten und nähert sich, v.a. im Fall von N_2 , CO und CH_4 , einem konstanten Wert an. Die Kenntnis einer möglichen Geschwindigkeits-Veränderung ist für die Bestimmung der benötigten Adsorbensmenge von Bedeutung. Dadurch kann abgeschätzt werden, ob näherungsweise eine zeitlich lineare Geschwindigkeitsverteilung vorliegt und dadurch eine einfache Skalierung ermöglicht wird.

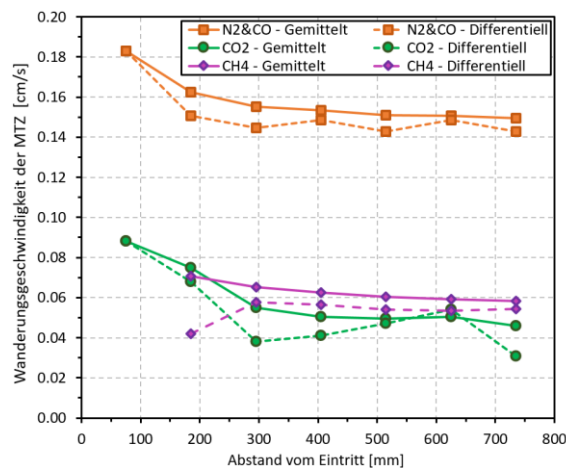


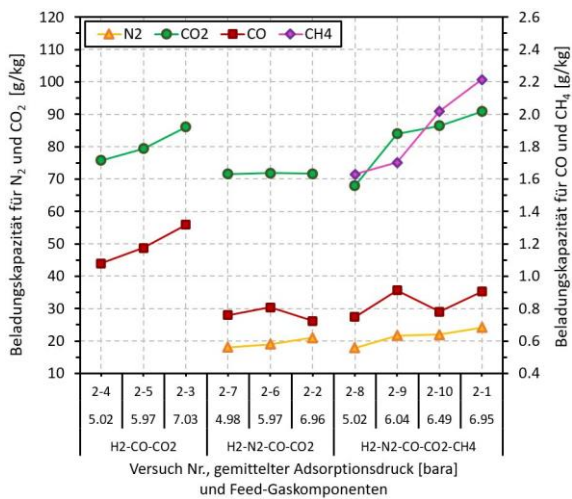
Abbildung 30: Wanderungsgeschwindigkeit der Temperaturfronten der MTZ in AC1 (V2-10)

Die sich aus den DBK ergebenden Beladungskapazitäten können anhand der Diagramme in Abbildung 31 und Abbildung 32 veranschaulicht werden. Es ist eine klare Abhängigkeit der einzelnen Beladungskapazitäten von der Anzahl der Adsorptivkomponenten erkennbar, siehe Abbildung 31a. Vergleicht man die Änderung der CO_2 -Beladungskapazitäten in Abhängigkeit vom Druck und den Feedgaskomponenten bei AC1, so ist sowohl für Dreikomponenten- (H_2 -CO- CO_2) als auch Fünfkomponenten-Feedgas (H_2 - N_2 -CO- CO_2 - CH_4) eine Steigerung mit dem Druck erkennbar. Wieso die CO_2 -Beladungskapazität im Fall von Vierkomponenten-Feedgas (H_2 - N_2 -CO- CO_2 - CH_4) im Druckbereich zwischen 5 und 7 bara nahezu konstant bleibt, kann nicht zweifelsfrei geklärt werden. Eine Erklärung könnten Abweichungen bei der CO_2 -Feedgaskonzentration (26,7 Vol.% bei V2-7, 27,0 Vol.% bei V2-6 und 25,1 Vol.% bei V2-2) und deren Einfluss auf den CO_2 -Partialdruck liefern.

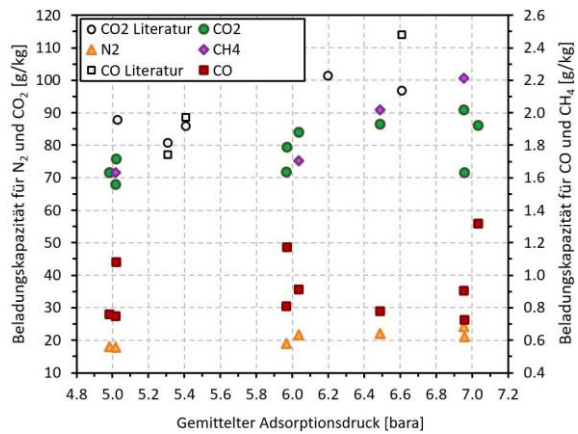
6.1 - Auswertung des Adsorbentien Screenings

Bei der Untersuchung von AC2 wurde auf Versuche mit verschiedenen Feedgaskomponenten verzichtet, sondern nur jene mit Fünfkomponenten-Feed durchgeführt. Bei gleichem Feedgas folgen die Beladungskapazitäten der AC jedoch im Allgemeinen dem zu erwartenden Trend: (Leichter) Anstieg mit steigendem (Partial-)Druck. Lediglich die Maxima der CO-, CO₂- und CH₄-Beladungskapazitäten folgen nicht der allgemeinen Entwicklung (höchste Werte bei V3-4). Dies ließe sich ebenfalls durch eine höhere CO₂-Feedkonzentration begründen, siehe Tabelle 23 im Anhang F.

Der Vergleich von AC1 und AC2 macht klar, dass AC1 die Adsorption größerer Mengen an CO-, CO₂- und CH₄ pro Kilogramm Adsorbens ermöglicht. Die N₂-Beladungskapazitäten liegen bei vorherrschenden Druckniveaus für beide AC im Bereich von 15-25 g/kg. In Anbetracht der geringeren Schüttdichte von AC2 (ca. 439 kg/m³) im Gegensatz zu jener von AC1 (ca. 494 kg/m³) wird die höhere Abscheideleistungsfähigkeit pro Schüttvolumen von AC1 noch verdeutlicht.

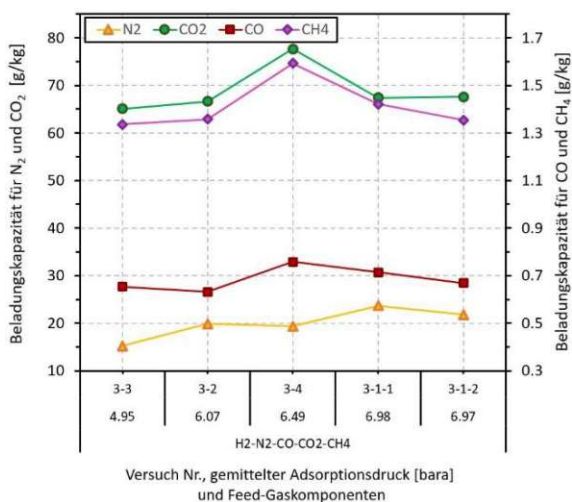


a) Versuchübersicht

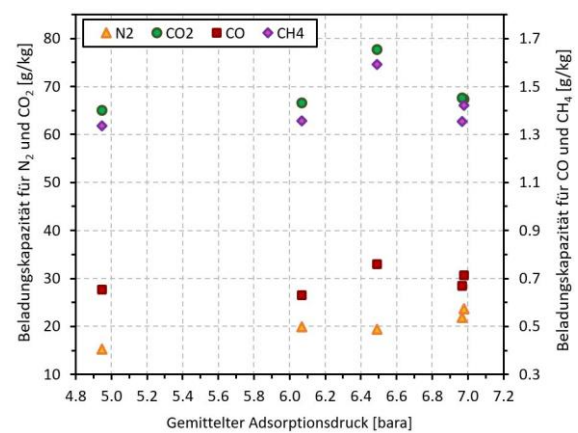


b) Beladungskapazitäten $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$ der Aktivkohle AC1 im Vergleich zu Literaturdaten aus [58, 66]

Abbildung 31: Beladungskapazitäten der Aktivkohle AC1



a) Versuchübersicht



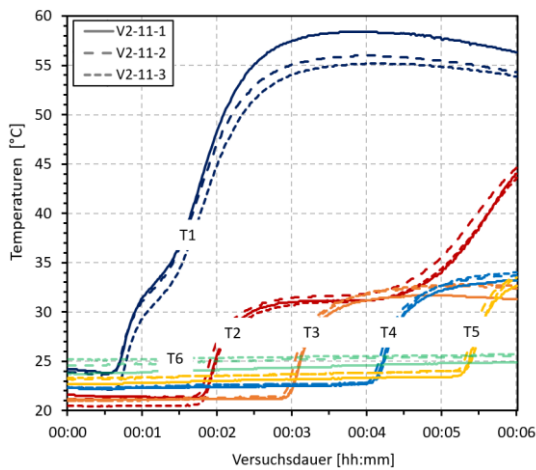
b) Beladungskapazität $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$ der Aktivkohle AC2

Abbildung 32: Beladungskapazitäten der Aktivkohle AC2

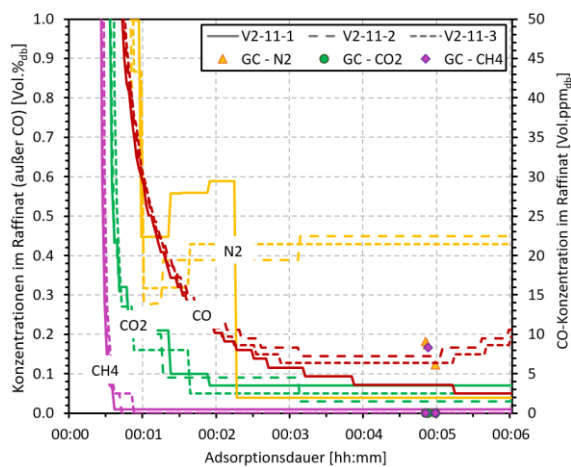
Im Fall von AC1 werden die errechneten Beladungskapazitäten anhand von Werten aus der Literatur validiert. Es zeigt sich, dass die CO-Beladungskapazitäten in [58, 66] deutlich höher ausfallen, wobei in jenen Versuchen eine CO-Konzentration von ca. 2,0 Vol.% vorgelegen ist. Für CO₂ liegen die Literaturwerte ebenfalls etwas höher, obwohl das PSA-Feedgas nur zu ca. 23 Vol.% CO₂ hatte. Dafür wurde auf die Untersuchung von N₂ und CH₄ in der Gasmischung verzichtet, welche die Adsorption anderer Adsorptive tendenziell negativ beeinflussen.

6.1.3. Adsorptionsverhalten im zyklischen Betrieb

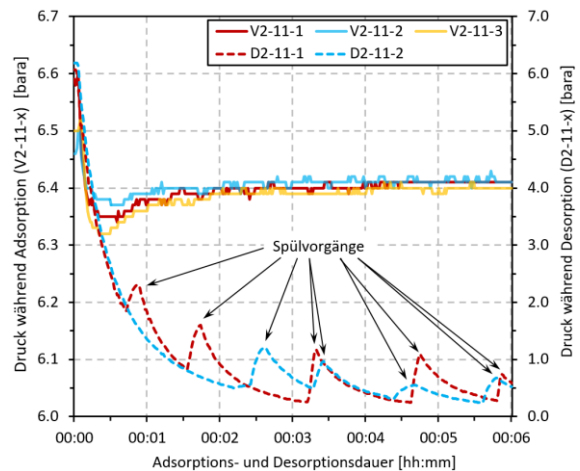
Die Regenerierbarkeit der AC (AC1 und AC2) durch Druckwechsel wurde anhand von Versuchen untersucht, bei denen ein zyklischer Betrieb durch manuelle Ventilschaltung simuliert wurde (jeweils sechs Minuten pro Schritt): dreimal Adsorption, dazwischen jeweils Desorption. Beim tatsächlichen PSA-Zyklus, siehe Kapitel 4.2.2, wird das Adsorbens einer Kolonne immer doppelt so lange regeneriert, wie zuvor adsorbiert wurde. Werden die mehrfachen Spülvorgänge ausgeklammert, stellen die nachfolgenden Betrachtungen also den konservativen Fall dar. Es wird nur der Versuch mit AC1 (V2-11-x) beschrieben, wobei für AC2 (V3-6-x) ähnliche Erkenntnisse ableitbar sind, siehe Anhang G.



a) Temperaturverläufe AC1 (V2-11-x)



c) Konzentrationsverläufe der Adsorptivkomponenten AC1 (V2-11-x)



b) Druckverläufe AC1 (V2-11-x)

Abbildung 33: Versuchsdaten - Untersuchung des Desorptionsverhaltens von AC1 im zyklischen Betrieb (V2-11-x)

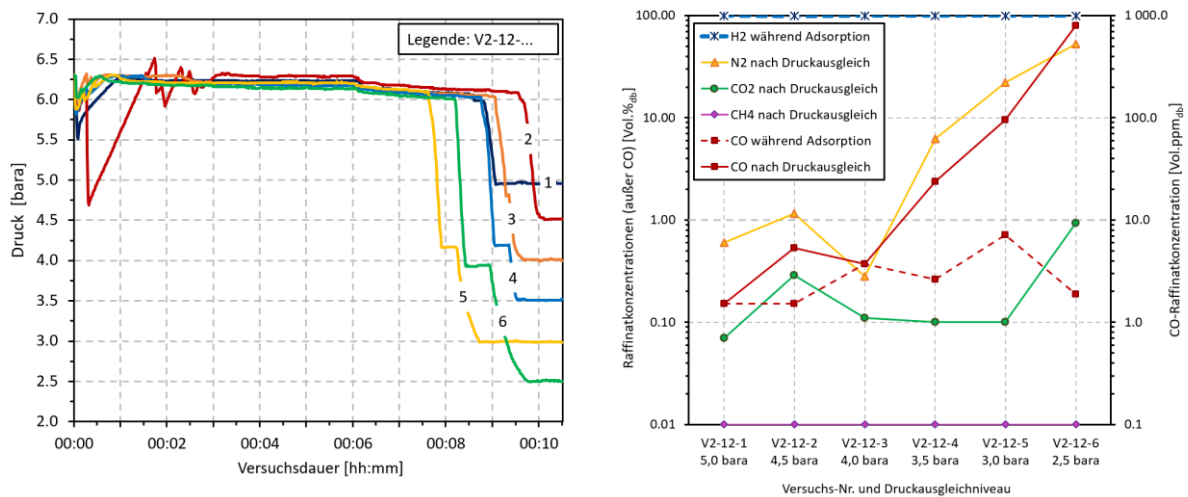
Auf Basis der Versuchsdaten von V2-11-x, siehe Abbildung 33, können folgende Aussagen getroffen werden: Die Temperaturverläufe ähneln sich sehr stark, lediglich beim ersten Thermoelement ist eine etwas größere Temperaturerhöhung erkennbar. Die schnellsten MTZ (von N₂ bzw. CO) erreichen nach sechs Minuten lediglich das fünfte Thermoelement (die Temperaturen am siebten Thermoelement wurden deshalb nicht dargestellt), weshalb längere Adsorptionszeiten möglich wären. Trotzdem ist aus den Temperaturverläufen eine Tendenz erkennbar, dass die Adsorption mit steigender Zyklusanzahl vermehrt in höheren Bereichen der Schüttung stattfindet. Dies könnte ein Zeichen unzureichender Regeneration der AC sein. Die Abweichungen bei den Adsorptionsdrücken sind durch das Druckhalteventil vernachlässigbar klein (Mittelwert p_{Ads} 6,39-6,41 bara). Die Regeneration hat ebenfalls bei ähnlichen, niedrigen Drücken stattgefunden (Mittelwert p_{Des} 1,03-1,07 bara, Minimum p_{Des} 0,24-0,25 bara), wobei zusätzlich jeweils viermal mit reinem H₂ gespült wurde. Eine deutliche Verschlechterung der Raffinat-Konzentrationen ist nicht erkennbar. Die besser adsorbierbaren Gaskomponenten CO₂ und CH₄ werden nahezu vollständig abgetrennt. Lediglich bei CO- und N₂ ist eine (leichte) Erhöhung der Raffinatkonzentration mit steigender Zyklusanzahl erkennbar. Dies könnte ebenfalls ein Zeichen unzureichender Regeneration sein. Zur Erinnerung: Stets zu beachten sind Messungenauigkeiten, weshalb außer im Falle des CO die GC-Messpunkte die genaueren Ergebnisse liefern. Trotzdem könnte aus den Ergebnissen darauf geschlossen werden, dass N₂ und CO nur unter Zuhilfenahme einer darauffolgenden ZMS-Schicht zufriedenstellend adsorbiert werden können.

6.1.3.1. Einfluss des Druckausgleichs auf H₂-Reinheit und -Ausbeute

Zur Untersuchung möglicher Druckausgleich-Niveaus für AC1 im zyklischen Betrieb wurden sechs Versuche durchgeführt. Ziel war es festzustellen, wieviel des in der Adsorptionskolonne vorliegenden Raffinats zum Druckausgleich der gekoppelten Kolonne verwendet werden kann ohne das Raffinat zu verunreinigen. Dazu wurde die benötigte Menge an AC1 (1,591 kg) aus den bisherigen Adsorbentientests für eine angestrebte Adsorptionszeit von mindestens sechs Minuten zzgl. einem Sicherheitsaufschlag für kleine Partialdrücke abgeschätzt und in die Adsorptionskolonnen gefüllt. Speziell im Fall einer späteren Kombination von AC und ZMS könnte eine irreversible Beladung der ZMS-Schicht aufgrund von wegen der Druckabsenkung wieder von der AC desorbierendem CO₂ stattfinden. Die Kontaminationsgefahr besteht u.a. deshalb, weil der Druckausgleich bei der bestehenden PSA-Anlage über eine Kopplungsleitung an den Kolonnenaustritten erfolgt. Dies gilt es zu verhindern.

Aus diesem Grund wurden bei den sechs Versuchen der Versuchsreihe V2-12-x abwechselnd (in verschiedenen Adsorptionskolonnen) zunächst jeweils sechs Minuten bei einem Druck von ca. 6,2 bara in unterschiedlichen, mit H₂ druckbeaufschlagten Kolonnen adsorbiert und anschließend durch manuelles Betätigen der entsprechenden Magnetventile ein Druckausgleich mit dem Puffertank auf das gewünschte Niveau (5,0 bis 2,5 bara, in 0,5 bara Schritten) ermöglicht. Über die kontinuierliche Gasmessung konnte der Einfluss des Druckausgleichs auf die Raffinat-Zusammensetzung beobachtet werden. In den nachfolgenden Diagrammen, siehe Abbildung 34, sind die Ergebnisse der Versuche ersichtlich. Durch manuelles Schalten der Magnetventile konnte das gewünschte Druckniveau

zufriedenstellend eingestellt werden. Lediglich bei V2-12-2 wurde der gewünschte Adsorptionsdruck durch Fehler bei der Betätigung der Kugelhähne erst nach ca. drei Minuten erreicht. Im Raffinat ist ein deutlicher Anstieg der CO- und N₂-Konzentration nach erfolgtem Druckausgleich von unterhalb 4,0 bara ersichtlich. Bei einem Druckausgleich von 2,5 bara werden bereits annähernd Feedgas-Konzentrationen erreicht. Ein CO₂-Durchbruch ist erst bei Druckausgleich auf 2,5 bara erkennbar. Speziell im Falle von N₂ sind Ungenauigkeiten bei der Gasmessung zu beachten, weshalb aus Konzentrationen kleiner 1 Vol.% nur bedingt Schlüsse gezogen werden können. Ein guter Indikator ist jedoch das wesentlich genauere CO-Messgerät im ppm-Bereich. Nachdem bei V2-12-2 ein Konzentrationsanstieg von allen Verunreinigungen außer CH₄ messbar war und bei niedrigerem Druckausgleichsniveau in V2-12-3 kein Durchbruch erkennbar war, kann davon ausgegangen werden, dass die Probleme beim Umstellen auf Adsorptionsbetrieb im Falle von V2-12-2 zu verfälschten Ergebnissen führten.



a) Druckverläufe während Adsorption und anschließendem Druckausgleich mit Puffertank (V2-12-x)

b) Konzentrationen der Adsorptivkomponenten nach erfolgtem Druckausgleich (V2-12-x)

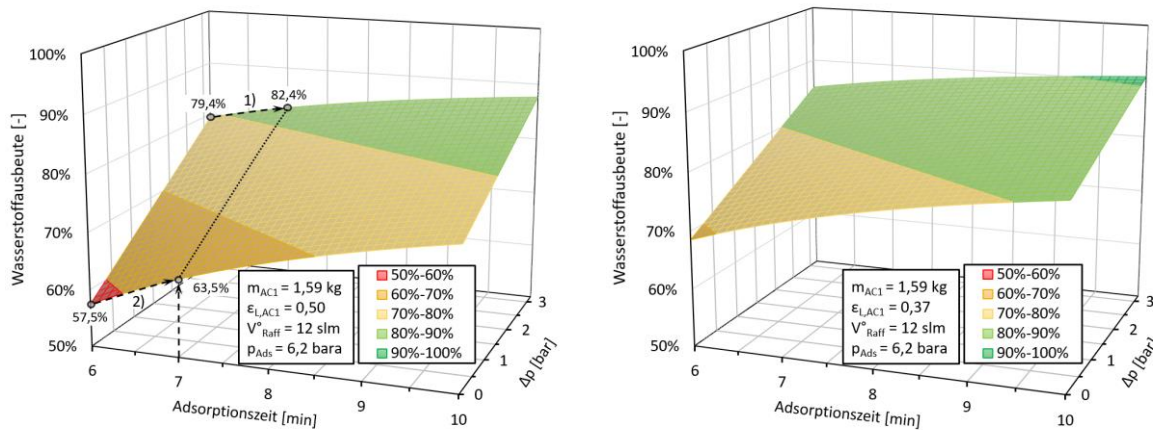
Abbildung 34: Versuchsdaten – Untersuchung des Einflusses vom Druckausgleichsniveau in AC1 auf die Zusammensetzung des Raffinats (V2-12-x)

Wird von einer Adsorbentienschüttung von AC mit darüber liegender ZMS-Schicht ausgegangen, könnte aus den Ergebnissen bei den vorliegenden Versuchsparametern (Feed-Volumenstrom, Adsorptionsdruck und -zeit, etc.) ein Druckausgleich auf bis zu 3 bara empfohlen werden. Dadurch wird ein Durchbruch von CO und N₂ in die ZMS-Schicht in Kauf genommen ohne eine irreversible Beladung des ZMS mit CO₂ zu verursachen.

In Anbetracht einer möglichst hohen H₂-Recovery (siehe KPIs in Kapitel 3.3) müssen die Betriebsparameter Adsorptionszeit und Druckausgleichsniveau optimal aufeinander abgestimmt werden. Angenommen wird, dass pro bar Druckdifferenz beim Druckausgleich einmal das Zwischenkornvolumen der Adsorbentschüttung in Form von H₂ rückgewonnen werden kann. Geht man von einer Bettporosität von 50 % aus (vgl. [74]), so ergibt sich mit dem Schüttungsvolumen von AC1 (3,36 l bei 655 mm Schütthöhe) eine rückgewinnbare H₂-Menge von ca. 1,68 Nl pro bar Druckdifferenz. Wird ein Feedvolumenstrom von 12 slm und H₂-Feedkonzentration von 34 Vol.% angenommen, ermöglicht jede

zusätzliche Minute an Adsorptionszeit theoretisch die Produktion von ca. 4,1 NI reinem H₂. Für den Fall einer Erhöhung von sechs auf sieben Minuten Adsorptionszeit würde dies eine Erhöhung der H₂-Ausbeute von 1) ca. 79,4 auf 82,4 % (23,5 statt 19,4 NI H₂-Raffinat bei Verlusten von 5,0 NI H₂, wenn Druckausgleich von 6,2 auf 3,0 bara erfolgt) oder 2) ca. 57,5 auf 63,5 % (18,2 statt 14,1 NI H₂-Raffinat bei Verlusten von 10,4 NI H₂, wenn kein Druckausgleich erfolgt) bedeuten, siehe Abbildung 35. Zu beachten ist natürlich, dass bei sieben Minuten Adsorptionszeit und einem Druckausgleich auf 3,0 bara mit einem CO₂-Durchbruch zu rechnen ist, da die CO₂-MTZ bereits während der Adsorption näher an das Schüttungsende gewandert ist.

Die Diagramme in Abbildung 35 sollen den Einfluss von Adsorptionszeit und Druckdifferenz aufgrund von Druckausgleich auf die erreichbare H₂-Ausbeute, in Abhängigkeit von zwei angenommenen Bettporositäten ϵ_L , visualisieren. Zu beachten ist stets, dass es sich um eine theoretische Betrachtung handelt. Aufgrund der Beladungskapazitäten der AC1 und daraus resultierendem, unerwünschtem Durchbruch von Adsorptivkomponenten bei hohen Adsorptionszeiten oder niedrigen Druckausgleichs-Niveaus werden solch hohe H₂-Ausbeuten selbst bei vollständigem Befüllen der Adsorptionskolonnen mit der AC alleine nicht erreicht werden können. Keine Beachtung finden bei der Abschätzung die H₂-Verluste aufgrund von für Spülvorgänge verwendeten H₂.



a) Bettporosität $\epsilon_L=0,5$ (sehr lockere Kugelschüttung [74]) b) Bettporosität $\epsilon_L=0,37$ (in Praxis häufig verwendet [74])

Abbildung 35: Abschätzung des Einflusses von Adsorptionszeit und Druckausgleichsniveau auf die Wasserstoffausbeute bei Verwendung von Aktivkohle AC1

Die Ergebnisse verdeutlichen den starken Einfluss der Adsorptionszeit, weshalb während der automatisierten PSA-Versuche das Hauptaugenmerk auf einer Erhöhung dieser bei gleichzeitigem, moderatem Druckausgleich gelegt wird. Ebenfalls positiven Einfluss könnte eine Erhöhung des Adsorptionsdrucks haben, wenn die druckabhängige Beladungskapazität der Adsorbentien verhältnismäßig stärker ansteigt als das Zwischenkornvolumen.

Um die theoretisch errechneten H₂-Ausbeuten experimentell zu validieren, müsste das nicht durch die Schüttung eingenommene Kolonnenvolumen anderswertig (z.B. durch gasdurchlässiges Inertmaterial oder Vollzylinder-Einsätzen mit Strömungskanälen) eingenommen werden, um die Ergebnisse nicht durch dieses Totvolumen zu verfälschen.

6.2. Auswertung von PSA-Versuchen mit automatisiertem Betrieb

Anhand der Ergebnisse des Adsorbentiencreenings kann der Schluss gezogen werden, dass für die vorliegende Trennaufgabe eine Kombination der AC1 mit darüber liegender ZMS-Schicht die bestmöglichen KPIs erzielen werden, nachdem diese für die jeweils abzutrennenden Adsorptive die größten Beladungskapazitäten aufweisen. Aus diesem Grund sind die aus den Versuchen des Adsorbentiencreenings ermittelten Beladungskapazitäten in Abbildung 36 zusammengefasst, wobei jeweils nur jene mit Fünf- bzw. Vier-Komponentenfeed im Falle von AC1 bzw. ZMS berücksichtigt werden.

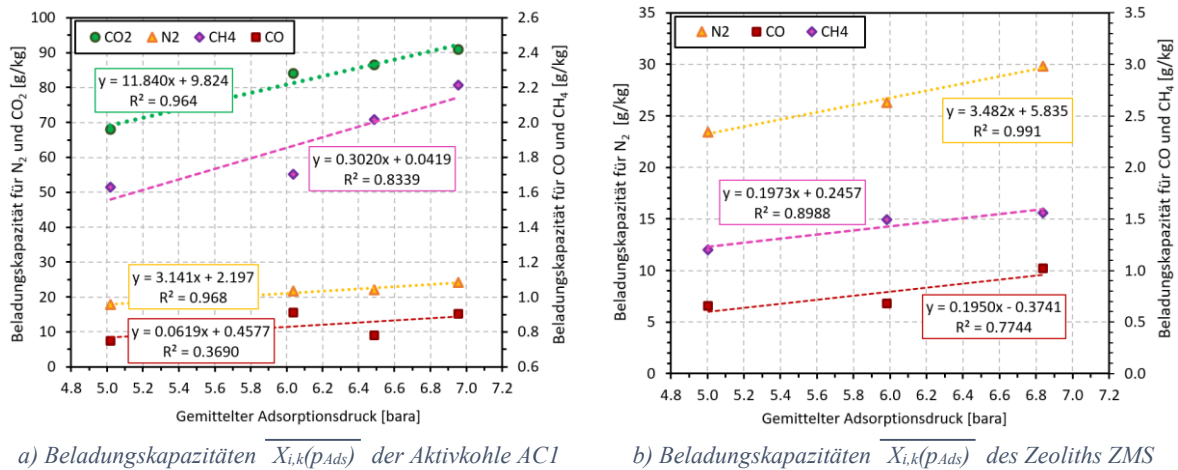


Abbildung 36: Beladungskapazitäten der verwendeten Adsorbentien AC1 und ZMS inkl. Trendlinie

Der Einfluss des Adsorptionsdrucks auf die Beladungskapazität pro Adsorbensmenge kann aus den Diagrammen entnommen und näherungsweise mithilfe von Trendlinien beschrieben werden, siehe Tabelle 17. Speziell für die Hauptverunreinigungen N₂ und CO₂ können anhand dieser die Beladungskapazitäten (im Druckbereich 5-7 bara)²⁶ mit guter Genauigkeit berechnet werden.

Tabelle 17: Funktionen zur Bestimmung der Beladungskapazitäten $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$ von Aktivkohle AC1 und Zeolith ZMS

Adsorbens	Adsorptiv	Funktion zur Abschätzung der Beladungskapazitäten $\overline{X_{i,k}(p_{Ads})}$				Bestimmtheitsmaß R ²	Resultierende Beladungskapazität bei 6,5 bara
		Steigung	Ordinatenabschnitt	Steigung	Ordinatenabschnitt		
		[g/kg]	[g/kg]	[NI/l]	[NI/l]	[-]	[NI/l]
AC1	N ₂	3.141	2.197	1.241	0.868	0.9680	8.93
	CO	0.0619	0.4577	0.024	0.181	0.3690	0.34
	CO ₂	11.840	9.824	2.960	2.456	0.9640	21.70
	CH ₄	0.302	0.0419	0.208	0.029	0.8339	1.38
ZMS	N ₂	3.4815	5.8350	1.9938	3.3415	0.9912	16.30
	CO	0.1950	-0.3741	0.1118	-0.2144	0.7744	0.51
	CO ₂	-	-	-	-	-	-
	CH ₄	0.1973	0.2457	0.1971	0.2455	0.8988	1.53

²⁶ Gültigkeitsbereich der Trendlinien – dort kann ein linearer Zusammenhang angenommen werden

6.2.1. Versuchshistorie

Der Wahl der Betriebsparameter zur Erzeugung von H_2 mit zufriedenstellenden KPIs ist während der Versuchskampagne ein Wandel unterlegen. Der Startpunkt für die Anpassung der Parameter orientiert sich an den bisherigen Untersuchungen in [58, 66, 67, 69] und den aus den Ergebnissen des Adsorbentien screenings, siehe Kapitel 6.1.

Nachfolgend sollen die in Tabelle 18 (bzw. Tabelle 24 im Anhang 0) zusammengefassten Betriebsparameter und Versuchsergebnisse näher beschrieben und die zugrundeliegenden Gedankengänge für die Parameteranpassung erläutert werden.

