



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Trennung von Wasserstoff-Methan Mischungen mittels Druckwechseladsorption

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

Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Michael Harasek

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Martin Mantsch, Bsc

0926842

Weyringergasse 39

1040 Wien

Wien, im September 2016

Martin Mantsch

VORWORT UND DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Diplomarbeit unterstützt und motiviert haben.

Nach dem Vergleich mehrerer relevanten Diplomarbeitsthemen, entschied ich mich für diese praxisnahe Aufgabenstellung, welche mich mit dem konstruktiven Teilgebiet besonders angesprochen hat.

Für die Unterstützung bei der Inbetriebnahme und Datenaufzeichnung der thermogravimetrischen Analyse, bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Christian Jordan, welcher mich insbesondere bei der Auswertung unterstützte. Der Adsorptionsteststand konnte in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing. Markus Groß und Herrn Dipl.-Ing. Werner Liemberger gefertigt werden. Durch die Hilfe dieser beiden Kollegen war ich in der Lage den Adsorptionsteststand fertigzustellen und die erforderlichen Versuche durchzuführen. Speziell möchte ich mich bei Werner für die Hilfe bei der Datenauswertung und bei Markus für die Beihilfe mit dem Massenspektrometer, sowie das Korrekturlesen dieser Diplomarbeit bedanken. Seitens der Technischen Universität Wien stand mir auch noch mein Betreuer, Herr Dr. techn. Martin Miltner, und der Leiter des gesamten Projektteams, Herr Dr. techn. Michael Harasek, helfend zur Seite, welche für alle relevanten Fragen ein offenes Ohr hatten und diese Arbeit nochmals korrekturgelesen haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und Großeltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben.

Martin Mantsch,

Wien, 19.09.2016

KURZFASSUNG

Das Konzept "Power to Gas" erlaubt es, Energie, welche beispielsweise aus erneuerbaren Energiequellen erzeugt wird, in Gas (in vielen Fällen Methan, im konkreten Fall Wasserstoff) umzuwandeln und diese zu speichern oder weiter zu transportieren. Um den Transportweg energieeffizient und kostengünstig zu bewerkstelligen, wäre eine gemeinsame Nutzung mit dem Erdgas im bestehenden Pipelinenetze möglich. An einer gewünschten Stelle entlang des Netzes könnten Anlagen zur Abtrennung des transportierten Wasserstoffs in hoher Qualität (99,97Vol.%) installiert werden, welcher unter anderem zur Betankung von Wasserstoffautos dient. Das technische Verfahren zur Abtrennung des Wasserstoffs ist allerdings noch zu erforschen, könnte aber durch eine Kombination aus Gaspermeation und Adsorption realisiert werden, wobei die Gaspermeation eine Erstaufkonzentrierung durchführt und die Adsorption den Wasserstoff auf die gewünschte Qualität bringt.

Diese Arbeit fokussiert sich auf diesen Gasadsorptionsprozess, insbesondere auf das Durchbruchverhalten von Methan an Aktivkohle, womit die Beladungs- und Spülzeiten sowie der Betriebsdruck optimiert und eine maximale Ausbeute bei gewünschter Produktgasqualität erzielt werden kann. Im ersten Schritt erfolgten Experimente zur Bestimmung der Sättigungsbeladung der Aktivkohle mit einer thermogravimetrischen Apparatur bei Atmosphärendruck und unterschiedlichen Temperaturen. Parallel dazu konnte ein Adsorptionsteststand errichtet und mit Aktivkohle betrieben werden. Im zweiten Schritt dienten zur Bestimmung des Einflusses der Betriebsbedingungen Adsorptionsversuche bei Drücken bis zu 10bar(ü). Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse konnte durch die Wiederholung einiger Experimente bei identem Druck bestätigt werden.

Anhand der Messergebnisse erfolgten Vergleiche untereinander, sowie mit jenen der thermogravimetrischen Analysen und Literaturwerten. Sättigungsbeladungen und charakteristische Zeitpunkte veranschaulichten den Einfluss der unterschiedlichen Prozessparameter auf das Adsorptionsverhalten. Durch die zufriedenstellenden Resultate kann der Adsorber als funktionstüchtig beurteilt werden, welcher im Vergleich zur Literatur ähnliche Adsorptionsergebnisse liefert.

ABSTRACT

The concept "Power to Gas" allows to transform energy, produced from e.g. renewable energy sources, into gas (in many cases it transforms to methane, in this specific case it transforms into hydrogen) which can be stored or further transported. To manage the transport as energy and cost efficient as possible, the joint use of the already existing pipeline system with natural gas would be feasible. At a desired spot along the distribution system, separation facilities could be installed which split off the transported hydrogen in a high quality (99,97Vol.%) which in return can be used to refuel hydrogen cars. This technical method has yet to be investigated, but could most likely be a combination of a gas permeation- and an adsorption tool in which the gas permeation operates a pre-preparation and the adsorption tool generates the required quality.

This master thesis focuses on the gas adsorption process, especially on the break through investigation of methane on activated carbon, by which an optimization of capacity- and purging times as well as operation pressure can be done to achieve a maximum yield at required product gas quality. In the first step thermo gravimetric analyses at atmospheric pressure and variable temperature were operated to determine the saturation capacity of the activated carbon. Parallel to that step an adsorption pilot plant was designed and operated with activated carbon. In the second step adsorption experiments were analysed at pressures up to 10barg to determine the effect of the operation conditions. Some experiments were repeated several times at the same pressure level to check the reproducibility of the results. A mass spectrometer was used to quantify the gas composition at the outlet of the adsorber.

Based on the measurement results comparison took place between the results and the thermo gravimetric analyses as well as literature. Saturation capacity and characteristic times of the adsorption demonstrate the influence of varying process parameters. Due to the satisfying results, the adsorber can be evaluated as functional, which provides similar adsorption results to the literature.

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VII
TABELLENVERZEICHNIS	X
ABKÜRZUNGEN.....	XI
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2 GRUNDLAGEN.....	4
2.1 Begriffsbestimmung	4
2.2 Technische Adsorbentien	5
2.3 Charakterisierung von Adsorbentien	8
2.3.1 Partikelgrößenverteilung.....	8
2.3.2 Dichte.....	9
2.3.3 Porosität.....	9
2.3.4 Innere oder spezifische Oberfläche.....	10
2.3.5 Porenradienverteilung.....	11
2.4 Detaillierte Beschreibung technischer Adsorbentien.....	11
2.4.1 Kohlenstoffhaltige Adsorbentien	12
2.4.1.1 Aktivkohle und -koks	12
2.4.1.2 Kohlenstoffmolekularsiebe	14
2.4.2 Oxidische Adsorbentien.....	15
2.4.3 Polymere Adsorbentien	17
2.5 Adsorptionsvorgang	18
2.5.1 Adsorptionsschritte.....	18
2.5.2 Wirkende Kräfte.....	19
2.6 Adsorptions-Isothermen.....	22
2.6.1 Henry Gleichung.....	24
2.6.2 Adsorptions-Isotherme nach Langmuir.....	24
2.6.3 Adsorptions-Isotherme nach Brunauer, Emmet und Teller.....	26
2.6.4 Adsorptions-Isotherme nach Freundlich.....	27
2.7 Effekte des Adsorptions-Verfahren	27
2.7.1 Sterischer Effekt	27

2.7.2	Gleichgewichtseffekt	28
2.7.3	Kinetischer Effekt.....	28
2.7.4	Verbesserung des Trenneffekts	29
2.8	Desorptions-Verfahren	29
2.8.1	Druckwechsel-Adsorption	30
2.8.2	Temperaturwechsel-Adsorption.....	32
2.8.3	Verdrängungs-Desorption.....	33
2.8.4	Spülung mit adsorptivfreiem Gas	33
3	VORUNTERSUCHUNGEN UND VERSUCHSAUFBAU DES ADSORPTIONSTESTSTANDS	34
3.1	Thermogravimetrische Analyse	34
3.1.1	Kalibration der MFCs	36
3.1.2	TGA-System.....	42
3.2	Adsorptionsteststand	43
3.2.1	Gasmischstrecke	43
3.2.2	Adsorberversuchsstand	44
3.2.3	Drossel- und Regeleinheit	45
3.2.4	Massenspektrometer	46
3.3	Adsorberauslegung.....	48
3.3.1	Vorgaben an den Adsorber	48
3.3.2	Auslegung des Kühlmantels	49
3.3.3	Rechnerische Auslegung des Adsorbers	52
3.3.4	Fertigung des Adsorbers.....	54
3.4	Aufbauvorgang des Adsorptionsteststands	55
3.5	Optimierung des Adsorptionsteststands	56
4	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	58
4.1	Thermogravimetrische Analyse	58
4.2	Adsorptionsteststand	60
5	AUSWERTUNG DER ADSORPTIONSVERSUCHE.....	63
5.1	Auswertung der TGA-Versuche	63
5.2	Auswertung der Experimente des Adsorptionsteststands.....	70
5.2.1	Auswertung der adsorbierten Stoffmenge.....	71
5.2.2	Messkorrekturen	72
5.2.3	Charakteristische Adsorptions-Zeiten und Größen.....	74

5.2.4	Adsorptionsverlauf.....	76
5.2.5	Desorptionsverlauf.....	77
5.3	Vergleich der Versuchsreihen.....	80
5.3.1	Vergleich des Adsorptionsteststands- mit der TGA-Analyse	80
5.3.2	Variation der Prozessparameter bei der Adsorption	81
5.3.3	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.....	87
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
	LITERATURVERZEICHNIS	92
	ANHANG	99

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1: Definition und Begriffe der Adsorption Gas-Festkörper.....	5
Abbildung 2.2: Differentielle Porenradienverteilung von	13
Abbildung 2.3: Sorptionsisothermen von Wasser an verschiedenen Kieselgelen	16
Abbildung 2.4: (a) Käfig des Zeoliths Typ A.....	17
Abbildung 2.5: Teilschritte der Adsorption	19
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der van-der-Waals-Energie.....	20
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Physisorption und der Chemisorption des Moleküls nach der Dissoziation.....	21
Abbildung 2.8: Klassifizierung der Isothermentypen.....	22
Abbildung 2.9: Bestimmung der Langmuir-Konstanten.....	26
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Temperaturwechsel- und des Druckwechsel-Verfahrens.....	30
Abbildung 2.11: Einfluss der Isothermenform auf die Beladungsänderung.....	31
Abbildung 3.1: Verwendete Mass Flow Controller.....	36
Abbildung 3.2: Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC1 für Stickstoff.....	37
Abbildung 3.3: Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC1 für Methan	38
Abbildung 3.4: Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC1 für Wasserstoff	38
Abbildung 3.5: Aufbauschema der TGA-Mischstrecke	39
Abbildung 3.6: Mischung aus 30Vol.% CH ₄ und 70Vol.% H ₂ bei unterschiedlichen Durchflüssen	40
Abbildung 3.7: Mischung aus 50Vol.% CH ₄ und 50Vol.% H ₂ bei unterschiedlichen Durchflüssen	41
Abbildung 3.8: Mischung aus 85Vol.% CH ₄ und 15Vol.% H ₂ bei unterschiedlichen Durchflüssen	41
Abbildung 3.9: Thermogravimetrisches Analyse-System	42
Abbildung 3.10: Gasmischstrecke des Adsorptionsteststands	44
Abbildung 3.11: Adsorptionseinheit des Adsorptionsteststands.....	45
Abbildung 3.12: Drossel- und Regeleinheit des Adsorptionsteststands.....	46
Abbildung 3.13: Quadrupol-Massenfilter.....	47