Als zusätzlicher „Polzeifilter“ für eventuell aus der AC1-Schicht durchbrechendes CO_2 (in niedrigen Konzentrationen) hat sich im Laufe der Versuchskampagne die gute Eignung einer kleinen Schicht des CMS ergeben. Aus diesem Grund wurden ab VA-6 Versuche mit verschiedenen Mengen an CMS durchgeführt. Diese Mengen variierten während der Versuchskampagne leicht, um für optimale KPIs zu sorgen. Dem CMS können höhere Beladungskapazitäten bei niedrigen CO_2 -Partialdrücken zugesprochen werden, wenn man die zur Verfügung stehenden Adsorptionsisothermen miteinander vergleicht. Nachteilig ist, dass es die anderen Adsorptivkomponenten (N_2 , CO , CH_4) nur schlecht adsorbieren kann. Aus diesem Grund sollte die Schicht so klein wie möglich aber so groß wie nötig sein. In nachfolgender Tabelle 18 sind die durchgeführten automatisierten Versuche inklusive ausgewählter Versuchsparameter kurz zusammengefasst. Bei allen Versuchen außer VA-9-1 und VA-9-2 wurde Fünfkomponenten-Feed in die PSA-Anlage geleitet. Im Anhang 0 können aus Tabelle 24 weitere Informationen, u.a. zu den Versuchsparametern und den erzielten Produktivitäten, entnommen werden.

Erste automatisierte Versuche: VA-1 und VA-2

Anhand der Durchführung von VA-1 sollte das Betriebsverhalten der PSA-Anlage bei verschiedenen Betriebsparametern für die bestehenden Prozessbedingungen (Volumenstrom und Konzentrationen des Feedgases sowie Adsorptionsparameter) besser abgeschätzt werden können. Ein einigermaßen gleichmäßiges Betriebsverhalten wurde für den in Tabelle 24 angeführten Betriebspunkt erreicht. Gleichzeitig war bei diesem ein Durchbruch von N_2 und CO erkennbar, was auf die Notwendigkeit einer zusätzlichen ZMS-Schüttung oder eine Verringerung des Feedvolumenstroms bzw. der Adsorptionszeit schließen ließe.

Der erste erfolgreiche automatisierte Versuchsbetrieb wurde mit VA-2 durchgeführt. Zu einem nennenswerten Durchbruch von N_2 und CO ist es bei VA-2 nicht gekommen, da aufgrund des niedrigeren Feedvolumenstroms die N_2 - und CO -Fracht in die Adsorptionskolonnen geringer gewesen ist. Eine erste Abschätzung der zu erzielenden H_2 -Ausbeute während VA-2 (bei instationärem Betrieb) hat ca. 64,1 bis 69,2 % ergeben. Es war davon auszugehen, dass diese durch Optimierung der Betriebsbedingungen und einer Abstimmung der Adsorbentienmengen noch deutlich erhöht werden könnte. Gleichzeitig wurde bei VA-1 und VA-2 nur CO im ppm-Bereich gemessen.

Tabelle 18: Kurzzusammenfassung der PSA-Versuche im automatisierten Betrieb inkl. der wichtigsten Betriebsparameter

Versuchs- Bezeichn.	Ø-Adsorbentienmassen pro Kolonne (max. ±3g Diff. zw. K ₁ -K ₄) [g]			Feed- \dot{V} [slm]	Druck- einstellungen [bara]		Ads.- zeit [s]	Verunreinigungen im Raffinat [Vol.%] bzw. [Vol.ppm]				H ₂ -Ausbeute [%]
	AC1	CMS	ZMS		Soll- Ads.	Equ.		N ₂ (GC)	CO	CO ₂	CH ₄ (GC)	
	VA-1	1591	–	–	11,37	6,20	4,50	360	7,74	34,8	0,00	N.n.
VA-2	1591	–	–	10,28	6,20	4,50	360	N.n. N.n.	0,00 0,03	0,01 0,01	N.n. N.n.	69,2 ²⁾ 64,1 ²⁾
VA-3	1591	–	–	10,93	6,20	4,50	360	0,26	0,10	11,4	N.n.	–
VA-4	1591	–	–	9,98 12,60	6,20 6,10	4,50	360	N.n. 2,10	0,90 10,0	29,2 8,8	N.n. N.n.	– –
VA-5	1591	–	–	12,50	6,15	4,50	300	N.n.	0,17	15,7	N.n.	34,6
VA-6	1591	135	–	12,75	6,15	4,50	300	0,17 ¹⁾	0,01	10,2	0,00 ¹⁾	–
VA-7	1591	271	–	13,13	6,15	4,50	300	N.n.	0,04	6,7	N.n.	–
VA-8	1591	271	–	12,56	6,15	4,50	300 480	N.n. 28,0	0,22 >50	6,9 7,4	N.n. N.n.	– –
VA-9	1000	499	1101	11,83	6,15	4,50 4,50	540 480 480	4,62 ¹⁾ 0,39 ¹⁾ 0,39 ¹⁾	0,01 0,01 0,01	10,9 4,3 3,6	0,00 ¹⁾ 0,00 ¹⁾ 0,00 ¹⁾	– 53,3 66,2 ²⁾
VA-9-1	1000	499	1101	12,00	6,15 6,50 6,50	4,00	480	– – –	– – –	3,9 3,3 2,9	– – –	61,5 60,2 ²⁾ 60,4 ²⁾
VA-9-2	1000	499	1101	12,95	6,50	6,50	480	–	–	2,0 0,3	– –	– –
VA-10	1080	201	1383	12,65	6,50	4,50 4,75	480	N.n. N.n.	0,13 0,01	16,3 9,08	N.n. N.n.	81,3 ³⁾ 79,0 ³⁾ (56,9)

Anmerkung zu Tabelle: Ist nur ein Wert in einer Zelle angeführt, gilt dieser für alle angeführten Betriebspunkte (Oberster Wert: BP1, usw.)
Bedeutung ____: ab hier erfolgt zusätzlich zu CO- auch die CO₂-Messung im ppm-Bereich

Bedeutung ¹⁾, *kursiv*, – und N.n. bei Verunreinigungen:

- ¹⁾: Probleme bei Messung mittels GC → Messwerte von Multikomponentenmessgeräten wurden herangezogen
- *kursiv*: Konzentrationsmessung in Vol.ppm
- –: Nur Betrieb von Multikomponentenmessgerät für CO₂ im ppm-Bereich
- N.n.: Nicht nachgewiesen – N₂- bzw. CH₄-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze des GCs (ca. 2500 bzw. 1700 Vol.ppm) und Vergleich der CH₄-Peaks im Chromatogramm mit jenen vom 50 Vol.ppm Propan-Prüfgas

Bedeutung *kursiv*, ²⁾, ³⁾ und ~~~~ bei H₂-Ausbeute:

- *kursiv*: fehlerhafte Berechnung der H₂-Ausbeute (mit gleichzeitiger kontinuierlicher Raffinat-Messung) – Bei Änderung der Betriebsparameter ist der qualitative Einfluss dieser Änderung auf die H₂-Ausbeute trotzdem erkennbar
- ²⁾: Änderung von anderen Versuchseinstellungen (siehe Tabelle 24 im Anhang 0) führt zur Änderung der H₂-Ausbeute
- ³⁾: Bestimmung der Ausbeute zusätzlich mittels BGZ-Impulsnehmern
- ~~~~: nur als Richtwert anzusehen, kein stationärer Betrieb über längeren Zeitbereich (bei VA-2) bzw. nur CO₂-Messung des Raffinats (VA-9-1) und deshalb Annahme von 100 % H₂ im Raffinat, da Durchbruch laut Temperaturverläufen ausgeschlossen werden kann.

Erstmalige Bestimmung von CO₂ im ppm-Bereich: VA-3

Nachdem die AC1-Schüttung hauptsächlich zur Abscheidung des gesamten CO₂ vorgesehen ist, wurde die Gasanalytik ab VA-3 verbessert indem zusätzlich zu CO- auch ein CO₂-Multikomponentenmessgerät im ppm-Bereich eingesetzt wurde.

Die Schlussfolgerung aus VA-3 lautet: Die AC1-Schüttung ist für die bestehenden Betriebsbedingungen in der Lage, CO₂-Restkonzentrationen im Raffinat (nach ca. 2,5 h Adsorptionsbetrieb) auf niedrige ppm-Konzentrationen zu reduzieren. Deutlich wurde ebenfalls, dass der CO₂-Konzentrationsverlauf einer sinkenden Tendenz unterliegt und bei längerem Adsorptionsbetrieb eine weitere Verringerung zu erwarten ist. Außerdem war eine kontinuierliche online Gasmessung nicht durchgehend möglich, da der Druck im Pufferbehälter K₅ nicht auf Adsorptionsniveau gehalten werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt wurde dieser Umstand durch zu geringe Raffinatmengen (aufgrund niedrigem Feedvolumenstrom) begründet. In späterer Folge konnte der Fehler in der Messanordnung gefunden werden: Mit dem bis zu diesem Versuch verwendeten Raffinat-Schwabekörperdurchflussmesser (Gas: Luft, Messbereich: 0,4-5 slm) konnte selbst durch Umrechnung der Messskala auf H₂-Normvolumenstrom mit den Korrekturfaktoren für Gasdichte, Temperatur und Druck nach [75] nicht der gewünschte Volumenstrom (mit zufriedenstellender Genauigkeit) eingestellt werden.

VA-4 und VA-5

Um für die weitere Versuchskampagne eine kontinuierliche online Gasmessung zu ermöglichen, wurde der bestehende Raffinat-Schwabekörperdurchflussmesser vor VA-4 durch einen auf H₂ kalibrierten ersetzt (Gas: H₂, Messbereich: 1-15 l/min bei 1,2 bara und 20 °C), wodurch der Gasanalytik ein konstanter, niedriger H₂-Volumenstrom (ca. 1 slm) zur Verfügung gestellt werden konnte ohne einen Druckabfall in K₅ hervorzurufen. Dazu musste zusätzlich der Feedvolumenstrom erhöht werden (12,6 statt 10,0 slm), was wiederum zu einem N₂- und CO-Durchbruch geführt hat. Trotzdem ist die CO₂-Restkonzentration weiterhin abgefallen (auf ca. 8,8 Vol.ppm nach ca. 4,5 h Betriebszeit).

Um N₂-Durchbruch zu verhindern wurde für VA-5 eine Adsorptionszeit von fünf statt sechs Minuten gewählt. Die H₂-Ausbeute eines PSA-Prozesses mit AC1 alleine wurde während VA-5 bestimmt. Nachdem während der Bestimmung der H₂-Ausbeute kontinuierlich Raffinat für die Gasanalytik zur Verfügung gestellt wurde, ist das Ergebnis aufgrund unterschiedlichen Betriebsverhaltens verfälscht und wäre bei korrekter Bestimmung höher, siehe auch Kapitel 6.2.2.

VA-6 bis VA-8

Diese drei automatisierten Adsorptionsversuche wurden durchgeführt um den Einfluss von CMS auf die CO₂-Restkonzentration zu untersuchen. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnt, kann aus dem Vergleich der Formen der Sorptionsisothermen von CMS und AC1 eine bessere Eignung des CMS für niedrige CO₂-Restkonzentrationen abgeleitet werden. Aus diesem Grund wurde für VA-6 zunächst jeweils ca. 135 g CMS (entspricht ca. 4 cm Schütthöhe) auf die bestehende AC1-Schicht geschüttet.

Bei VA-6 konnte keine wesentliche Verbesserung der CO_2 -Konzentration im Raffinat im Vergleich zu VA-5 beobachtet werden, weshalb die CMS-Menge für VA-7 bzw. VA-8 auf ca. 271 g erhöht wurde. Auch dadurch konnte der gewünschte Effekt eines raschen CO_2 -Konzentrationsabfalls im Raffinat nicht erzielt werden, weshalb andere Ursachen für den Rest an CO_2 in VA-9-1 und VA-9-2 untersucht wurden. Trotzdem konnte anhand des 2. Betriebspunkts in VA-8 durch gezielten Durchbruch von N_2 , CO und CH_4 nachgewiesen werden, dass die CO_2 -Konzentration dadurch kaum ansteigt (7,4 statt 6,9 Vol.ppm). Außerdem kann aus den Temperaturverläufen abgeschätzt werden, dass die CO_2 -MTZ nur die dritten Thermoelemente erreicht und die eingewogene Menge an AC1 bei bestehenden Versuchsparametern deutlich reduziert werden kann.

VA-9 bis VA-9-2

Auf Basis der Erkenntnisse aus VA-8 wurden die Adsorbensmengen abermals angepasst: Verringerung der AC1-Menge auf ca. 1000 g und weitere Erhöhung der CMS-Menge auf ca. 499 g. Der Rest der Kolonne wurde mit ca. 1101 g ZMS aufgefüllt.

Kurz nach Adsorptionsbeginn bei VA-9 wurde versucht die Adsorptionszeit auf 540 s zu erhöhen (BP1). Dies ist basierend auf den bisherigen Ergebnissen möglich, ohne einen CO_2 -Durchbruch in die ZMS-Schicht zu riskieren. Nachdem nach kurzer Zeit bereits Durchbruch von N_2 und CO erkennbar war, wurde die Adsorptionszeit wieder auf 480 s gesetzt. Auffällig sind weiterhin vorhandenes Rest- CO und Rest- CO_2 im Raffinat, deren Verläufe fast idente Charakteristiken aufweisen, siehe Abbildung 37: 1) sinkende Tendenz mit steigender Versuchsdauer sowie 2) kurzfristige Konzentrationsspitzen nach jedem Druckausgleich. Ein Durchbruch dieser Gaskomponenten kann auf Basis bisheriger Versuchsergebnisse ausgeschlossen werden. Auch eine Druckabhängigkeit der Messergebnisse kann keine Erklärung liefern, weil der Druck in der Analytikleitung aufgrund des vorgeschalteten Druckminderers (RV-03) als konstant anzusehen ist.

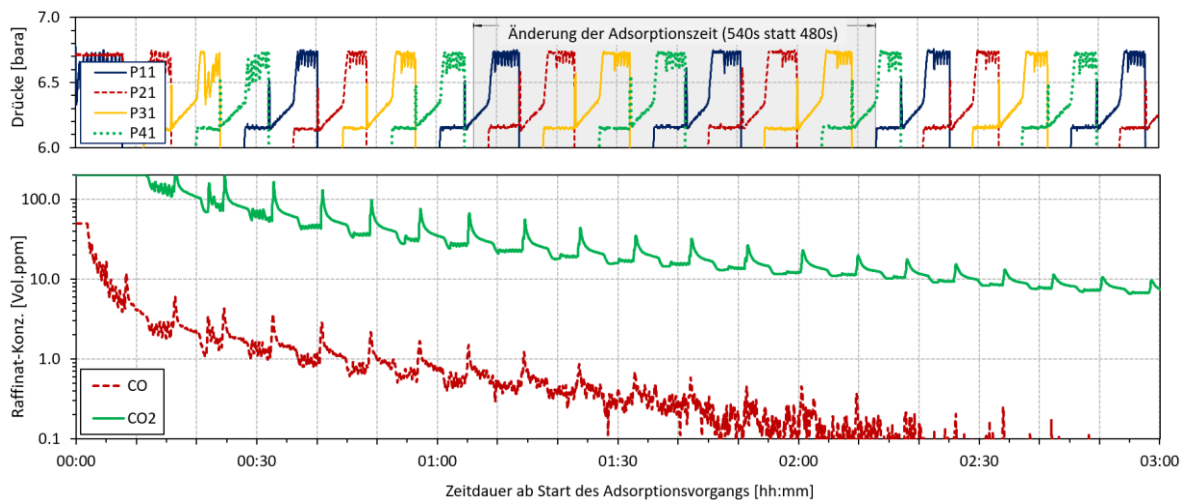


Abbildung 37: Versuchdaten VA-9 – Änderung der Raffinatkonzentrationen von CO und CO_2 (unten) sowie der Zusammenhang mit den Drücken in K1-K4 (oben)

Durch die Durchführung von VA-9-1 und VA-9-2 wurde deshalb versucht eine andere Begründung zu finden. Während VA-9-1 wurde das CO₂-Messgerät mit größerem Messbereich betrieben, um das Absinken der Konzentration ab Versuchsstart beobachten zu können. Gleichzeitig wurden die Spüleinstellungen verändert und im ersten Zyklus auf Druckausgleich zwischen den Adsorptionskolonnen verzichtet. Durch diese Maßnahmen konnte keine Änderung hinsichtlich des CO₂-Verlaufs herbeigeführt werden. Aber trotz nur geringer Anpassungen der Betriebsparameter zwischen BP1-BP3 konnte ein messbarer Einfluss auf die H₂-Ausbeute nachgewiesen werden. So führt eine Erhöhung des Adsorptionsdrucks (bei unveränderten sonstigen Einstellungen) von 6,15 bara (BP1) auf 6,5 bara (BP2) zu einer Verringerung der Ausbeute (60,2 statt 61,5 %). Dies kann durch höhere H₂-Verluste bei der Regeneration begründet werden. Eine Anpassung des am Druckhalteventil eingestellten Druckniveaus von ca. 6,7 (BP2) auf 6,55 bara (BP3) führt zu einer kleinen Erhöhung der H₂-Ausbeute. Zu beachten ist, dass die oberhalb angeführten H₂-Ausbeuten ebenfalls fehlerhaft bestimmt wurden (siehe Beschreibung von VA-5). Trotzdem können dieselben qualitativen Effekte bei korrekter Ermittlung angenommen werden.

Durch VA-9-2 wurde die Notwendigkeit nachgewiesen, das Totvolumen im Leitungssystem der PSA nach Beginn des Adsorptionsvorgangs mit H₂ zu spülen und den Pufferbehälter nicht mit Feedgas zu kontaminieren. Denn vor Versuchsbeginn wird das Feedgas durch dasselbe Druckhalteventil (RV-02) auf Adsorptionsdruck gehalten wie später das Raffinat, damit in den Adsorptionskolonnen ein konstanter Druck herrscht, siehe „Betriebshandbuch“ in Anhang A. Dadurch werden die oberen Schichten der Adsorptionskolonnen von Beginn an geringfügig mit Adsorptiv kontaminiert und diese Kontaminationen durch Spül- und Druckausgleichvorgänge erst allmählich aus dem Prozess entfernt. Abhilfe hat ein Vermeiden dieser Vorgänge (Einstellungen: $t_{\text{EIN}} = 1$ ms nicht 0 ms, ansonsten permanente Spülung; $t_{\text{AUS}} = 250$ s; $p_{\text{Equil}} = 6,5$ bara) beim Anfahren sowie die Anpassung der Schrittkette (siehe Anlagendokumentation im Anhang A) geliefert, wie den gegenübergestellten CO₂-Verläufen von VA-9, VA-9-1 und VA-9-2 in Abbildung 38 zu entnehmen ist. Die CO₂-Konzentration kann bei korrekter Vorgangsweise bereits nach wenigen Minuten auf wenige Vol.ppm gesenkt werden und die Spül- bzw. Druckausgleichseinstellungen danach wieder geändert werden. Etwaige Probleme bei der CO₂-Versorgung während VA-9-2 können ausgeschlossen werden, da in den Temperaturverläufen die genauso wie bei VA-9 und VA-9-1 die CO₂-MTZ erkennbar sind.

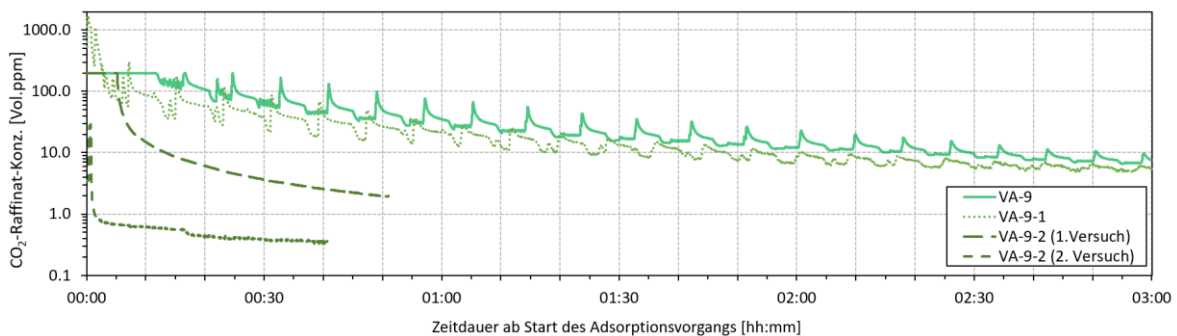


Abbildung 38: Versuchsdaten - Vergleich der CO₂-Konzentrationen im Raffinat nach Start des Adsorptionsvorgangs bei VA-9, VA-9-1 und VA-9-2

6.2.2. Beschreibung der Ergebnisse anhand des Langzeitversuchs VA-10

Die während eines automatisierter Versuchsbetriebs aufgenommenen Messdaten sollen auszugsweise anhand des letzten Versuchs (VA-10) erläutert werden. Dazu werden die Messdaten des Betriebspunkts Nr. 1 (BP1) herangezogen. Diese beinhalten Druck-, Temperatur-, Konzentrationsmesswerte sowie jene der Volumenstrommessung mittels IN der Gasbalgenzähler, siehe Abbildung 39. Die gesamten während VA-10 aufgenommenen Messwerte sind in Abbildung 47 im Anhang I ersichtlich. Aus diesen Messdaten wird u.a. die permanent sinkende Tendenz der CO₂-Konzentration ersichtlich. Die in Tabelle 18 und Tabelle 24 angeführten CO₂-Konzentrationen stellen also nicht die minimal möglichen Werte dar. Die Bestimmung der H₂-Ausbeute von BP2 erfolgt gleichermaßen, wobei die dazugehörigen Messdaten im Anhang I in Abbildung 48 dargestellt werden. Die beiden Betriebspunkte unterscheiden sich alleine durch das Niveau des Druckausgleichs: 4,5 bara (BP1) bzw. 4,75 bara (BP2). Das höhere Druckniveau wurde nach vermutetem, leichtem Durchbruch von N₂ gewählt, wobei dieser erst einige Zeit nach der Bestimmung der H₂-Ausbeute erfolgte.

Während der Bestimmung der H₂-Ausbeute sollte keine kontinuierliche Gasmessung erfolgen, um den „Verlust“ des dafür benötigten Raffinat-Volumenstroms zu verhindern. Denn dies hat einen direkten Einfluss auf das Betriebsverhalten der Adsorptionskolonnen, wie besonders aus den Druckverläufen zu erkennen ist, siehe Abbildung 39a. Wird gleichzeitig keine kontinuierliche Gasmessung durchgeführt, steht mehr Raffinat für den Druckaufbau zur Verfügung, weshalb der Druckanstieg steiler wird. Außerdem verlängert sich die Zeitdauer, bei der das produzierte Raffinat beim eingestellten Druck des Druckhalteventils vorliegt und somit vollständig über den BGZ geleitet wird. Um diesen Umstand zu verdeutlichen wurden die Druckverläufe von K₁-K₄ in Abbildung 41a jeweils ab Start des Druckaufbaus bis zum Ende der Adsorptionsphase dargestellt: Beim Druckaufbau von K₂ wurde das Raffinat noch vollständig vermessen (Zeitperiode zwischen ca. 14:44 und 14:49 - nicht in Abbildung 41 dargestellt), während des Druckaufbaus von K₃ wurde die kontinuierliche Raffinatmessung um ca. 15:54 beendet – in K₄ und K₁ steht somit das gesamte Raffinat für einen raschen Druckaufbau zur Verfügung. Eine Bestimmung der H₂-Ausbeute mit kontinuierlicher Raffinatanalyse ist erst dann zu empfehlen, wenn viel größere Feedgas-Volumenströme in die PSA geleitet werden und somit die ca. 1 slm verhältnismäßig kaum ins Gewicht fallen würden.

Aus den Temperaturverläufen in Abbildung 39b kann geschlossen werden, dass die CO₂-MTZ gerade so T₃ erreicht. Die in der CMS-Schicht auftretende Temperaturerhöhung ist aufgrund deren Verlauf (geringe Steigung) kaum auf Adsorption, sondern auf Wärmetransport zurückzuführen. Dadurch kann eine große Sicherheitsreserve an Adsorbentien zur CO₂-Abtrennung, also AC1 und CMS, von insgesamt ca. 20 cm Schüttung geschlossen werden. Vor dem Druckausgleich kann die N₂- bzw. CO-MTZ nur bis zu T₇ verfolgt werden. Nach erfolgtem Druckausgleich ist ein Wandern der N₂- bzw. CO-MTZ in Richtung Kolonnenausgang anhand eines Temperaturanstiegs an T₈ zu erkennen, siehe auch Abbildung 41b. Veranschaulicht werden können diese Sachverhalte auch anhand der in die Kolonnenschüttung eingezeichneten vier MTZ, siehe Abbildung 40.

6.2 - Auswertung von PSA-Versuchen mit automatisiertem Betrieb

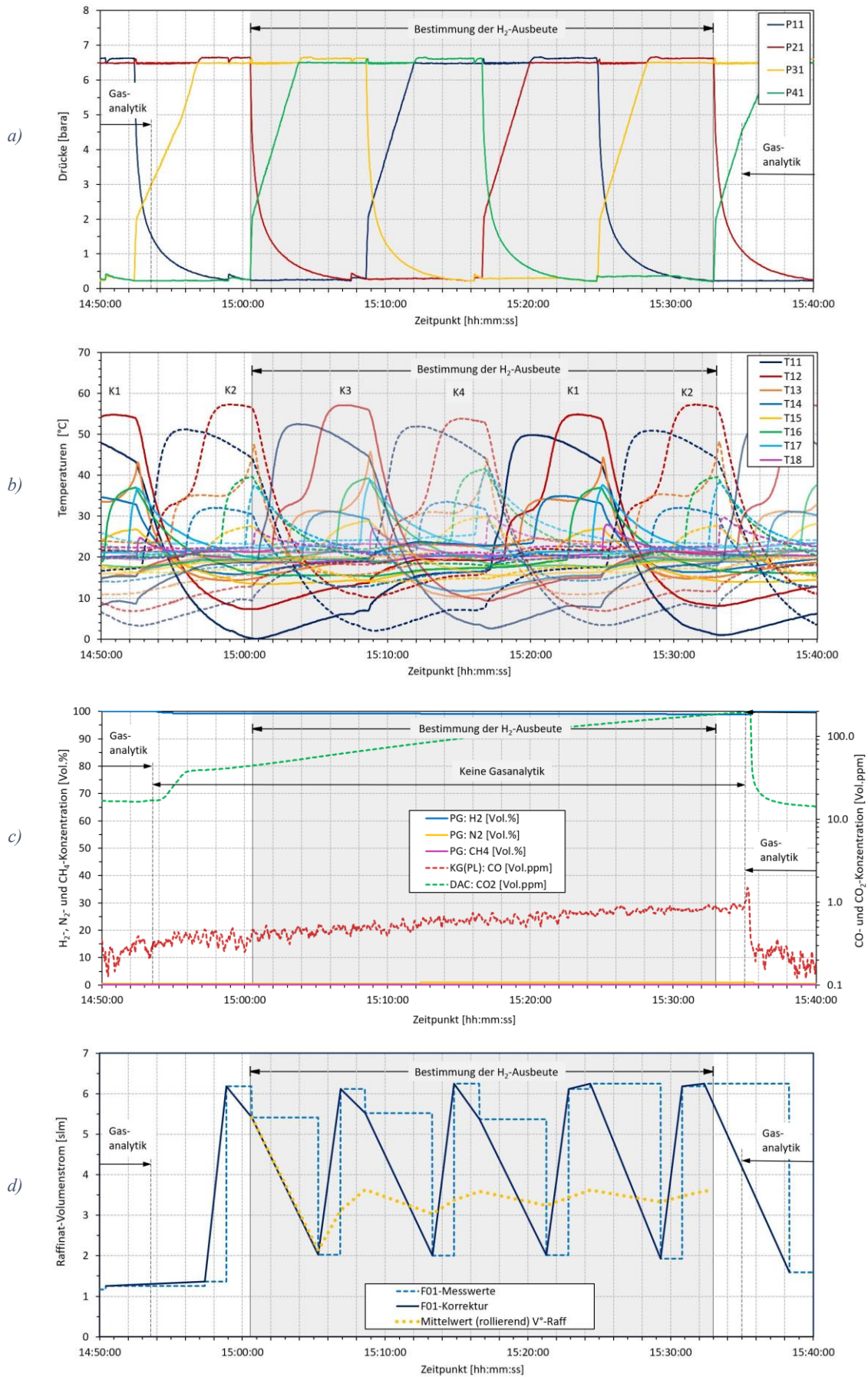


Abbildung 39: Versuchsdaten – Bestimmung der H₂-Ausbeute bei Betriebspunkt Nr.1 (VA-10)

Der Temperaturanstieg nach erfolgtem Druckausgleich kann durch die geringere Beladungskapazität aufgrund von Druckabsenkung und einer daraus resultierenden Wanderung der MTZn sowie einer Temperaturerhöhung in Folge von Wärmetransport mit der Strömung zurückgeführt werden. Nachdem bei T_{X8} nach erfolgtem Druckausgleich eine Temperaturerhöhung erkennbar ist, beträgt die ZMS-Sicherheitsreserve zur N_2 -Abtrennung also maximal 5 cm und sollte keinesfalls verkleinert werden.

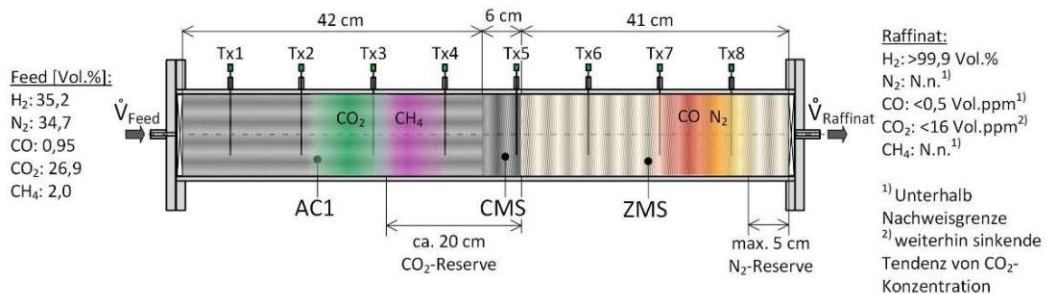
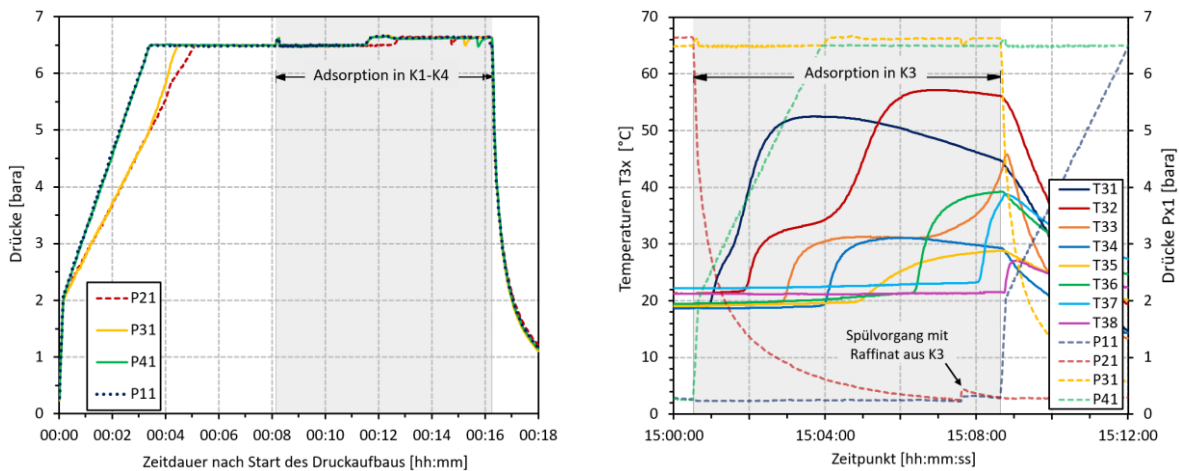


Abbildung 40: Adsorbentienschüttung und Position der MTZn nach erfolgtem Druckausgleich (VA-10, BP1)

Die Konzentrationsmesswerte für CO im ppm-Bereich unterliegen Schwankungen und wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit deshalb gleitend über fünf Messwerte gemittelt. Selbiges war für die CO_2 -Messwerte nicht nötig. Um eine korrekte Messung der H_2 -Ausbeute zu ermöglichen wurde die Gasmessung vor Beginn der Bestimmung zunächst ausgeschaltet und die Zusammensetzung des Raffinats nach erfolgter Bestimmung wieder überprüft. Es ergaben sich nur unwesentliche Abweichungen, siehe Abbildung 39c. Die Einhaltung der Grenzwerte laut Norm für CO kann angenommen werden, nachdem die Konzentration zwischen ca. 0,1 und 0,5 Vol.ppm betragen hat. Der vorgegebene Grenzwert für CO_2 wurde mit ca. 16 Vol.ppm noch überschritten, wobei eine weiterhin sinkende Tendenz erkennbar ist (Vor Versuchsabbruch ca. 5 Vol.ppm erreicht, siehe Abbildung 47). Außerdem kann aus der Abnahme der CO_2 -Konzentration bei Versuch VA-9-2 (siehe Abbildung 38) gefolgert werden, dass etwas CO_2 aus dem Feed beim Adsorptionsbeginn verschleppt wurde. Eine Einhaltung der Grenzwerte für N_2 und CH_4 kann mit der vorhandenen Analytik nicht nachgewiesen werden, wobei diese sowohl für N_2 als auch CH_4 unterhalb der Nachweisgrenze des GC gelegen haben.



a) Einfluss der kontinuierlichen Raffinat-Gasmessung auf den Druckanstieg beim Druckaufbau (K2: kontinuierliche Gasmessung; K1&K4: keine kontinuierliche Gasmessung)

b) Temperaturanstieg in K3 durch Wanderung der Massentransferzonen nach erfolgtem Druckausgleich von K3 mit K1

Abbildung 41: Versuchsdaten - Details aus BP1 von VA-10

Aus den bisherigen Beobachtungen kann eine weitere Reduzierung der AC1-Menge empfohlen werden, um diese durch mehr an ZMS zu ersetzen. Dies würde einerseits zu einer weiteren Verringerung der N₂-Raffinatkonzentration bei wahrscheinlich unveränderter CO₂-Restkonzentration führen und andererseits eine weitere Verbesserung der H₂-Ausbeute durch Erhöhung der Adsorptionszeit oder des Druckausgleichsniveaus erlauben.

Die Messwerte der Volumenstrommessung, siehe Abbildung 39d, müssen aufgrund der Charakteristik der Messdatenaufzeichnung für die Auswertung bearbeitet werden. Denn ein neuer Messwert wird nur erfasst, wenn sich dieser zum vorherigen Messwert unterscheidet. Nachdem an den BGZ nur alle 10 Liter ein Impuls erzeugt wird, wird also abhängig vom Volumenstrom über eine bestimmte Zeitdauer stets derselbe Wert aufgezeichnet. Über diese korrigierten Messwerte kann gemäß Gleichung (6-2) gemittelt werden um den Volumenstrom zu ermitteln.

$$Y_{H_2, BGZ-IN} [\%] = \frac{\overline{\dot{V}_{H_2, Raff}}}{\dot{V}_{H_2, Feed}} \cdot 100\% = \frac{\left(\frac{1}{t_{Y, Ende}} \cdot \int_{t_{Y, Start=0}}^{t_{Y, Ende}} \dot{V}_{H_2, BGZ-IN, korrr}(t) dt \right) \cdot \frac{\varphi_{H_2, Raff} [\%]}{100\%}}{\dot{V}_{Feed} \cdot \frac{\varphi_{H_2, Feed} [\%]}{100\%}} \cdot 100\% \quad (6-2)$$

$$\cong \frac{\left(\frac{1}{t_{Y, Ende} [s]} \cdot \sum_{l=0}^{t_Y} (\dot{V}_{H_2, BGZ-IN, korrr, l} \cdot 1 [s]) \right) \cdot \frac{\varphi_{H_2, Raff} [\%]}{100\%}}{\dot{V}_{Feed} \cdot \frac{\varphi_{H_2, Feed} [\%]}{100\%}} \cdot 100\%$$

Die Ergebnisse der zwei Arten zur Bestimmung der H₂-Ausbeute (BP1 und BP2 von VA-10) werden in Tabelle 19 zusammengefasst. Wie zu erwarten, sinkt die H₂-Recovery durch die kleine Erhöhung des Druckausgleichsniveaus etwas. Die geringe Abweichung zwischen den Ergebnissen eines Betriebspunktes bestätigt, dass eine Bestimmung der Ausbeute auch quasi-kontinuierlich mittels Impulsnehmern erfolgen kann. Trotzdem wird die Variante mit direktem Ablesen des Differenzvolumens an den BGZ stets genauer sein. Zu beachten ist außerdem der große Einfluss von Messungenauigkeiten. So führen z.B. Abweichungen beim Feedvolumenstrom von 1 % bereits zu Abweichungen bei der H₂-Recovery in derselben Größenordnung.

Tabelle 19: Ergebnisse der Bestimmung der H₂-Ausbeute während VA-10

Betriebspunkte während VA-10	Zeitdauer			Zählerstand BGZ		Raffinat-V° [slm] laut ...		H ₂ -Recovery [%] laut ...	
	von t ₁ [hh:mm:ss]	bis t ₂ [hh:mm:ss]	Differenz (t ₁ -t ₂) [s]	V ₁ [m ³]	V ₂ [m ³]	Zählerstand BGZ	Impulsnehmer BGZ	Zählerstand BGZ	Impulsnehmer BGZ
BP1	15:00:30	15:33:00	1950	473.9588	474.0834	3.634	3.604	81.45%	80.78%
BP2	16:54:12	17:26:37	1945	474.1906	474.3114	3.532	3.547	79.15%	79.47%
BP2 (inkl. Raffinat-Gasanalyse)	17:42:51	18:15:15	1944	474.3314	474.3632	0.930	0.884	57.95%	56.90%

Um für gute Durchlüftung zu sorgen wurden die Fenster des ICEBE Technikums nach BP2 geöffnet, weshalb die Raumtemperatur um etwa 10 °C abgesunken ist. Dadurch kam es zu einer messbaren Reduktion der Höhe der Temperaturpeaks in den Adsorptionskolonnen, siehe Abbildung 42, weshalb auf einen relevanten Einfluss auf die Beladungskapazitäten geschlossen werden kann. Besonders gut erkennbar ist der Effekt an den Temperaturen beim letzten Thermoelement (T_{28}), da nach dem Absinken der Temperatur das Ankommen der N_2 - bzw. CO -MTZ nicht mehr beobachtet werden kann. Aber auch am Verlauf der Temperaturen bei T_{23} ist erkennbar, dass die CO_2 -Beladungskapazität mit sinkender Umgebungstemperatur steigt. Außerdem ist an T_{21} erkennbar, dass die durch die Desorption hervorgerufene Temperaturabsenkung so stark ausfallen kann, dass der Gefrierpunkt von H_2O unterschritten wird. Dies müsste bei Feedgas mit Restfeuchte beachtet werden.

Die saisonalen Schwankungen der Umgebungstemperatur können also zu Limitierungen möglicher Betriebsparameter und somit zu einer Reduktion der Anlagenleistung führen, sofern die PSA-Anlage im Freien bzw. in einem Raum ohne Klimatisierung steht. Aus diesem Grund sollte für die Interpretation der Ergebnisse auch stets die Umgebungstemperatur berücksichtigt werden. Zusätzlich müssen stets die möglichen Wärmetransportphänomene berücksichtigt werden, welche u.a. von den Abmessungen der Adsorptionskolonnen (Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, usw.) abhängen.

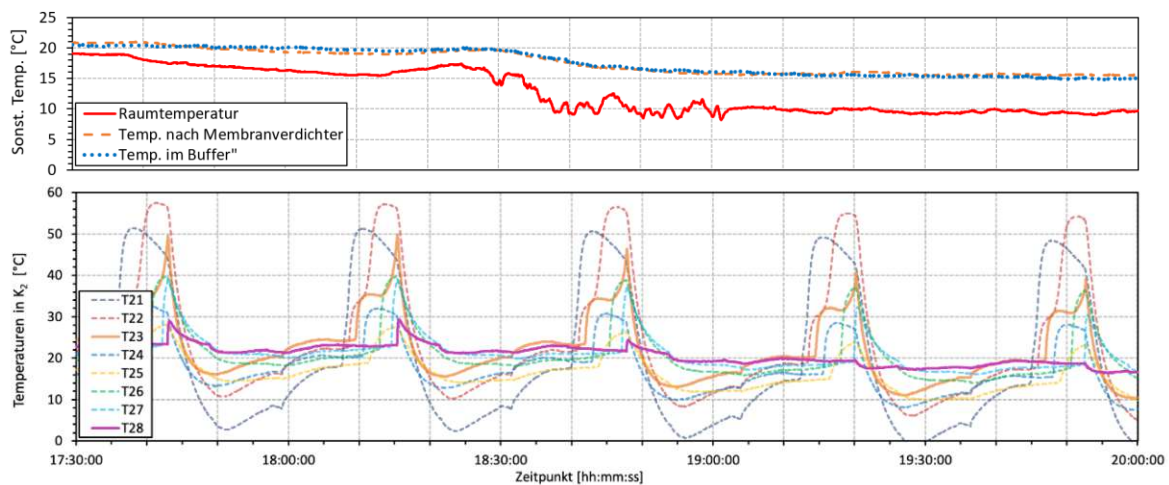


Abbildung 42: Versuchsdaten - Einfluss der Umgebungstemperatur auf Beladungskapazität während VA-10

7. Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

Die PSA-Anlage stellt das zentrale Gastrennverfahren in der im Projekt FCTRAC untersuchten Prozesskette zur Herstellung von hochreinem H_2 – geeignet für den PEMFC-Einsatz in Straßenfahrzeugen laut ISO 14687 [1] – ausgehend von biogenen Rohstoffen dar. Denn PSA-Verfahren sind die heutzutage einzigen industriell erprobten Gastrennverfahren, mit welchen die geforderten H_2 -Reinheiten erreicht werden können, siehe Kapitel 3.3 und 3.3.2. Diese Prozesskette, bestehend aus Festbettvergaser und Bio H_2 Modul inklusive PSA-Anlage (Feedgas-Volumenstrom ca. 118 Nm³/h), befindet sich gerade im Aufbau am Standort Griffen [64].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die wichtigsten Erkenntnisse präsentiert, die im Zuge der Optimierungsmaßnahmen an der bestehenden PSA-Anlage im ICEBE-Technikum (Feedgas-Volumenstrom max. 1 Nm³/h) zu diesem Zweck durchgeführt wurden. Diese Maßnahmen umfassen zuallererst konstruktive (z.B. Änderungen an der Leitungsführung oder an den Einbauten), dann solche zur Auswahl von für die vorliegende Gastrennaufgabe passenden Adsorbentien und schlussendlich jene zur Eruierung von passenden Betriebsparametern.

Das aufzutrennende Gasgemisch soll jenem entsprechen, welches nach der Produktgaserzeugung von holzartiger Biomasse im Festbettgaserzeuger mittels Luft sowie nachgeschalteter Gasreinigung und Gaskonditionierung im Bio H_2 Modul vorliegen würde. Deshalb wurde dafür gesorgt, die hier präsentierten Ergebnisse zur Adsorbentienwahl sowie zum Betrieb der PSA-Anlage des ICEBE auf die PSA-Anlage des Bio H_2 Moduls – unter Berücksichtigung der vorliegenden technischen Rahmenbedingungen – so übertragbar wie möglich zu machen.

Besonderer Fokus wurde auf die Wahl von leistungsfähigen Adsorbentien gelegt. Durch die vorteilhafte Kombination von mehreren Adsorbentien (AC, CMS und ZMS 5A), welche schichtweise in die Adsorptionskolonnen gefüllt wurden, konnten die KPIs deutlich optimiert werden. Außerdem wurde auf das Verhältnis der Adsorbentienmengen Augenmerk gelegt, nachdem dieses laut [41] einen der wichtigsten Stellgrößen zur Optimierung eines PSA-Prozesses darstellt. So war bei den ersten automatisierten Betrieben (nur mit AC) eine Adsorptionszeit von sechs Minuten bei einem Feedvolumenstrom von circa 10,3 slm möglich, ohne einen Durchbruch von Adsorptiv detektieren zu können. Dies hat, abhängig von den gewählten Spüleinrichtungen, einer H_2 -Ausbeute zwischen etwa 64 und 69 % (VA-2) entsprochen. Durch mehrfach getroffene Anpassungen der Adsorbentienmengen konnten die Betriebsparameter derart verändert werden, dass schließlich beim finalen Versuch VA-10 selbst bei deutlich größerem Feedvolumenstrom von ca. 12,6 slm eine H_2 -Ausbeute von ca. 79 % und gleichzeitig eine H_2 -Reinheit > 99,9 Vol.% ermöglicht wurde. Dieser Prozess ermöglichte eine Produktion von in etwa 1,33 NI H_2 pro Kilogramm an Adsorbentienmengen und Minute. Trotzdem liegt noch Optimierungspotential, z.B. hinsichtlich der Adsorbentienmengen, vor.

In Tabelle 20 sind die für eine Beschreibung der Prozesseffizienz wesentlichen KPIs des finalen PSA-Versuchs (VA-10), mitsamt den wichtigsten Versuchsparametern, zusammengefasst. Die Einhaltung der für den gewünschten Einsatz des H₂ wichtigsten Leistungskennzahl, einer H₂-Reinheit von mehr als 99,97 Vol.%, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Denn die Nachweisgrenzen der eingesetzten Gasanalytik war nicht für alle Gaskomponenten ausreichend niedrig.