Abbildung 3.14: Adsorberschnitt	49
Abbildung 3.15: Adsorptionsisothermen von Methan und Kohlendioxid an Aktivkohle:	50
Abbildung 3.16: Adsorptionseenthalpien für Methan (links) und Kohlendioxid (rechts) an Aktivkohle.....	51
Abbildung 3.17: Auf Platten montierte Ventile und Rohrleitungen	55
Abbildung 3.18: Adsorber ohne Wärmedämmung	56
Abbildung 5.1: Thermogravimetrische Analyse von Methan und Wasserstoff an Aktivkohle bei Atmosphärendruck und 35°C	65
Abbildung 5.2: Thermogravimetrische Analyse von Kohlendioxid und Wasserstoff an Aktivkohle bei Atmosphärendruck und 35°C	66
Abbildung 5.3: Adsorptionsverhalten von Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Umgebungsdruck.....	67
Abbildung 5.4: Sättigungsbeladung von Methan und Kohlendioxid an Aktivkohle bei jeweiliger Temperatur und Atmosphärendruck	70
Abbildung 5.5: Beladungsverlauf mit und ohne Korrekturfaktor der Definer-Werte für Methan bei 5bar(ü).....	72
Abbildung 5.6: unbereinigte Definervolumenströme während der Adsorption.....	74
Abbildung 5.7: Durchbruchskurve von Methan mit charakteristischen Zeitpunkten.....	75
Abbildung 5.8: Temperaturverlauf im Adsorber während der Adsorption bei 5bar(ü).....	76
Abbildung 5.9: Temperatur- und Druckverlauf im Adsorber während des Entspannungsvorgangs.....	77
Abbildung 5.10: Temperaturverlauf im Adsorber während des Spülvorgangs mittels Wasserstoff	78
Abbildung 5.11: Beladungsverlauf von Methan und Wasserstoff bei der Desorption von 5bar(ü).....	79
Abbildung 5.12: Sättigungsbeladung bei unterschiedlichen Drücken	83
Abbildung 5.13: Durchbruchskurven von Methan bei unterschiedlichen Drücken.....	84
Abbildung 5.14: Adsorptionsisotherme von Methan an mikroporöser Aktivkohle.....	86
Abbildung 5.15: Durchbruchskurven der 5bar(ü) Versuche.....	89
Abbildung 6.1: Adsorbensbeladung bei 1bar(ü), 50Vol.% CH ₄ / 50Vol.% H ₂ und aktivem Kühlmantel.....	99

Abbildung 6.2: Adsorbensbeladung bei 1bar(ü), reinem Methan-Feed und aktivem Kühlmantel.....	100
Abbildung 6.3: Adsorbensbeladung bei 5bar(ü), reinem Methan-Feed und aktivem Kühlmantel.....	100
Abbildung 6.4: Adsorbensbeladung bei 5bar(ü), reinem Methan-Feed und ohne Wasser im Kühlmantel.....	101
Abbildung 6.5: Fertigungszeichnung des Adsorbers der Firma Luwinox®.....	102
Abbildung 6.6: Fließbild der Gasmischstrecke	103
Abbildung 6.7: Fließbild des Adsorptionseinheit.....	104
Abbildung 6.8: Fließbild der Drossel- und Regeleinheit sowie Analyse und Fackel.....	105

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder	7
Tabelle 2.2: Einteilung der Porenklassen nach IUPAC.....	11
Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Mass Flow Controller.....	35
Tabelle 3.2: Überblick der verwendeten DIN Normen	52
Tabelle 4.1: Überblick der durchgeführten TGA-Versuche bei vorgegebener Temperatur.....	60
Tabelle 4.2: Überblick der durchgeführten Adsorptionsversuche des Adsorptionsteststands bei jeweiligem Druck	62
Tabelle 5.1: Sättigungsbeladung der untersuchten TGA-Analysen bei vorgegebener Temperatur und Umgebungsdruck.....	69
Tabelle 5.2: Vergleich der Sättigungsbeladungen von Adsorptionsteststand und TGA	80
Tabelle 5.3: Adsorbierte Menge und Sättigungsbeladung der Adsorptionsversuche von Methan bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen bei GHSV=109 1/h	82
Tabelle 5.4: Charakteristische Zeitpunkte und Wandergeschwindigkeit der Adsorptionszone	85
Tabelle 5.5: Vergleich der Messwerte des Adsorptionsteststands mit den Literaturwerten nach Chakraborty 2016.....	87
Tabelle 5.6: Vergleich der Adsorptionsversuche von Methan bei gleichem Druck von 5bar(ü).....	88
Tabelle 6.1: Durchbruchbeladung und Adsorptionszone.....	99

ABKÜRZUNGEN

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Fläche
b	-	Parameter der Langmuir-Gleichung
b	-	Parameter der BET-Gleichung
c _p	J/(kg · K)	Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
h	kJ/kg, kJ/kmol	spezifische Enthalpie
Δh _{ads}	kJ/kg, kJ/kmol	spezifische Adsorptionsenthalpie
ΔH ₀	kJ/kg, kJ/kmol	Standardbildungsenthalpie
k ₁ , k ₂	-	Geschwindigkeitskonstanten
k _H	1/bar	Parameter der Henry-Gleichung
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
n	-	Exponent der Freundlich-Gleichung
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
N	-	Anzahl
p	N/m ²	Druck
p _A	N/m ²	Partialdruck des Adsorptivs
\dot{Q}	W	Wärmestrom
r	m	radiale Koordinate
R	J/(mol · K)	allgemeine Gaskonstante
t ₅₀	s	Halbwertszeit
t _d	s	Durchbruchzeit
T	K	Temperatur
V	m ³	Volumen

V_m	m^3/mol	molares Volumen
w	m/s	Geschwindigkeit
X	kg/kg	Beladung
X_{mon}	kg/kg	monomolekulare Beladung
z	m	Höhe

Symbole

Griechische Symbole

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
ε_L	m^3/m^3	Lückengrad, äußere Schüttungs- oder Bettporosität
ε_P	m^3/m^3	Korn- oder innere Porosität
$\rho_{A, \text{ wahr}}$	kg/m^3	wahre Materialdichte des Adsorbens
$\rho_{\text{Rüttel}}$	kg/m^3	Rütteldichte
ρ	kg/m^3	Dichte
$\rho_{\text{Schütt}}$	kg/m^3	Schüttdichte
θ	-	Anteil der bedeckten Oberfläche

Indizes

Zeichen	Bezeichnung
abs	Absolut
ad	Adsorbierte Phase / Adsorbat
Ads	Adsorbens
aus	Austretender Strom
Des	Desorption
Def	Definer
ein	Eintretender Strom
G	Gasphase
Gl	Gleichgewichtszustand
h	Höhe
Lücke	Lücke, Leerraum
P	Partikel
Pore	Pore
S	Adsorbens
sat	Sättigung
0	thermodynamischer Standardzustand
0	Anfangszustand
2	Bezeichnung für Fläche
3	Bezeichnung für Volumen

1 EINLEITUNG UND MOTIVATION

Nachhaltige Energieversorgung ist nicht nur aufgrund des weltweiten Bevölkerungszuwachses und des steigenden Energiebedarfs ein wichtiger Aspekt in der Gesellschaft geworden, sondern ist dadurch auch in der Politik, Wirtschaft und Wissenschaft schon seit längerem ein relevantes Thema. Aufgrund des stetig steigenden Energiebedarfs verändert der Mensch durch die Emission von Treibhausgasen die Zusammensetzung der Erdatmosphäre nachweislich. Dies führt zu einem Wandel der klimatischen Bedingungen, einem Ansteigen des Meeresspiegels und zu weiteren negativen Auswirkungen auf Mensch, Tier und Pflanzen. Als Gegenmaßnahme beschloss die Europäische Kommission unter anderem die erneuerbare Energie EU-Roadmap. In diesem Projekt soll im Jahr 2020 ein Anteil von 20% des Energiebedarfs der EU durch erneuerbare Energien gedeckt werden (Zervos et al. 2011).

Eine wesentliche Rolle zur Umsetzung dieses Plans spielen hierbei Wind- und Photovoltaikanlagen. In Dänemark (34%) und Spanien (21%) wird EU-weit die meiste Energie durch Windkraftwerke gewonnen. Auch Portugal, Irland und Deutschland haben einen nennenswerten Anteil (World Wind Energy Association 2014).

Durch die meist dezentrale Lage und unregelmäßige Verfügbarkeit erneuerbarer Energiequellen wurden schon einige Konzepte, wie etwa "Power to Gas", entwickelt, um die erzeugte Energie kostengünstig und mit geringen Verlusten in die Städte bzw. besiedelten Gebiete zu transportieren und speichern zu können. Das "Power to Gas"-Verfahren beruht auf der Umwandlung von elektrischer Energie in Gas, in den meisten Fällen Wasserstoff oder Methan (Grimm et al. 2013).

Hierfür wird in den meisten Fällen Wasserelektrolyse eingesetzt, indem Wasser in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) gespalten wird (LeValley 2014).

Die dafür notwendige Energie wird durch erneuerbare Energie, beispielsweise Windräder oder Photovoltaikanlagen bereitgestellt. Ist ein bestehendes Gaspipelinesystem in der näheren Umgebung, kann das erzeugte Gas (in diesem Fall H_2) anschließend energieeffizient und kostengünstig entlang des Netzes transportiert werden.

Somit kann der Wasserstoff dezentral erzeugt und je nach topologischer Lage und Gasverteilung im Netz transportiert und beispielsweise an Tankstellen zur Betankung von Wasserstoffautos abgetrennt werden. In dieser neuen Technologie sind einige Hürden zu nehmen, da beispielsweise mit Brennstoffzellen betriebene Fahrzeuge laut Norm (ISO 14687-2:2012 (ISO 2012)) eine sehr hohe Wasserstoffqualität von mindestens 99,97Vol.% benötigen und die gesetzliche Regulierung nach ÖVGW-Richtlinie 31 (ÖVGW, 2001) in Österreich derzeit maximal 4Vol.% Wasserstoff im Erdgasnetzwerk vorschreibt. Zur Abtrennung des mittransportierten H_2 wurde das Projekt HylyPure® entwickelt. Im Zuge dieses Projekts soll eine vor Ort installierte HylyPure®-Anlage den Wasserstoff mit Brennstoffzellenqualität vom restlichen Erdgas abtrennen. Wobei die Separation derzeit in zwei Stufen erfolgt: In der ersten Stufe sorgt eine Membran-Gaspermeation durch einen energieeffizienten, wartungsarmen und robusten Betrieb für eine Erstaufkonzentrierung. In Stufe zwei wird Wasserstoff in einer nachfolgenden Druckwechseladsorption auf die gewünschte Qualität gereinigt.

Diese Arbeit fokussiert sich auf die Druckwechseladsorption der zweiten Stufe des Prozesses, bei welcher mittels Aktivkohle eine selektive Abtrennung von Bestandteilen des Erdgases zur Gewinnung hochreinen Wasserstoffs ermöglicht werden soll. Da Erdgas aus über 90Vol.% Methan besteht, ist eine Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Methan an Aktivkohle unumgänglich.

Dazu muss ein Adsorber nach Stand der Technik ausgelegt und gefertigt werden. Im Zuge des laufenden HylyPure®-Projekts soll ein Adsorptionsteststand mit einer Mischeinheit zur Erstellung der zu untersuchenden Gasgemische und einer Drossel- und Regeleinheit zur Druckregulierung im Adsorber errichtet werden. Dieser soll anschließend mit dem Adsorber über Rohrleitungen sowie Regel- und Signalkabel verbunden werden. Damit das Gas nach dem Adsorber analysiert werden kann, ist dem Adsorber eine geeignete Analytik nachzuschalten.

Versuche bei unterschiedlichen Druckniveaus von bis zu 10bar(ü) mögen die Funktionstüchtigkeit des Adsorptionsteststands beweisen. Dazu sollen mithilfe des errichteten Adsorptionsteststands, Durchbruchkurven von Methan an Aktivkohle untersucht und deren Sättigungsbeladungen und charakteristische Adsorptionszeitpunkte diskutiert werden. Des Weiteren ist auch die Reproduzierbarkeit der Teststandversuche und der Einfluss des Kühlmantels zu eruieren.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit Adsorptionsversuchen von Methan, Kohlendioxid und Wasserstoff an Aktivkohle, welche mittels thermogravimetrischer Analyse zu analysieren sind. Dazu ist es vorab erforderlich, die thermischen Durchflussregler auf die zu verwendenden Gase Methan, Kohlendioxid, Stickstoff,

Wasserstoff und Sauerstoff zu kalibrieren. Die anschließenden Experimente sind bei Atmosphärendruck und unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen. Die Sättigungsbeladungen der Versuche am Adsorptionsteststand sollen jenen der thermogravimetrischen Analyse gegenübergestellt und eventuelle Abweichungen diskutiert werden. Zusätzlich sind diese Resultate mit Literaturwerten zu vergleichen.

2 GRUNDLAGEN

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Molekülen aus einer fluiden Phase, in diesem Fall einem Gas, an einer Feststoffoberfläche. Ursache dieser Bindungen sind aktive Zentren an der inneren Oberfläche des vorliegenden Feststoffs, an denen die Bindungskräfte zwischen den Atomen des Feststoffs nicht ganz gesättigt sind. Durch dieses Ungleichgewicht können sich Fremdmoleküle aus der Gasphase anlagern (Goedecke 2006).

2.1 Begriffsbestimmung

Da die Begriffe der Adsorption in literarischen Werken teilweise unterschiedlich benannt werden, ist in folgender Abbildung 2.1 eine eindeutige Begriffserklärung zu dieser Diplomarbeit zu finden.

Adsorption: Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen Phase an eine Feststoffgrenzfläche

Desorption: Loslösung eines adsorbierten Moleküls von einem Feststoff. Dieses Molekül wird in die freie fluide Phase abgegeben

Adsorbens: der Feststoff, an den sich das zu adsorbierende Molekül bindet

Adsorptiv: das zu adsorbierende Molekül, welches sich aus der fluiden Phasen an den Feststoff binden soll

Adsorpt: ein Molekül das bereits an den Feststoff gebunden ist

Adsorbat: Adsorpt + Adsorbens. Das Adsorbat baut sich durch Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorpt auf (Bathen und Breitbach 2001).

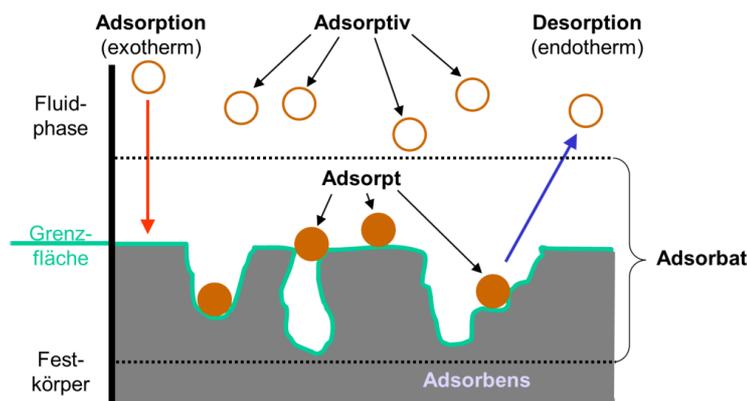


Abbildung 2.1: Definition und Begriffe der Adsorption Gas-Festkörper (Biebersdorf et al. 2015)

Es wird zwischen drei Bindungsarten unterschieden:

1.) Ist die Bindung des Adsorpts an das Adsorbens durch physikalische Kräfte verursacht, so spricht man von Physisorption. 2.) Sind die Gasmoleküle durch chemische Vorgänge gebunden, handelt es sich um Chemisorption oder, wenn diese 3.) durch direkte Elektronenübergang verbunden sind, wird sie als Ionosorption bezeichnet. In dieser Arbeit werden zur einfacheren Bestimmung nur die Physisorption und die Chemisorption betrachtet. Die Bindung des Adsorbats an das Adsorbens erfolgt bei der Physisorption im Allgemeinen durch schwache van-der-Waals-Kräfte, die Chemisorption hingegen besteht aus elektronischen Wechselwirkungen. Daher sind die mathematischen Beziehungen der physikalischen Bindung wesentlich übersichtlicher und leichter abzuleiten als jene der chemischen Bindung. Während die Physisorption grundsätzlich schnell und reversibel verläuft und zur Desorption relativ wenig zusätzliche Energie erfordert, kann die Chemisorption nur noch durch erhöhten Energieaufwand rückgängig gemacht werden (Hauffe, Morrison 1974).

Ein Überblick zu den Adsorptionsvorgängen wird in Kapitel 2.5 gegeben.

2.2 Technische Adsorbentien

Um einen gewünschten Trenneffekt bei der Adsorption zu erzielen, ist eine richtige Auswahl des Adsorbens (der Feststoff, welcher die Trennung vornimmt) unerlässlich. Diese Anforderungen an das Adsorbens lassen sich wie folgt zusammenfassen (Sattler 2001):

- hohe Zusatzbeladung (Menge die auf den Feststoff adsorbiert werden kann)
- hohe Nutzkapazität
- hohe Selektivität für bestimmte zu adsorbierende Moleküle

- günstige Desorptionseigenschaften, gute Regenerierbarkeit, geringe Restbeladung
- große Adsorptionsgeschwindigkeit, kurze Massenübergangszone
- hohe Wärme- bzw. Dampfstabilität
- gute chemische Beständigkeit, geringe Entflammbarkeit
- hohe Abriebfestigkeit

Je nach Anwendungsgebiet haben sich einige Adsorbentien durch ihre positiven Eigenschaften etabliert. Ein Überblick über diese Materialien und ihre Anwendungsfelder ist in Tabelle 2.1 ersichtlich.

Tabelle 2.1: Technische Adsorbentien und ihre Anwendungsfelder (Bathen, Breitbach 2001)

Adsorbens	Anwendung in der Gasphase
<i>Kohlenstoffadsorbentien</i>	
Aktivkohle	Abluftreinigung Adsorption von VOC (Volatile Organic Compounds)
Aktivkoks	Dioxin-/ Furan-Adsorption SO _x -NO _x -Abscheidung
Kohlenstoff-Molekularsiebe	Adsorption polarer Stoffe Luftzerlegung
<i>Oxidische Adsorbentien</i>	
Zeolithe	Gastrocknung Abluftreinigung Kohlenwasserstofftrennung Luftzerlegung Adsorption von VOC
Kieselgel	Gastrocknung Geruchsminderung Adsorption von VOC
Tonminerale	Autoabgasreinigung Gasentschwefelung
Aktivtonerde	Abluftreinigung Gastrocknung, -reinigung
<i>Adsorberpolymere + -harze</i>	
Polystyrole, Polyacrylester, phenolische Adsorberharze	Lösungsmittelrückgewinnung Abluftreinigung

2.3 Charakterisierung von Adsorbentien

Als zentrale Aspekte zur Beschreibung von Adsorbentien dienen die Partikelgrößenverteilung, die Dichte, die Porosität, die innere oder spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung, auf welche in den folgenden Kapiteln eingegangen wird.

2.3.1 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgröße ist ein bestimmender Faktor des Stoffaustauschs zwischen fluider und fester Phase und beeinflusst den Druckverlust bei einer Durchströmung der Adsorbenschüttung. Allgemein gilt, dass je kleiner das Partikel ist, desto kürzer sind die Diffusionswege und daraus resultierend ein größerer Stoffaustausch. Im Gegenzug dazu erhöht sich bei kleineren Partikeln der Druckverlust über die Schüttung. Daraus entsteht bei der Auswahl der Partikelgröße ein Optimierungsproblem. Zur Bestimmung der Partikelgröße wird bei der Partikelgrößenmessung für verschiedene Partikelgrößenbereiche die dazugehörigen Anzahl- oder Mengen-/Volumenverteilung aufgezeichnet. Diese Verteilung kann mit diversen Methoden bestimmt werden, welche verschiedene Feinheitsmerkmale der Partikel messen. Da die Partikel in Form und Größe variieren, müssen diese beispielsweise volumetrisch in runde Objekte (Kugeln) umgerechnet werden, damit sie untereinander vergleichbar sind (Bathen, Breitbach 2001).

Dazu wird häufig der Sauter-Durchmesser herangezogen. Dieser beschreibt ein kugelförmiges Partikel mit der gleichen Oberfläche und dem identen Volumen der Partikelmenge. Dazu wird mit Hilfe des bekannten Partikelvolumens V_P :

$$V_P = N_P \cdot V_{Kugel,Sauter} = N_P \cdot \left(\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_{P,32}^3 \right) \quad 2.1$$

und der bekannten Partikeloberfläche A_P :

$$A_P = N_P \cdot A_{Kugel,Sauter} = N_P \cdot (\pi \cdot d_{P,32}^2) \quad 2.2$$

der Sauter- Durchmesser $d_{P,32}$ ausgedrückt:

$$d_{P,32} = 6 \cdot \frac{V_P}{A_P} \quad 2.3$$

Der Index "3" steht für das Volumen, Index "2" für die Oberfläche (Schwister, Leven 2014).

2.3.2 Dichte

Dieses Unterkapitel bezieht sich inklusive Gleichungen und der Nomenklatur auf Bathen, Breitbach 2001. Bei der Angabe der Dichte wird in der Adsorptionstechnik zwischen jener der Einzelpartikel und jener der Partikelschüttung unterschieden. Grundsätzlich werden folgende Dichten angegeben:

$$\rho_{A,wahr} = \frac{m_P}{V_S} \quad 2.4$$

Die wahre Dichte $\rho_{A,wahr}$ aus Gleichung 2.4 ist der Quotient aus trockener Adsorbensmasse m_P und dem reinen Feststoffvolumen V_S , also dem Volumen ohne Berücksichtigung des Porenvolumens.

$$\rho_S = \frac{m_P}{V_{Pore} + V_S} \quad 2.5$$

Die scheinbare Dichte ρ_S (Gleichung 2.5) bildet sich aus dem Quotient der trockenen Masse und dem Gesamtvolumen des Adsorbenskorns einschließlich des Porenvolumens V_{Pore} .

Während sich die bisherig genannten Dichten auf das Einzelpartikel beziehen, ist die Schütt- und Rütteldichte auf die Gesamtschüttung bezogen:

$$\rho_{Schütt}, \rho_{Rüttel} = \frac{m_P}{V_{Pore} + V_S + V_{Lücke}} \quad 2.6$$

Die Schütt- und Rütteldichte ist der Quotient der trockenen Masse und der Summe aus Porenvolumen, Gesamtvolumen des Adsorbenskorns und des Lückenvolumens $V_{Lücke}$ zwischen den einzelnen Partikeln. Der Unterschied zwischen Schütt- und Rütteldichte wird vom Einfüllvorgang bestimmt. Um die Schüttdichte zu ermitteln, wird ein Gefäß einfach befüllt und die Dichte aus der Gesamtpartikelmasse und dem ausgefüllten Gefäßvolumen bestimmt. Bei der Rütteldichte wird während des Einfüllvorgang zusätzlich gerüttelt, um etwaige Lücken zwischen den Einzelpartikeln zu minimieren. Daher ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\rho_{Schütt} \leq \rho_{Rüttel} \quad 2.7$$

2.3.3 Porosität

Die Porosität ist jener Teil des Adsorbensvolumens, welcher nicht von einer festen Phase belegt ist. Es wird zwischen partikel- und schüttungsspezifischen Porositäten unterschieden:

Die innere Porosität ε_P gibt den Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des einzelnen Adsorbenspartikels an. Sie kann aus scheinbarer und wahrer Partikeldichte bestimmt werden (Baten, Breitbach 2001).

$$\varepsilon_P = 1 - \frac{\rho_S}{\rho_{A,wahr}} \quad 2.8$$

Die äußere Porosität ε_L , auch Bettporosität genannt, gibt den Zwischenraumvolumenanteil in der Schüttung an. Sie wird aus der Schütt- und der scheinbaren Dichte bestimmt (Baten, Breitbach 2001).

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_{Schütt}}{\rho_S} \quad 2.9$$

Daraus kann anschließend die Gesamtporosität ermittelt werden (Feichtner 2007):

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L) \cdot \varepsilon_P = 1 - \frac{\rho_{Schütt}}{\rho_{A,wahr}} \quad 2.10$$

2.3.4 Innere oder spezifische Oberfläche

Da die innere Oberfläche des Adsorbenskorns im Vergleich zur äußeren viel größer ist, findet die eigentliche Adsorption dort statt. Einige Gramm Aktivkohle können etwa eine Fläche von 1500m² aufweisen. Die untere Grenze des Porendurchmessers ist durch die Adsorptivmolekülgröße gegeben, diese wären sonst nicht mehr in der Lage in das Adsorbens hineinzudiffundieren. Da der Porendurchmesser umgekehrt proportional der inneren Oberfläche ist, weisen Adsorbentien mit kleinen Poren eine hohe innere Oberfläche auf. Um die spezifische Oberfläche des Adsorbens zu bestimmen, gibt es folgende Standardmessmethoden (Bathen, Breitbach 2001; Bayati, Wycherley 1993):

- Beim Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) wird die Adsorbatmenge oder das verbrauchte Adsorptiv, welches zur vollständigen monomolekularen Bedeckung (Beladung genau einer Molekülschicht) der inneren und äußeren Oberfläche nötig ist, bestimmt. Diese sogenannte Monoschichtkapazität kann mit Hilfe der BET-Gleichung aus der Adsorptionsisotherme berechnet werden. Als Messgase werden üblicherweise Stickstoff oder Edelgase verwendet.
- Das speziell für Aktivkohle entwickelte Iod-Verfahren beruht auf der Adsorption von Iod aus wässriger Lösung und gibt die adsorbierte Iod-Menge an 1g Aktivkohle an, wenn die Iodkonzentration im Filtrat 0,01mol/l beträgt.

- Analog zum Iodtest gibt es den Kohlenstofftetrachlorid-Test. Hier wird Kohlenstofftetrachlorid verwendet und aus der Beladung das Porenvolumen berechnet.