Tabelle 20: Zusammenfassung der gewählten Versuchsparameter bei VA-10 (BP2, vor Versuchsende) und daraus resultierende Prozesseffizienz (laut KPIs)

Versuchsparameter				→	Prozesseffizienz		
Adsorptionsparameter					Leistungskennzahlen H ₂ -...		
Adsorptionsdruck (Soll)	p _{Ads} =	6,50	[bara]	Reinheit	φ _{H2} =	> 99,9	[Vol.%]
Druckausgleichsniveau	p _{Equil} =	4,75	[bara]	Ausbeute	Y _{H2} =	79,0	[%]
Adsorptionszeit	t _{Ads} =	480	[s]	Produktivität	P _{H2} =	1,33	[NI/(kg·min)]
Feedparameter							
Feedgas-Volumenstrom	Ṁ _{Feed} =	12,5	[slm]				
Feedgas-Zusammensetzung	φ _{i,Feed} =	siehe Tabelle 21					
Massen der Adsorbentien (pro Kolonne)							
AC1-Masse	m _{AC1} =	1080	[g]				
CMS-Masse	m _{CMS} =	201	[g]				
ZMS-Masse	m _{ZMS} =	1383	[g]				

Nichts desto trotz war mit den vorhandenen Gasanalysegeräten nachweisbar, dass sowohl das gut adsorbierbare CO₂ als auch das mäßig gut adsorbierbare CO durch den PSA-Prozess auf Konzentrationen im max. einstelligen ppm-Bereich reduzieren lässt, siehe Tabelle 21. Nachdem die N₂- und CH₄-Restkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze des GC gelegen haben, können zu diesen Adsorptivkomponenten keine gesicherten Angaben gemacht werden. Aber: In den Versuchen im Zuge des Adsorbentien screenings (siehe Kapitel 6.1) wurde festgestellt, dass der N₂- und CO-Durchbruch nahezu zeitgleich erfolgt. Nachdem die CO-Konzentration im Raffinat von VA-10 weniger als 0,5 Vol.ppm betragen hat, kann ein Durchbruch von N₂ in der Größenordnung von > 300 Vol.ppm mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die CH₄-Konzentration ist zwar auch unterhalb der Nachweisgrenze des GC gelegen, jedoch kann auf Basis der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Vorgehensweise von einer Konzentration im zweistelligen ppm-Bereich ausgegangen werden.

Tabelle 21: Zusammenfassung von Feedgas-Zusammensetzung, sowie geforderter und erreichter Raffinat-Zusammensetzung bei VA-10 (BP2, vor Versuchsende)

Komponente	Feedgas-Zusammensetzung (VA-10) [Vol.%]	Raffinat-Zusammensetzung	
		Gefordert (laut ISO 14687 [1]) [Vol.%] bzw. [Vol.ppm]	Erreicht (bei VA-10, BP2, um ca. 19:45) [Vol.%] bzw. [Vol.ppm]
H ₂	35,2	> 99,97	> 99,9
N ₂	34,7	< 300	N.n. ¹⁾
CO	0,95	< 0,2	< 0,5 ¹⁾
CO ₂	26,9	< 2	< 5 ²⁾
CH ₄	2,0	< 100	N.n. ¹⁾

¹⁾ N₂-, CO- und CH₄-Konzentration liegen unterhalb der Nachweisgrenze der Gasanalytik. Es kann aber aufgrund von bisher beschriebenen Annahmen/Vorkehrungen von deutlich niedrigeren N₂- (< 300 Vol.ppm) bzw. CH₄-Konzentrationen ausgegangen werden (< 100 Vol.ppm) als der jeweiligen Nachweisgrenze (2500 bzw. 1700 Vol.ppm)
²⁾ Weiterhin sinkende Tendenz der CO₂-Konzentration

7.2. Ausblick

Für noch aussagekräftigere Ergebnisse sollte zuallererst das Verbesserungspotential beim Versuchsaufbau ausgeschöpft werden. Dieses ist vor allem bei der Gasversorgung und der Gasanalyse gegeben. Um eine besser definierte Gasversorgung (Volumenstrom und Zusammensetzung) zu gewährleisten, könnten entweder passendere MFCs mit engeren Volumenstromgrenzen eingesetzt werden und/oder der Einsatz von Massendurchflussmessern (MFM, engl.: „Mass Flow Meter“) angedacht werden.

Weiteres Verbesserungspotential ergibt sich aus der Leitungsführung: Bei der bestehenden PSA-Anlage muss der Druckausgleich über die Kopplungsleitung am Kolonnenaustritt erfolgen, weshalb stets die Gefahr von Kontamination der oberen Adsorbenschichten besteht und dadurch das Druckausgleichsniveau limitiert wird. Durch die Installation einer weiteren Kopplungsleitung inkl. dafür nötigen Magnetventilen könnte in Zukunft der Druckausgleich am Kolonneneintritt erfolgen.

Nachdem bei industriellen PSA-Anlagen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen geringer ist und somit der Wärmetransport über die Mantelfläche geringer wäre, könnte in der bestehenden Laboranlage eine geeignete Wärmeisolierung für annähernd radial adiabate Adsorptionsbedingungen sorgen.

Die PSA-Anlage wurde im automatisierten Betrieb hinsichtlich des gewählten Druckniveaus von 6,2-6,7 bara im oberen Bereich der Leistungsfähigkeit (max. ca. 7 bara) betrieben. Durch höhere Adsorptionsdrücke würde eine Erhöhung der Adsorptionskapazitäten ermöglicht werden, um die Adsorptionszeit weiter zu erhöhen. Dies könnte laut [33] neben niedrigeren Adsorptivkonzentrationen im Raffinat aber zu niedrigeren Ausbeuten führen. Ein weiterer Einflussfaktor ist das P/F-Verhältnis (Verhältnis von Spül- zu Feedvolumenstrom). Dieses Verhältnis wurde in dieser Arbeit zwar nicht näher untersucht, aber die Spüleinstellungen so gewählt, dass der Spülvolumenstrom so klein wie möglich wurde. Der Spülvolumenstrom könnte in zukünftigen Messkampagnen gemessen werden und dadurch eine Korrelation zu den Spüleinstellungen hergestellt werden.

Nachdem beim finalen Versuchs (VA-10) der Adsorptionsprozess aufgrund von Risiko eines N₂- bzw. CO-Durchbruchs bereits am Limit war, kann die Adsorptionszeit nur durch eine weitere Anpassung der Adsorbentienverhältnisse (Verringerung der AC1- und Erhöhung der ZMS-Menge) erhöht werden um für eine Verbesserung der H₂-Ausbeute zu sorgen. In Abbildung 43 wird die bei VA-10 verwendete Adsorbentienfüllung dargestellt, inklusive der Feedgas-Zusammensetzung und der gegen Versuchsende (um ca. 19:45) erreichten Raffinat-Zusammensetzung, siehe Abbildung 47 im Anhang I. Wird ein vollständiger Durchbruch von CH₄ in die CMS- bzw. ZMS-Schicht toleriert ohne CO₂-Durchbruch ins ZMS zu verursachen, so könnte die AC1-Schütthöhe um maximal circa 15 cm reduziert werden. Das freiwerdende Kolonnenvolumen könnte dann durch andere Adsorbentien (z.B. mehr von ZMS 5A) eingenommen werden. Wird für anschließende Versuche mit gewünschter, längerer Adsorptionszeit weiterhin eine Adsorbentienfüllung aus AC1, CMS und ZMS angedacht, so müssten die Adsorbentienverhältnisse (AC1/ZMS) iterativ angepasst werden. Denn in dem Fall würde ebenfalls mehr an AC1 für die CO₂-Adsorption benötigt werden – es könnten nicht die ganzen 15 cm AC1-Schütthöhe durch ZMS ersetzt werden.

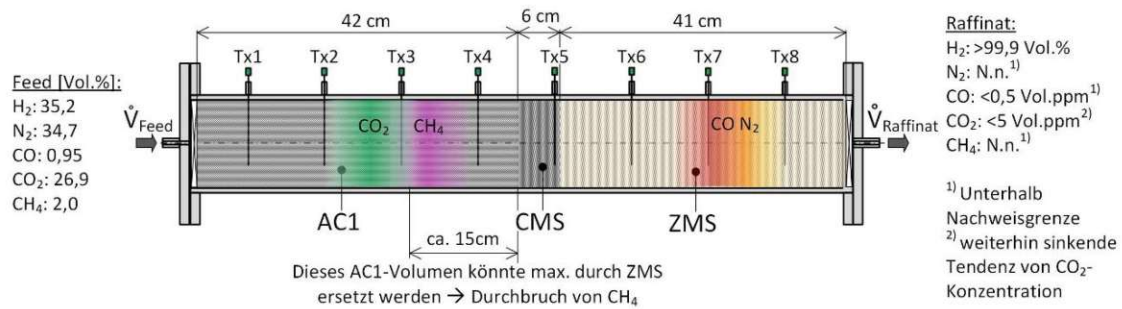


Abbildung 43: Adsorbentienschüttung und Position der MTZn am Ende des Versuchs (VA-10, BP2), sowie Spielraum für eventuelle Anpassung der Schütthöhen

In weiterer Folge könnte die Eignung weiterer Adsorbentien (z.B. Klinoptilolith oder ZMS 13X) in bestehendem PSA-Prozess untersucht werden. Speziell für 13X konnten für die Abscheidung von CO₂ aus diversen Gasmischungen in z.B. [34, 78] gute Erfolge erzielt werden. Dessen vorteilhafte Eigenschaften können vor allem dann genutzt werden, wenn als Nebenprodukt möglichst reines CO₂ anfallen soll – zusätzlich zur Adsorption aller Gaskomponenten könnte selektive Desorption ausgenutzt werden. Laut [76] besteht auch Optimierungspotential bei der Wahl des Desorptionsdrucks.

Für die Beurteilung eines Gesamtprozesses sollte zusätzlich zu diversen Wirkungsgraden – in diesem Fall z.B. die H₂-Ausbeute als Maß für die Effizienz der Gastrennung – der Verbrauch von sonstigen Betriebsmitteln (z.B. für die Gasreinigung), der spezifische Wasserverbrauch und Einsatz von diversen Energieträgern (v.a. elektrischem Strom) berücksichtigt werden. Dadurch kann die Herstellung von hochreinem H₂ aus biogenen Rohstoffen besser jener mittels Elektrolyse von Wasser gegenübergestellt werden. Nachdem derzeit keine Daten zur im Projekt FCTRAC untersuchten Prozesskette vorliegen, können Literaturdaten zum spezifischen Stromverbrauch verglichen werden:

- Prozesskette (DFB²⁷-Dampf-Gaserzeugung – WGS-Anlage – Gaswäscher – PSA-Anlage) laut [77]: 0,577 kWh_{el}/Nm³ H₂. Dies stellt eher ein Optimum dar, da schon durch den DFB-Gaserzeuger ein Produktgas mit deutlich höherem H₂-Gehalt (ca. 38 Vol.%) als bei einer Gaserzeugung mittels Luft entsteht und diese durch die WGS auf ca. 50 Vol.% H₂ erhöht werden kann. Dadurch muss bei gleichem PSA-Feedgas-Volumenstrom weniger Gas auf Adsorptionsdruck verdichtet werden, welches schlussendlich nicht als Produkt vorliegt. Trotzdem kann auch bei der Luft-Festbett-Gaserzeugung von einem Stromverbrauch in einer ähnlichen Größenordnung ausgegangen werden.
- Elektrolyse von H₂O laut [8]: 4-6 kWh_{el}/Nm³ H₂

Diese Gegenüberstellung verdeutlicht einen der größten Vorteile der H₂-Produktion aus Biomasse: Den deutlich geringeren Verbrauch von elektrischem Strom. Vor allem solange kein erneuerbarer Strom im Überfluss vorhanden ist, wird im nachhaltigen Energiesystem der Zukunft eine H₂-Produktion alleine durch Elektrolyse-Verfahren voraussichtlich nicht umsetzbar sein.

²⁷ Zweibettwirbelschicht (engl.: „Dual Fluidized Bed“)

Abkürzungs-, Variablen- und Indexverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

AC	Aktivkohle (engl.: „Activated Carbon“)
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BGZ	Balgengaszähler
BP	Betriebspunkt
CMS	Kohlenstoffmolekularsieb (engl.: „Carbon Molecular Sieve“)
DBK(n)	Durchbruchskurve (bzw. Durchbruchkurven)
EK	Einkomponenten-
F&E	Forschung- und Entwicklung (engl.: „Research and Development, R&D“)
FID	Flammenionisationsdetektor (engl.: „Flame Ionization Detector“)
GC	Gaschromatograph
ICEBE	Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften (engl.: „Institute of Chemical, Environmental and Bioscience Engineering“)
IN	Impulsnehmer
K _x	Adsorptionskolonne Nr. X (x = 1...4) bzw. Pufferbehälter (X = 5)
KG	Kieselgel
KPIs	Leistungskennzahlen (engl.: „Key Performance Indicators“)
LUB	Länge des ungenutztes Betts
MB	Messbereich
MFM	Massendurchflussmesser (engl.: „Mass Flow Meter“)
MFC	Massendurchflussregler (engl.: „Mass Flow Controller“)
MK	Mehrkomponenten
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (engl.: „Metal-Organic Frameworks“)
MTZ bzw. MTZ _n	Massentransferzone bzw. Massentransferzonen (je nach Kontext)
OEG	Obere Explosionsgrenze
P _{X1}	Druckmessbuchse bzw. Druck in Kolonne X (X = 1...4)
PEM bzw. PEMFC	Protonenaustauschmembran/Polymerelektrolytmembran bzw. PEM-brennstoffzelle (engl.: „Protone Exchange Membrane“ bzw. „Protone Exchange Membrane Fuel Cell“)
PSA	Druckwechseladsorption (engl.: „Pressure Swing Adsorption“)
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
T _Y (T _{XY})	Thermoelement Nr. Y (y = 1...8) (in Kolonne X (X = 1...4))
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl.: „Thermal Conductivity Detector“)
TSA	Temperaturwechseladsorption
UEG	Untere Explosionsgrenze
VPSA	Vakuum-Druckwechseladsorption (engl.: „Vacuum Pressure Swing Adsorption“)
VSA	Vakuumwechseladsorption (engl.: „Vacuum Swing Adsorption“)
WGS	Wassergas-Shift (engl.: „Water Gas Shift“)
ZMS	Zeolith bzw. zeolithisches Molekularsieb (engl.: „Zeolite Molecular Sieve“)

Variablen-Verzeichnis

A	Querschnittsfläche	[m ²]
b	Langmuir-Parameter	[Pa ⁻¹], [bar ⁻¹]
c _p	Spez. Wärmekapazität	
c _s [*]	Spez. Wärmekapazität des Adsorbens (inkl. eingeschlossener Gas- und Adsorptphase)	[J/(kg·K)]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d	Durchmesser	[m]
F	Anzahl der Freiheitsgrade (des Adsorptionssystems)	[-]
G	Anzahl der Grenzflächenphasen (im Adsorptionssystem)	[-]
H _O	Brennwert bzw. oberer Heizwert	
H _U	Heizwert bzw. unterer Heizwert	[J/kg] bzw. [J/Nm ³]
J	Molenstromdichte	[mol/m ² ·s]
K	Anzahl der Komponenten (des Adsorptionssystems)	
k	Div. Konstanten bzw. Faktoren	[-], ...
m	Masse	[kg]
n	Stoffmenge	[mol]
n	Exponent in Gleichung nach Freundlich	[-]
p	Druck	
p _{Sat}	Sättigungsdruck	[Pa] bzw [bara]
P	Produktivität (engl.: „Productivity“)	[NI//((kg·min))]
P	Anzahl der Phasen (des Adsorptionssystems)	[-]
Pe	Permeabilität	[mol/(m·s·Pa)]
R	Spez. Gaskonstante	[J/(kg·K)]
r	Ortskoordinate der Diffusion	[m]
t	Zeit	[s], [min], [h]
T	Temperatur	
T _b	Siedetemperatur	[°C], [K]
T _s	Schmelztemperatur	
v	Geschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
\dot{V}	Volumenstrom	[NI/min], [Nm ³ /h], ...
X	Beladungskapazität	
X [*] bzw. X _{GI}	Gleichgewichts-Beladung (t → ∞)	[kg/kg], [mol/kg], [Nm ³ /kg], [kg/m ³], [mol/m ³], [Nm ³ /m ³]
\bar{X}	Beladungskapazität (als reine Funktion des Adsorptionsdrucks)	
X _{mon}	Beladungskapazität bei monomolekularer Bedeckung	
Y	Ausbeute (engl.: „Recovery“)	[%]
Y	Potentialgröße für Diffusion	[Pa], [mol/m ³], ...
z	Realgasfaktor	[-]
z	Betthöhe	[m]

γ	Geschwindigkeitsverhältnis von Temperatur- zu Konzentrationsfront bei der Adsorption	[-]
δ	Dicke	[m]
Δh_{Ads}	Adsorptionsenthalpie	[J/kg]
Δh_{B}	Bindungsenthalpie	[J/kg]
Δh_{V}	Verdampfungsenthalpie	[J/kg]
ε_{L}	Bettporosität bzw. Lückengrad	[-] bzw. [%]
ε_{P}	Kornporosität bzw. innere Porosität	[-] bzw. [%]
η	Dynamische Viskosität	[Pa·s]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m·K)]
	Kinematische Viskosität	[m ² /s]
v	Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (Adsorption/Desorption) in Gleichung nach BET	[-]
ρ	Gasdichte	[kg/Nm ³]
ρ_{P}	Scheinbare Dichte bzw. Partikeldichte	[kg/m ³]
ρ_{S}	Feststoffdichte	[kg/m ³]
φ	Reinheit (engl.: „Purity“)	[mol.%] bzw. [Vol.%]
ϕ	Dimensionsloser/Relativer Druck	[-]

Indexverzeichnis

A	Adsorptiv bei Einkomponentenadsorption
Ads	Adsorption, Adsorbens, Adsorptiv (je nach Kontext)
DB	Durchbruch
db	Konzentration auf trockenes Gas bezogen (engl. „dry basis“)
Des	Desorption, Desorbat (je nach Kontext)
f	Fluid
Feed bzw. 0	Feed
g	Gas
GK	Gute Kinetik
i	Gaskomponente i
j	Alle Gaskomponenten außer betrachtete Komponente i
k	Adsorbens
K	Konzentrationsfront
Kol	Adsorptionskolonne
l	Impuls Nr. (bei Bestimmung von Impulsnehmer-Volumenstrom)
N	bei Normbedingungen
o	auf Leerrohrquerschnittsfläche bezogen
P	Partikel
Raff	Raffinat
S	Feststoff
Sch	Schüttung
SK	Schlechte Kinetik
T	Temperaturfront
Y	Ausbeute

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundfließbild – Erzeugung von hochreinem Wasserstoff aus Biomasse mithilfe des BioH ₂ Moduls.....	2
Abbildung 2: Begriffsdefinitionen (modifiziert nach [17]).....	7
Abbildung 3: Typische Porenradienverteilungen (differentiell) von Adsorbentien [15]	10
Abbildung 4: Schematischer Zusammenhang zwischen Partialdruck, Temperatur und Beladungskapazität bei thermodynamischem Gleichgewicht (modifiziert nach [16]) (Links: Isotherme; Mitte: Isostere; Rechts: Isobare).....	13
Abbildung 5: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen (modifiziert nach [22]).....	14
Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Messmethoden zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten [27].....	17
Abbildung 7: Veranschaulichung des Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption am Einzelpartikel (modifiziert nach [16])	18
Abbildung 8: Axiale Partialdruck- und Beladungsprofile sowie Zonen bei der Adsorption im Festbett (modifiziert nach [17])	20
Abbildung 9: Durchbruchskurven in Abhängigkeit der Kinetik (modifiziert nach [17]).....	21
Abbildung 10: Einfluss der Form von Sorptionsisothermen auf das Adsorptionsverhalten (modifiziert nach [14])	21
Abbildung 11: Durchbruchskurven bei Mehrkomponenten-Adsorption.....	23
Abbildung 12: Darstellung verschiedener Desorptionsverfahren anhand von Sorptionsisothermen (modifiziert nach [16])	26
Abbildung 13: Klassifizierung von Adsorptions-Desorptions-Hysteresen (modifiziert nach [22]).....	26
Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer PSA-Anlage (modifiziert nach [21]).....	27
Abbildung 15: Struktur von Zeolithen	32
Abbildung 16: Trennprinzip an einer Membranmoduls (modifiziert aus [58]).....	36
Abbildung 17: Grundfließbild des Versuchsaufbaus	37
Abbildung 18: Grundfließbild – PSA-Feedgas (Betriebsparameter und Gaszusammensetzungen laut [64]).....	38
Abbildung 19: Kalibration der MFCs - Ermittlung der Regelungsfunktionen für z.B. den N ₂ -MFC ...	39
Abbildung 20: Druckwechseladsorptionsanlage im ICEBE Technikum der TU Wien (Vorder- und Seitenansicht)	40
Abbildung 21: PSA-Zyklus mit sieben Teilschritten (modifiziert nach [58]).....	43
Abbildung 22: Benutzeroberfläche der SPS-Prozessvisualisierung – PSA Fließbild	44
Abbildung 23: Benutzeroberfläche der SPS-Prozessvisualisierung – Einstellung der Prozessparameter	45
Abbildung 24: GC – Typisches Erscheinungsbild der Chromatogramme der zwei Detektoren (links: FID; rechts: TCD) [71].....	48

Abbildung 25: Vergleich der Durchbruchkurven bei Zwei- und Fünfkomponentenfeed.....	57
Abbildung 26: Vergleich (Soll \leftrightarrow Ist) der Raffinatkonzentrationen nach dem Durchbruch (AC2, V3-3).....	58
Abbildung 27: Versuchsdaten – Adsorption am Zeolith ZMS (V1-6).....	59
Abbildung 28: Beladungskapazitäten des Zeoliths ZMS	60
Abbildung 29: Versuchsdaten – Adsorption an den Aktivkohlen AC1 und AC2 (V2-10 und V3-4)...	61
Abbildung 30: Wanderungsgeschwindigkeit der Temperaturfronten der MTZ in AC1 (V2-10)	62
Abbildung 31: Beladungskapazitäten der Aktivkohle AC1	63
Abbildung 32: Beladungskapazitäten der Aktivkohle AC2	63
Abbildung 33: Versuchsdaten - Untersuchung des Desorptionsverhaltens von AC1 im zyklischen Betrieb (V2-11-x).....	64
Abbildung 34: Versuchsdaten – Untersuchung des Einflusses vom Druckausgleichsniveau in AC1 auf die Zusammensetzung des Raffinats (V2-12-x)	66
Abbildung 35: Abschätzung des Einflusses von Adsorptionszeit und Druckausgleichsniveau auf die Wasserstoffausbeute bei Verwendung von Aktivkohle AC1	67
Abbildung 36: Beladungskapazitäten der verwendeten Adsorbentien AC1 und ZMS inkl. Trendlinie	68
Abbildung 37: Versuchsdaten VA-9 – Änderung der Raffinatkonzentrationen von CO und CO ₂ (unten) sowie der Zusammenhang mit den Drücken in K1-K4 (oben).....	72
Abbildung 38: Versuchsdaten - Vergleich der CO ₂ -Konzentrationen im Raffinat nach Start des Adsorptionsvorgangs bei VA-9, VA-9-1 und VA-9-2	73
Abbildung 39: Versuchsdaten – Bestimmung der H ₂ -Ausbeute bei Betriebspunkt Nr.1 (VA-10)	75
Abbildung 40: Adsorbentienschüttung und Position der MTZn nach erfolgtem Druckausgleich (VA-10, BP1).....	76
Abbildung 41: Versuchsdaten - Details aus BP1 von VA-10	76
Abbildung 42: Versuchsdaten - Einfluss der Umgebungstemperatur auf Beladungskapazität während VA-10.....	78
Abbildung 43: Adsorbentienschüttung und Position der MTZn am Ende des Versuchs (VA-10, BP2), sowie Spielraum für eventuelle Anpassung der Schütthöhen	82
Abbildung 44: R&I-Fließbild der PSA-Anlage im ICEBE Technikum.....	XXXVII
Abbildung 45: Prozessvisualisierung der Druckwechseladsorptionsanlage im automatisierten Betrieb	XXXVIII
Abbildung 46: Versuchsdaten - Untersuchung des Desorptionsverhaltens von AC2 im zyklischen Betrieb (V3-6-x): a) Temperaturverläufe, b) Druckverläufe und c) Konzentrationsverläufe	XL
Abbildung 47: Versuchsdaten VA-10	XLII
Abbildung 48: Versuchsdaten - Bestimmung der H ₂ -Ausbeute bei Betriebspunkt Nr.2 (VA-10)...	XLIII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Spezifikationen der H ₂ -Qualität für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen für Straßenfahrzeuge (Auszug aus ISO 14687 [1]).....	3
Tabelle 2: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von H ₂ im Vergleich zu anderen Reingasen und Luft [11, 12]	5
Tabelle 3: Ausgewählte sicherheitstechnische Eigenschaften des Wasserstoffs im Vergleich zu Methan und Acetylen (Auszug aus [8, 9]).....	6
Tabelle 4: Einteilung in Porenklassen nach dem IUPAC-Standard [15].....	10
Tabelle 5: Kritische Moleküldurchmesser ausgewählter Gase [14].....	10
Tabelle 6: Vergleich von PSA-Verfahren zur H ₂ -Rückgewinnung aus wasserstoffhaltigen Gasen	29
Tabelle 7: Überblick über häufig eingesetzte Zeolith-Typen mit deren effektiven Porendurchmessern [14]	33
Tabelle 8: Kenngrößen zur Charakterisierung verschiedener Adsorbentien nach [15] bzw. [30] ¹⁾	34
Tabelle 9: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile verschiedener Adsorbentien	34
Tabelle 10: Gegenüberstellung der Größenordnung von KPIs gängiger Gastrennverfahren zur H ₂ -Anreicherung laut [63]	36
Tabelle 11: Soll-Zusammensetzung des PSA-Feedgases für Versuche	38
Tabelle 12: Eingesetzte Gasanalysatoren inkl. Eigenschaften und gewählte Einstellungen	47
Tabelle 13: Verwendete Adsorbentien und deren charakteristische Eigenschaften.....	50
Tabelle 14: Versuchsmatrix – Übersicht der PSA-Versuche im Zuge des Adsorbentien screenings	51
Tabelle 15: Versuchsmatrix – Übersicht der PSA-Versuche mit automatisiertem Betrieb.....	54
Tabelle 16: Abschätzung der für eine bestimmte Trennaufgabe notwendigen Adsorbentienmengen (hier: für VA-10)	56
Tabelle 17: Funktionen zur Bestimmung der Beladungskapazitäten $\overline{X_{i,k(pAds)}}$ von Aktivkohle AC1 und Zeolith ZMS	68
Tabelle 18: Kurzzusammenfassung der PSA-Versuche im automatisierten Betrieb inkl. der wichtigsten Betriebsparameter.....	70
Tabelle 19: Ergebnisse der Bestimmung der H ₂ -Ausbeute während VA-10	77
Tabelle 20: Zusammenfassung der gewählten Versuchsparameter bei VA-10 (BP2, vor Versuchsende) und daraus resultierende Prozesseffizienz (laut KPIs)	80
Tabelle 21: Zusammenfassung von Feedgas-Zusammensetzung, sowie geforderter und erreichter Raffinat-Zusammensetzung bei VA-10 (BP2, vor Versuchsende)	80
Tabelle 22: Informationen zur Gasversorgung – Gasqualitäten sowie verwendete Massendurchflussregler und deren Eigenschaften	XXXIII
Tabelle 23: Zusammenfassung der Adsorbentien screening-Versuche.....	XXXIX
Tabelle 24: Zusammenfassung der automatisierten PSA-Versuche.....	XLI

Literaturverzeichnis

1. ISO 14687 (2019) Hydrogen fuel quality - Produkt specification
2. SAE J2719 (2020) Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles
3. DIN 17124 (2018) Wasserstoff als Kraftstoff. Produktfestlegung und Qualitätssicherung - Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzellenanwendungen für Straßenfahrzeuge
4. IPCC (2022) Climate Change 2022. Mitigation of Climate Change. Summary for Policymakers
5. Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (2022) Wasserstoffstrategie für Österreich, Wien
6. Kurzweil P, Dietlmeier OK (2015) Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden
7. Bukold S, Hrsg. Greenpeace Energy EG (2020) Kurzstudie - Blauer Wasserstoff. Perspektiven und Grenzen eines neuen Technologiepfades
8. Klell M, Eichlseder H, Trattner A (2018) Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. Erzeugung, Speicherung, Anwendung, 4. Aufl. Springer Vieweg, Wiesbaden
9. Töpler J, Lehmann J (Hrsg) (2017) Wasserstoff und Brennstoffzelle. Technologie und Marktperspektiven, 2. Aufl. Springer Vieweg, Berlin
10. Spreitzer D, Schenk J (2019) Reduction of Iron Oxides with Hydrogen - A Review. steel research int. 90(10). doi:10.1002/srin.201900108
11. VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg) (2019) VDI-Wärmeatlas, 11. Aufl. Springer Reference Technik. Springer Vieweg
12. DIN 51857 (1997) Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex von Gasen und Gasgemischen
13. DVGW Deutsch Verein des Gas- und Wasserfachs e.V. (2020) Broschüre - H2 vor Ort. Wasserstoff über die Gasverteilnetze für alle nutzbar machen