2.3.5 Porenradienverteilung

Die Porengröße ist ein weiterer Einflussfaktor für die Adsorption. Im IUPAC-Standard (International Union of Pure and Applied Chemistry) wird in folgende vier Porengrößenbereiche unterschieden:

Tabelle 2.2: Einteilung der Porenklassen nach IUPAC (Goedecke 2006)

Porenklassen	Porendurchmesser [nm]
Submikroporen	< 0,4
Mikroporen	0,4 - 2,0
Mesoporen	2,0 - 50
Makroporen	> 50

Die Porenklassendurchmesser werden durch unterschiedliche Messmethoden beurteilt. So werden etwa Makro- und Mesoporen mit Stickstoffsorption bestimmt, während Mikroporen durch Adsorption von z.B. Stickstoff, Benzol und Wasserdampf ermittelt werden (Kümmel, Worch 1990).

Ein Großteil der Adsorbentien weist eine breite Porenradienverteilung mit diversen Maxima auf. Wobei die größeren Makro- und Mesoporen überwiegend für Transportvorgänge dienen, während die kleineren Mikroporen hauptsächlich zur Adsorption dienen (Bathen, Breitbach 2001).

2.4 Detaillierte Beschreibung technischer Adsorbentien

Im Wesentlichen werden technische Adsorbentien, wie aus Tabelle 2.1 zu entnehmen, in drei große Gruppen unterteilt:

- Kohlenstoffhaltige Adsorbentien
- Oxidische Adsorbentien
- Polymere Adsorbentien

Da bei den späteren Teststandversuchen Aktivkohle zur Anwendung kam, welche unter die kohlenstoffhaltigen Adsorbentien fällt, wird auf dieses Adsorbens etwas näher eingegangen.

2.4.1 Kohlenstoffhaltige Adsorbentien

Hierbei handelt es sich um kohlenstoffhaltige, amorphe Feststoffe wie etwa Aktivkohle, Aktivkoks oder Kohlenstoffmolekularsiebe mit hydrophoben Eigenschaften, die zu den technisch nennenswertesten Adsorbentien zählen. Sie adsorbieren vorzugsweise unpolare und organische Adsorptive. Die in der Gastrennung eingesetzten Adsorbentien werden durch die mittlere Korngröße und den größten und kleinsten Korndurchmesser charakterisiert. Durch die infolge des Verpackungsvorgangs, des Transports und des Einfüllvorgangs in den Adsorber hervorgerufene Belastung des Adsorbens kann Brüche des Guts nach sich ziehen. Diese Veränderung der Adsorbensgröße wird tabellarisch oder grafisch als Korngrößenverteilung angegeben (Schönbucher 2002).

Ein weiterer größenabhängiger Faktor ist der kritische Moleküldurchmesser. Dieser gibt die kleinstmögliche Projektionsfläche einer Substanz an und somit wie klein eine Pore sein darf, damit ein Molekül durch diese Pore diffundieren kann (Bathen, Breitbach 2001).

2.4.1.1 Aktivkohle und -koks

Die Aktivkohle ist als ein kohlenstoffhaltiges Produkt mit einer porösen Struktur (Porenvolumen $> 0,2\text{cm}^3/\text{g}$) und einer großen inneren Oberfläche ($> 400\text{m}^2/\text{g}$) mit einem Porendurchmesser bis zu einer minimalen Größe von $0,3\text{nm}$ definiert, an dessen inneren Oberfläche sich Moleküle anlagern können (Henning, Degel 1991).

Sie wird dem Anwendungsfall entsprechend in Pulverform als Pulverkohle oder körnig als Granulat bzw. als zylindrisch gepresste Formkohle verwendet. Der Vorteil der Pulverkohle ist das schnellere Erreichen des Gleichgewichtszustandes, wobei Granulate und Formkohlen technisch besser handhabbar sind (Ulbig 1999).

Als Ausgangsmaterial für Aktivkohle dienen kohlenstoffhaltige Materialien wie etwa Holz, Torf, Holz- und Steinkohle, Nussschalen und Lignite. Das Porensystem und damit die Aktivität der Aktivkohle wird entweder durch Gasaktivierung oder durch chemische Aktivierung erzeugt (Kast 1988).

Bei der Gasaktivierung wird bereits verkohltes Material in einem oxidierenden Gasstrom aus Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid oder deren Gemisch bei Temperaturen

von bis zu 1000°C behandelt. Dabei wird ein Teil des Kohlenstoffs im letzten Verfahrensschritt vergast und es bildet sich ein poröses und hochaktives Adsorbens (Bertau et al. 2013).

Aus Elementaranalysen ist ersichtlich, dass Aktivkohlen zu über 95% aus Kohlenstoff bestehen, jedoch auch Mineralien der Asche, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten. Durch die wahllose Anordnung der Graphitkristalliten des Kohlenstoffs, der gefalteten Aromateneinheiten und des amorphen Kohlenstoffs entsteht die Porenstruktur der Aktivkohle. In Abbildung 2.2 ist beispielhaft das spezifische Volumen der Poren, bezogen auf die Gesamtmasse des unbeladenen Adsorbens, dreier Aktivkohlen und zweier Aktivkokse in Abhängigkeit des Porenradius dargestellt (Bathen, Breitbach 2001).

Es ist zu erkennen, dass Aktivkohle im Vergleich zu Aktivkoks ein höheres Porenvolumen und mehr Mikroporen aufweist. Dies ist auf die zusätzliche Aktivierung der Aktivkohle im Produktionsprozess zurückzuführen. Daneben sind ausgeprägte Makroporen vorhanden, welche zwar wenig zur Oberfläche beitragen, jedoch die Diffusion ins Innere ermöglichen (Kast 1988).

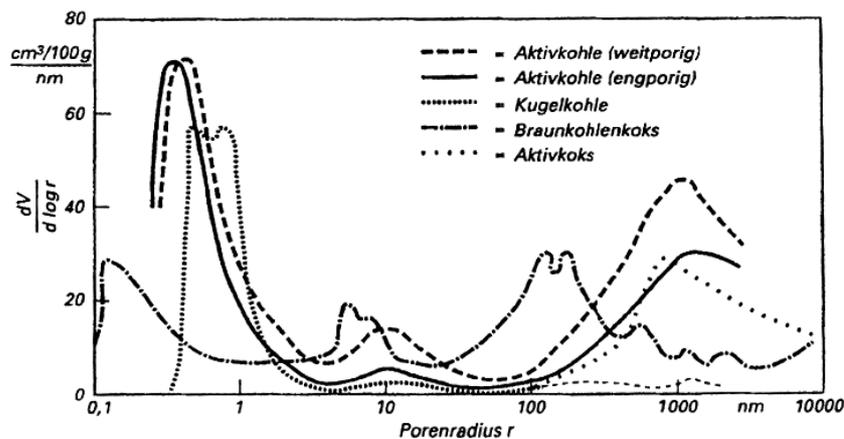


Abbildung 2.2: Differentielle Porenradienverteilung von
kohlenstoffhaltigen Adsorbentien (VDI 1998)

Die Oberfläche der Aktivkohle ist aufgrund der Kohlenstoffstruktur im Wesentlichen unpolar. Am Rand der Kristallite befinden sich jedoch chemisch nicht gesättigte Kohlenstoff-Atome, die als "aktive Zentren" Reaktionen mit Wasser- und Sauerstoff eingehen können. Dadurch bilden sich größtenteils saure aber auch basische Oberflächenoxide aus (Vartapetyan et al. 1995).

Desweiteren ist die Oberschicht überwiegend hydrophob und organophil, wodurch ein Adsorptiv aus wässrigen Lösungen umso besser adsorbiert wird, je weniger wasserlöslich es ist. Durch die hydrophobe Oberflächenbeschaffenheit ist die Adsorption von

Wasserdampf bei niedrigen Dampfdrücken sehr gering. Erst bei relativen Dampfdrücken von etwa 40 - 50% (zwischen dem eingestellten- und dem Sättigungsdampfdruck) steigt die Wasserbeladung durch die Kapillarkondensation stark an. Solange der Wasserdampfpartialdruck im Gasstrom klein ist, wird die Adsorption von Organika kaum beeinträchtigt. Durch diese Eigenschaft eignen sich Aktivkohlen zur Aufarbeitung feuchter Gase oder Luft (Huggahalli, Flair 1996).

Anwendung findet Aktivkohle unter anderem bei der Wasserreinhaltung, insbesondere zur Entfettung, Entölung und Entfärbung von Flüssigkeiten, bei der Entfernung von organischen Substanzen aus Trink-, Brauch- und Abwasser sowie zur Abluftreinigung (Schönbucher 2002).

Um die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle für längere Zeit zu gewährleisten, muss diese regeneriert werden. Das bedeutet, dass die anhaftenden Moleküle vom Feststoff gelöst, sprich desorbiert werden müssen. Dies erfolgt, je nach anhaftenden Molekülen mit zum Beispiel Wasserdampf bei Temperaturen von bis 140°C. Gehen Stoffe an der Aktivkohle eine wesentlich stärkere Bindung ein, so ist eine Reaktivierung der Aktivkohle von Nöten. Dieser Prozess wird außerhalb des Adsorbers, meist mittels Wasserdampf bei einer Temperatur von bis zu 900°C durchgeführt. Dabei wird das Adsorpt zunächst verkohlt und der gebildete Pyrolysekoks anschließend vergast. Ob eine Regeneration ausreicht oder eine Reaktivierung durchgeführt werden muss, hängt im Allgemeinen von den adsorbierten Stoffen und der tolerierten Restbeladung ab (Lohrengel 2012).

Beim Aufheizvorgang werden zunächst die adsorbierten Substanzen bei bis zu 150°C verdampft, bevor die meisten organischen Substanzen zwischen 150 - 600°C pyrolysieren und sich in flüchtige Komponenten aufspalten bzw. zum Teil karbonisieren. Zur Reaktivierung wird weiter auf 1000°C erhitzt, um den verbleibenden Teil durch gezielte Oxidation zu entfernen und den gebildeten Pyrolysekoks zu vergasen. Durch die Regeneration bzw. Aktivierung entstehen jedoch Kohleverluste, welche durch Pyrolyse, das Ein- und Ausfüllen in den Adsorber, beim Transport und weitere Bearbeitungsmaßnahmen bis zu 18Vol.% ausmachen können (Henning 1998).

2.4.1.2 Kohlenstoffmolekularsiebe

Kohlenstoffmolekularsiebe haben eine definierte Porenstruktur, deren mittlere Porendurchmesser in der Größenordnung der kritischen Moleküldurchmesser von 0,4 bis 0,9nm liegen (Ruthven 1984).

Die relativ kleinen Porendurchmesser der Kohlenstoffmolekularsiebe ermöglichen somit die Gastrennung durch die Ausnutzung unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der Trennung von kleinen Gasmolekülen wie Sauerstoff von Stickstoff, Kohlendioxid von Methan oder Ethylen von Ethan. Da sich Kohlenstoffmolekularsiebe gegenüber Wasserdampf ähnlich wie Aktivkohle verhalten, sind sie auch zur Trennung von feuchten Gasen geeignet (Bathen, Breitbach 2001).

2.4.2 Oxidische Adsorbentien

Diese haben den Vorteil, dass ihre Adsorptionskapazität mittels Oxidation des Adsorpts mit Sauerstoff oder Luft wiederhergestellt werden kann. Die exotherme Reaktion muss allerdings so gesteuert werden, dass es nicht infolge hoher Temperaturgradienten im Korninneren zu Wärmespannungen und damit eingehend zu Strukturveränderungen des Adsorptionsmittels führen kann (Brauer 1996).

2.4.2.1 Kieselgel

Kieselgel ist unter seinem Handelsnamen, Silikagel besser bekannt. Es handelt sich um einen porösen Feststoff aus amorphem Siliziumdioxid (ca. 99%) mit Porendurchmessern von 2 bis 12,5nm (Goedecke 2006).

Das Kieselgel wird durch Reaktionen gelöster Alkalisilikate mit Mineralsäuren erzeugt (Weis 1979).

Durch Variation der Produktion und spezielle Behandlung während des Wasch- und Trocknungsvorgangs können unterschiedliche Porenstrukturen hergestellt werden. Abhängig davon, ob die Wäsche sauer oder alkalisch erfolgt, erhält man engporige oder weitporige Kieselgele. Die Trocknungstemperaturen sind üblicherweise oberhalb von 100°C, zur Erhöhung der Wasserfestigkeit bei engporigen Gelen auch über 400°C. Die Porengröße kann aber nicht beliebig verkleinert werden, da bei weiterer Temperaturerhöhung das Kieselgel Schaden nimmt. Der Unterschied zwischen engporigen und weitporigen Kieselgelen ist auch anhand deren Sorptionsisothermen in Abbildung 2.3 gut ersichtlich. Engporige Gele haben eine höhere Aufnahme bei niedrigen Dampfdrücken und erreichen eine maximale Kapazität durch Porenfüllung bei einem relativen Dampfdruck von 100%. Weitporige Gele haben eine kleinere innere Oberfläche und damit eine geringere Beladung bei niedrigen Dampfdrücken. Bei hohen Dampfdrücken füllen sich aufgrund der Kapillarkondensation, erkennbar durch den starken Anstieg der Beladung, auch die weiten Poren (Kast 1988).

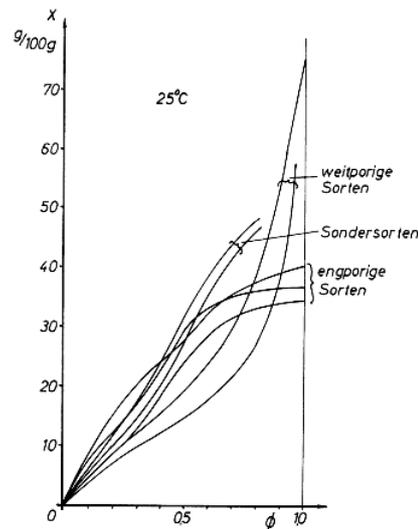


Abbildung 2.3: Sorptionsisothermen von Wasser an verschiedenen Kieselgelen (Kast 1988)

Anwendung finden Kieselgele aufgrund ihrer hohen Kapazität für Wasserdampf vor allem für die Trocknung von Luft und Gasen, insbesondere bei der Erdgasaufbereitung, der Trocknung von Sauerstoff, Schutzgasen, Fluorwasserstoffen oder anderen technischen Gasen (Kast 1988).

2.4.2.2 Zeolithe

Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate mit definierter Gitterstruktur, welche natürlich vorkommen oder synthetisch hergestellt werden können (Bathen, Breitbach 2001).

Diese definierte Gitterstruktur weist praktisch keine Porengrößenverteilung auf, sondern ist vielmehr durch eine einzelne Porengröße gekennzeichnet. Dadurch, dass andere Adsorbentien eine Porengrößenverteilung aufweisen, unterscheidet sich die Zeolithe davon grundlegend (Ruthven 1984).

Dieses als Molekularsieb bekannte Adsorbent besteht aus Aluminosilikaten, die aus kristallinen AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern als den primären Bauelementen aufgebaut sind. Diese Tetraeder können in unterschiedlichster Weise zu den sekundären Baueinheiten verbunden werden, wobei zum Ausgleich der negativen Ladung des AlO_4 -Tetraeders Metall-Ionen des Calciums, Natriums oder Kaliums eingebaut werden. Aus diesen Baueinheiten werden Kubooktaeder geformt, die sich zu einem Zeolith-Kristall Typ A anordnen. Das linke Bild (a) in Abbildung 2.4 zeigt diesen Würfel-Aufbau des Zeolith Typ A, dessen Hohlraum einen Durchmesser von 1,1nm und eine Öffnung von 0,42nm aufweist. Beim Zeolith Typ X und Y (b) sind die sechseckigen Flächen über Prismen miteinander verbunden, dessen Inneres über eine Öffnung von 0,74nm zugänglich ist.

Die leicht austauschbaren Kationen erlauben eine Modifizierung der Molekularsiebe, womit die Zugangsporen erweitert oder verengt werden können (Kast 1988).

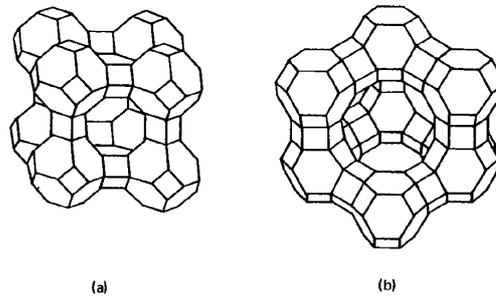


Abbildung 2.4: (a) Käfig des Zeoliths Typ A und (b) Käfig des Zeolithen vom Typ X und Y (Ruthven 1984)

Durch ihre selektiven Trenneigenschaften werden Zeolithe für eine Vielzahl an Trennproblemen verwendet. Bei großtechnischen Adsorptionsverfahren zur Behandlung von Gasen etwa zur (Kast 1988):

- Trocknung von Luft und anderen Gasen
- Abtrennung aus Rauchgasen
- Trennung von Stickstoff und Sauerstoff
- Trennung von Kohlenwasserstoffen aus Luft
- Abtrennung von Kohlendioxid aus Erdgas und Raffineriegasen
- Wasserstoff-Reinigung aus Raffineriegasen

2.4.2.3 Aktivtonerde

Aktivtonerde wird entweder direkt aus Aluminiumhydroxid (Bauxit) oder durch Fällung aus Aluminiumsalzlösungen gewonnen (Kast 1988).

In folgedessen ist es eine poröse Form des Aluminiumoxids und besitzt eine große innere Oberfläche. Die Adsorptionseigenschaften sind dem Kieselgel sehr nahe. Im Vergleich zu Kieselgel ist bei geringer Temperatur die Kapazität für Wasser geringer, bei erhöhter Temperatur allerdings größer (Ruthven 1984).

Dadurch wird Aktivtonerde vor allem für die Trocknung heißer Gase verwendet. Durch den Nachteil, dass sie bei niedrigen Dampfdrücken eine geringere Kapazität als Molekularsiebe aufweist, findet sie immer weniger Verwendung. Primär wird Aktivtonerde als Katalysatorträger eingesetzt (Kast 1988).

2.4.3 Polymere Adsorbentien

Adsorberpolymere sind synthetisch hergestellte, poröse Polymere mit großen inneren Oberflächen. Ausgangsprodukte sind in der Regel Styrol und Divinylbenzol oder

Acrylsäureester und Divinylbenzol sowie Phenyl-Fomaldehyd-Harze. Das Adsorptionsverhalten ist vergleichbar mit jener der Aktivkohle. Adsorberpolymere weisen keine funktionellen Gruppen auf, weshalb der Adsorptionsvorgang als reine Physisorption beschrieben werden kann. Grundsätzlich werden die folgenden drei Adsorberpolymere unterschieden (Baten, Breitbach 2001):

- gelförmige oder mikroporöse Adsorberpolymere
Porendurchmesser $< 3\text{nm}$ mit großer innerer Oberfläche bis zu $1400\text{m}^2/\text{g}$
- makroporöse oder makroretikuläre Adsorberpolymere
Porendurchmesser $1 - 400\text{nm}$ mit niedriger innerer Oberfläche $< 800\text{m}^2/\text{g}$
- nachvernetzte Adsorberpolymere
Porendurchmesser $0,5 - 10\text{nm}$

Durch einen gezielten Produktionsvorgang lassen sich die Porenstruktur, die innere Oberfläche und die Polarität der Adsorberpolymere gezielt einstellen. Aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität lassen sich Adsorberpolymere auch in Wirbelbettverfahren einsetzen. Die einfache Regenerierung durch Extraktion oder pH-Wert-Verschiebung bringt einen weiteren Vorteil gegenüber der Aktivkohle (Sattler 1995).

Verwendung finden Adsorberpolymere bei der Lösungsmittelrückgewinnung oder der Abluftreinigung (Kane et al. 1998).

2.5 Adsorptionsvorgang

Die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge setzen sich aus einem Zusammenspiel von verschiedenen konvektiven und diffusiven Stofftransportprozessen zusammen. Diese Vorgänge werden in nachfolgendem Kapitel beschrieben und sind mit der eigentlichen Adsorption/Desorption sowie diversen Wärmetransport- und Wärmeleitungsvorgängen gekoppelt (Bathen, Breitbach 2001).

2.5.1 Adsorptionsschritte

Der Adsorptionsvorgang kann modellhaft als eine Abfolge mehrerer Teilschritte beschrieben werden (Bathen, Breitbach 2001):

Eine grafische Erläuterung dazu ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

1→2 Das Adsorptiv-Molekül gelangt aus dem umgebenden Fluid durch konvektive und diffusive Transportmechanismen an die Grenzschicht des Adsorbenskorns.

2→3 Mittels Diffusion wird das Molekül durch die Grenzschicht transportiert. Zur Vereinfachung wird üblicherweise ein linearer Konzentrationsgradient im Grenzfilm angenommen.

3→4 Das Molekül wird anhand verschiedener Diffusionsmechanismen in den Poren des Adsorbens durch einen exothermen Vorgang eingelagert. Da die Adsorption im Regelfall nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, kommt man zur Annahme, dass die Adsorption unendlich schnell abläuft und man vernachlässigt daher häufig die Kinetik. Dadurch ergibt sich folgende Gleichgewichtsreaktion:



4→5 Die durch diesen Vorgang frei werdende Adsorptionswärme wird größtenteils durch Wärmeleitung im Adsorbens an dessen Oberfläche transportiert. Durch die Porenstruktur der Adsorbentmaterialien haben diese jedoch eine relativ schlechte Wärmeleitfähigkeit.

5→6 Der Wärmetransport von der Oberfläche durch die Grenzschicht wird analog dem Stofftransport durch die Grenzschicht (2→3) als Wärmeleitung gehandhabt.

6→7 Die freiwerdende Energie wird durch Konvektion und Wärmeleitung an das umgebende, freie Fluid übertragen.

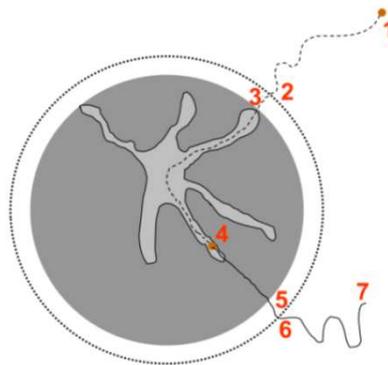


Abbildung 2.5: Teilschritte der Adsorption (Bathen, Breitbach 2001)

2.5.2 Wirkende Kräfte

Um ein Molekül, Atom oder Ion an der Oberfläche eines Festkörpers adsorbieren zu können, muss eine erforderliche Energie aufgebracht werden. Die schwächste dieser Bindungsarten ist die van-der-Waal'sche. Da sie keine Veränderung der Orbitalstruktur bewirkt, ist sie ein Vertreter der physikalischen Bindungstypen. Jedes Molekül ist mehr

oder weniger stark polarisiert, somit kann die negative Elektronenwolke relativ zum Kern verschoben werden. Wenn solch ein Molekül und ein Festkörper in Nachbarschaft gebracht werden, findet eine kleine Verschiebung der Elektronenwolke statt, sodass jeder der beiden Partner einen Dipol bildet. Die hier herrschenden Dipol-Dipol-Kräfte werden als van-der-Waals-Energie bezeichnet. In Abbildung 2.6 ist die potentielle Energie E der Entfernung z zwischen einem Gasmolekül und der Oberfläche des Festkörpers gegenübergestellt. Die hier aufgetragene Gesamtenergie besteht aus der Energie des Festkörpers und jener des zu adsorbierenden Moleküls. Ist die Entfernung von Molekül zu Oberfläche unendlich, so wird die Energie null. Nähert sich das Molekül der Festkörperoberfläche sehr nahe an, verursacht die van-der-Waals-Energie eine Erniedrigung der Systemenergie, die Anziehungskräfte überwiegen. Wird der Abstand z_0 erreicht, so ist die potentielle Energie E am niedrigsten ($E(z_0)=E_B$) und das Molekül wird am Festkörper gebunden. Aufgrund der starren Atome des Festkörpers kann das adsorbierende Molekül nicht die Lage $z=0$ erreichen (Hauffe, Morrison 1973).

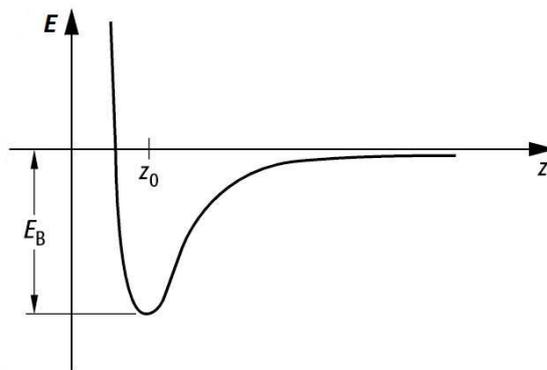


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der van-der-Waals-Energie
(in Anlehnung an Hauffe, Morrison 1974)

Es existieren aber auch andere, stärkere physikalische und chemische Wechselwirkungen, welche für den Zustand und das Ausmaß der Adsorption maßgebend sein können.