14. Kast W (1988) Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. VCH, Weinheim
15. Goedecke R (Hrsg) (2006) Fluidverfahrenstechnik. Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis, Bd 1. Wiley-VCH, Weinheim
16. Bathen D, Breitbach M (2001) Adsorptionstechnik. Springer, Berlin Heidelberg
17. Sattler K (2001) Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate, 3. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
18. Stieß M (2009) Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
19. DIN 66134 (1998) Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption. Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)

20. Ruthven DM (1984) Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons
21. Riquarts H-P, Leitgeb P (1985) Gastrennung mit Druckwechsel-Adsorptionsanlagen. *Chemie Ing. Techn.* 57(10):843–849. doi:10.1002/cite.330571005
22. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KS (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry* 87(9-10):1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
23. Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D (2017) Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* 2017:1–11. doi:10.1155/2017/3039817
24. Al-Ghouti MA, Da'ana DA (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J Hazard Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122383
25. Majd MM, Kordzadeh-Kermani V, Ghalandari V, Askari A, Sillanpää M (2022) Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020). *Sci Total Environ*:151334. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151334
26. Soukup K, Hejtmánek V, Cruz GJF, Jandová V, Solcova O (2017) Excess Adsorption Isotherms of Hydrogen on Activated Carbons from Agricultural Waste Materials. *Chem. Eng. Technol.* 40(5):900–906. doi:10.1002/ceat.201600610
27. Dreisbach F, Seif A.H. R, Lösch HW (2002) Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte. *Chemie Ing. Techn.* (10):1353–1366. doi:10.1002/1522-2640(20021015)74:10<1353:AID-CITE1353>3.0.CO;2-K
28. Berg F (2019) Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur adsorptiven Aufreinigung von Erdgasen. Dissertation, Universität Duisburg-Essen
29. Tsotsas E, Schlünder E-U (1989) Strömungsungleichverteilung und axiale Dispersion in Festbetten. *Chemie Ing. Techn.* 61(3):243–246. doi:10.1002/cite.330610313
30. Walter M (2003) Druckwechseladsorption als Wasserstoffreinigungsverfahren für Brennstoffzellen-Systeme im kleinen Leistungsbereich. Dissertation, Universität Duisburg-Essen
31. Knoblauch K, Reichenberger J, Schröter H-J, Jüntgen H (1978) Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff mit Kohlenstoff-Molekularsieben. *Chemie Ing. Techn.* 50(3):212–214. doi:10.1002/cite.330500310
32. Lopes FV, Grande CA, Rodrigues AE (2011) Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance. *Chemical Engineering Science* 66(3):303–317. doi:10.1016/j.ces.2010.10.034
33. Abdeljaoued A, Relvas F, Mendes A, Chahbani MH (2018) Simulation and experimental results of a PSA process for production of hydrogen used in fuel cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(1):338–355. doi:10.1016/j.jece.2017.12.010

34. Chue KT, Kim JN, Yoo YJ, Cho SH, Yang RT (1995) Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemical Research*:591–598
35. Luberti M, Friedrich D, Brandani S, Ahn H (2014) Design of a H₂ PSA for cogeneration of ultrapure hydrogen and power at an advanced integrated gasification combined cycle with pre-combustion capture. *Adsorption* 20(2-3):511–524. doi:10.1007/s10450-013-9598-0
36. Tabar MA, Hosseini SS, Denayer JF (2022) A multicolumn vacuum pressure swing adsorption biogas upgrading process for simultaneous CO₂ and N₂ separation from methane: Exergy and energy analysis. *Energy Conversion and Management* 269. doi:10.1016/j.enconman.2022.116060
37. Kalman V, Voigt J, Jordan C, Harasek M (2022) Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: High-Pressure PSA Performance in Recovery from Seasonal Storage. *Sustainability* 14(21). doi:10.3390/su142114037
38. Barrio M, Hasanov V, de Souza, Guillaume, Starr F (2007) DYNAMIS H₂ Quality recommendations
39. Ribeiro AM, Grande CA, Lopes FV, Loureiro JM, Rodrigues AE (2008) A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. *Chemical Engineering Science* 63(21):5258–5273. doi:10.1016/j.ces.2008.07.017
40. Malek A, Farooq S (1998) Hydrogen purification from refinery fuel gas by pressure swing adsorption. *AIChE J.* 44(9):1985–1992. doi:10.1002/aic.690440906
41. Ahn S, You Y-W, Lee D-G, Kim K-H, Oh M, Lee C-H (2012) Layered two- and four-bed PSA processes for H₂ recovery from coal gas. *Chemical Engineering Science* 68(1):413–423. doi:10.1016/j.ces.2011.09.053
42. Lee C-H, Yang J, Ahn H (1999) Effects of carbon-to-zeolite ratio on layered bed H₂ PSA for coke oven gas. *AIChE J.* 45(3):535–545. doi:10.1002/aic.690450310
43. Liang Z, Marshall M, Chaffee AL (2009) CO₂ Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X). *Energy Fuels* 23(5):2785–2789. doi:10.1021/ef800938e
44. Li J-R, Ma Y, McCarthy MC, Sculley J, Yu J, Jeong H-K, Balbuena PB, Zhou H-C (2011) Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* 255(15-16):1791–1823. doi:10.1016/j.ccr.2011.02.012
45. Rother J, Fieback T (2013) Multicomponent adsorption measurements on activated carbon, zeolite molecular sieve and metal–organic framework. *Adsorption* 19(5):1065–1074. doi:10.1007/s10450-013-9527-2
46. Donaucarbon Broschüre - Aktivkohle und ihre Anwendung
47. Hauchhum L, Mahanta P (2014) Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 5(4):349–356. doi:10.1007/s40095-014-0131-3

48. Bandel G, Klose M (1999) Abscheidung von Quecksilber aus Abgasen im Festbett aus Aktivkohle und Inertmaterial. *Chemie Ingenieur Technik* (10):1191–1194.
doi:10.1002/cite.330711018
49. Foley HC (1995) Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications. *Microporous Materials* 4(6):407–433. doi:10.1016/0927-6513(95)00014-Z
50. Reiss G (1973) Vortrag - Die Verwendung von Molekularsieb-Zeolithe in der Adsorptionstechnik, Technische Universität Budapest
51. Starke A, Pasel C, Bläker C, Eckardt T, Zimmermann J, Bathen D (2021) Impact of Na⁺ and Ca²⁺ Cations on the Adsorption of H₂S on Binder-Free LTA Zeolites. *Adsorption Science & Technology*:1–12. doi:10.1155/2021/5531974
52. Lutz W (2014) Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014:1–20. doi:10.1155/2014/724248
53. Baksh MSA (1999) Pressure Swing Adsorption process for the production of hydrogen (US 6340382 B1). Zugegriffen: 18. November 2022
54. Henninger SK (2007) Untersuchungen von Neuen Hochporösen Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
55. Grande CA, Morence DGB, Bouzga AM, Andreassen KA Silica Gel as a Selective Adsorbent for Biogas Drying and Upgrading. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020(59):10142–10149
56. Wiessner FG Basics and industrial applications of pressure swing adsorption (PSA), the modern way to separate gas. *Gas Separation & Purification* 1988(2):115–119
57. Rainone F, D’Agostino O, Erto A, Balsamo M, Lancia A (2021) Biogas upgrading by adsorption onto activated carbon and carbon molecular sieves: Experimental and modelling study in binary CO₂/CH₄ mixture. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(5).
doi:10.1016/j.jece.2021.106256
58. Diaz Perez NF (2013) Hydrogen Separation From Producer Gas Generated By Biomass Steam Gasification. Dissertation, Technische Universität Wien
59. Liemberger W, Groß M, Miltner M, Harasek M (2017) Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas. *Journal of Cleaner Production* 167:896–907. doi:10.1016/j.jclepro.2017.08.012
60. Adhikari S, Fernando S (2006) Hydrogen Membrane Separation Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(3):875–881. doi:10.1021/ie050644l
61. Al-Mufachi NA, Rees NV, Steinberger-Wilkens R (2015) Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 47:540–551. doi:10.1016/j.rser.2015.03.026

62. Subramani V, Basile A, Veziroğlu TN (Hrsg) (2015) Compendium of hydrogen energy. Polymeric membranes for the purification of hydrogen. Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, Cambridge, UK
63. Peramanu S (1999) Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and off-gases. *International Journal of Hydrogen Energy* 24(5):405–424. doi:10.1016/S0360-3199(98)00105-0
64. Müller S, Benedikt F, Gubin V, Popov T, Hofbauer H (2021) Final Report of Basic Engineering. Construction of the BioH2Modul
65. TEN Thüringer Energienetze GmbH & Co KG Anleitung - Verfahren zur Ermittlung von Zustandszahl und Abrechnungsbrennwert, Erfurt
66. Mayer T (2012) Über die Aufbereitung biogener Gase mittels Adsorption. Dissertation, Technische Universität Wien
67. Graf S (2012) Experimentelle Optimierung einer Druckwechseladsorptionsanlage zur Wasserstofferzeugung aus Biomasse. Bachelorarbeit, Technische Universität Wien
68. Schindler P (2015) Hydrogen and Methane separation from product gas from biomass steam gasification. Diplomarbeit, Technische Universität Wien
69. Benedikt F (2014) Experimental Evaluation of a Process Chain to Produce Hydrogen from Wood Gas. Diplomarbeit, Technische Universität Wien
70. Schindler D (2022) Implementierung und Aufbau einer Benutzeroberfläche zur Datenvisualisierung anhand der PSA in der Software System:inmation. Bachelorarbeit, Technische Universität Wien
71. PerkinElmer (2006) Datenblatt - Refinery Gas Analyzer-Model 1015
72. Park Y, Ju Y, Park D, Lee C-H (2016) Adsorption equilibria and kinetics of six pure gases on pelletized zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂. *Chemical Engineering Journal* 292:348–365. doi:10.1016/j.cej.2016.02.046
73. Kacem M, Pellerano M, Delebarre A (2015) Pressure swing adsorption for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances. *Fuel Processing Technology* 138:271–283. doi:10.1016/j.fuproc.2015.04.032
74. Müller W (2008) Mechanische Grundoperationen und ihre Gesetzmäßigkeiten. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München
75. Wiegleb G (2022) Gasmestechnik in Theorie und Praxis. Messgeräte, Sensoren, Anwendungen, 2. Aufl. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden
76. Voss C (2005) Applications of Pressure Swing Adsorption Technology. *Adsorption* 11:527–529. doi:10.1007/s10450-005-5979-3
77. Hinteregger J (2014) Performance Evaluation of Process Chains for the Production of BioH₂ from Wood Gas. Diplomarbeit, Technische Universität Wien

78. Huang Q, Eić M (2013) Commercial adsorbents as benchmark materials for separation of carbon dioxide and nitrogen by vacuum swing adsorption process. Separation and Purification Technology 103:203–215. doi:10.1016/j.seppur.2012.10.040

Anhang

- A. Anlagendokumentation
- B. Zusätzliche Informationen zum Versuchsaufbau
- C. Berechnung der benötigten Adsorbentienmengen für VA-10, basierend auf den Ergebnissen des Adsorbentien screenings
- D. R&I der PSA
- E. Prozessvisualisierung
- F. Zusammenfassung der PSA-Versuche im Zuge des Adsorbentien screenings
- G. Versuchsdaten Adsorbentien screening
- H. Zusammenfassung der PSA-Versuche im automatisierten Betrieb
- I. Versuchsdaten – PSA-Versuch im automatisierten Betrieb (VA-10)

A. Anlagendokumentation

siehe nächste Seite



Anlagendokumentation

Pressure Swing Adsorption (PSA) - Anlage

Teststand Wasserstoffaufbereitung

TU Wien

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Forschungsbereich Brennstoff- und Energiesystemtechnik

E166-07-2

Supervision:

Veronica GUBIN

Florian BENEDIKT

Ferdinand THELEN

Wien, 07.03.2023

Inhalt

1	PSA Anlage und Gasmischeinheit	4
1.1	Kurzbeschreibung	4
1.2	Datenblatt (Allgemein)	6
1.3	Notation Anlagenbeschriftung	7
1.4	Sicherheitsvorkehrungen	7
1.4.1	Alarmmeldungen und Quittierung in der Anlagenautomatisierung	8
1.4.2	Ventilstellungen im stromlosen Anlagenzustand	9
1.4.3	Absicherung Gaszähler vor Überdruck	9
1.4.4	Inertisierung	9
1.4.5	Dichtheitsproben	9
1.5	Zu- und Ableitung von brennbaren Gasen und deren Gemischen	10
2	Betriebshandbuch	12
2.1	Automatikbetrieb	12
2.1.1	Hochfahren der Anlage	12
2.1.2	Abstellen der Anlage	18
2.2	Manueller Betrieb für Adsorbentien screening	21
2.2.1	Hochfahren der Anlage	21
2.2.2	Abstellen der Anlage	23
2.3	Störfall	27
2.4	Anleitung zur Bedienung des computergesteuertes Absperrventils („YIC72020“)	28
2.5	Anleitung zum Datenexport der Gasmessdaten via PC Leitwarte	28
3	Risikoanalyse und Gegenmaßnahmen	29

Kontakt:

Veronica GUBIN

Florian BENEDIKT

E166-07-2 - Forschungsgruppe
Industrieanlagendesign und Anwendung
digitaler Methoden

E166-07-2 - Forschungsgruppe
Industrieanlagendesign und Anwendung
digitaler Methoden

Tel.: +43 (1) 58801 - 166 705

Tel.: +43 (1) 58801 - 166 361

1 PSA Anlage und Gasmischeinheit

1.1 Kurzbeschreibung

In der PSA (deutsch: Druckwechseladsorption) - Anlage wird H_2 aus einem Feedgas (Gasmischung aus H_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4) angereichert. Während der (fast) reine Wasserstoff, das sogenannte Raffinat, im Adsorptionsschritt am Kolonnenkopf austritt, werden die restlichen Gaskomponenten im Adsorberbett (Schüttung aus verschiedenen Adsorbentien) zurückgehalten. Im Desorptionsschritt wird das Adsorberbett regeneriert und das sogenannte Adsorptiv oder Tailgas am Kolonnenboden abgezogen. Die PSA Anlage besteht aus vier Adsorptionskolonnen/Adsorbern (K_1 - K_4) und einem Pufferbehälter (K_5), in dem das gewonnene Raffinat bei Adsorptionsdruck vorliegt. Jeder der vier Adsorber ist mit acht Thermoelementen und einer Druckmessung am Kolonnenkopf ausgestattet. Der nachfolgenden Abbildung 1 sind die Abmessungen der Druckbehälter zu entnehmen. Aus diesen ergibt sich ein Volumen von jeweils ca. 4,7 L.

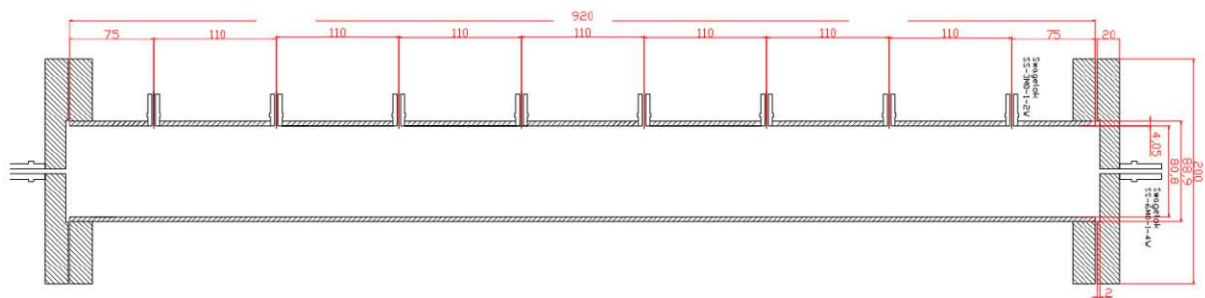


Abbildung 1: Abmessungen der Druckbehälter (K_1 -4)¹

Gefährliche und gesundheitsschädliche Gaskomponenten werden zu jedem Zeitpunkt in der nachgeschalteten, geschlossenen Brennkammer verbrannt. Die Ausnahme hiervon bildet der geringe Volumenstrom der zur Gasanalytik geleitet wird und anschließend in die Absaugung des Technikums geleitet wird.

Neben der Membranpumpe, die das Feedgas auf den gewünschten Adsorptionsdruck verdichtet, verfügt die Anlage noch über eine Vakuumpumpe, um das für die Desorption gewünschte Druckniveau, das unter dem Umgebungsdruck liegt, einzustellen. Sämtliche Druck- und Temperaturmesswerte sowie Ventilstellungen werden über die SPS erfasst und in inmation DataStudio bzw. inmation WebStudio visualisiert. Die Magnetventile, die für die Verschaltung der Kolonnen untereinander notwendig sind, sowie die Membranpumpe und die Vakuumpumpe werden durch die SPS angesteuert.

Die Volumenstrommessung von Feed, Raffinat und Adsorbat erfolgt durch die zwei Balgengaszähler (BGZ) FI-F01 „RAFFINAT“ und FI-F02 „TAILGAS“. Der durchströmende Volumenstrom kann entweder über die Differenz der manuell ablesbaren Volumina errechnet werden oder mittels Impulsnehmern in der SPS implementiert und in der Prozessvisualisierung angezeigt werden. Der Feed- und der Raffinat-Volumenstrom können nicht gleichzeitig gemessen werden, da dafür der gleiche BGZ verwendet wird. Eine kontinuierliche Volumenstrommessung des Feedgases mithilfe eines dritten Balgengaszählers während dem Adsorptionsbetrieb ist nicht vorgesehen, da die Gefahr von Druckaufbau größer des maximalen Betriebsdrucks des Balgengaszählers (1,5bara) besteht. Diese Gefahr besteht beim Raffinat und Tailgas nicht, weil aufgrund der offenen Leitung in die Nachbrennkammer immer atmosphärischer Druck sichergestellt wird. Die Nachbrennkammer ist im Technikum einen Stock tiefer als die PSA positioniert. Der Feedvolumenstrom kann jedoch direkt durch

¹ Diaz, N.; „Hydrogen separation from producer gas generated by biomass steam gasification“; Dissertation; TU Wien; 2013;

die Massendurchflussregler („mass flow controller“; MFCs) eingestellt werden und vor den Adsorptionsversuchen nochmals überprüft werden. Die Kalibration der MFCs erfolgt ebenfalls mittels Balgengaszähler. Der Balgengaszähler FI-F01 „RAFFINAT“ ist mechanisch temperaturkompensiert. Durch diese Eigenschaft wird der durchströmende Volumenstrom auf 15°C bezogen. Der Balgengaszähler FI-F02 „TAILGAS“ ist nicht temperaturkompensiert, weshalb eine zusätzliche Thermoelemente zur Temperaturmessung angebracht ist. Mithilfe des vorherrschenden Drucks vor den BGZ, welcher aus dem Umgebungsdruck und dem Druckabfall über den BGZ errechnet wird, kann dann auf den Normvolumenstrom umgerechnet werden.

Technische Daten:

- Temperatur: max. 100 °C
 - Temperaturbereich für Balgengaszähler: -10°C bis +40°C
- Druck:
 - Zulässige Betriebsdrücke in Anlage: Max. 8 bara; Min. 0.1 bara
 - Membranpumpe: Max. 8 bara, Min. 120 mbara (läuft gesamten p-Bereich an)
 - Vakuumpumpe: Min. ca. 2 mbara
- Gase:
 - Flaschengase: Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Methan (CH₄)
 - Technikumsversorgung: Wasserstoff (H₂), Stickstoff (N₂)
- Volumenstrom:
 - Anlagenbetrieb: ca. 1 Nm³/h Feedvolumenstrom
 - Membranverdichter C1:
 - Hersteller KNF, Typ N630.1.2SP.9E
 - Max. Förderleistung Membranpumpe: ca. 3,5m³/h (bei 20°C und 1,013bara)
 - Vakuumpumpe:
 - Hersteller Pfeiffer Vacuum, Typ MVP 020-3AC
 - Saugleistung Vakuumpumpe: Max. 1,2 m³/h (bei 1bara)
- Adsorbentien: u.a. Aktivkohle und verschiedene Zeolithe (andere möglich)
 - Wird die Adsorbentienschüttung verändert, müssen die Mengen unter [Protokoll Adsorbentienschüttung PSA 20221206.xlsx](#) protokolliert werden
- Elektrische Anschlussleistung: etwa 1.6 kW für Membranpumpe, Vakuumpumpe und SPS

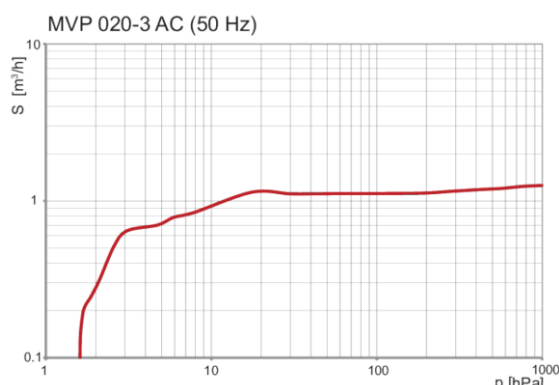
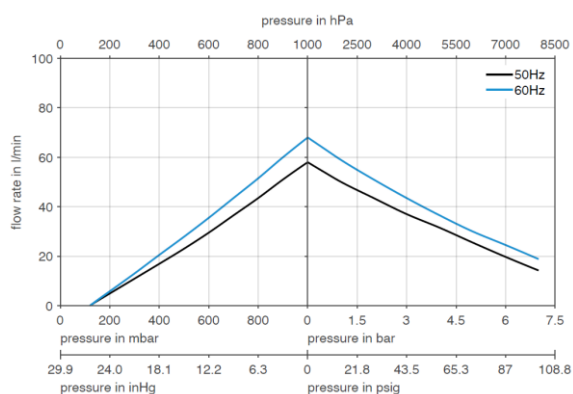




Abbildung 2: Förderkennlinien Membranpumpen

² Siehe Datenblatt: „N 630.1.2 Serie – Prozess-Vakuumpumpen und –Kompressoren“, KNF

³ Siehe Datenblatt: „MVP 020-3 AC, diaphragm pump, 100-115 V / 220-230 V, 50/60 Hz, 120 V 60 Hz“, Pfeiffer Vacuum

1.2 Datenblatt (Allgemein)

 		DATENBLATT Pressure Swing Adsorption (PSA)-Anlage	
ID Nr.		Apparateausführung	Festbettreaktoren
Verantwortliche Person	Veronica Gubin / Florian Benedikt	Ausstattung	SPS, Membranverdichter, Vakuumpumpe
Standort	Technikum OG	Funktion	Gasseparation
AUSLEGUNGSDATEN			
Auslegungstemperatur	min/max	°C	0 / 60*
Betriebstemperatur	min/max	°C	0 / 40**
Auslegungsdruck	min/max	bara	0,1 / 8,0***
Betriebsdruck	min/max	bara	0,12 / 6,5
Durchfluss	min/max	Nm³/h	~1
MATERIAL/SUBSTANZEN			
Reaktor			1.4401
Adsorbens 1			Aktivkohle
Adsorbens 2			Zeolith
PLATZBEDARF			
Höhe		m	1,64
Breite		m	0,6
Tiefe		m	1,26
Installationsfläche		m²	0,76
TRANSPORTMÖGLICHKEITEN			
Rollen			ja
Türzarge			ja
Aufzug			ja
Palette			ja
MEDIENVERSORGUNG			
elektrische Versorgung		V (kW)	230 (~2)
H ₂ , N ₂ , CO-, CO ₂ - und CH ₄ -Gasmischungen		Nm³/h	1
Fackelleitung		Nm³/h	1
ANMERKUNGEN			
(1) Steuerung und Regelung erfolgt mittels SPS			
(2) Probennahme erfolgt nicht automatisch			
(3) Überwachung des Anlagenbetriebs erfolgt über inmation Datastudio bzw. inmation Webstudio			
*Auslegungstemperatur wegen Maximaltemperatur der Membranpumpe begrenzt; **Betriebstemperatur wegen Temperatur der Gasbalgzähler begrenzt (T03); ***Auslegungsdruck wegen Maximaldruck der Membranpumpe begrenzt (Anlage inkl. PTFE-Schläuchen auf 10bar ausgelegt)			



1.3 Notation Anlagenbeschriftung

AR	Handarmaturen (z.B. Kugelhähne, Nadelventil, Rückschlagventil)
RV	Regelventile (z.B. Überströmventil, Druckminderer)
SV	Absperrventile mit Magnetbetätigung (in SPS implementiert - 0 oder 100% geöffnet)
PV	Proportionalventile mit Magnetbet. (in SPS implementiert - 0 bis 100% geöffnet)
FEED	Gas am Eintritt in die PSA
RAFF/RAFFINAT	Raffinat
TAIL/TAILGAS	Tailgas

1.4 Sicherheitsvorkehrungen

Die Anlage wurde entsprechend der Version vom [27.02.23](#) des R&I-Fließbilds etikettiert.

Die Adsorptionskolonnen (K₁-K₄) und der Pufferbehälter (K₅) sind laut DGÜW-V als Druckbehälter mit niedrigem Gefahrenpotential einzustufen, siehe nachfolgende Abbildung 3.

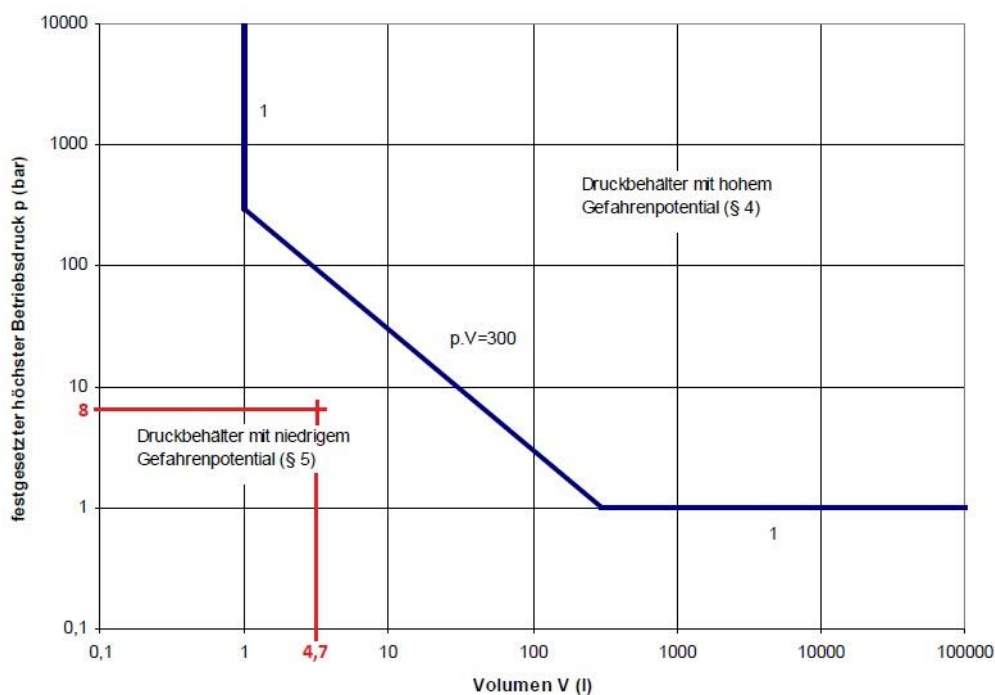


Abbildung 3: Einstufung des Gefahrenpotentials für Druckbehälter mit gefährlichen Gasen (entsprechend DGÜW-V⁴)

Durch die getroffenen Vorkehrungen (nachfolgend aufgeführt) und das genaue befolgen der in der in Kapitel 2 ersichtlichen Schrittketten können die Risiken entsprechend der Risikomatrix in Abbildung 4 minimiert werden. Weitere Informationen zu den identifizierten Risiken sind der Bachelorarbeit von D. Schindler⁵ zu entnehmen.

⁴ DGÜW-V: Druckgeräteüberwachungsverordnung Stand 25.08.2022, siehe:

<https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20003758>

⁵ Schindler, D.; „Implementierung und Aufbau einer Benutzeroberfläche zur Datenvisualisierung anhand der PSA in der Software System:inmation“; Bachelorarbeit; TU Wien; 2023;

Generell darf die PSA-Anlage nicht gleichzeitig mit der danebenliegenden FCC-Anlage betrieben werden.

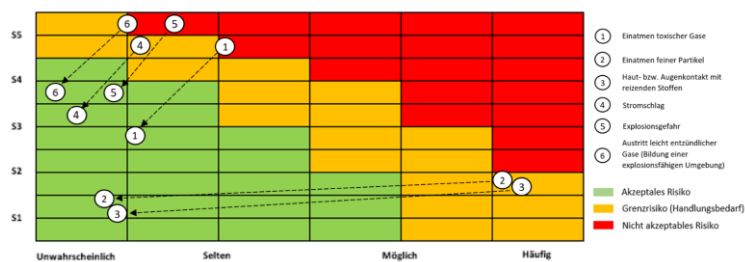


Abbildung 4: Risikomatrix zur PSA-Anlage⁶

1.4.1 Alarmmeldungen und Quittierung in der Anlagenautomatisierung

Für jeden Messwert sind zulässige Schwankungsbereiche in der Anlagenautomatisierung hinterlegt. Bei Unter- oder Überschreitung eines Schwellenwertes wird eine Alarmmeldung ausgegeben (LL|L|H|HH).

Zur Überwachung der Funktion der nachgeschalteten, nicht im Sichtbereich befindlichen, Nachbrennkammer ist eine Signalsäule (rot-gelb-grün) installiert. Der Zielwert der Lambda-Sonde λ_{Set} ist 1,5 und der Zielwert der Kesseltemperatur T_{Set} ist 50°C. Die drei farbigen Signalleuchten der Signalsäule haben folgende Bedeutung:

- Grün: Nachbrennkammer funktioniert einwandfrei → Erdgasbefeuerte Stützflamme im Betrieb UND Kesselunterdruck im gewünschten Bereich ($0 < \Delta p_{\text{Tat.}} \leq 0,1 \text{ mbar}$) UND der Lambda-Wert liegt im gewünschten Bereich ($\lambda_{\text{Tat.}}: 1,2-1,8$) UND die Kesseltemperatur der Nachbrennkammer liegt im gewünschten Bereich ($10 < T_{\text{Tat.}} < 75^\circ\text{C}$)
- Gelb: Nachbrennkammer funktioniert eingeschränkt → Erdgasbefeuerte Stützflamme im Betrieb, aber Kesselunterdruck außerhalb des gewünschten Bereichs ($0 < \Delta p_{\text{Tat.}} \leq 0,1 \text{ mbar}$) UND/ODER der Lambda-Wert liegen nicht im gewünschten Bereich ($\lambda_{\text{Tat.}}: 1,1-1,2$ bzw. $1,8-2,0$) UND/ODER Kesseltemperatur liegt nicht im gewünschten Bereich ($T_{\text{Tat.}}: 0-10^\circ\text{C}$ bzw. $75-80^\circ\text{C}$)
- Rot: Funktionsstörung der Nachbrennkammer → Erdgasbefeuerte Stützflamme nicht im Betrieb UND/ODER Kesseldruck außerhalb des gewünschten Bereichs ($0 < \Delta p_{\text{Tat.}} \leq 0,1 \text{ mbar}$) UND/ODER Lambda-Wert liegt weit außerhalb des gewünschten Bereichs ($1,1 > \lambda_{\text{Tat.}} > 2,0$) UND/ODER Kesseltemperatur liegt weit außerhalb des gewünschten Bereichs ($0 > T_{\text{Tat.}} > 82^\circ\text{C}$)

Bei Erreichung der folgenden Schwellenwerte werden Sicherheitsmaßnahmen eingeleitet:

- Membranpumpe C1 wird automatisch ausgeschaltet, wenn einer der folgenden Drücke über- bzw. unterschritten wird:
 - P02 (Druck direkt nach Membranpumpe C1) > 8 bara
 - P01 (Druck vor nach Membranpumpe C1) < 0,12 bara
- SV02 wird automatisch geöffnet, wenn P04 (Druck vor Vakuumpumpe P1) > 1,5 bara

⁶ Schindler, D.; „Implementierung und Aufbau einer Benutzeroberfläche zur Datenvisualisierung anhand der PSA in der Software System:inmation“; Bachelorarbeit; TU Wien; 2023;

1.4.2 Ventilstellungen im stromlosen Anlagenzustand

Ventilstellung	Abkürzung	Lage bei der Anlage
Offen	SV11-SV41	Kolonnenboden (Tailgasleitung)
	SV02	Bypass Vakuumpumpe (Tailgasleitung)
	SV03	Ableitung Feed (Fackelleitung 2)
Geschlossen	PV11-PV41	Kolonnenboden (Feedleitung)
	PV12-PV42	Kolonnenkopf (Raffinatleitung)
	SV12-SV42	Kolonnenkopf (Raffinatleitung)
	SV01	Kolonnenkopf (Kopplungleitung)

Im stromlosen Anlagenzustand wird das Gas aus der Feedleitung über Fackelleitung 1 ausgeblasen. Die Kolonnen werden über Fackelleitung 2 ausgelassen. Der Gasdruck innerhalb der Kopplungsleitung und des Buffertanks bleibt bis zum am Druckhalteventil (Überströmventil RV-02) eingestellten Druckniveau erhalten. Dieser Druck muss manuell abgelassen werden, siehe Kapitel 0. Die entsprechenden Ventilstellungen der Magnetventile sind dem [R&I-Fließbild](#) zu entnehmen.

1.4.3 Absicherung Gaszähler vor Überdruck

- Balgengaszähler FI-F01 „RAFFINAT“ wird durch den vorherrschenden, atmosphärischen Austrittsdruck vor Überdruck geschützt (Fackelleitung 1)
- Balgengaszähler FI-F02 „TAILGAS“ wird durch den vorherrschenden, atmosphärischen Austrittsdruck vor Überdruck geschützt (Fackelleitung 2)

1.4.4 Inertisierung

Die Anlage kann sowohl über die reguläre Gaszufuhr durch die Gasmischeinheit als auch über eine separate Notspülung umgehend inertisiert werden. Im Betrieb ist AR-03 offen zu halten. Dadurch steht Stickstoff bei AR-04 und AR-05 an, sodass im Störfall lediglich eine bzw. beide dieser Armaturen geöffnet werden müssen um die Anlage zu inertisieren.

1.4.5 Dichtheitsproben

Nachdem die Druckbehälter, z.B. für den Wechsel der Adsorbentien, geöffnet wurden, müssen Druckproben mit Inertgas (v.a. N₂) durchgeführt werden um die Dichtheit der Anlagenkomponenten zu gewährleisten. Der Prüfdruck muss mindestens dem geplanten Adsorptionsdruck entsprechen, in der Regel sollten die Druckproben also bei ca. 6,5-7bara durchgeführt werden. Jede Druckprobe ist auf geeignete Art zu protokollieren und das Protokoll zu archivieren (→ [01 Druckproben](#)). Auch nachdem Verbindungselemente (z.B. Schneidringverschraubungen) geöffnet und wieder verschlossen wurden, ist die Dichtheit zu überprüfen. Dadurch kann die Gefahr des Austritts von gefährlichen Gasen in die Umgebung der Anlage minimiert werden.

1.5 Zu- und Ableitung von brennbaren Gasen und deren Gemischen

Die für den Betrieb der PSA nötigen Gase und Gasmischungen werden mittels Flaschengasen (CO, CO₂ und CH₄) und über die Technikums-Versorgung (N₂ und H₂) zur Verfügung gestellt. Alle Gase sind an der Massendurchflussregler-Einheit (MFC-Einheit; Standort bei Laboranlage „Wirbelschicht-methanierung“) angeschlossen und werden dort computerunterstützt vermischt, sodass die gewünschte Feedzusammensetzung und der gewünschte Feedvolumenstrom eingestellt wird. Der Vorlagedruck der einzelnen Gase wird mithilfe der vorgesehenen Druckreglern bereits vor der Massendurchflussregler-Einheit auf ca. 1 barg (2 bar) eingestellt, sodass am MFC nur dieser Druck anliegt. Etwas Überdruck ist nötig, um den Druckverlust durch die MFCs und den Weg zur PSA-Anlage „Feedleitung“ zu überwinden.

Die Feedleitung ist unterhalb der Bodenplatten verlegt und wird direkt unterhalb der PSA wieder ins Erdgeschoss geführt. Die Gasanalytik-Leitung ist auf dieselbe Weise, aber in entgegengesetzter Richtung verlegt worden. Es ist besondere Rücksicht darauf genommen worden, dass diese beiden Kunststoff-Schlauchleitungen folgende Anforderungen erfüllen:

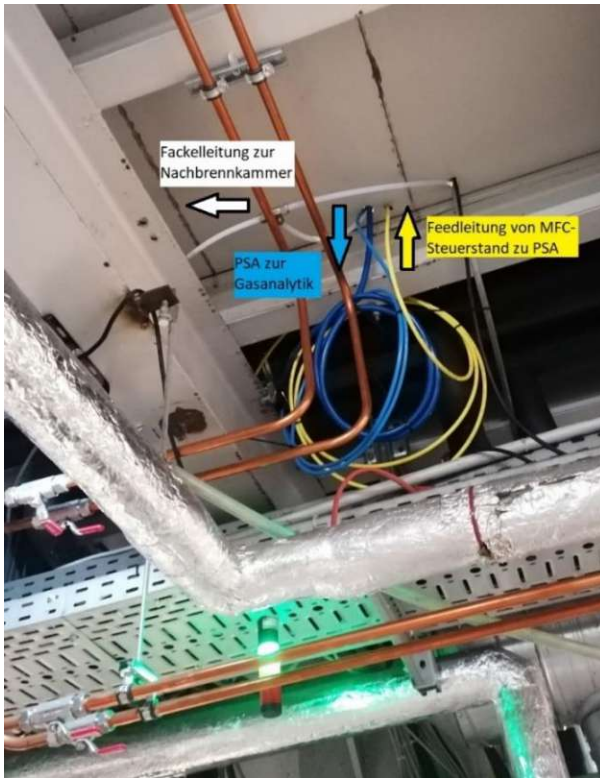
- Kein Kontakt zu heißen Oberflächen
- Keine Gefahr durch mechanische Beschädigung → kann durch Höhe ausgeschlossen werden

Die Ableitung des Raffinats und des Tailgases sowie von nicht behandeltem Feed erfolgt über zwei Fackelleitungen, welche aus PTFE-Schläuchen ausgeführt sind, und direkt unterhalb der Bodenplatten der PSA zu einer Fackelleitung zusammengefasst werden. Die Fackelleitung führt in den Produktgasweg des GGV 0.7-Moduls im Untergeschoss und wird in der nachfolgenden Nachbrennkammer vollständig verbrannt (u.a. durch Lambda-Sonde sichergestellt). Die PTFE-Schlauchleitungen sind für einen Druck von mind. 10 bar ausgelegt und temperaturbeständig. Trotzdem wurde auch hier darauf geachtet, dass kein Kontakt zu heißen Oberflächen besteht.

Generell wurde darauf geachtet, dass alle druckbeaufschlagten Schläuche mithilfe von Schneidringverschraubungen mit den Armaturen verschraubt sind. Das Abreißen der Schlauchleitungen kann somit ausgeschlossen werden. Die einzigen Ausnahmen bilden die Schlauchverbindungen vor dem MFC-Steuerstand, um Flexibilität im Anlagenbetrieb zu gewährleisten da die Gasversorgung von verschiedenen Anlagen benötigt wird.

Weitere Informationen können der nachfolgenden Bildstrecke entnommen werden:

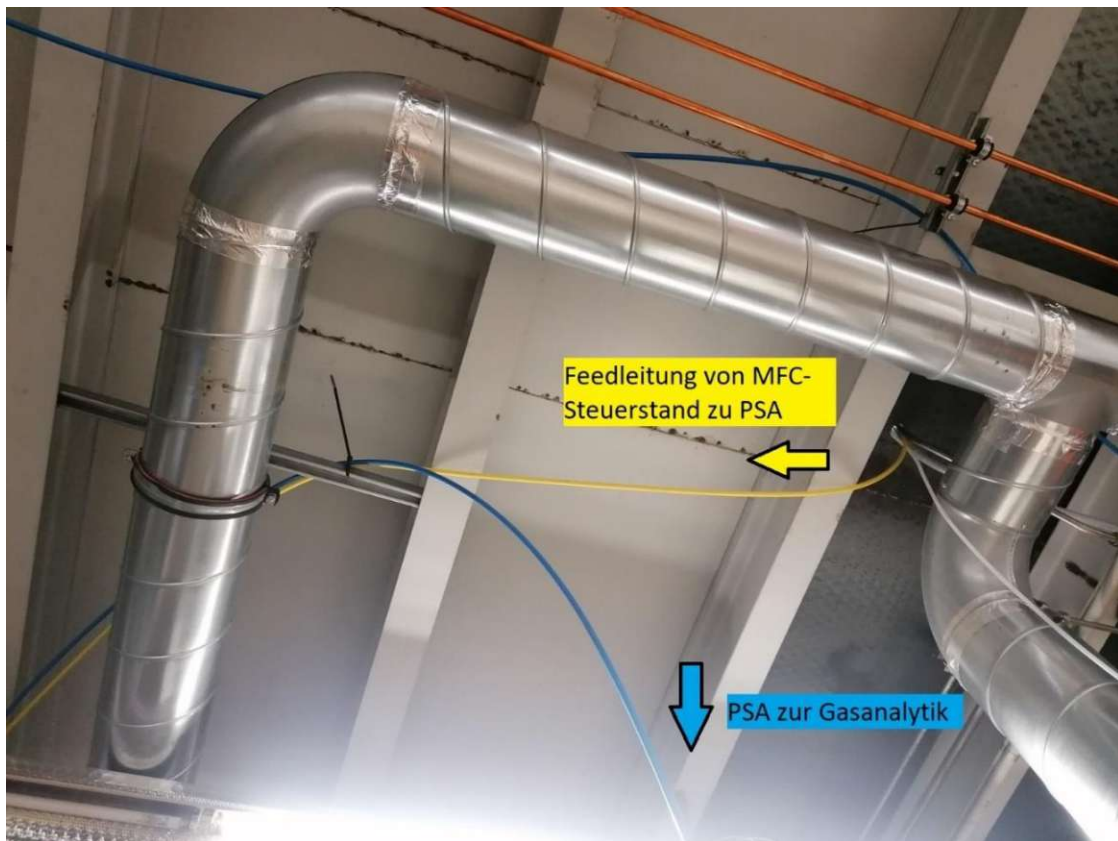
Anlagendokumentation – Pressure Swing Adsorption (PSA) - Anlage



Leitungen direkt unterhalb der PSA



Unter-Boden-Verlegung (Leitungen zwischen PSA und Gasanalytik bzw. PSA und MFC-Steuerstand)
→ Keine Gefahr von Kontakt zu heißen Oberflächen bzw. mechanische Beschädigung



Leitungen oberhalb Gasanalytik bzw. unterhalb MFC Steuerstand

2 Betriebshandbuch

2.1 Automatikbetrieb

2.1.1 Hochfahren der Anlage

Vorbereitungsmaßnahmen	
1.1	<p>Gaswarngeräte:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stationäres Gaswarngerät „R2D2“ aufstellen: 1x bei PSA (und 1x bei MFC) • Mobile Gaswarngeräte: 1x pro mitarbeitenden Person am Körper tragen
1.2	<p>Kalibration Multikomponentenmessgeräte des Gasanalysemoduls:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Verschiedene Messgeräte mit passendem Prüfgas kalibrieren • Überprüfung: Eingestellter Messbereich in Visualisierung (z.B. in „PC Leitwarte – in Display Center“) muss mit Einstellung am Multikomponentenmessgerät übereinstimmen → Aufgezeichnete Konzentrationen entsprechen den vom Messgerät gemessenen <p>Bei Bedarf: Inbetriebnahme des GC gemäß Anleitung</p>
1.3	<p>Stromversorgung der MFC-Gasmischeinheit und PSA herstellen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Netzstecker der PSA direkt an Sicherungskasten des Technikums anstecken → FI-Schutzschalter des Schaltkastens dient zur elektrischen Absicherung
1.4	<p>Starten PCs für Steuerung (Leitwarte)</p> <ul style="list-style-type: none"> • VNC Viewer PSA für Steuerung • inmation WebStudio (bzw. inmation DataStudio) für Visualisierung der Messdaten → siehe Anleitung „Inmation Setup“ ..\04 Software\inmation
1.5	Starten PC für MFCs (bei Methanierung) → Labview Programm für MFC-Regelung
1.6	<p>Überprüfung Armaturen geschlossen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • AR-02 • AR-04, AR-05 • AR-07, AR-10, AR-12, AR-13, AR-14, AR-17
1.7	<p>Überprüfung Armaturen offen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • AR-03, AR-11, AR-16, AR-18, AR-19 <p>WICHTIG: AR-16 und/oder SV-03 dürfen bei laufendem Membranverdichter nicht gleichzeitig verschlossen sein wenn AR-07 und AR-14 geöffnet sind. Es besteht die Gefahr der Beschädigung des Gasanalysemoduls</p>
1.8	<p>Überprüfung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Anschluss Fackelleitung 1 (RAFF) & 2 (FEED/ADS) an PSA • Anschluss Fackelleitung 3 an Produktgasweg des GGV 0.7 Moduls • Schließen Kugelhahn nach Wärmetauscher des GGV 0.7 Moduls („EV-402“) • Kondensat des Kamins mit Behälter ablassen (Öffnen des vorgesehenen Kugelhahns „MV-303“) und Zug im Kamin überprüfen <ul style="list-style-type: none"> • Gasbalgzähler F01 (RAFF) & F02 ADS leiten in Kamin (atm. Druck)

<p>1.9</p>	<p>Inbetriebnahme der Nachbrennkammer (NBK):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Auffüllen des Kühlkreislaufs des Technikum-Kühlsystems auf 2 barg • Einschalten des Technikum-Kühlsystems: Einstellung beider Pumpen auf Stellung „Hand“ • Schließen des Bypass-Kugelhahns (bei Biorefinery) des Technikum-Kühlsystems • Inbetriebnahme des Kühlkreislaufs der NBK: Kugelhahn Vorlauf („MV-605“) und Kugelhahn Rücklauf („MV-606“) zum Wärmetauscher der NBK öffnen; Kugelhahn „Bypass“ schließen; • PC Leitwarte DFB – in Display Center: Automatisierter Kugelhahn der Leitung zu DFB-Anlage („YIC72020“) manuell öffnen → Anleitung siehe Kapitel 2.4 • Bypass-Ventil des Technikum-Kühlsystems schließen • Kugelhahn „Erdgas zu NBK“ der Erdgas-Versorgung (gelbe Rohrleitung bei GGVO.7-Schaltschrank) zur NBK öffnen • Einschalten der NBK → Warten bis Benutzeroberfläche geladen → Konfiguration der NBK überprüfen, falls erforderlich einstellen ($\lambda_{\text{Set}}=1,5$; $T_{\text{Set}}=50^{\circ}\text{C}$) → „Brenner starten“ an Display der NBK drücken 	
<p>1.10</p>	<p>Zuschalten der Frischwasserkühlung der NBK:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Falls Kesseltemperatur in NBK zu groß wird → Zuschalten der Frischwasser-Kühlung der NBK durch Öffnen des entsprechenden Kugelhahns 	
<p>1.11</p>	<p>Überprüfung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Druckminderer RV-01 geschlossen (Drehrichtung gegen Uhrzeigersinn, kein Druck) 	
<p>1.12</p>	<p>Überprüfung Gasanalyse:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Anschluss Gasanalysemodul an Analytikleitung (bei Prüfgas-Anschluss) sicherstellen – keine zusätzliche Pumpe bis zum Messturm in Messaufbau • Kontrolle: Filter nach AR-14 sauber und Strecke von PSA zum Analysemodul „PG“ dicht, sowie Verschaltung im Messturm korrekt • Rotameter F03 (Feed/ADS) & Rotameter F04 (RAFF) geschlossen halten • AR-14 geschlossen halten • Ableitung von Gas aus Gasanalysemodul in Kamin sicherstellen 	
<p>1.13</p>	<p>Überprüfung Gasversorgung MFC:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Anschluss Gasflaschen/-versorgung an MFC • Anschluss MFC an PSA (Kugelhähne vor/nach MFC Schaltkasten offen) • Kontrolle: Alle Kugelhähne bei Mischgas-Steuerstand der Methanierung geschlossen • Druckminderer Gasflaschen (CO, CO_2, CH_4) bzw. Versorgungsleitungen (H_2 & N_2) schließen (Drehrichtung gegen Uhrzeigersinn → kein Druck) • Zuleitung CO, CO_2, CH_4, H_2 und N_2 öffnen → Gase stehen bei MFC an • Gase (H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4): Druckminderer auf 1 barg (2 bara) einstellen 	
<p>1.14</p>	<p>Überprüfung N_2-Versorgung (PSA-Spülung):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Zuleitung N_2 öffnen: Druckminderer der N_2-Versorgung auf ca. 1 barg einstellen; • Kugelhahn AR-15 bei T-Stück der N_2-Versorgung öffnen • Druckminderer RV-01 auf ca. 0,5 barg einstellen → N_2 steht bei AR-04 & AR-05 an • ACHTUNG: Druckminderer RV-01 muss eingerastet sein 	

Manuelle Spülung mit N₂	
1.15	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV03 öffnen
1.16	AR-04 öffnen
1.17	Wasserkühlung Membranpumpe einschalten: <ul style="list-style-type: none"> • Öffnen des Absperrventils AR-20 (RV-04) der Wasserversorgung (ca. 1 Umdrehung) • Kontrolle ob Wasserkühlsystem dicht ist • Kontrolle im Untergeschoss, ob Wasser in Abfluss fließt und genug Durchfluss herrscht (mind. 1 l/min) • Regelmäßige Kontrolle im Untergeschoß, ob Abfluss nicht übergeht (neigt zum Verstopfen)
1.18	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Membranpumpe mit 70% Leistung (Stellung „I“) einschalten ➔ 1 Minute Spülung der Feedgasleitung
1.19	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV12-42: öffnen • PV11-41: 100 % öffnen (Stellung „I“) • SV03 schließen
1.20	Druckminderer RV-03 auf 0.2 barg (1,2 bara) einstellen
1.21	AR-12 öffnen ➔ 5 Minuten Spülung Kolonnen, Buffer & Raffinatleitung
1.22	PC Leitwarte – VNC-Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV02 öffnen • SV11-41 öffnen ➔ 1 Minute Spülung der Tailgasleitung
1.23	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV11-41 & SV02 schließen • SV12-42 schließen • SV01 öffnen • PV12-42 zu 100% öffnen (Stellung „I“) ➔ 1 Minute Spülung der Kopplungsleitung
1.24	Abschluss der Inertisierung ➔ in PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV03 öffnen • PV11-41 schließen (Stellung „I“) ➔ warten bis p in K₁-K₅ auf 1 bara abfällt • PV12-42 schließen (Stellung „I“) • SV01 schließen
1.25	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Membranpumpe „C1“ ausschalten • Überprüfung: Alle Magnetventile außer SV-03 geschlossen
1.26	<ul style="list-style-type: none"> • AR-12 schließen • AR-04 schließen ➔ N₂ steht wieder bei AR-04 & AR-05 an

Manuelle Spülung mit H₂	
1.27	PC MFC – in LabView: <ul style="list-style-type: none"> • „Gase“-Button betätigen • Volumenströme auf 0 slm stellen • „→“-Button betätigen • H₂-Volumenstrom auf 12 slm H₂ einstellen → H₂ steht bei AR-02 an
1.28	AR-02 öffnen
1.29	Desorption des adsorbierten N ₂ und Spülung von K ₁ -K ₄ , sowie Kopplungs- und Feedgasleitung mit H ₂ : PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Einschalten der Vakuumpumpe „P1“ • Öffnen der Magnetventile SV11-41 • Öffnen von SV12-42 • Druckabsenkung in K₁-K₅ bis ca. 0,15-0,2 bara → 5 Minuten Desorption • Schließen von SV12-42 • H₂-Spülen von K₁-K₄ (Pulsartig): <ul style="list-style-type: none"> ○ AR-16 schließen ○ AR-17 öffnen ○ Öffnen von PV12-PV42 (Stellung „I“, 100%) ○ Mehrfaches kurzes Spülen mit H₂ durch Öffnen von SV01, jeweils mit anschließender Druckabsenkung auf ca. 0,2 bara nach jedem Spülvorgang • Schließen der Magnetventile SV11-41 • Ausschalten der Vakuumpumpe „P1“ • Öffnen von SV-01 → Warten bis Druck in K₁-K₅ auf ca. 1,1-1,2 bara um einsaugen von Luft aus Fackelleitung zu vermeiden • Öffnen von AR-12 → Spülung Analytikleitung für 1min • Schließen von AR-12 • Schließen von SV-01 und PV12-42 • Schließen von AR-17 • Öffnen von AR-16 • Membranpumpe „C1“ mit 70% Leistung (Stellung „I“) einschalten
1.30	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Kontrolle: K₁-K₂ und K₅ ca. 1,1-1,2 bara • PV11-21: 100 % öffnen (Stellung „I“) • SV02 öffnen • SV11-21 öffnen • SV03 schließen → Spülung der Tailgasleitung für 1 min • SV02 und SV11-21 schließen • SV12-22: öffnen → Druckbeaufschlagung in K1, K2 und K5 bis Adsorptionsdruck (durch Einstellung von gewünschtem Druckniveau an RV-02) • Ausschalten der Membranpumpe „C1“ (Stellung „I“) • Schließen von PV11-21 (Stellung „I“) • Schließen von SV12-22 • Öffnen von SV03 → Ablassen des H₂-Inhalts aus Feedleitung
1.31	Schließen von AR-02 und AR-18 (Druckhalteventil nicht 100% dicht)
1.32	PC MFC – in LabView: Alle Volumenströme auf 0 slm einstellen

Einstellung und Prüfung der Gaszusammensetzung (H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂) und des Volumenstrom des Feeds		
1.33	<ul style="list-style-type: none"> • Überprüfung: AR-12 und AR-16 offen • Überprüfung: AR-13 und AR-17 geschlossen 	
1.34	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Überprüfung: SV03 geöffnet 	
1.35	PC MFC – in LabView: <ul style="list-style-type: none"> • Feedgaszusammensetzung und –volumenstrom einstellen → Feedgas strömt durch Fackelleitung 1 zur Nachbrennkammer 	
1.36	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Membranpumpe mit 70% Leistung (Stellung „I“) einschalten 	
1.37	<ul style="list-style-type: none"> • AR-07 öffnen • AR-14 öffnen 	
1.38	Analyse Gaszusammensetzung Feed: <ul style="list-style-type: none"> • Kugelhahn bei Prüfgas-Anschluss des Messturms öffnen • Rotameter FI-F04 („Feed/ADS“) auf 2 slm einstellen → Gas geht durch Überströmer bei Multikomponenten-Gasanalysemodul • Einschalten Pumpe „FR“ im Gasanalysenmodul • Nach Wartezeit → Notieren der Gaszusammensetzung • Ausschalten Pumpen „FR“ 	
1.39	PC Leitwarte DFB – in DisplayCenter: <ul style="list-style-type: none"> • Überprüfen: Funktionierende Aufzeichnung der Produktgaszusammensetzung 	
1.40	Bei Bedarf (für genauere Feedzusammensetzung): GC Messpunkt setzen und auf Auswertung warten	
1.41	PC Leitwarte – inmation: <ul style="list-style-type: none"> • Überprüfung: Messdatenvisualisierung des CO₂-Messgeräts im ppm-Bereich („DAC“) 	
1.42	PC MFC – in LabView: <ul style="list-style-type: none"> • Eventuell Anpassen der Volumenströme der MFCs, falls Feedzusammensetzung nicht zufriedenstellend → Wiederholen des Schritts 1.38-41 	
1.43	<ul style="list-style-type: none"> • AR-07 schließen → Feedgas strömt durch Fackelleitung 1 	
1.44	Prüfung des Feed-Volumenstroms: <ul style="list-style-type: none"> • Notieren des Zählradstands von FI-F01 zum Zeitpunkt t₀ (Start Stoppuhr) ⇒ 10-15min warten • Notieren des Zählradstands von FI-F01 zum Zeitpunkt t₁ (Stop Stoppuhr) • Errechnen des Feedvolumenstroms → falls zufriedenstellend fortfahren mit Schritt 1.45, ansonsten wiederholen der Schritte 1.38-44 	
1.45	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Membranpumpe „C1“ ausschalten 	

Automatik-Anfahrvorgang	
2.1	Kontrolle: <ul style="list-style-type: none"> AR-10, AR-11, AR-12 und AR-13 und AR-18 geschlossen
2.2	Weg des Feeds über Überströmventil RV-02 ermöglichen: <ul style="list-style-type: none"> AR-17 öffnen
2.3	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> Kontrolle: SV-03 offen Kontrolle: Alle Magnetventile außer SV-03 geschlossen (in Stellung „E“) Membranverdichter C1 (Stellung „E“) einschalten Vakuumpumpe „P1“ einschalten <ul style="list-style-type: none"> ➔ Ausgangszustand für Automatik-Anfahrbetrieb
2.4	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> Kontrolle der Setpoints: <ul style="list-style-type: none"> Einstellungen zu Beginn so wählen, dass keine Spülung und kein Druckausgleich erfolgt („Dauer EIN (ms)“ = 1, „Dauer AUS (ms)“ = 250000 und „Sollwert Druckausgleich (bara)“ = „Sollwert Adsorption (bara)“)
2.5	Weg des Feeds über Überströmventil RV-02 herstellen: <ul style="list-style-type: none"> AR-16 langsam schließen <ul style="list-style-type: none"> ➔ schonende Steigerung des Drucks bis auf Adsorptionsdruck ➔ keine Überdruckalarm-Abschaltung der Membranpumpe
2.6	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> „Reset“-Button betätigen <p>ACHTUNG: Ab hier muss (bis Schritt 2.8) rasch vorgegangen werden!</p> <ul style="list-style-type: none"> „Start“-Button betätigen SV-03 schließen <ul style="list-style-type: none"> ➔ Adsorptionsbetrieb mit Feedgas startet und Druckaufbau in K₁ und K₅
2.7	<ul style="list-style-type: none"> AR-16 öffnen AR-17 schließen AR-11 und AR-10 öffnen Mehrfaches, pulsartiges (leichtes) Öffnen von AR-17 <ul style="list-style-type: none"> ➔ Totvolumen wird mit Raffinat gespült AR-17 geschlossen halten AR-18 öffnen
2.8	Analyse Gaszusammensetzung RAFF starten: <ul style="list-style-type: none"> AR-11 schließen AR-13 öffnen Einstellung Rotameter FI-F03 „RAFF“ auf 1-1,5 slm Start Pumpe („FR“) des Gasanalysemodul Einstellung Rotameter für Multikomponentenmessgeräte auf Markierung <ul style="list-style-type: none"> ➔ Raffinat-Zusammensetzung wird analysiert (Überströmung beim entsprechenden Rotameter muss sichergestellt werden)
2.9	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> Einstellung der gewünschten Spül- und Druckausgleichseinstellungen

2.1.2 Abstellen der Anlage

Automatik-Abfahrvorgang	
3.1	Analyse Gaszusammensetzung RAFF beenden: <ul style="list-style-type: none"> • Stop Pumpe („FR“) des Gasanalysemodul • AR-13 und AR-14 schließen → Gesamtes Raffinat (oberhalb Druck von Überströmventil) wird über Fackelleitung 1 abgeleitet
3.2	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Membranpumpe „C1“ ausschalten • SV-03 öffnen → Warten bis P02 < 1,5 bara → „Reset“-Button drücken
3.3	PC MFC – in LabView: <ul style="list-style-type: none"> • „Gase“- bzw. „Stop“-Button betätigen → Stop der Gaszufuhr mittels MFCs • Alle Gasvolumenströme auf 0 slm setzen
3.4	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV02 öffnen • SV11-41 öffnen ⇒ Druck in Kolonnen wird über Fackelleitung 2 abgelassen Zeitnah: <ul style="list-style-type: none"> • PV11-41 & SV03 öffnen ⇒ Druck in Kolonnen wird auch über Fackelleitung 1 abgelassen
3.5	PC Leitwarte – VNC Viewer: Kontrolle: P10-P40 < ca. 1,5bara: <ul style="list-style-type: none"> • SV02 schließen • PV11-41 schließen • Kontrolle: Vakuumpumpe „P1“ eingeschalten ⇒ Warten bis Druck in Kolonnen K₁-K₄ ca. 0,2 bara • PV12-42 öffnen • SV01 pulsweise öffnen, dazwischen immer auf Druck 0,1-0,2 bara desorbieren ⇒ Druck in der Kopplungsleitung und im Buffertank wird über Fackelleitung 1 abgelassen und die Kolonnen gleichzeitig gespült Desorption von Kolonnen K₁-K₅ bei 0,15-0,25 bara für 10-15min
3.6	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Alle Magnetventile schließen: PV-Ventile in Stellung „I“ auf 0% stellen ⇒ Druck in Kolonnen bei ca. 0,15-0,25 bara
3.7	Gasversorgung (CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂) schließen: <ul style="list-style-type: none"> • Absperrventil an CO-, CO₂- und CH₄-Flaschen schließen • Absperrventil an H₂-Versorgung schließen
3.8	Kontrolle: AR-16 geöffnet
3.9	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV03 öffnen

3.10	<p>PC MFC – in LabView:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Volumenstrom von N₂ auf ca. 5 slm einstellen • Volumenströme von H₂ und CO₂ auf 3 slm einstellen • MFCs von CO und CH₄ maximal öffnen ⇒ Ablassen des Restdrucks • Wenn Restdruck abgelassen → H₂, CO, CO₂ und CH₄ jeweils auf 0 slm einstellen • Schließen der Druckminderer (sowie der Absperrventile) an Gasflaschen von CO, CO₂, CH₄ und an H₂-Versorgung • Volumenstrom N₂ auf 15 slm einstellen → Spülung MFC Leitung für 1 Minute 	
3.11	<p>Gasversorgung N₂ schließen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Absperrventil schließen → Warten bis Druck auf 0 bar abfällt • Druckminderer auf 0 bar drehen 	
3.12	<p>PC MFC – in LabView:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Volumenstrom N₂ auf 0 slm einstellen 	
3.13	<p>PSA von MFC entkoppeln:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kugelhähne vor/nach MFC Schaltkasten schließen • AR-02 schließen 	

Manuelle Spülung (N₂)

3.14	<p>Spülen der Feedleitung mit N₂:</p> <ul style="list-style-type: none"> • AR-04 öffnen → N₂ strömt durch Fackelleitung 1 	
3.15	<ul style="list-style-type: none"> • Rotameter FI-F03 „RAFF“ schließen • Rotameter FI-F04 „Feed/ADS“ öffnen 	