Um eine stärkere, chemische Bindung einzugehen, wird häufig beobachtet, dass ein Molekül an der Adsorbensoberfläche zerfällt und atomar vorliegt. Als Beispiel wird die Adsorption eines Wasserstoffmoleküls H_2 gewählt. Bei H_2 wird erwartet, dass sich das Molekül während der Adsorption in zwei Atome spaltet. Damit ein solcher Schritt möglich ist, muss eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Die in Abbildung 2.7 mit "M" bezeichnete Kurve entspricht jener aus Abbildung 2.6. Dieser Verlauf zeigt die Energie des gesamten Systems, wenn sich ein Molekül (z.B. Wasserstoff) der Oberfläche eines Festkörpers nähert. Die Energie ist, analog der van-der-Waals-Energie am Abstand z_0 am geringsten. Die Kurve "A" stellt die Systemenergie dar, wenn sich zwei

Atome der Oberfläche nähern. Die Größe E_{Dis} ist die je Molekül (z.B. H_2) erforderliche Energie um es in zwei Atome zu spalten. In unmittelbarer Oberflächennähe wird eine relativ große Bindungsenergie beobachtet, welche sich aus der Summe von $E_{\text{A}} + E_{\text{Dis}}$ zusammensetzt. Wenn sich ein Molekül erst spaltet und die Atome dann adsorbieren, ist die Netto-Bindungsenergie je Molekül E_{A} . Um ein Atom zu adsorbieren, kann das Molekül in der "unendlichen" Gasphase dissoziieren, wofür die Aktivierungsenergie E_{Dis} notwendig wäre (Hauffe, Morrison 1973).

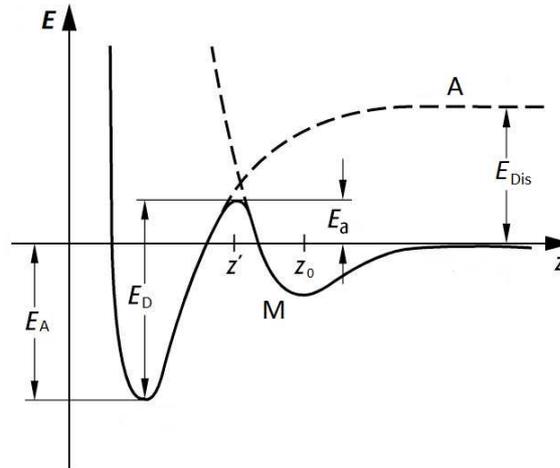


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Physisorption und der Chemisorption des Moleküls nach der Dissoziation (in Anlehnung an Hauffe, Morrison 1974)

Normalerweise ist die Aktivierungsenergie aber wesentlich kleiner als dieser Wert. Wenn ein Molekül die Entfernung z' (Abstand des Schnittpunkts der beiden Kurven) erreicht, ist die Systemenergie gleich oder unabhängig davon, ob die adsorbierenden Teilchen aus Molekülen oder Atomen bestehen. Deshalb ist es möglich, dass sich die Moleküle während der Adsorption spalten und als Atome chemische Adsorptionsbedingungen eingehen. Um diesen Zustand erreichen zu können, wird nur die Energie E_{a} benötigt, welche viel kleiner als E_{Dis} ist. Diese Energie E_{a} wird als Höhe der Aktivierungsenergie für die Chemisorption bezeichnet. Während zur Desorption die physisorbierten Moleküle nur die Energie an der Stelle z_0 aufbringen müssen, ist für die Desorption der chemisorbierten Moleküle eine Energie von E_{D} notwendig. Grundsätzlich ist die van-der-Waal'sche Adsorption eine Ausnahme, bei welcher man keine Aktivierungsenergie findet. Alle anderen Adsorptionsabläufe benötigen eine Aktivierungsenergie (Wedler 1970; Hauffe, Morrison 1973).

2.6 Adsorptions-Isothermen

Im Allgemeinen kann die Adsorption, wie schon in Kapitel 2.5 beschrieben, als eine Verteilung der Teilchen zwischen der Gas- und Festkörperphase mit einer Dichte-Anhäufung an der Festkörperoberfläche aufgefasst werden. Diese Verteilung kann mittels Volumenkonzentration in der Gasphase und einer Oberflächenkonzentration der adsorbierten Teilchen je Fläche charakterisiert werden. Da die Oberfläche eines pulverförmigen Feststoffs häufig nicht bekannt ist, ist es sinnvoll die adsorbierte Menge in ml/g bei einem bestimmten Druck p und einer Temperatur T anzugeben. Zur Charakterisierung werden aus praktischen Gründen meist sogenannte Adsorptionsisothermen verwendet. Diese charakterisieren die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Partialdruck in der Gasphase bei konstanter Temperatur. In der Praxis wird häufig eine phänomenologische Klassifizierung der Isothermenformen in fünf Standardtypen verwendet. Abbildung 2.8 zeigt die Klassifizierung nach Brunauer, Emmet und Teller (BET), die von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) um eine sechste Isothermenform, welche die stufenweise Adsorption an nicht-porösen Feststoffen zeigt, erweitert worden ist (Bathen und Breitbach 2001).

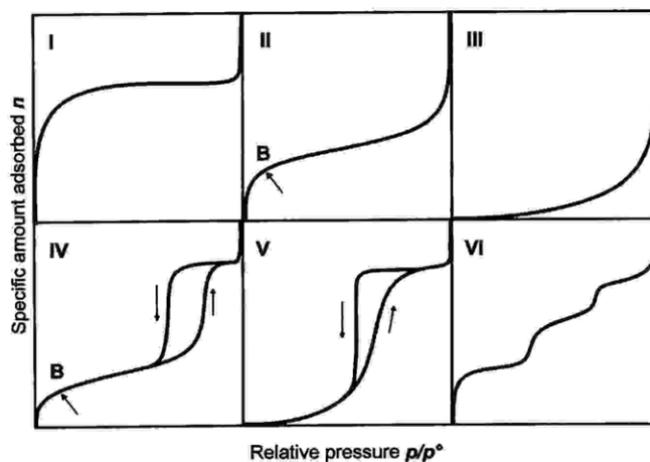


Abbildung 2.8: Klassifizierung der Isothermentypen (Sing et al. 1985)

Der reversible Isothermentyp I ist durch einen sehr steilen Anstieg bei geringer Adsorptivbeladung, sowie einem Plateauwert, der bereits bei relativ geringen Adsorptivkonzentrationen im Fluid erreicht wird, gekennzeichnet. Die Beladung erfolgt nur einschichtig, was als monomolekular bezeichnet wird (Lohrengel 2012).

Dieser Typ ist charakteristisch für mikroporöse Substanzen mit relativ kleiner äußerer Oberfläche, wie zum Beispiel für Aktivkohle und kann mittels Langmuir-Gleichung beschrieben werden.

Beim reversiblen Typ II ist der Verlauf bis zum Punkt B analog dem Typ I. An diesem Punkt ist die erste Monolage vollständig belegt. Durch weitere Drucksteigerung wird eine mehrschichtige Adsorption erreicht. Diese Isothermenart findet man vorallem bei unporösen oder mikroporösen Feststoffen. Bei hohen Drücken verläuft die Kurve gegen unendlich, da in diesem Bereich fast nur noch reines Adsorpt vorliegt (Lauth, Kowalczyk 2016).

Mathematisch kann dieser Isothermen-Typ mittels BET-Gleichung formuliert werden. Ein Beispiel dieses Typs ist die Adsorption von Stickstoff an Kieselgel (Bathen, Breitbach 2001).

Der Typ III weist keine identifizierbare Monolage auf. Er zeigt einen potential-funktionalen Zusammenhang zwischen Adsorberbeladung und Adsorptivkonzentration. Es adsorbieren zunächst nur wenige Moleküle bis sich eine kleine Insel von Molekülen an der Oberfläche gebildet hat. Durch starke Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen wird die weitere Adsorption erleichtert. Mathematisch kann dieser Typ über eine Freundlich-Gleichung beschrieben werden. Als Beispiel kann die Adsorption von Ammoniak an Graphit genannt werden (Keil 1999).

Ein charakteristisches Merkmal der Typ IV-Isotherme ist die Adsorptionshysterese, welche einen wellenförmigen Verlauf mit Zwischenplateau aufweist. Diese Hysterese zwischen Ad- und Desorption resultiert aus der Kapillarkondensation. Der erste Teil entspricht dem selben Verlauf wie des Typs II, wobei im Bereich B die Monolage belegt ist. Die Adsorption verläuft bis zu einem Grenzwert, der dem vollständigen Füllen des Porenvolumens am äußeren Rand des Festkörpers entspricht (Aligizaki 2006).

Dieser Isothermentyp tritt unter anderem bei Wasserdampf-Silikagel-Systemen auf (Bathen, Breitbach 2001).

Typ V-Isothermen sind eine seltene Form und stellen eine Kombination von Isothermen des Typs I und III dar. Bei niedrigem Druck kann nur eine geringe Adsorption an der Oberfläche erreicht werden. Die Hysterese wird wie jene der Typ IV-Isothermen durch Kapillarkondensation gebildet. Zu beobachten ist dieser Verlauf bei Wasserdampf-Aktivkohle Systemen (Bathen, Breitbach 2001).

Der Typ VI veranschaulicht einen fast kaum vorkommenden Fall einer schrittweise verlaufenden Mehrschichtadsorption an einer nicht-porösen Oberfläche. Diese Art tritt bei der Adsorption von Stickstoff an graphitisiertem Ruß auf (Heitling et al. 2016).

Mithilfe dieser sechs Klassifizierungen konnten Modellgleichungen und Theorien zur Beschreibung des Gleichgewichts unterschiedlicher Adsorptionssysteme erstellt werden.

Nachfolgend werden die bekanntesten und gebräuchlichsten Einkomponenten-Isothermen vorgestellt.

2.6.1 Henry Gleichung

Unter der Annahme, dass

- alle Adsorptionsplätze energetisch äquivalent sind
- alle Adsorptionsplätze besetzt werden können
- keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten

kann ein linearer Zusammenhang für das Gleichgewicht zwischen Adsorptiv-Partialdruck und der Beladung des Adsorbens formuliert werden (Bathen, Breitbach 2001):

$$X_{Gl}(T) = k_H(T) * p_A \quad 2.11$$

Die Proportionalitätsfaktor $k_H(T)$ dieser Gleichung wird als Henry-Konstante bezeichnet. Sie lässt sich mit der van't Hoff'schen Reaktionsisobare berechnen und nimmt mit ΔH_0 als der Enthalpiedifferenz zwischen der adsorbierten und fluiden Phase die folgende Form an (Feichtner 2007):

$$k_H(T) = k_0 e^{\frac{-\Delta H_0}{RT}} \quad 2.12$$

2.6.2 Adsorptions-Isotherme nach Langmuir

Zur Beschreibung der Adsorption verdient die Langmuir-Gleichung (Typ I) besonders viel Aufmerksamkeit, da mit ihr zahlreiche experimentelle Ergebnisse in erster Näherung richtig beschrieben werden können. Es ist allerdings zu beachten, dass es sich um die Adsorption elektrisch neutraler Teilchen handelt. Bei Vorliegen neutraler Teilchen findet die chemische Thermodynamik ihr Anwendung, bei elektrisch geladenen Teilchen jedoch die elektrochemische Thermodynamik (Hauffe, Morrison 1974).