3.16	<p>Spülung der Sampling-Leitung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • AR-07 & AR-14 öffnen • Start Pumpe „FR“ im Gasanalysemodul ⇒ Spülung Samplingleitung bis nur N₂ analysiert wird • Stop Pumpe „FR“ im Gasanalysemodul • AR-07 und AR-14 schließen • Rotameter FI-F04 („FEED/ADS“) schließen 	
3.17	<ul style="list-style-type: none"> • SV03 schließen • Kontrolle: AR-10, AR-18 und AR-19 offen 	
3.18	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • PV11-41: 100% öffnen (Stellung „I“) • SV12-42 öffnen → Warten bis Druck in K₁-K₅ größer als 1 bara • Membranpumpe „C1“ auf 70% Leistung (Stellung „I“) einschalten • AR-12 öffnen → Spülung der Kolonnen, des Buffers und der Raffinatleitung für 5-10 Minuten • PV12-42 öffnen • SV01 öffnen → Spülung der Kopplungsleitung für 1min 	

3.19	<p>Analyse Gaszusammensetzung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • AR-13 öffnen • AR-14 öffnen • Rotameter FI-F03 („RAFF“) öffnen • Start Pumpe „FR“ beim Gasanalysemodul → Spülen bis nur mehr N₂ analysiert • Stop Pumpe „FR“ beim Gasanalysemodul • AR-13, AR-14 und Rotameter FI-F03 („RAFF“) schließen 	
3.20	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SV01 schließen • SV12-42 schließen • Membranpumpe „C1“ ausschalten • SV02 öffnen • SV11-41 öffnen <p style="text-align: center;">→ Spülung der Tailgasleitung bis Druck in K₁-K₅ auf ca. 1,1 bara</p>	
3.21	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • PV11-41 schließen • PV12-42 schließen • SV11-41 schließen • SV02 schließen • SV01 schließen 	
3.22	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SV03 öffnen 	
3.23	<p>Wasserkühlung Membranpumpe ausschalten:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schließen des Absperrventils RV-04 (AR-20) der Wasserversorgung 	
3.24	<p>Abschalten der Nachbrennkammer (NBK):</p> <ul style="list-style-type: none"> • „STOP“ an Benutzeroberfläche der NBK betätigen • Kugelhahn der Erdgas-Versorgung („Erdgas zu NBK“) schließen • Außerbetriebnahme des Kühlkreislaufs der NBK: Öffnen des Bypass-Ventils des Technikum-Kühlsystems → Manuelles schließen des automatisierten Kugelhahns zur DFB-Anlage → Kugelhahn Bypass öffnen → Kugelhähne Zulauf und Ablauf zum Wärmetauscher der NBK schließen • Öffnen des Bypass-Kugelhahns (bei Biorefinery) des Technikum-Kühlsystems • Ausschalten der linken Pumpe des Technikum-Kühlsystems → Stellung „0“ • Kontrolle der Parameter der NBK, falls in Ordnung → Ausschalten der NBK • Falls Frischwasser-Kühlung in Betrieb war → Kugelhahn schließen 	
3.25	<p>PC Leitwarte DFB:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schließen des automatisierten Kugelhahns zur DFB-Anlage („YIC72020“) → Anleitung siehe siehe Kapitel 2.4 	
3.26	<p>N₂-Versorgung (PSA-Notspülung) schließen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Absperrventil schließen • Druckminderer auf 0 bar drehen 	
3.27	<p>Überprüfung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Gesamte Anlage atmosphärischer Druck, ansonsten über PV11-41 sowie AR-11 und AR-12 noch Druck ablassen 	

3.28	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV03 schließen • Überprüfung: alle sonstigen Ventile ebenfalls geschlossen (Stellung „I“) 	
3.29	Überprüfung: Alle Ventil und /Kugelhähne am Anlagenein- und -austritt geschlossen	
3.30	PC Leitwarte DFB – in DisplayCenter → Export der Messdaten <ul style="list-style-type: none"> • Dropdown-Menü: „Anlagenbetriebsmodus“ auswählen • Bei Export Trenddaten → „Export“ drücken → Fenster im Internetbrowser öffnet sich • Zeitfenster des Versuchs eingeben • Zeitraster eingeben (z.B. 5 Sekunden) • „OK“ drücken • Dropdown-Menü „Edit“ → „Preferences“ drücken → „General“-Menü öffnen • Bei „Save files to“ „Browse“ drücken → Speicherort auswählen, gegebenenfalls neuen Ordner erstellen → „OK“ drücken und zurück zu Internetbrowser-Fenster wechseln • Bei jedem der fünf Datensätze → „CSV-Export“ drücken → „Save file“ auswählen und „OK“ drücken → CSV-Files sind exportiert • Transfer der CSV-Files auf Speichermedium nicht möglich → Transfer mittels E-Mail nötig (über Firefox-Browser) 	
3.31	PC Leitwarte – in Inmation: <ul style="list-style-type: none"> • Export der Messdaten → Siehe Kapitel 2.5 	

2.2 Manueller Betrieb für Adsorbentenscreening

Die Rohrleitungsführung der PSA wird geändert, sodass der Pufferbehälter K5 umgangen wird. Deshalb bleiben während dem Adsorptionsbetrieb AR-18 und AR-19 permanent geschlossen. Stattdessen müssen Ar-10 und AR-11 permanent offen gehalten werden um den nötigen Adsorptionsdruck durch RV-02 einstellen zu können.

In nachfolgender Schrittkette werden jene Kolonnen, in denen das zu testende Adsorbens vorgehalten werden als Kx bezeichnet. Jene Kolonnen, die z.B. nur zum zur Verfügung stellen von Wasserstoff benutzt werden, werden als Ky bezeichnet.

Die Schrittkette ist stark an jene in Kap. 2.1 angelehnt und unterscheidet sich nur in wenigen Punkten.

2.2.1 Hochfahren der Anlage

Vorbereitungsmaßnahmen und Manuelle Spülung mit N ₂		
1.1	Die Schritte zu den Vorbereitungsmaßnahmen und der manuellen Spülung mit N ₂ können der Schrittkette aus Kap. 2.1 (Schritte 1.1 bis 1.26) entnommen werden.	
1.2	<ul style="list-style-type: none"> • AR-10 öffnen • Kontrolle: AR-11, AR-18 und AR-19 offen • Kontrolle: AR-16 offen 	

Manuelle Spülung mit H₂	
1.3	PC MFC – in LabView: <ul style="list-style-type: none"> • „Gase“-Button betätigen • Volumenströme auf 0 slm stellen • „→“-Button betätigen • H₂-Volumenstrom auf 12 slm H₂ einstellen → H₂ steht bei AR-02 an
1.4	AR-02 öffnen
1.5	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Vakuumpumpe „P1“ einschalten • Öffnen der Magnetventile SV11-41 • Öffnen von SV12-42 • Druckabsenkung in K₁-K₅ bis ca. 0,15-0,2 bara → 5 Minuten Desorption • Schließen von SV12-42 • Kontrolle: SV03 offen • H₂-Spülen von K₁-K₅ (Pulsartig): <ul style="list-style-type: none"> ○ AR-17 öffnen ○ AR-16 schließen ○ Öffnen von PV12-PV42 (Stellung „I“, 100%) ○ Mehrfaches kurzes Spülen mit H₂ durch Öffnen von SV01, jeweils mit anschließender Druckabsenkung auf ca. 0,2 bara nach jedem Spülvorgang • Schließen der Magnetventile SV11-41 • Ausschalten der Vakuumpumpe „P1“ • Öffnen von SV-01 → Warten bis Druck in K₁-K₄ bei 1,1-1,2 bara • Öffnen von AR-13 und AR-14 • Einstellung von Analytik-Volumenstrom auf FI-F03 „Raff“ auf 1-1,5 slm • Öffnen von AR-12 → Spülung Raffinat-Analytikleitung für 1 min • Schließen von AR-12, AR-13 und AR-14 • Schließen von SV-01 und PV12-42 • Schließen von AR-17 • Öffnen von AR-16
1.6	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Membranpumpe mit 70% Leistung (Stellung „I“) einschalten • PV11-41: 100 % öffnen (Stellung „I“) → K₁-K₂ mind. 1 bara • SV03 schließen • SV12-42: öffnen • SV01 öffnen • Druckbeaufschlagung in K₁-K₅ bis Adsorptionsdruck (durch Einstellung von gewünschtem Druckniveau an RV-02) • Ausschalten der Membranpumpe „C1“ • Schließen von PV11-41 (Stellung „I“) • Schließen von SV12-42 • Öffnen von SV03 → Ablassen des H₂-Inhalts aus Feedleitung
1.7	<ul style="list-style-type: none"> • AR-18 und AR-19 schließen • AR-10 und AR-11 schließen

Einstellung und Prüfung der Gaszusammensetzung (H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂) und des Volumenstrom des Feeds	
1.8	Die Schritte zur Einstellung und Prüfung der Gaszusammensetzung sowie des Feedvolumenstroms können der Schrittkette aus Kap. 2.1 (Schritte 1.33 bis 1.45).

Anfahrvorgang für manuellen Betrieb	
2.1	<ul style="list-style-type: none"> • AR-10 und AR-11 öffnen • Kontrolle: AR-12, AR-13, AR-18 und AR-19 geschlossen
2.3	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Kontrolle: SV-03 offen • Kontrolle: Alle Magnetventile außer SV-03 geschlossen (in Stellung „I“) • Membranverdichter „C1“ auf 70% (Stellung „I“) einschalten → Ausgangszustand für manuellen Anlagenbetrieb
2.5	Analyse Gaszusammensetzung RAFF starten: <ul style="list-style-type: none"> • AR-13 und AR-14 öffnen • Start Pumpe („FR“) des Gasanalysemodul
2.6	PC Leitwarte – VNC Viewer: ACHTUNG: Ab hier rasches Vorgehen nötig: <ul style="list-style-type: none"> • Öffnen von von PVx1 auf 100% (Stellung „I“) für Adsorption in K_x • Schließen von SV03 • Öffnen von von SVx2 für Adsorption in K_x

2.2.2 Abstellen der Anlage

Abfahrvorgang für manuellen Betrieb	
3.1	Analyse Gaszusammensetzung RAFF beenden: <ul style="list-style-type: none"> • Stop Pumpe („FR“) des Gasanalysemodul • AR-13 und AR-14 schließen → Gesamtes Raffinat (oberhalb Druck von Überströmventil) wird über Fackelleitung 1 abgeleitet
3.2	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Membranpumpe „C1“ ausschalten • SV-03 öffnen → Warten bis P02 < 1,5 bara → „Reset“-Button drücken
3.3	PC MFC – in LabView: <ul style="list-style-type: none"> • „Gase“- bzw. „Stop“-Button betätigen → Stop der Gaszufuhr mittels MFCs • Alle Gasvolumenströme auf 0 slm setzen

3.4	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SV02 öffnen • SV11-41 öffnen <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Druck in Kolonnen wird über Fackelleitung 2 abgelassen <p>Zeitnah:</p> <ul style="list-style-type: none"> • PV11-41 & SV03 öffnen <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Druck in Kolonnen wird auch über Fackelleitung 1 abgelassen 	
3.5	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <p>Kontrolle: P10-P40 < ca. 1,5bara:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SV11-41 öffnen • PV11-41 schließen • Kontrolle: Vakuumpumpe „P1“ eingeschalten <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Warten bis Druck in Kolonnen K1-4 ca. 0,2 bara • PV12-42 öffnen • SV01 pulsweise öffnen, dazwischen immer auf Druck 0,1-0,2 bara desorbieren <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Druck in der Kopplungsleitung und im Buffertank wird über Fackelleitung 1 abgelassen und die Kolonnen gleichzeitig gespült <p>Desorption von Kolonnen K1-K5 bei 0,15-0,25 bara für 10-15min</p>	
3.6	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alle Magnetventile schließen: PV-Ventile in Stellung „I“ auf 0% stellen <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Druck in Kolonnen bei ca. 0,15-0,25 bara 	

Manuelle Spülung (N₂)

3.7	<p>Gasversorgung (CO, CO₂, CH₄, H₂) schließen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Absperrventil an CO-, CO₂- und CH₄-Flaschen schließen • Absperrventil an H₂-Versorgung schließen 	
3.8	<p>Kontrolle: AR-16 geöffnet</p>	
3.9	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SV03 öffnen 	
3.10	<p>PC MFC – in LabView:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Volumenstrom von N₂ auf ca. 5 slm einstellen • Volumenströme von H₂ und CO₂ auf 3 slm einstellen • MFCs von CO und CH₄ maximal öffnen <ul style="list-style-type: none"> ⇒ Ablassen des Restdrucks • Wenn Restdruck abgelassen → H₂, CO, CO₂ und CH₄ jeweils auf 0 slm einstellen • Schließen der Druckminderer (sowie der Absperrventile) an Gasflaschen von CO, CO₂, CH₄ und an H₂-Versorgung • Volumenstrom N₂ auf 15 slm einstellen → Spülung MFC Leitung für 1 Minute 	
3.11	<p>Gasversorgung N₂ schließen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Absperrventil schließen → Warten bis Druck auf Obar abfällt • Druckminderer auf 0 bar drehen 	
3.12	<p>PC MFC – in LabView:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Volumenstrom N₂ auf 0 slm einstellen 	

3.13	PSA von MFC entkoppeln: <ul style="list-style-type: none"> • Kugelhähne vor/nach MFC Schaltkasten schließen • AR-02 schließen 	
3.14	Spülen der Feedleitung mit N ₂ : <ul style="list-style-type: none"> • AR-04 öffnen → N₂ strömt durch Fackelleitung 1 	
3.15	<ul style="list-style-type: none"> • Rotameter FI-F03 „RAFF“ schließen • Rotameter FI-F04 „Feed/ADS“ öffnen 	
3.16	Spülung der Sampling-Leitung: <ul style="list-style-type: none"> • AR-13 öffnen • AR-07 & AR-14 öffnen • Start Pumpe „FR“ im Gasanalysemodul ⇒ Spülung Samplingleitung bis nur N₂ analysiert wird • Stop Pumpe „FR“ im Gasanalysemodul • AR-07 schließen • AR-13 und AR-14 schließen • Rotameter FI-F04 („FEED/ADS“) schließen 	
3.17	SV03 schließen	
3.18	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • PV11-41: 100% öffnen (Stellung „I“) • SV12-42 öffnen → Warten bis Druck in K1-K5 größer als 1 bara • Membranpumpe „C1“ auf 70% Leistung (Stellung „I“) einschalten • Kontrolle: Ar-11 und AR-18 geöffnet • AR-12 öffnen → Spülung der Kolonnen, des Buffers und der Raffinatleitung für 5-10 Minuten • PV12-42 öffnen • SV01 öffnen → Spülung der Kopplungsleitung für 1min • SV01 schließen • Membranpumpe „C1“ ausschalten 	
3.19	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • SV02 öffnen • SV11-41 öffnen → Spülung der Tailgasleitung bis Druck in K1-K5 auf ca. 1,1 bara 	
3.20	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • PV21-41 schließen • SV11-41 schließen • SV02 schließen 	
3.21	Analyse Gaszusammensetzung: <ul style="list-style-type: none"> • AR-13 öffnen • AR-14 öffnen • Rotameter FI-F03 („RAFF“) öffnen • Start Pumpe „FR“ beim Gasanalysemodul → Spülen bis nur mehr N₂ analysiert • Stop Pumpe „FR“ beim Gasanalysemodul • AR-13, AR-14 und Rotameter FI-F03 („RAFF“) schließen 	

3.22	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SV03 öffnen • PV11 schließen • PV12 schließen • SV01 schließen 	
3.23	<p>Wasserkühlung Membranpumpe ausschalten:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schließen des Absperrventils RV-04 (AR-H20) der Wasserversorgung 	
3.24	<p>Abschalten der Nachbrennkammer (NBK):</p> <ul style="list-style-type: none"> • „STOP“ an Benutzeroberfläche der NBK betätigen • Kugelhahn der Erdgas-Versorgung („Erdgas zu NBK“) schließen • Außerbetriebnahme des Kühlkreislaufs der NBK: Öffnen des Bypass-Ventils des Technikum-Kühlsystems → Manuelles schließen des automatisierten Kugelhahns zur DFB-Anlage → Kugelhahn Bypass öffnen → Kugelhähne Zulauf und Ablauf zum Wärmetauscher der NBK schließen • Öffnen des Bypass-Kugelhahns (bei Biorefinery) des Technikum-Kühlsystems • Ausschalten der linken Pumpe des Technikum-Kühlsystems → Stellung „0“ • Kontrolle der Parameter der NBK, falls in Ordnung → Ausschalten der NBK • Falls Frischwasser-Kühlung in Betrieb war → Kugelhahn schließen 	
3.25	<p>PC Leitwarte DFB:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schließen des automatisierten Kugelhahns zur DFB-Anlage („YIC72020“) → Anleitung siehe siehe Kapitel 2.4 	
3.26	<p>N₂-Versorgung (PSA-Notspülung) schließen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Absperrventil schließen • Druckminderer auf 0 bar drehen 	
3.27	<p>Überprüfung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Gesamte Anlage atmosphärischer Druck 	
3.28	<p>PC Leitwarte – VNC Viewer:</p> <ul style="list-style-type: none"> • SV03 schließen • Überprüfung: alle sonstigen Ventile ebenfalls geschlossen (Stellung „I“) 	
3.29	<p>Überprüfen: Alle Ventil und /Kugelhähne am Anlagenein- und -austritt schließen</p>	
3.30	<p>PC Leitwarte DFB – in DisplayCenter → Export der Messdaten</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dropdown-Menü: „Anlagenbetriebsmodus“ auswählen • Bei Export Trenddaten → „Export“ drücken → Fenster im Internetbrowser öffnet sich • Zeitfenster des Versuchs eingeben • Zeitraster eingeben (z.B. 5 Sekunden) • „OK“ drücken • Dropdown-Menü „Edit“ → „Preferences“ drücken → „General“-Menü öffnen • Bei „Save files to“ „Browse“ drücken → Speicherort auswählen, gegebenenfalls neuen Ordner erstellen → „OK“ drücken und zurück zu Internetbrowser-Fenster wechseln • Bei jedem der fünf Datensätze → „CSV-Export“ drücken → „Save file“ auswählen und „OK“ drücken → CSV-Files sind exportiert • Transfer der CSV-Files auf Speichermedium nicht möglich → Transfer mittels E-Mail nötig (über Firefox-Browser) 	
3.31	<p>PC Leitwarte – in Inmation:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Export der Messdaten → Siehe Kapitel 2.5 	

2.3 Störfall

Abfahrvorgang im Störfall		
1	Betätigung Not-Ausschalter (Anlage im stromlosen Zustand) → Ventilstellung der Magnetventile gemäß Kapitel 1.4.2 → Druckabbau in Feedleitung, Tailgasleitung und Kolonnen	
2	Überprüfung: <ul style="list-style-type: none"> • AR-16 offen → Druck aus Feedleitung wird zuerst abgelassen 	
3	Gasanalytik ausschalten: <ul style="list-style-type: none"> • Pumpe „FR“ Gasanalysemodul ausschalten • Rotameter FI-F03 („RAFF“) und FI-F04 („FEED“) schließen • AR-07 und AR-13 schließen 	
4	Öffnen RV-03: <ul style="list-style-type: none"> • Stellschraube herausdrehen (gegen Uhrzeigersinn) → Druck aus Kopplungsleitung und Puffertank wird abgelassen 	
4	PC Leitwarte – VNC Viewer: <ul style="list-style-type: none"> • Überprüfung Druckabfall P02, P10-P40 und P03 	
5	Beginn bei Schritt 7 im Kapitel 0 → „Manuelle Spülung (N ₂)“	

2.4 Anleitung zur Bedienung des computergesteuertes Absperrventils („YIC72020“)

Steuerung erfolgt am „PC Leitwarte DFB“ in DisplayCenter

Manuelles öffnen:

1. Dropdown-Menü in Benutzeroberfläche:
 - a. Regelungsschemata → Reg: Kühlwasserversorgung → Reg: Kühlwasserversorgung Wärmetauscher
2. YIC72020 anklicken
3. „i“-Button anklicken → In Spalte Value „1“-Button anklicken → „1-1“-Button anklicken → „0“-Button anklicken → Ventil von Steuerung entkoppelt (Ventil wird im Fließbild gelb eingerahmt und ist gelb-grün)
4. Zurück zu Bedienoberfläche „Regelventil Kühlwasser BIG zu WA..“ → Hand-Button drücken → Ventil ist im Manuellen Modus
5. Bei „Y manual“ 100 eingeben → ENTER → Ventil ist grün eingefärbt und gelb umrahmt

Manuelles schließen:

1. Dropdown-Menü in Benutzeroberfläche:
 - a. Regelungsschemata → Reg: Kühlwasserversorgung → Reg: Kühlwasserversorgung Wärmetauscher
2. YIC72020 anklicken
3. „i“-Button anklicken → In Spalte Value „1“-Button anklicken → „Kupplung“-Button anklicken → Ventil mit Steuerung gekoppelt
4. Zurück zu Bedienoberfläche „Regelventil Kühlwasser BIG zu WA..“ → „Wasserstrudel“-Button klicken → Ventil zurück im Automatic-Modus
5. Bei „Y manual“ 0 eingeben → ENTER → Ventil ist grau eingefärbt

2.5 Anleitung zum Datenexport der Gasmessdaten via PC Leitwarte

1. Dropdown-Menü in Benutzeroberfläche → „Anlagenbetriebsmodus“ auswählen
2. Im Reiter „Export Messdaten“ → „Export“ drücken → Mozilla Firefox Fenster öffnet sich
3. Zeitfenster für Datenexport eingeben
4. Zeitraster wählen: min. 2 Sekunden empfehlenswert (bei weniger als 2 Sekunden entstehen Probleme mit der Datenmenge)
5. „OK“ drücken → Datensätze entstehen
6. In Firefox Dropdown-Menü „Edit“ → „Preferences“ wählen
7. Unter Reiter „General“ → Downloads → Save files to ... → „Browse“ wählen → Zielordner wählen
8. Beim jedem Datensatz: CSV-Export drücken und abspeichern

3 Risikoanalyse und Gegenmaßnahmen

Risiko	Gefahrenzonen	Gegenmaßnahmen
Gasaustritt toxischer Gase	<ul style="list-style-type: none"> - Gasflaschen - Gasmischeinheit - PSA-Anlage - Fackelleitung 	<ul style="list-style-type: none"> • Geschlossener Gasschrank • Überprüfung der Dichtheit aller Gasleitungen und Komponenten der PSA-Anlage sowie Gasmischeinheit <ul style="list-style-type: none"> -) vor erster Inbetriebnahme nach längerem Anlagenstillstand -) nach jeder Öffnung der Kolonnen-druckbehälter zum Austausch der Adsorbentien -) oder: spätestens alle 2 Wochen • Überprüfung Anschluss der Fackel-leitungen & Zug im Kamin • Gaswarngeräte: sowohl „mobil“ (an der Person) als auch stationäre bei der PSA-Anlage (und dem MFC-Steuerstand) Personal: <ul style="list-style-type: none"> • Technikum- und Laborordnung • PSA • Betriebsleitung sowie konstruktives Arbeiten
Explosionen durch Gase	<ul style="list-style-type: none"> - Gasflaschen zur Gasmischeinheit - Fackelleitung - Nachbrennkammer (NBK) 	<ul style="list-style-type: none"> • Sofortige Unterbrechung der Gasentnahme bei Gasmischeinheit • Notabschaltung PSA-Anlage • Spülen der Gasleitungen mit Stickstoff • Überwachung der Fackel • Warnung an Bedienoberfläche der NBK vor Starten des Brenners („Die Zufuhr von brennbaren Gasen während des Zündvorgangs kann zu Verpuffungen und Explosionen führen!“)
Stromschlag	<ul style="list-style-type: none"> - Schaltschrank - Verbindungsinstallationen 	<ul style="list-style-type: none"> • Fachgerechte Verdrahtung und Installation
Staubaustritt	<ul style="list-style-type: none"> - Befüllung/Entleerung der Behälter (Adsorbens) 	<ul style="list-style-type: none"> • Technikumsordnung (Schutzkleidung, <u>Staubmaske</u>, Schutzbrille Handschuhe) • Absaugung von Stäuben
Hautkontakt mit reizenden Stoffen	<ul style="list-style-type: none"> - Befüllung/Entleerung der Behälter (Adsorbens) 	<ul style="list-style-type: none"> • Technikumsordnung (<u>Schutzkleidung</u>, Staubmaske, Schutzbrille, <u>Handschuhe</u>) • Absaugung des Adsorbens (kein Kontakt mit Haut)

Anlagendokumentation – Pressure Swing Adsorption (PSA) - Anlage

Augenkontakt mit reizenden Stoffen	<ul style="list-style-type: none"> - Befüllung/Entleerung der Behälter (Adsorbens) 	<ul style="list-style-type: none"> • Technikumsordnung (Schutzkleidung: Staubmaske, <u>Schutzbrille</u>, Handschuhe) • Absaugung des Adsorbens (kein Kontakt mit Augen)
Unkontrollierbarer Anlagenbetrieb	<ul style="list-style-type: none"> - Versagen von Anlagenkomponenten - Inadäquate Inputparameter 	<ul style="list-style-type: none"> • Einschulungen von Betriebspersonal • Sichere Ruheschaltung der Anlagenkomponenten • Hinterlegte Grenzwerte in Prozessautomatisierung (Stopp) • Betriebshandbuch
Ausfall Verbrennung der Prozessgase	<ul style="list-style-type: none"> • Nachbrennkammer (NBK) 	<ul style="list-style-type: none"> • Signalturm (rot-gelb-grün) leuchtet rot bei Ausfall/Funktionsstörung der NBK • Gaswarngerät • Absperren der PSA-Anlage und Gasmischeinheit • Stoppen der Gaszufuhr
Stromausfall		<ul style="list-style-type: none"> • Sichere Ruheschaltung der Anlagenkomponenten • Spülung aller Gasleitungen der PSA-Anlage und Gasmischeinheit mit Stickstoff
Druckerhöhung in Anlage	<ul style="list-style-type: none"> • Gasmischeinheit • Balgengaszähler • PSA-Anlage 	<ul style="list-style-type: none"> • Stoppen der Gaszufuhr • Hinterlegte Grenzwerte in Prozessautomatisierung (Stopp) • Sichere Ruheschaltung der Anlagenkomponenten
Ausfall Erdgasversorgung	<ul style="list-style-type: none"> • Ausfall der Stützflamme in der Nachbrennkammer 	<ul style="list-style-type: none"> • Stoppen der Gaszufuhr • Absperren der PSA-Anlage und Gasmischeinheit • Sichere Ruheschaltung der Anlagenkomponenten
Ausfall Stickstoffversorgung	<ul style="list-style-type: none"> • PSA-Anlage 	<ul style="list-style-type: none"> • Stoppen der Gaszufuhr • Inertisierung mittels CO₂ über MFC • Absperren der PSA-Anlage und Gasmischeinheit • Sichere Ruheschaltung der Anlagenkomponenten

B. Weitere Informationen zum Versuchsaufbau

Tabelle 22: Informationen zur Gasversorgung – Gasqualitäten sowie verwendete Massendurchflussregler und deren Eigenschaften

Gasversorgung			Massendurchflussregler ¹⁾			
Gas	Qualität	Verunreinigungen ²⁸ (außer H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄) [ppmv]	Marke, Typ	F.S. ²⁾	Regelbereich [% von F.S.]	Messgenauigkeit
H ₂	5.0	H ₂ O ≤ 2 O ₂ ≤ 2 KW ≤ 0,1 CO ₂ ≤ 0,1 CO ≤ 0,1 N ₂ ≤ 5	MKS Instruments, 1559A	100 slm	1 - 100	± 1% von F.S.
N ₂	5.0	H ₂ O ≤ 3 O ₂ ≤ 2 KW ≤ 0,1	MKS Instruments, 1559A	200 slm	1 - 100	± 1% von F.S.
CO	≥ 98 Vol.%	O ₂ ≤ 20 KW ≤ 500 Ar ≤ 9000 N ₂ ≤ 9000 H ₂ ≤ 8000	MKS Instruments, 1259CC ³⁾	100 sccm	–	–
CO ₂	4.5	H ₂ O ≤ 5 O ₂ ≤ 10 KW ≤ 1 CO ≤ 1 N ₂ ≤ 25	MKS Instruments, 1179A	10 slm	2 - 100	± 1% von F.S.
CH ₄	2.5	Luftgase und sonstige KW ≤ 5000	MKS Instruments, GM50A	2000 sccm	2 - 100	± 1% von V° (bei >20% von F.S.) ± 0.2% von F.S. (für 2-20% von F.S.)

¹⁾ Informationen zu MFCs den Benutzerhandbüchern entnommen
²⁾ „Full Scale“ = maximal einstellbarer Volumenstrom (N₂-Basis): Muss für andere Gase teilweise mittels Korrekturfaktor angepasst werden
³⁾ keine Benutzerhandbuch vorhanden

²⁸ Aus diversen Produktdatenblättern der Gashersteller entnommen oder von den Flaschen abgelesen

C. Berechnung zur Ermittlung der benötigten Adsorbentienmengen für VA-10, basierend auf den Ergebnissen des Adsorbentien screenings

Adsorptionsparameter:

Parameter:			
V_{Feed}^*	12.50 [NI/min]	=	0.75 [Nm ³ /h]
p_{Ads} bzw. p_{Equil}^*	4.75 [bar]		
t_{Ads}	480 [s]	=	8 [min]

Gaszusammensetzung Feed		Gasvolumenströme Feed	
x_{H_2}	34.20 [Vol.%]	$V^*_{H_2}$	4.28 [NI/min]
x_{N_2}	36.50 [Vol.%]	$V^*_{N_2}$	4.56 [NI/min]
x_{CO}	0.80 [Vol.%]	V^*_{CO}	0.10 [NI/min]
x_{CO_2}	26.60 [Vol.%]	$V^*_{CO_2}$	3.33 [NI/min]
x_{CH_4}	1.80 [Vol.%]	$V^*_{CH_4}$	0.23 [NI/min]
$\rho_{N,Feed}$	1.036 [kg/Nm ³]		

Schüttung in PSA ab 2.12.22

Ergebnisse

Durchbruchzeiten Austritt aus ...

	Adsorbens		
	AC1	CMS	ZMS
t_{N_2}	194	194	520
t_{CO}	390	390	756
t_{CO_2}	651	651	651
t_{CH_4}	593	593	593
V=	46.8%	53.5%	99.6%
h=	421.3	60.3	415.0

1. Adsorbens - AC Norit RB2

Minimalziel: Teilweise Adsorption aller Verunreinigungen, mit Fokus auf vollständige Adsorption von CO₂ --> Durchbruch von N₂, CO und CH₄ tolerierbar

Adsorptionsparameter			
V_{Feed}^*	12.50 [NI/min]	=	0.75 [Nm ³ /h]
p_{Ads}	4.75 [bar]		
t_{Ads}	480 [s]	=	8 [min]
Gaszusammensetzung Eintritt Ads.			
x_{H_2}	34.20 [Vol.%]	$V^*_{H_2}$	4.275 [NI/min]
x_{N_2}	36.50 [Vol.%]	$V^*_{N_2}$	4.563 [NI/min]
x_{CO}	0.80 [Vol.%]	V^*_{CO}	0.100 [NI/min]
x_{CO_2}	26.60 [Vol.%]	$V^*_{CO_2}$	3.325 [NI/min]
x_{CH_4}	1.80 [Vol.%]	$V^*_{CH_4}$	0.225 [NI/min]
$\rho_{N,Feed}$	1.036 [kg/Nm ³]		

Partielldrücke der Gaskomponenten am Eintritt

p_{H_2}	1624.5 [mbar]
p_{N_2}	1733.8 [mbar]
p_{CO}	38.0 [mbar]
p_{CO_2}	1263.5 [mbar]
p_{CH_4}	85.5 [mbar]

Beladungskapazitäten für Gaskomponenten

Sorptionisotherme	Durchbruchskurve	Gewählt
X_{N_2} [g/kg]	17.12 [g/kg]	17.12 [g/kg]
X_{CO} [g/kg]	0.75 [g/kg]	0.75 [g/kg]
X_{CO_2} [g/kg]	66.06 [g/kg]	66.06 [g/kg]
X_{CH_4} [g/kg]	1.48 [g/kg]	1.48 [g/kg]

Text

Soll: Adsorpt während Adsorptionsperiode			
$V_{N_2}(t_{Ads})$	36.50 [NI / t _{Ads}]	$m_{N_2}(t_{Ads})$	45.66 [g/t _{Ads}]
$V_{CO}(t_{Ads})$	0.80 [NI / t _{Ads}]	$m_{CO}(t_{Ads})$	1.00 [g/t _{Ads}]
$V_{CO_2}(t_{Ads})$	26.60 [NI / t _{Ads}]	$m_{CO_2}(t_{Ads})$	52.59 [g/t _{Ads}]
$V_{CH_4}(t_{Ads})$	1.80 [NI / t _{Ads}]	$m_{CH_4}(t_{Ads})$	1.29 [g/t _{Ads}]

Erforderliche Adsorbentienmengen

m_{Ads} (für N ₂)	2.668 [kg]	V_{Ads} (N ₂)	5.335 [l]	
m_{Ads} (für CO)	1.330 [kg]	V_{Ads} (CO)	2.661 [l]	
m_{Ads} (für CO ₂)	0.796 [kg]	V_{Ads} (CO ₂)	1.592 [l]	
m_{Ads} (für CH ₄)	0.874 [kg]	V_{Ads} (CH ₄)	1.748 [l]	
m_{Ads} (erf)	2.668 [kg]	$\max(V_{Ads})$	5.335 [l]	h_{Ads} = 1040.5 [mm] ==> 115.6% gefüllt
		ΔV	-0.720 [l]	Δh_{Frei} = -140.5 [mm] ==> -15.6% frei
m_{Ads} (max)	2.31 [kg]			

Trennaufgabe alleine mit diesem Adsorbens realisierbar? **NEIN**
(Realisierbar, wenn $\max(V_{Ads}) < V_{Kontour}$)

Test: Adsorbentmenge gewählt, sodass kontrollierter Durchbruch einiger Komponenten in nächste Adsorbenschicht

m_{Ads} (gewählt)	1.080 [kg]	V=	2.160 [l]	h_{Ads} = 421.3 [mm] ==> 46.8% gefüllt
		ΔV	2.455 [l]	Δh_{Frei} = 478.7 [mm] ==> 53.2% frei

Resultierende Durchbruchzeiten

t.N2=	194 [s]	=	3.24 [min]	Aus Adsorbentien screening folgt: $t_{N_2} < t_{CO} < t_{CH_4} < CO_2$ (Annahme gilt natürlich nur für Ads.tests mit derselben Feedkonzentration) Falls Adsorptionszeit größer als t.CH4 ist, wird CH4 vom CO2 aus der AC verdrängt. Für CO und N2 können ähnliche (schwächere) Effekte nicht ausgeschlossen werden.
t.CO=	390 [s]	=	6.49 [min]	
t.CO2=	651 [s]	=	10.85 [min]	
t.CH4=	593 [s]	=	9.88 [min]	

Resultierende Durchbruchmengen

V_{N_2} (nach t _{CB})	21.72 [NI / t _{Ads}]	m_{N_2} (nach t _{CB})	27.18 [g/t _{Ads}]
V_{CO} (nach t _{CB})	0.15 [NI / t _{Ads}]	m_{CO} (nach t _{CB})	0.19 [g/t _{Ads}]
V_{CO_2} (nach t _{CB})	0.00 [NI / t _{Ads}]	m_{CO_2} (nach t _{CB})	0.00 [g/t _{Ads}]
V_{CH_4} (nach t _{CB})	0.00 [NI / t _{Ads}]	m_{CH_4} (nach t _{CB})	0.00 [g/t _{Ads}]

Resultierende Teilvolumenströme und Raffinatkonzentrationen (ermittelt, nach DB aller durchbrechenden Komponenten)

$V^*_{H_2}$ (nach t _{CB})	4.28 [NI/min]
$V^*_{N_2}$ (nach t _{CB})	4.56 [NI/min]
V^*_{CO} (nach t _{CB})	0.10 [NI/min]
$V^*_{CO_2}$ (nach t _{CB})	0.00 [NI/min]
$V^*_{CH_4}$ (nach t _{CB})	0.00 [NI/min]
V^*_{tot} (nach t _{CB})	8.94 [NI/min]
x_{H_2} (nach t _{CB})	47.83 [Vol.%]
x_{N_2} (nach t _{CB})	51.05 [Vol.%]
x_{CO} (nach t _{CB})	1.12 [Vol.%]
x_{CO_2} (nach t _{CB})	0.00 [Vol.%]
x_{CH_4} (nach t _{CB})	0.00 [Vol.%]
$\rho_{N, Raffinat, DB}$	0.696 [kg/Nm ³]

CMS Necatec 260

2. Adsorbens - CMS Necatec 260

Minimalziel: Vollständige Adsorption des CO₂ -> kein Durchbruch in Zeolith 5ABFK

Wiederholung: Adsorptionsparameter

p_{Ads} =	4.75 [bar]	=	
t_{Ads} =	480 [s]	=	8 [min]
$V_{Eintritt}$ =	8.94 [NI/min]	=	0.54 [Nm ³ /h]

Resultierende Partial-Adsorptionszeiten

t_{Ads,N_2} =	286 [s]	=	4.76 [min]
t_{Ads,CO_2} =	90 [s]	=	1.51 [min]
$t_{Ads,CO}$ =	0 [s]	=	0.00 [min]
t_{Ads,CH_4} =	0 [s]	=	0.00 [min]

Gaszusammensetzung Eintritt Ads.

x_{H_2} =	47.83 [Vol.%]	->	V_{H_2} =	4.28 [NI/min]
x_{N_2} =	51.05 [Vol.%]	->	V_{N_2} =	4.56 [NI/min]
x_{CO} =	1.12 [Vol.%]	->	V_{CO} =	0.10 [NI/min]
x_{CO_2} =	0.00 [Vol.%]	->	V_{CO_2} =	0.00 [NI/min]
x_{CH_4} =	0.00 [Vol.%]	->	V_{CH_4} =	0.00 [NI/min]
$p_{N,Feed}$ =	0.696 [kg/Nm ³]			

Gasvolumenströme Eintritt Ads.

Partialdrücke der Gaskomponenten

p_{H_2} =	2272.0 [mbar]
p_{N_2} =	2424.8 [mbar]
p_{CO} =	53.1 [mbar]
p_{CO_2} =	0.0 [mbar]
p_{CH_4} =	0.0 [mbar]

Beladungskapazitäten für Gaskomponenten

	Sorptionsisotherme	Durchbruchskurve	Gewählt
x_{N_2} =	0.0 [g/kg]	0.00 [g/kg]	0.00 [g/kg]
x_{CO} =	0.0 [g/kg]	0.00 [g/kg]	0.00 [g/kg]
x_{CO_2} =	0.39 [g/kg]	0.00 [g/kg]	0.39 [g/kg]
x_{CH_4} =	0.0 [g/kg]	0.00 [g/kg]	0.00 [g/kg]

Soll: Adsorpt während Adsorptionsperiode

$V_{N_2}(t_{Ads})$ =	21.72 [NI/ t _{Ads}]	->	$m_{N_2}(t_{Ads})$ =	27.18 [g/t _{Ads}]
$V_{CO}(t_{Ads})$ =	0.15 [NI/ t _{Ads}]	->	$m_{CO}(t_{Ads})$ =	0.19 [g/t _{Ads}]
$V_{CO_2}(t_{Ads})$ =	0.00 [NI/ t _{Ads}]	->	$m_{CO_2}(t_{Ads})$ =	0.00 [g/t _{Ads}]
$V_{CH_4}(t_{Ads})$ =	0.00 [NI/ t _{Ads}]	->	$m_{CH_4}(t_{Ads})$ =	0.00 [g/t _{Ads}]

Erforderlich Adsorbensmenge für CO₂

m_{Ads} (für N ₂)=	0.000 [kg]	->	V_{Ads} (N ₂)=	0.000 [l]
m_{Ads} (für CO)=	0.000 [kg]	->	V_{Ads} (CO)=	0.000 [l]
m_{Ads} (für CO ₂)=	0.000 [kg]	->	V_{Ads} (CO ₂)=	0.000 [l]
m_{Ads} (für CH ₄)=	0.000 [kg]	->	V_{Ads} (CH ₄)=	0.000 [l]

m_{Ads} (erf)=	0.000 [kg]	->	$\max(V_{Ads})$ =	0.000 [l]	->	h_{Ads} =	0.0 [mm]	->	$h_{Ads,ges}$ =	421.3 [mm]	==>	46.8% gefüllt
m_{Ads} (max)=	3.00 [kg]	->	ΔV =	4.615 [l]	->	Δh_{Frei} =	900.0 [mm]	->	$\Delta h_{Frei,ges}$ =	478.7 [mm]	==>	53.2% frei

Trennaufgabe mit dieser Adsorbenskombination realisierbar?

(Realisierbar, wenn $\sum(\max(V_{Ads,i}) < V_{kolonne})$)

NEIN

Test: Adsorbensmenge gewählt, sodass kontrollierter Durchbruch einiger Komponenten in nächste Adsorbenschicht

m_{Ads} (gewählt)=	0.201 [kg]	->	V =	0.309 [l]	->	h_{Ads} =	60.3 [mm]	->	$h_{Ads,ges}$ =	481.6 [mm]	==>	53.5% gefüllt
		->	ΔV =	4.306 [l]	->	Δh_{Frei} =	839.7 [mm]	->	$\Delta h_{Frei,ges}$ =	418.4 [mm]	==>	46.5% frei

Resultierende Durchbruchzeiten

t_{NZ} =	194 [s]	=	3.24 [min]
t_{CO} =	390 [s]	=	6.49 [min]
t_{CO_2} =	651 [s]	=	10.85 [min]
t_{CH_4} =	593 [s]	=	9.88 [min]

Resultierende Durchbruchmengen

V_{N_2} (nach t_{NZ})=	21.72 [NI/ t _{Ads}]	->	m_{N_2} (nach t_{NZ})=	27.18 [g/t _{Ads}]
V_{CO} (nach t_{CO})=	0.15 [NI/ t _{Ads}]	->	m_{CO} (nach t_{CO})=	0.19 [g/t _{Ads}]
V_{CO_2} (nach t_{CO_2})=	0.00 [NI/ t _{Ads}]	->	m_{CO_2} (nach t_{CO_2})=	0.00 [g/t _{Ads}]
V_{CH_4} (nach t_{CH_4})=	0.00 [NI/ t _{Ads}]	->	m_{CH_4} (nach t_{CH_4})=	0.00 [g/t _{Ads}]

Minimalziel erreicht: Kein durchbrechendes CO₂ in Zeolithen

Resultierende Teilvolumenströme und Raffinatkonzentrationen (gemittelt, nach DB aller durchbrechenden Komponenten)

V_{H_2} (nach t_{DB})=	4.28 [NI/min]
V_{N_2} (nach t_{DB})=	4.56 [NI/min]
V_{CO} (nach t_{DB})=	0.10 [NI/min]
V_{CO_2} (nach t_{DB})=	0.00 [NI/min]
V_{CH_4} (nach t_{DB})=	0.00 [NI/min]
V_{tot} (nach t_{DB})=	8.94 [NI/min]
x_{H_2} (nach t_{DB})=	47.83 [Vol.%]
x_{N_2} (nach t_{DB})=	51.05 [Vol.%]
x_{CO} (nach t_{DB})=	1.12 [Vol.%]
x_{CO_2} (nach t_{DB})=	0.00 [Vol.%]
x_{CH_4} (nach t_{DB})=	0.00 [Vol.%]
$p_{N,Raff,nach,DB}$ =	0.696 [kg/Nm ³]

Zeolith CWK 5A

3. Adsorbens - Zeolith CWK 5A

Minimalziel: Vollständige Adsorption der Verunreinigungen -> Restkonzentrationen im Raffinat laut Brennstoffzellennorm

Wiederholung: Adsorptionsparameter

p_{Ads} = 4.75 [bar]
 t_{Ads} = 480 [s] = 8 [min]
 $V_{Eintritt}$ = 8.94 [Nm³/min] = 0.54 [Nm³/h]

Resultierende Partial-Adsorptionszeiten

t_{Ads,N_2} = 286 [s] = 4.76 [min]
 $t_{Ads,CO}$ = 90 [s] = 1.51 [min]
 t_{Ads,CO_2} = 0 [s] = 0.00 [min]
 t_{Ads,CH_4} = 0 [s] = 0.00 [min]

Gaszusammensetzung Eintritt Ads.:

x_{H_2} = 47.83 [Vol.%] -> $V^{\cdot}H_2$ = 4.28 [Nm³/min]
 x_{N_2} = 51.05 [Vol.%] -> $V^{\cdot}N_2$ = 4.56 [Nm³/min]
 x_{CO} = 1.12 [Vol.%] -> $V^{\cdot}CO$ = 0.10 [Nm³/min]
 x_{CO_2} = 0.00 [Vol.%] -> $V^{\cdot}CO_2$ = 0.00 [Nm³/min]
 x_{CH_4} = 0.00 [Vol.%] -> $V^{\cdot}CH_4$ = 0.00 [Nm³/min]
 $\rho_{N_2,ges}$ = 0.696 [kg/Nm³]

Gasvolumenströme Eintritt Ads.:

p_{H_2} = 2272.0 [mbar]
 p_{N_2} = 2424.8 [mbar]
 p_{CO} = 53.1 [mbar]
 p_{CO_2} = 0.0 [mbar]
 p_{CH_4} = 0.0 [mbar]

Beladungskapazitäten für Gaskomponenten

Sorptionsisotherme	Durchbruchskurve	Gewählt
X_{N_2} = 36.83 [g/kg]	22.37 [g/kg]	22.37 [g/kg]
X_{CO} = 6.61 [g/kg]	0.55 [g/kg]	0.55 [g/kg]
X_{CO_2} = 0.00 [g/kg]	0.00 [g/kg]	0.00 [g/kg]
X_{CH_4} = 0.00 [g/kg]	1.18 [g/kg]	1.18 [g/kg]

Soll: Adsorpt während Adsorptionsperiode

$V_{N_2}(t_{Ads})$ = 21.72 [Nm³/t_{Ads}] -> $m_{N_2}(t_{Ads})$ = 27.18 [g/t_{Ads}]
 $V_{CO}(t_{Ads})$ = 0.15 [Nm³/t_{Ads}] -> $m_{CO}(t_{Ads})$ = 0.19 [g/t_{Ads}]
 $V_{CO_2}(t_{Ads})$ = 0.00 [Nm³/t_{Ads}] -> $m_{CO_2}(t_{Ads})$ = 0.00 [g/t_{Ads}]
 $V_{CH_4}(t_{Ads})$ = 0.00 [Nm³/t_{Ads}] -> $m_{CH_4}(t_{Ads})$ = 0.00 [g/t_{Ads}]

Erforderlich Adsorbensmenge für CO₂

m_{Ads} (für N₂) = 1.215 [kg] -> V_{Ads} (N₂) = 1.869 [l]
 m_{Ads} (für CO) = 0.341 [kg] -> V_{Ads} (CO) = 0.524 [l]
 m_{Ads} (für CO₂) = - [kg] -> V_{Ads} (CO₂) = - [l]
 m_{Ads} (für CH₄) = 0.000 [kg] -> V_{Ads} (CH₄) = 0.000 [l]
 m_{Ads} (erf) = 1.215 [kg] -> $V = 1.840$ [l]
 $\Delta V = 2.775$ [l]

m_{Ads} (max) = 3.05 [kg]

Test: Adsorbensmenge gewählt, sodass alle Verunreinigungen abgeschieden werden

m_{Ads} (gewählt) = 1.383 [kg] -> $V = 2.128$ [l] -> h_{Ads} = 415.0 [mm] -> $h_{Ads,ges}$ = 896.5 [mm] ==> 99.6% gefüllt
 $\Delta V = 2.487$ [l] -> Δh_{Frei} = 485.0 [mm] -> $\Delta h_{Frei,ges}$ = 3.5 [mm] ==> 0.4% frei

Resultierende Durchbruchzeiten

t_{N_2} = 520 [s] = 8.66 [min]
 t_{CO} = 756 [s] = 12.60 [min]
 t_{CO_2} = 651 [s] = 10.85 [min]
 t_{CH_4} = 593 [s] = 9.88 [min]

Resultierende Durchbruchmengen

V_{N_2} (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/t_{Ads}] -> m_{N_2} (nach t_{CO}) = 0.00 [g/t_{Ads}]
 V_{CO} (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/t_{Ads}] -> m_{CO} (nach t_{CO}) = 0.00 [g/t_{Ads}]
 V_{CO_2} (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/t_{Ads}] -> m_{CO_2} (nach t_{CO}) = 0.00 [g/t_{Ads}]
 V_{CH_4} (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/t_{Ads}] -> m_{CH_4} (nach t_{CO}) = 0.00 [g/t_{Ads}]

Resultierende Teilvolumenströme und Raffinatkonzentrationen (gemittelt, nach DB aller durchbrechenden Komponenten)

$V^{\cdot}H_2$ (nach t_{CO}) = 4.28 [Nm³/min]
 $V^{\cdot}N_2$ (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/min]
 $V^{\cdot}CO$ (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/min]
 $V^{\cdot}CO_2$ (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/min]
 $V^{\cdot}CH_4$ (nach t_{CO}) = 0.00 [Nm³/min]
 $V^{\cdot,tot}$ (nach t_{CO}) = 4.28 [Nm³/min]

x_{H_2} (nach t_{CO}) = 47.83 [Vol.%]
 x_{N_2} (nach t_{CO}) = 0.00 [Vol.%]
 x_{CO} (nach t_{CO}) = 0.00 [Vol.%]
 x_{CO_2} (nach t_{CO}) = 0.00 [Vol.%]
 x_{CH_4} (nach t_{CO}) = 0.00 [Vol.%]
 $\rho_{N_2,rest,nach,t_{CO}}$ = 0.043 [kg/Nm³]

Sicherheits-zuschlag (gewählt) 5% [-]

Trennaufgabe mit Schüttung aus diesen Adsorbentien (bei den gewählten Mengen) und der Einhaltung sonstiger Bedingungen realisierbar?

Geforderte H2-Qualität realisierbar

D. R&I der Druckwechseladsorptionsanlage

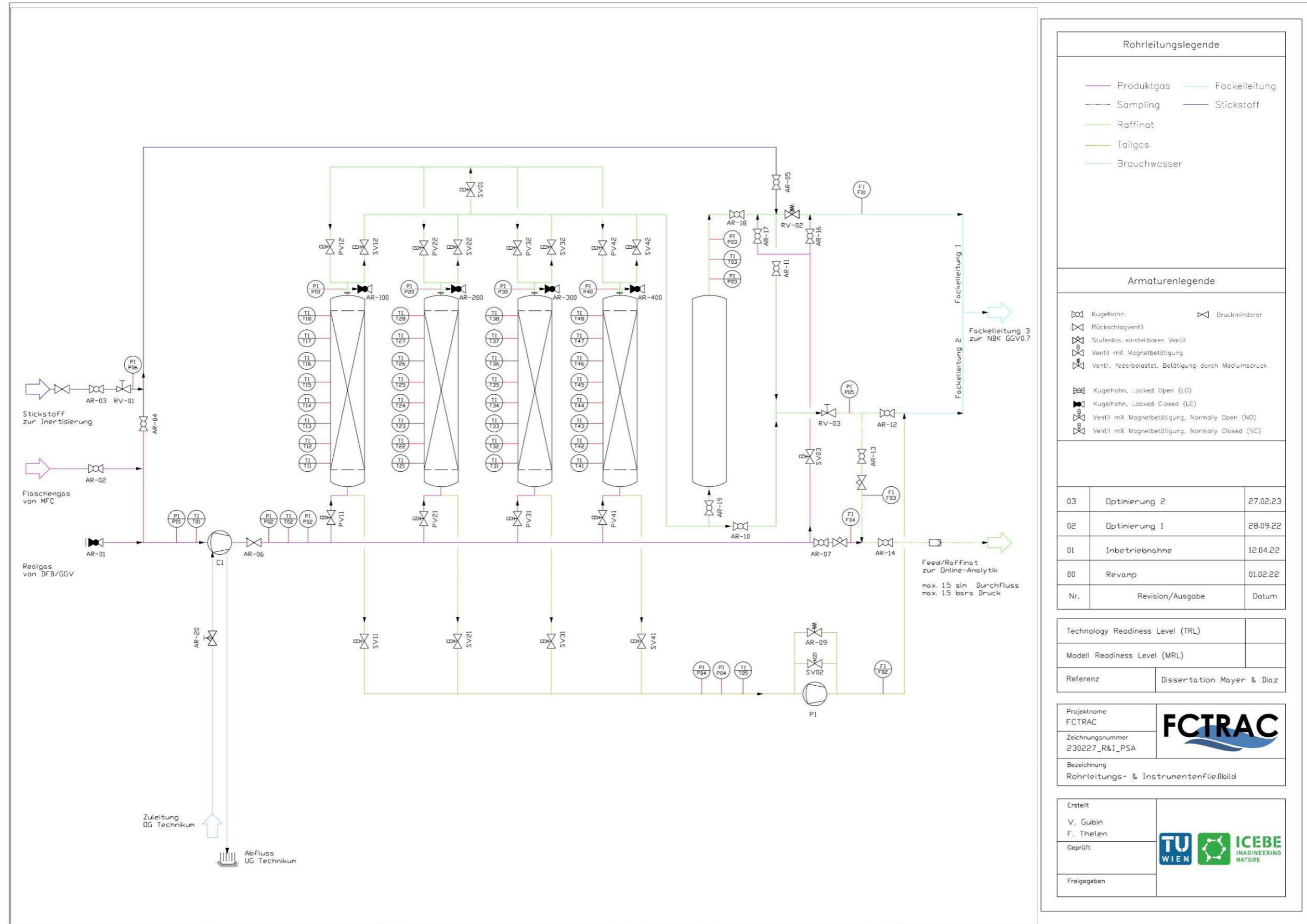


Abbildung 44: R&I-Fließbild der PSA-Anlage im ICEBE Technikum

E. Prozessvisualisierung

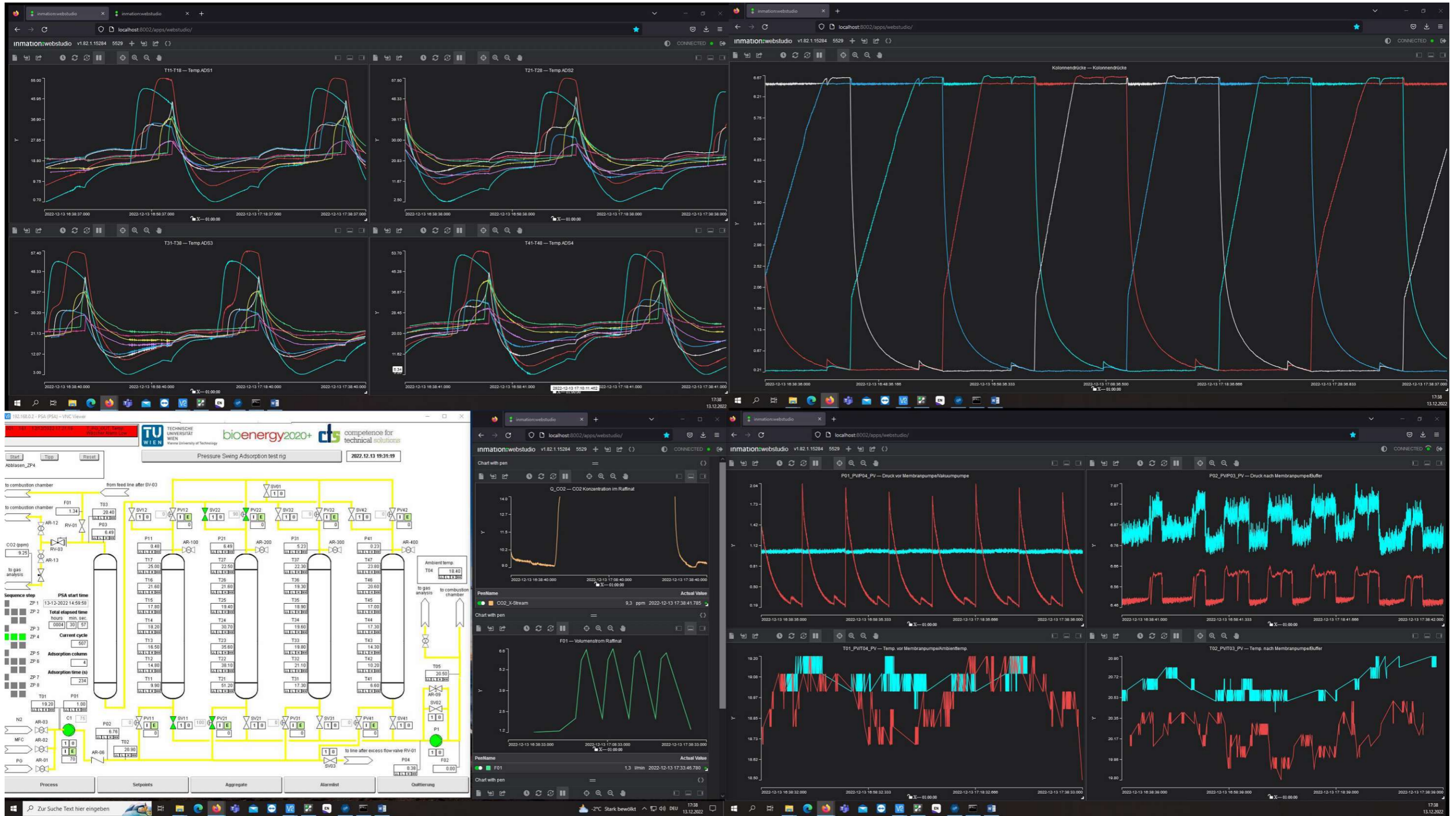


Abbildung 45: Prozessvisualisierung der Druckwechseladsorptionsanlage im automatisierten Betrieb

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar. The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



F. Zusammenfassung der PSA-Versuche im Zuge des Adsorbentiencreenings

Tabelle 23: Zusammenfassung der Adsorbentiencreening-Versuche

Adsorbens	Versuch Nr.	Datum	Gaskomponenten					Gaskonzentrationen laut GC [Vol.%]					Umgebungs-temp. Tu [°C]	Ads.-druck		Feed-Volumenstrom V° [Nl/min]	Durchbruchzeiten [s]				Durchschn. Raffinatkonz. bis Durchbruch				Resultierende Beladungskapazitäten [g/kg]				Bemerkung
			H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄		Soll [bara]	Gemittelt [bara]		N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂ [Vol.%]	CO [Vol.ppm]	CO ₂ [Vol.%]	CH ₄ [Vol.%]	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
ZMS (2,700kg)	1-1	06.05.2022	✓	✓	–	–	–	53.48	46.52	–	–	–	17.4	7.0	6.82	10.2	854	–	–	–	0.17	–	–	–	31.3	–	–	–	Druckprofil nicht konstant
	1-2	09.05.2022	✓	✓	✓	–	–	50.49	48.16	1.35	–	–	21.3	7.0	6.98	10.2	758	3720	–	–	0.04	300.00	–	–	28.8	3.9	–	–	–
	1-3	18.05.2022	✓	✓	–	–	–	50.52	49.48	–	–	–	20.3	7.0	7.12	13.8	592	–	–	–	0.50	–	–	–	31.0	–	–	–	Wiederholung von V1-1, damit Druckprofil konstant
	1-4	18.05.2022	✓	✓	✓	–	✓	46.66	49.42	1.16	–	2.76	20.3	7.0	6.84	13.9	562	820	–	954	0.05	23.5	–	0.11	29.8	1.0	–	1.6	–
	1-5	24.05.2022	✓	✓	✓	–	✓	48.88	47.04	1.13	–	2.94	21.5	5.0	5.00	13.1	496	578	–	760	0.31	132.6	–	0.21	23.4	0.7	–	1.2	–
	1-6	25.05.2022	✓	✓	✓	–	✓	48.97	46.79	1.18	–	3.02	18.2	6.0	5.98	12.6	582	594	–	888	0.35	30.47	–	0.00	26.3	0.7	–	1.5	–
AC1 (1,901kg)	2-1	19.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.27	37.06	1.19	25.29	2.20	21.6	7.0	6.95	11.1	544	630	1874	1446	0.52	48.98	0.10	0.00	24.2	0.9	90.8	2.2	–
	2-2	19.05.2022	✓	✓	✓	✓	–	36.07	37.62	1.18	25.14	–	22.8	7.0	6.96	11.3	508	520	1558	–	4.24	526.8	1.64	–	21.0	0.7	71.6	–	–
	2-3	20.05.2022	✓	–	✓	✓	–	73.44	–	1.21	25.28	–	23.0	7.0	7.03	10.3	–	966	1964	–	–	21.91	0.78	–	–	1.3	86.1	–	–
	2-4	20.05.2022	✓	–	✓	✓	–	73.21	–	1.23	25.56	–	24.3	5.0	5.02	10.3	–	778	1662	–	–	32.04	0.07	–	–	1.1	75.8	–	–
	2-5	20.05.2022	✓	–	✓	✓	–	73.21	–	1.23	25.56	–	24.8	6.0	5.97	10.3	–	846	1742	–	–	29.57	0.09	–	–	1.2	79.4	–	–
	2-6	24.05.2022	✓	✓	✓	✓	–	37.28	34.44	1.25	27.03	–	21.4	6.0	5.97	10.5	484	564	1552	–	0.24	41.23	1.56	–	19.0	0.8	71.9	–	–
	2-7	24.05.2022	✓	✓	✓	✓	–	37.28	34.78	1.23	26.70	–	21.6	5.0	4.98	10.5	452	536	1488	–	0.13	38.23	0.24	–	18.0	0.8	71.6	–	–
	2-8	25.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.61	34.82	1.25	27.19	2.14	19.9	5.0	5.02	10.5	450	524	1436	1156	0.35	30.47	1.15	0.00	17.8	0.7	68.0	1.6	–
	2-9	25.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.52	34.82	1.25	27.19	2.14	20.5	6.0	6.04	10.5	544	638	1716	1382	0.16	27.12	0.26	0.27	21.7	0.9	84.0	1.7	–
	2-10	25.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.27	35.01	1.08	27.37	2.28	21.3	6.5	6.49	10.5	550	630	1768	1348	0.27	27.44	0.46	0.00	22.0	0.8	86.5	2.0	–
	2-11-x	15.06.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.71	35.77	1.07	26.36	2.10	21.0	6.5	6.40	10.6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ads-Des-Ads-Des-Ads-Des (jeweils 6min)
2-12-x	07.07.2022	✓	✓	✓	✓	✓	35.57	35.55	0.98	27.90	2.47	22.6	6.2	6.20	11.7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Tests zu möglichen Druckausgleichsniveaus	
AC2 (1,654kg)	3-1-1	19.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.08	39.24	1.14	23.52	2.02	20.1	7.0	6.98	10.4	462	476	1382	932	0.26	0.14	0.09	0.00	23.7	0.7	67.4	1.4	Probleme mit Gasanalytik
	3-1-2	19.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	33.78	37.31	1.13	25.72	2.06	19.8	7.0	6.97	10.4	450	452	1296	874	0.33	10.03	0.57	0.00	21.8	0.7	67.6	1.4	Wiederholung von V3-1-2
	3-2	20.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.33	36.72	1.15	25.72	2.08	20.2	6.0	6.07	10.4	416	418	1256	866	0.40	9.17	0.20	0.00	19.9	0.6	66.6	1.4	–
	3-3	20.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	33.90	36.30	1.19	26.52	2.09	19.8	5.0	4.95	10.0	364	402	1150	784	0.35	17.79	0.13	0.00	15.2	0.7	65.1	1.3	–
	3-4	20.05.2022	✓	✓	✓	✓	✓	33.72	36.28	1.19	26.70	2.11	19.9	6.5	6.49	10.0	464	466	1372	938	0.45	6.32	0.14	0.01	19.4	0.8	77.7	1.6	–
	3-5-x	13.06.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.27	35.01	1.08	27.37	2.28	21.7	6.5	6.45	10.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ads-Des-Ads-Des (jeweils 6min)
3-6-x	15.06.2022	✓	✓	✓	✓	✓	34.71	35.77	1.07	26.36	2.10	21.0	6.5	6.41	10.6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ads-Des-Ads-Des-Ads-Des (jeweils 6min)	

G. Versuchsdaten – Adsorbentiencreening

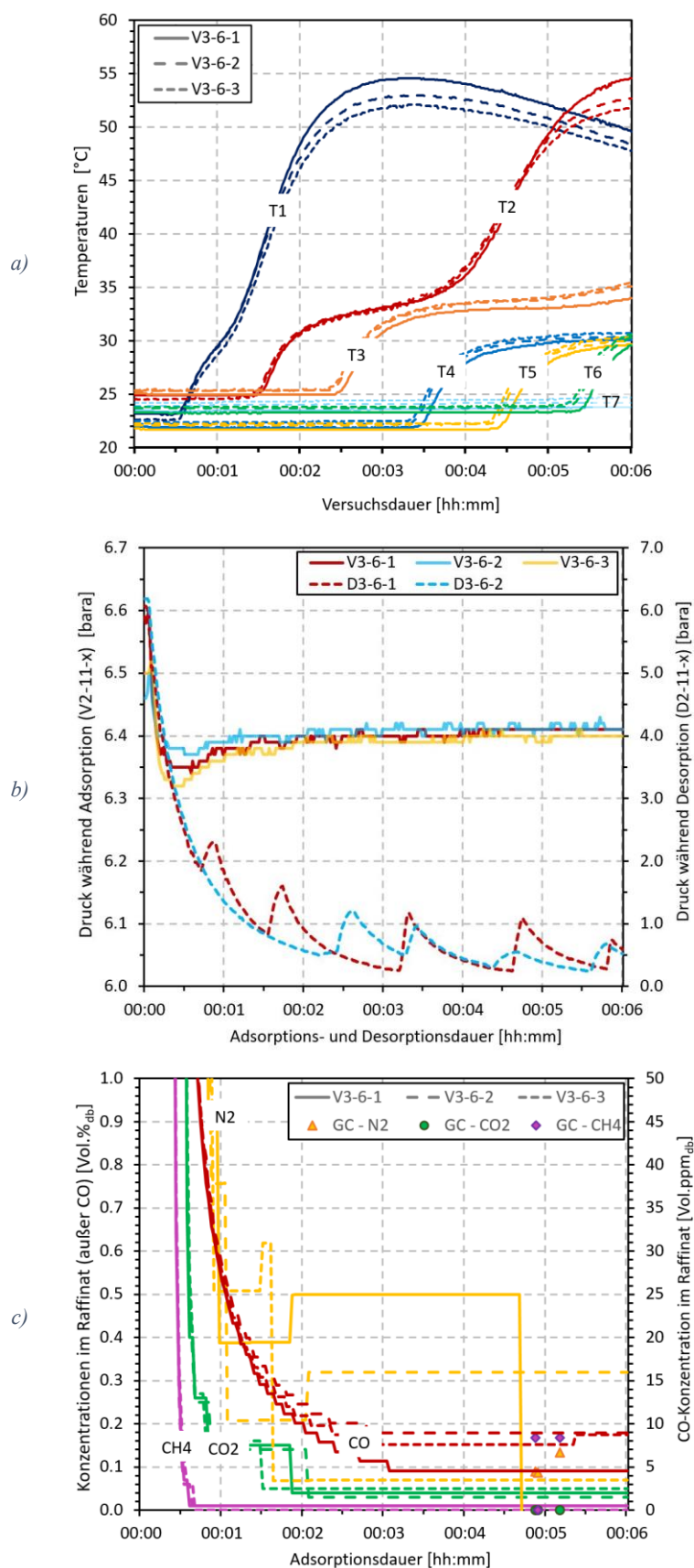


Abbildung 46: Versuchsdaten - Untersuchung des Desorptionsverhaltens von AC2 im zyklischen Betrieb (V3-6-x):
a) Temperaturverläufe, b) Druckverläufe und c) Konzentrationsverläufe

H. Zusammenfassung der PSA-Versuche im automatisierten Betrieb

Tabelle 24: Zusammenfassung der automatisierten PSA-Versuche

Versuchs- Bezeichn.	Versuchs- Datum [dd.mm.yyyy]	Adsorbentienmasse-Ø (max. ±3g Diff. zw. K1-4) [g]			Raum- temp. gemittelt [°C]	Feed-Ṽ [slm]	Feed-Zusammensetzung laut GC bzw. laut Multikomponentenmessgerät [Vol.%]					Druckeinstellungen [bara]				Ads.- zeit [s]	Spüleinstellungen			Verunreinigungen im Raffinat [Vol.%] bzw. [Vol.ppm]				H ₂ -Raff- Konz. ⁴⁾ [Vol.%]	H ₂ -Ausbeute [%]	H ₂ -Produkt. [slm/kg]
		AC1	CMS	ZMS			H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	RV-03	Ads.	Equ.	Des.		PVx2 Ventil- stellung [%]	Dauer EIN [·10 ³ ms]	Dauer AUS [·10 ³ ms]	N ₂ (GC)	CO	CO ₂	CH ₄ (GC)			
VA-1	22.06.2022	1591	-	-	24,4	11,37	34,06	37,16	1,19	25,37	2,22	6,40	6,20	4,50	0,20	360	10	20	200	7,74	34,8	0,00	N.n.	92,26	-	-
VA-2	29.06.2022	1591	-	-	28,3 28,9	10,28	32,56	36,22	1,07	27,36	2,36	6,25 6,30	6,20	4,50	0,30	360	15-20 15	2	200	N.n. N.n.	0,00 0,03	0,01 0,01	N.n. N.n.	99,85 99,80	69,2 64,1	1,45 1,35
VA-3	28.07.2022	1591	-	-	25,5	10,93	34,51	36,78	0,97	25,60	2,15	6,25	6,20	4,50	0,30	360	15	2	200	0,26	0,10	11,4	N.n.	99,74	-	-
VA-4	15.09.2022	1591	-	-	21,9 22,4	9,98 12,60	34,95 ?	33,40 ?	1,04 ?	28,31 ?	2,40 ?	6,70	6,20 6,10	4,50	0,30	360	2	2	200	N.n. 2,10	0,90 10,0	29,2 8,8	N.n. N.n.	99,77 97,90	- -	- -
VA-5	16.09.2022	1591	-	-	22,0	12,50	35,08	33,99	0,93	27,96	2,05	6,70	6,15	4,50	0,30	300	2	2	200	N.n.	0,17	15,7	N.n.	99,92	34,6	0,26
VA-6	27.09.2022	1591	135	-	18,2	12,75	34,30	37,16	1,19	25,37	1,97	6,60	6,15	4,50	0,30	300	2	2	200	0,17 ¹⁾	0,01	10,2	0,00 ¹⁾	99,83	-	-
VA-7	29.09.2022	1591	271	-	17,4	13,13	35,05	35,53	0,90	0,90	1,94	6,70	6,15	4,50	0,30	300	2	2	200	N.n.	0,04	6,7	N.n.	99,90	-	-
VA-8	03.10.2022	1591	271	-	17,5 17,4	12,56	35,05	33,11	0,95	28,82	2,07	6,70	6,15	4,50	0,30	300 480	2	2	200	N.n. 28,0	0,22 >50	6,9 7,4	N.n. N.n.	99,86 71,68	- -	- -
VA-9	17.10.2022	1000	499	1101	19,5 19,4 19,3	11,83	33,67	33,93	0,94	28,38	2,08	6,70	6,15	5,00 4,50 4,50	0,30	540 480 480	2	2	30 30 200	4,62 ¹⁾ 0,39 ¹⁾ 0,39 ¹⁾	0,01 0,01 0,01	10,9 4,3 3,6	0,00 ¹⁾ 0,00 ¹⁾ 0,00 ¹⁾	95,18 99,76 99,76	- 53,3 66,2	- 0,32 0,50
VA-9-1	17.11.2022	1000	499	1101	18,2 18,3 18,1	12,00	35,00	0	0	26,90	0	6,70 6,70 6,55	6,15 6,50 6,50	4,00	0,30	480	2	2	170	- - -	- - -	3,9 3,3 2,9	- - -	- - -	61,5 60,2 60,4	0,46 0,45 0,45
VA-9-2	30.11.2022	1000	499	1101	16,5 16,6	12,95	37,13	0	0	26,00	0	6,65	6,50	6,50	0,10	480	2	0,001	250	-	-	2,0 0,3	- -	- -	- -	- -
VA-10	13.12.2022	1080	201	1383	18,6 19,0	12,65	35,25	34,70	0,95	26,90	2,02	6,60	6,50	4,50 4,75	0,30	480	2	2	170 160	N.n. N.n.	0,13 0,01	16,3 9,08	N.n. N.n.	99,95 99,93	81,3 ³⁾ 79,0 ³⁾ (56,9)	1,36 1,33 (0,35)

Anmerkung zu Tabelle: Ist nur ein Wert in einer Zelle angeführt, gilt dieser für alle angeführten Betriebspunkte (Oberster Wert: Betriebspunkt Nr. 1, usw.)

Bedeutung ____: ab hier erfolgt zusätzlich zu CO- auch die CO₂-Messung im ppm-Bereich

Bedeutung ¹⁾, - und N.n. bei Verunreinigungen:

- ¹⁾: Probleme bei Messung mittels GC → Messwerte von Multikomponentenmessgeräten wurden herangezogen
- -: Nur Betrieb von Multikomponentenmessgerät für CO₂ im ppm-Bereich
- N.n.: Nicht nachgewiesen – N₂- bzw. CH₄-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze des GCs (ca. 2500 bzw. 1700ppm) und Vergleich der CH₄-Peaks im Chromatogramm mit jenen vom 50ppm Propan-Prüfgas

Bedeutung *kursiv*, ³⁾ und _____ bei H₂-Ausbeute und H₂-Produktivität:

- *kursiv*: fehlerhafte Berechnung der H₂-Ausbeute (mit gleichzeitiger kontinuierlicher Raffinat-Messung)
- ³⁾: Bestimmung der Ausbeute ebenfalls mittels BGZ-Impulsnehmern
- _____: nur als Richtwert anzusehen, kein stationärer Betrieb über längeren Zeitbereich (bei VA-2) bzw. nur CO₂-Messung des Raffinats (VA-9-1) und deshalb Annahme von 100% H₂ im Raffinat da Durchbruch laut Temperaturverläufen ausgeschlossen werden kann

Bedeutung ⁴⁾ bei H₂-Raffinat-Konzentration:

- Wird als Differenz zwischen den Messergebnissen (Gasanalytoren bzw. GC) auf 100 Vol.% berechnet, auch wenn z.B. der vom GC ausgegebene Wert für N₂ unterhalb der Nachweisgrenze liegt → Die tatsächliche H₂-Konzentration könnte in der Realität leicht abweichen

I. Versuchsdaten – PSA-Versuch im automatisierten Betrieb (VA-10)

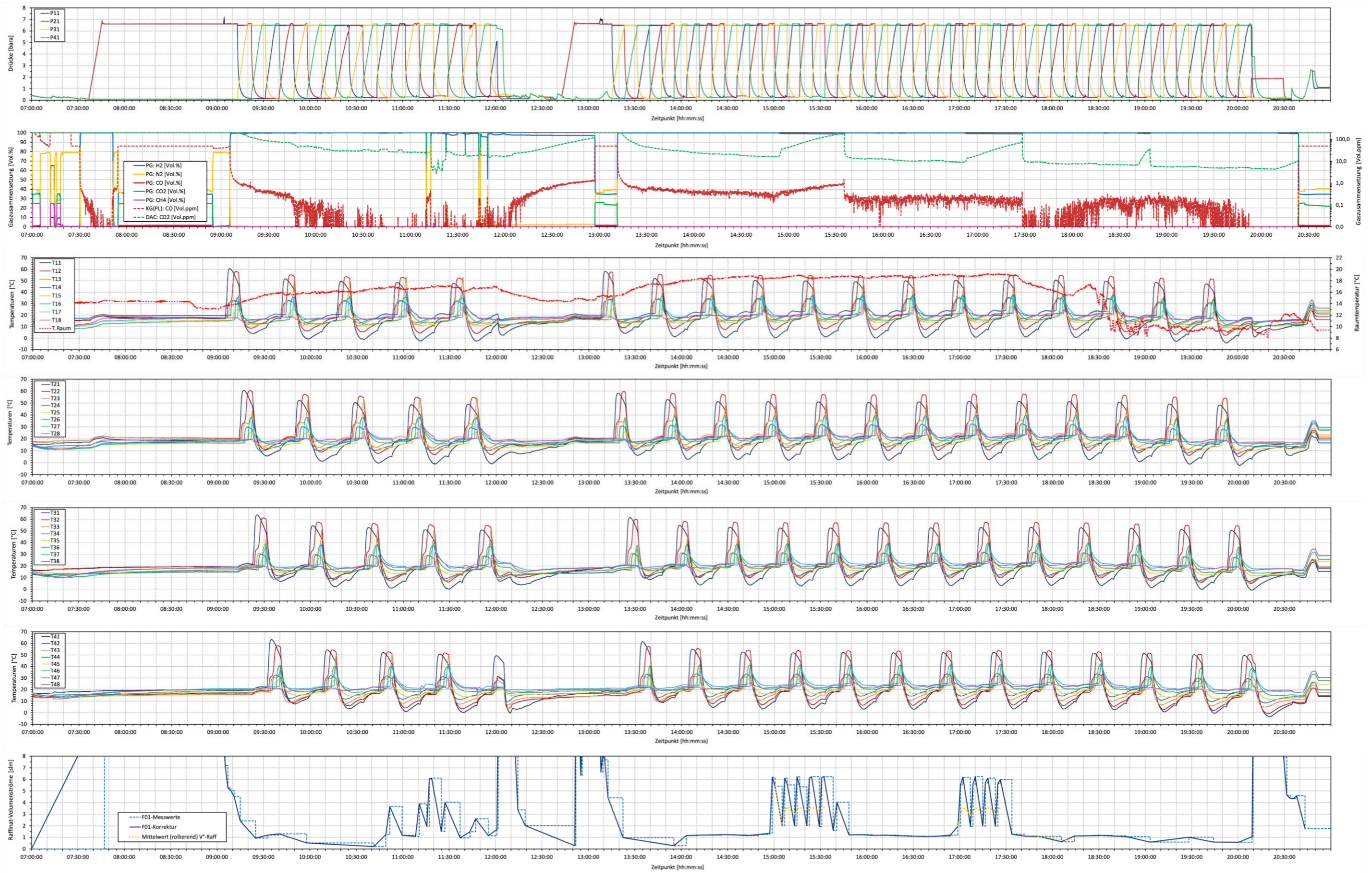


Abbildung 47: Versuchsdaten VA-10

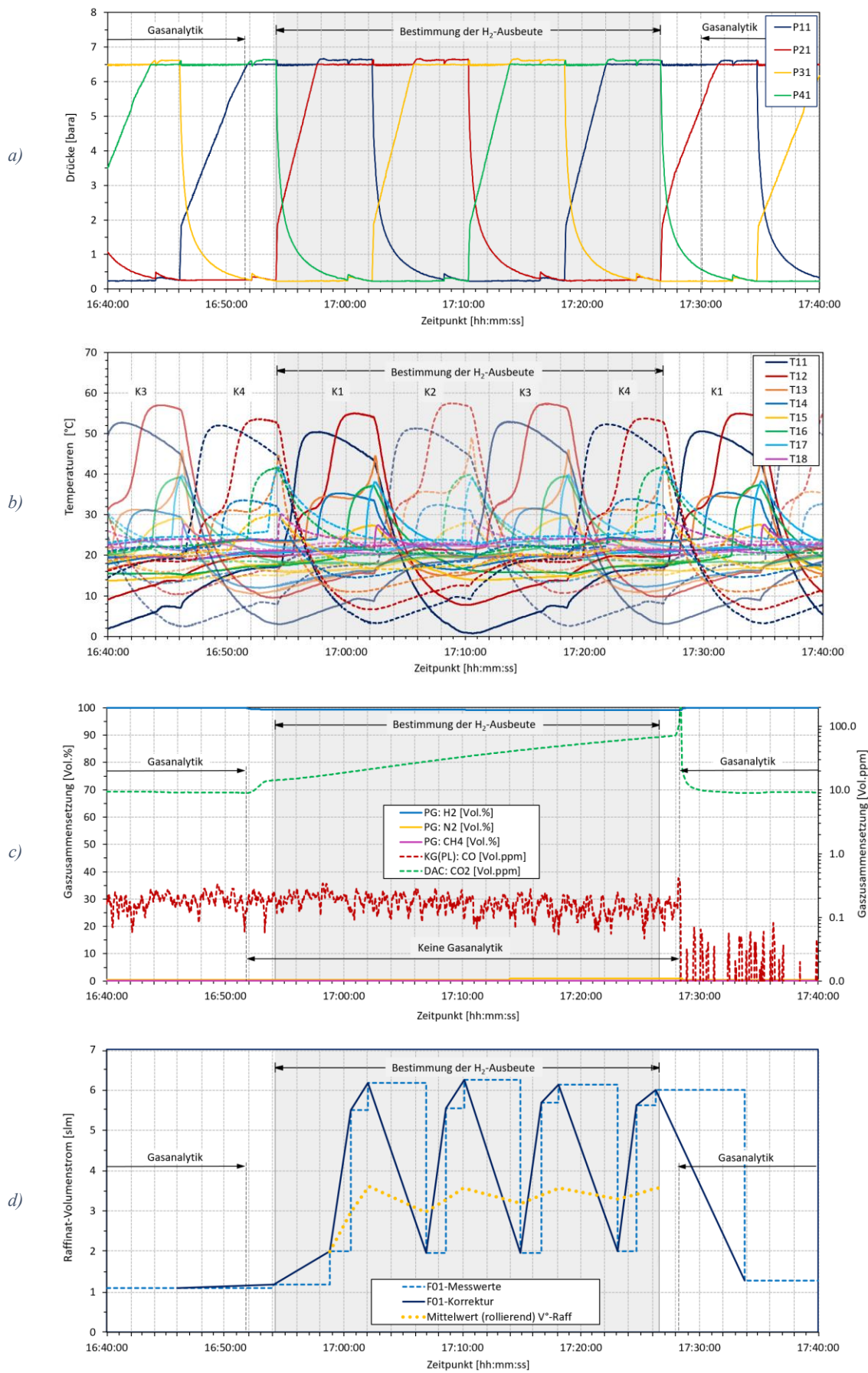


Abbildung 48: Versuchsdaten - Bestimmung der H₂-Ausbeute bei Betriebspunkt Nr.2 (VA-10)