Zur Formulierung der Langmuir-Gleichung wird nach Bathen, Breitbach 2001 angenommen, dass:

- alle Adsorptionsplätze energetisch äquivalent sind
- alle Adsorptionsplätze besetzt werden können
- keine Wechselwirkung zwischen den Adsorpt-Molekülen stattfindet
- die fluide Phase dem idealen Gasgesetz gehorcht
- eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche stattfindet

- keine Kapillarkondensation auftritt

Somit gilt für ein dynamisches Gleichgewicht, dass die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich sein müssen (Bathen, Breitbach 2001):

$$\dot{X}_{Adsorption} = \dot{X}_{Desorption} \quad 2.13$$

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist dem Adsorptiv-Partialdruck in der fluiden Phase p_A und dem unbesetzten Anteil der Adsorbensoberfläche $(1-\theta)$ proportional. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist proportional zum belegten Oberflächenanteil θ und der Anzahl der Adsorptiv-Moleküle, welche bei einem Partialdruck des Adsorptivs in der Adsorpt-Phase p_{Ads} die Adsorptionenthalpie Δh_{Ads} aufbringen können, wobei Δh_{Ads} bei der Desorption zugeführt werden muss. Als Proportionalitätskonstanten werden die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bezeichnet. Daraus lässt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$k_1 \cdot (1 - \theta) \cdot p_A = k_2 \cdot \theta \cdot p_{Ads} \cdot e^{\frac{-\Delta h_{Ads}}{RT}} \quad 2.14$$

Wird der belegte Oberflächenanteil θ als Verhältnis der realen Beladung des Adsorbens zur maximalen monomolekularen Beladung, wie in Gleichung 2.15 dargestellt:

$$\theta(T) = \frac{X(T)}{X_{mon}(T)} \quad 2.15$$

und fasst die Vorfaktoren zu einem Summenparameter $b(T)$ zusammen, so erhält man, vereinfacht, die "klassische" Langmuir-Gleichung für eine Gleichgewichtsbeladung $X_{Gl}(T)$ mit den Parametern $X_{mon}(T)$ und $b(T)$:

$$X_{Gl}(T) = X_{mon}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad 2.16$$

Der Summenparameter $b(T)$ kann nach Lohrengel 2012 unter Berücksichtigung der Bindungsenthalpie h_B , welche die Differenz der Adsorptionenthalpie h_{Ads} und Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs h_V darstellt,

$$\Delta h_B = \Delta h_{Ads} - \Delta h_V \quad 2.17$$

sowie der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption k_1 und der Desorption k_2 berechnet werden:

$$b(T) = \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{\frac{h_B}{R \cdot T}} \quad 2.18$$

Desweiteren gibt es eine grafische Möglichkeit zur Bestimmung des Summenparameters $b(T)$ und der monomolekularen Beladung $X_{mon}(T)$. Nach Reschetilowski 2015 führt man zunächst eine Linearisierung der Gleichung 2.16 durch:

$$\frac{p_A}{X_{Gl}(T)} = \frac{1}{b(T) \cdot X_{mon}} + \frac{p_A}{X_{mon}} \quad 2.19$$

und nimmt dann eine grafische Darstellung der Abhängigkeit $\frac{p_A}{X_{Gl}} = f(p_A)$ vor.

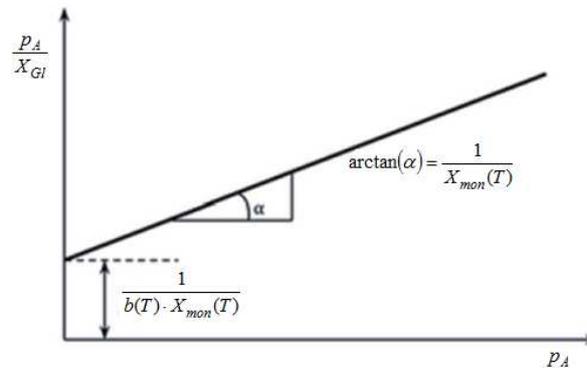


Abbildung 2.9: Bestimmung der Langmuir-Konstanten (in Anlehnung an Reschetilowski 2015)

Die erstellte Gerade, deren Ordinatenabstand $\frac{1}{b(T) \cdot X_{mon}(T)}$ und deren Steigung $\frac{1}{X_{mon}(T)}$ beträgt, bestätigt die Gültigkeit der Langmuir-Gleichung für experimentelle Messungen die auf der Geraden liegen. Unter dieser Voraussetzung lassen sich der Summenparameter $b(T)$ und $X_{mon}(T)$ ermitteln.

2.6.3 Adsorptions-Isotherme nach Brunauer, Emmet und Teller

Alle aus der Literatur entnommenen Gleichungen und Inhalte dieses Unterkapitels, stammen aus Bathen, Breitbach 2001. Wie schon im Überkapitel 2.6 bereits erklärt wurde, geht das BET-Modell von einer Typ II-Isotherme und mehreren Molekülschichten aus. Die Langmuir-Isotherme wurde durch die Annahme erweitert, dass die Adsorptionseenthalpie Δh_{Ads} aus der Summe der Bindungseenthalpie h_B und der Verdampfungseenthalpie Δh_V besteht. Die Adsorptionseenthalpie kann durch Umformen der Gleichung 2.17 ausgedrückt werden:

$$\Delta h_{Ads} = \Delta h_B + \Delta h_V \quad 2.20$$

Brunauer, Emmet und Teller nehmen an, dass die erste Schicht an Adsorpt-Molekülen adsorbiert wird, d.h. die gesamte Adsorptionseenthalpie Δh_{Ads} wird frei, während die weiteren Schichten nur noch kondensieren und somit nur mehr die Verdampfungseenthalpie Δh_V frei wird. Daraus wurde Gleichung 2.21 entwickelt:

$$X_{Gl}(T) = X_{mon}(T) \frac{\frac{p_A}{p_{sat}}}{1 - \frac{p_A}{p_{sat}}} \cdot \frac{b(T)}{1 + (b(T) - 1) \cdot \frac{p_A}{p_{sat}}} \quad 2.21$$

Um den Parameter $b(T)$ aus durchgeführten Experimenten bestimmen zu können, ist eine dimensionslose Darstellung des Drucks notwendig, wobei hier p_{sat} für den Sättigungsdampfdruck steht.

2.6.4 Adsorptions-Isotherme nach Freundlich

In der gängigen Form lautet die Gleichung nach Freundlich (Freundlich 1906):

$$X_{Gl}(T) = k(T) \cdot p_A^{n(T)} \quad 2.22$$

Wie in Kapitel 2.6.2 gezeigt, sind für die Verwendbarkeit der Langmuir'schen Beziehung einige zu erfüllende Punkte notwendig. Da dies häufig nicht der Fall ist, müssen experimentelle Versuche durchgeführt werden, um den Koeffizienten $n(T)$ der Freundlich-Gleichung zu bestimmen. Mathematisch dargestellt zeigt sich, dass die Freundlich-Gleichung für $n(T)=1$ in die Henry-Gleichung übergeht (Bathen, Breitbach 2001).

Bei niedrigen Drücken p_A weist sie jedoch kein lineares Gebiet (Henry'sches Gesetz) und bei hohen Drücken kein Sättigungsgebiet auf. Ihre Gültigkeit wird durch eine Logarithmierung der Gleichung 2.22 überprüft:

$$\log X_{Gl}(T) = n(T) \cdot \log p_A \quad 2.23$$

und den Logarithmus von $X_{Gl}(T)$ gegenüber den von p_A aufträgt. Danach kann der Koeffizient $n(T)$ über den Tangens des Neigungswinkels der resultierenden Geraden ermittelt werden (Hauffe, Morrison 1974).

2.7 Effekte des Adsorptions-Verfahren

Eine Trennung von Gasmischungen mittels Adsorption kann durch drei unterschiedliche Effekte erzielt werden. Es wird abhängig von den Adsorptionsbedingungen, zwischen dem sterischen Effekt, dem Gleichgewichtseffekt und dem kinetischen Effekt unterschieden.

2.7.1 Sterischer Effekt

Zur Nutzung des sterischen Effekts müssen sich die Moleküldurchmesser der zu trennenden Komponenten unterscheiden. Dies bedeutet, dass der sterische Effekt auf

einer Siebwirkung basiert. Es werden nur diejenigen Moleküle adsorbiert, deren Durchmesser kleiner als der Porendurchmesser des Adsorbens sind. Diese hohen Anforderungen an das Adsorbens werden nur von Zeolithen und teilweise von Kohlenstoff-Molekularsieben erfüllt (Merman et al. 1983).

Somit stellt die Nutzung dieses Effekts eine gewisse Anforderung an das Adsorbens dar, es soll nach Kast 1988:

- eine einheitliche und sehr enge Größenverteilung der Mikroporen besitzen
- der Mikroporendurchmesser muss zwischen den Moleküldurchmessern der beiden Komponenten liegen

2.7.2 Gleichgewichtseffekt

Bei der Trennung von Gasgemischen durch den Gleichgewichtseffekt nutzt man den unterschiedlichen Verlauf der Adsorptionsisothermen der einzelnen Komponenten. Dieser Effekt ist dann günstig, wenn die Adsorptionsisothermen weit auseinander liegen. Dadurch sind die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Gasmolekülen und dem Adsorbens so ungleich stark, dass einige Komponenten wesentlich stärker als andere gebunden werden. Beispielsweise werden polare Moleküle an zeolithischem Molekularsieb wesentlich besser adsorbiert als unpolare (Kast 1988).

Liegen die Adsorptionsisothermen jedoch nahe beieinander, so ist zu prüfen, ob eine Trennung aufgrund des sterischen oder kinetischen Effektes bzw. einer Kombination dieser beiden Effekte möglich ist (Merman et al. 1983).

2.7.3 Kinetischer Effekt

Eine adsorptive Trennung kann auch erzielt werden, wenn eine Komponente wesentlich schneller vom Adsorbens adsorbiert wird als die andere, das heißt wenn die effektiven Diffusionskoeffizienten der Gase sehr unterschiedlich sind. Sind die Mikroporendurchmesser des Adsorbens und die Moleküldurchmesser der Gase fast gleich groß, kann ein sterisch-kinetischer Trenneffekt auftreten. Eine Komponente mit einem Moleküldurchmesser, der dem Mikroporendurchmesser sehr ähnlich ist, kann wesentlich langsamer in die Poren eindiffundieren als eine Komponente mit geringfügig kleinerem Moleküldurchmesser (Merman et al. 1983).

2.7.4 Verbesserung des Trenneffekts

Ist die Trennung zweier Komponenten mittels Adsorption durch die Ähnlichkeit ihrer Molekülgrößen oder ihrer Kinetik schwierig, so kann die Trennwirkung manchmal durch Präadsorption einer dritten Komponente verbessert werden. Dabei wird eine zusätzliche Komponente vor dem eigentlichen Adsorptionsvorgang auf beziehungsweise in das Adsorbens gebracht, um die Aufnahme einer unerwünschten Komponente zu verhindern. So ist zum Beispiel die Trennwirkung für Ethan-Ethylen an einem Molekularsieb mit 4\AA ($4 \times 10^{-7}\text{mm}$) nur sehr schwach. Durch Präadsorption von 8% Wasser wird die Adsorption von Ethan verhindert und nur noch Ethylen adsorbiert. Allerdings wird die gesamte Adsorptionskapazität dabei reduziert. Somit ist es möglich, durch Anlagerung einer zusätzlichen Substanz, die Adsorption einer unerwünschten Komponente nahezu komplett zu vermeiden (Kast 1988).

2.8 Desorptions-Verfahren

Aufgrund der in vorigem Kapitel genannten Effekte, stellt sich durch die Bindung der Gasmoleküle an das Adsorbens nach bestimmter Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. Dieses Gleichgewicht entspricht der maximal erreichbaren Beladung des Adsorbens eines bestimmten Gases bei gewisser Temperatur und zugehörigem Druck (Myers, Prausnitz 1965).

Um diese adsorbierten Gasmoleküle anschließend wieder vom Adsorbens zu entfernen, ist eine Änderung des Gleichgewichtszustands nötig. Dabei wirken sich all diejenigen Faktoren günstig aus, die das Gleichgewichtsverhalten bei der Adsorption benachteiligen. Dieser als Desorption bekannte Vorgang ist möglich, indem entweder die Temperatur erhöht, der Gasdruck abgesenkt oder das Molekül verdrängt wird. Es gibt auch Kombinationen daraus, welche dagegen mehr Energie in Anspruch nehmen (Grassmann, Widmer 1974).

Der Unterschied der Desorptionsmethoden anhand von Druck- beziehungsweise Temperaturänderung soll anhand Abbildung 2.10 erläutert werden. Hier sind zwei Adsorptions-Isothermen mit einer niedrigeren Temperatur T_1 und einer höheren Temperatur T_2 dargestellt.

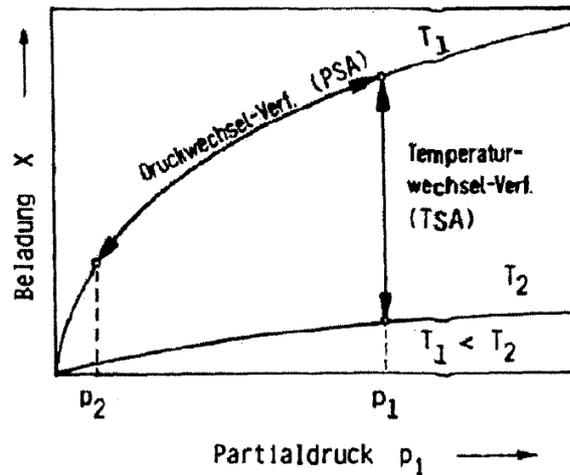


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Temperaturwechsel- und des Druckwechsel-Verfahrens (Mersmann et al. 1983)

Die Adsorption möge bei der geringeren Temperatur T_1 durchgeführt werden. Beim Verfahren mittels Druckwechsel wird der Partialdruck der adsorbierten Komponente isotherm von p_1 auf p_2 gesenkt. Dies kann je nach Druckniveau durch Entspannen oder Evakuieren erreicht werden.

Beim Temperaturwechsel-Verfahren wird das Adsorbens isobar von der Temperatur T_1 auf T_2 aufgeheizt.

Die Restbeladung am Adsorbens nach der Desorption hängt beim Druckwechselverfahren vom Druckverhältnis p_1/p_2 und beim Temperaturwechselverfahren vom Temperaturverhältnis T_2/T_1 ab (Mersmann et al. 1983).

2.8.1 Druckwechsel-Adsorption

Eines der wichtigsten Desorptionsverfahren ist die Druckwechseladsorption (engl. Pressure Swing Adsorption PSA). Sie wird besonders dort eingesetzt, wo eine hohe Desorptionsleistung erforderlich ist. Durch die Druckabsenkung des Systems und dazu proportional der Partialdrücke, wird die Beladung des Adsorbens gemäß der Sorptionsisotherme verringert. Je stärker die Krümmung der Sorptionsisotherme, umso geringer ist der Desorptionseffekt durch die Verringerung des Drucks. Ein Beispiel dieser Sorptionsisotherme ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Isotherme mit der größeren Maximalbeladung weist bereits bei kleinen Partialdrücken eine hohe Beladung X auf und ist daher für die reine Adsorption besser geeignet. Die andere Isotherme ist im Vergleich dazu für die Adsorption ungünstiger, da sie nur eine geringere Maximalbeladung erreichen kann. Durch die größere Beladungsänderung zwischen den

Druckwechselzyklen ist sie bei der Regenerierung durch Druckwechsel-Adsorption hingegen vorteilhafter.

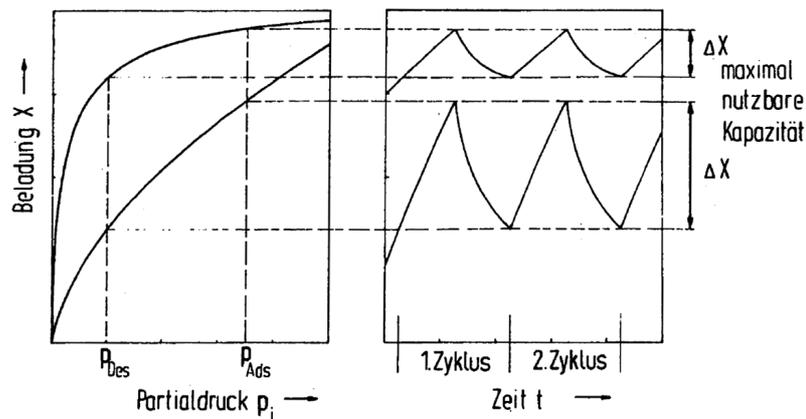


Abbildung 2.11: Einfluss der Isothermenform auf die Beladungsänderung (Mersmann et al. 1983)

Wird zur Adsorption der Druck p_{Ads} und zur Desorption der geringere Druck p_{Des} verwendet, ist die maximal nutzbare Kapazität der unteren Isotherme viel größer. Dies soll erläutern, dass eine Sorptionsisotherme stets in Kompromiss zwischen Adsorptions- und Desorptionsanforderungen ist (Mersmann et al. 1983).

Jedes Gas weist durch die unterschiedlichen Eigenschaften des Adsorbens seine eigene Sorptionsisotherme und somit eine bestimmte Kurvenkrümmung auf. Daher ist für jede Gaskomponente eine selektive Desorption möglich. Hierbei wird durch die Druckabsenkung die bei der Adsorption freigesetzte Adsorptionswärme wieder benötigt, weshalb die Druckwechseladsorption als "heatless adsorption" bezeichnet wird. Die frei werdende Adsorptionswärme verursacht eine Temperaturabsenkung, welche in der Planung des Adsorbens berücksichtigt werden muss. Im Gegensatz zu anderen Desorptionsverfahren ist die PSA ein sehr rasches System und die Dauer zwischen Ad- und Desorption relativ ähnlich. Im Allgemeinen findet die PSA bei nur schwach gebundenen Komponenten Anwendung. Nach der Druckabsenkung wird meist zusätzlich mittels inertem Spülgas oder Raffinat das abzutrennende Produkt weitestgehend entfernt. In manchen Fällen wird, um den Verlust an Produkt durch den Spülgasstrom minimal zu halten, bei der Entspannung und Spülung nur die schwächer gebundene Komponente vollständig desorbiert, so dass eine Restbeladung am Adsorbens verbleibt (Kast 1988).

Eine weitere Reduzierung der verbleibenden Beladung am Adsorbens kann mittels Vakuumierung erzielt werden. Ist die Bindungsenergie am Adsorbens sehr hoch oder die Beladungskonzentration gering, so kann eine Alternative wie etwa die Temperaturwechseladsorption in Betracht gezogen werden (Grande 2012).

2.8.2 Temperaturwechsel-Adsorption

Bei der Temperaturwechsel-Adsorption (engl. TSA = Temperature Swing Adsorption) wird durch Temperaturerhöhung das Beladungsgleichgewicht zu niedrigeren Werten verschoben. Wie in Abbildung 2.10 zu sehen ist, kann durch eine bestimmte Temperaturerhöhung (T_1 auf T_2) und gleichbleibendem Partialdruck p_1 die Differenz der Beladung ($X_1 - X_2$) vom Adsorbens ausgespült und mit dem heißen Gas abtransportiert werden. Als heißes Spülgas kommt vor allem Luft, Inertgas oder Wasserdampf zur Anwendung. Die Temperatur, mit der das Spülgas in den Adsorber eingebracht wird, variiert von Prozess zu Prozess, häufig liegen diese aber zwischen 150°C bis ca. 250°C und höher (Sattler 2001).

Die Energie die dem Spülgas zur Deckung der Adsorptionsenergie entnommen wird, kann durch Gleichung 2.24 unter der Bedingung, dass keine Phasenänderung des Spülgases stattfindet, ermittelt werden (Bathen, Breitbach 2001):

$$\dot{Q}_{Des} = \dot{m}_G \cdot c_{pG} \cdot (T_{ein} - T_{aus}) \quad 2.24$$

Da die spezifische Wärmekapazität des Spülgases c_{pG} gering ist und große Spülgasströme eine oft unerwünschte Verdünnung des Desorbats nach sich ziehen, ist man in der Praxis zu einer höheren Temperatur geneigt. Bei der Auswahl des Temperaturniveaus müssen die prozessspezifischen Randbedingungen, wie etwa die Temperaturbeständigkeit des Adsorbens berücksichtigt werden. Typische Regenerationstemperaturen bei Lösungsmittelrückgewinnungsprozessen liegen zwischen 120°C und 200°C (Knaebel 1999).

Um das Spülgas auf solch ein Temperaturniveau zu erhitzen wird meist eine externe Energiequelle benötigt. Diese Energiezufuhr kann über Heizelemente (Wandheizung, eingebaute Wärmetauscher etc.), Einleitung von elektrischem Strom, Bestrahlung mit Mikrowellen oder Infrarot-Strahlen erfolgen. Bei der Einleitung von Strom werden elektrisch leitfähige Adsorbentien vorausgesetzt, welche über die resultierenden Ohm'schen Verluste aufgewärmt werden (Bathen, Breitbach 2001).

Der Vorteil der TSA ist üblicherweise die geringe Restbeladung nach der Desorption, wofür allerdings ein erhöhter Energieaufwand zur Erhitzung und späteren Abkühlung des Adsorbens notwendig ist. Dieses Verfahren wird deshalb nur dann gewählt, wenn eine hohe Bindungsenergie des Adsorptivs vorliegt und die Restbeladung des Adsorbens möglichst gering sein soll (Mersmann et al. 1983).

2.8.3 Verdrängungs-Desorption

Erfolgt die Desorption durch Temperaturerhöhung sowie Druckabsenkung zu langsam, oder ist die aus stofflichen Gründen erreichbare Temperatur zu niedrig, so ist eine Desorption mit einer Zusatzkomponente möglich, welche die adsorbierten Komponenten aus dem Adsorbens verdrängt und sich an deren Stelle einbettet. In einem nachfolgenden Prozess muss diese Komponente wieder entfernt werden. Dies kann durch das Adsorptiv selbst oder eine zusätzliche Spülung geschehen. Beim Adsorptionsvorgang fällt die Verdrängungskomponente zusammen mit der nicht adsorbierten Komponente im Reingas an und muss aus diesem abgetrennt werden. Beim Desorptionsvorgang wird ein Gemisch aus Verdrängungskomponente und Desorbat gebildet, welches ebenfalls getrennt werden muss (Rühl 1971).

Die Verdrängungskomponente muss einerseits stärker als die zu verdrängende Komponente adsorbiert werden, andererseits muss sie sich selbst leicht desorbieren lassen und vom Desorbat und dem Reingas durch ein einfaches Verfahren, wie etwa Kondensation oder Destillation abzutrennen sein (Kast 1988).

2.8.4 Spülung mit adsorptivfreiem Gas

Wird ein beladenes Adsorbens zur Regeneration mit einem adsorptivfreien Gas durchströmt, welches die selbe Temperatur und den selben Druck wie das Gas bei der Adsorption hat, kann der Desorptionsvorgang durch zwei Teilschritte modellhaft beschrieben werden. Anfangs wird die Temperatur des Festbetts um einen gewissen Wert abgesenkt, bei welchem sich ein neues Gleichgewicht einstellt. Das abströmende Gas nimmt eine bestimmte Konzentration an, die dem Gleichgewicht bei dieser Temperatur zugeordnet ist. Erst bei weiterer Durchströmung des Adsorbens wird dieses wieder erwärmt und eine weitere Desorption kann erfolgen. Da dieser Vorgang gegenüber der Temperatur- oder Druckwechsel-Adsorption zu langsam ist, die desorbierten Komponenten mit niedrigen Konzentrationen im Spülgas anfallen, eine selektive Desorption einzelner Komponenten kaum möglich ist und eine niedrige Restbeladung des Adsorbens nur mit großem Aufwand hinsichtlich Regenerationszeit und der Spülgasmenge erreichbar ist, wird es nur als zusätzlicher Teilschritt bei anderen Verfahren angewandt (Kast 1988).

3 VORUNTERSUCHUNGEN UND VERSUCHSAUFBAU DES ADSORPTIONSTESTSTANDS

Um das Ziel dieser Arbeit, die **Abtrennung gewünschter Komponenten aus einem definierten Gasgemisch** zu erreichen, soll eine Adsorptionsapparatur im Labormaßstab errichtet werden. Zur Untersuchung der adsorbierbaren Menge eines bestimmten Gases beziehungsweise bestimmter Gasgemische auf die vorliegende Aktivkohle Supersorbon BC IV spezial der Firma Donau Carbon, wurde zunächst eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Der Aufbau dieser Versuchsapparatur ist im nachfolgenden Kapitel erläutert.

Die Auslegung des Adsorbers erfolgte unter vorgegebenen Parametern wie Druck, Temperatur und Abmessungen, welcher anschließend gefertigt und mit den Armaturen, Regel- und Messeinheiten verbunden werden sollte. Um eine definierte Feedgas-Zusammensetzung realisieren zu können, musste eine Mischstrecke mit diversen Verschaltungsmöglichkeiten realisiert werden.

3.1 Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung der maximalen Beladung eines Gases auf Adsorbentien wie etwa Aktivkohle werden thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt. Es konnten Analyseergebnisse variierender Gasmischungen bei konstantem Druck und unterschiedlichen Temperaturen gewonnen werden. Die Gewichtszunahme der Aktivkohle durch das adsorbierte Gas wurde mittels TGA-System STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch gemessen. Zur Einstellung des Volumenstroms sowie der Zusammensetzung der Gasmischungen standen vier thermische Mass Flow Controller (MFC) des Modells Red-y Smart Series der Firma Vögtlin mit unterschiedlichem

Maximaldurchfluss zur Verfügung. Wie in Tabelle 3.1 zu sehen, weisen die MFCs Nr. 1 und Nr. 2 den selben maximalen Durchfluss von 100Nml/min auf. Der MFC Nr. 3 ist zur Messung eines wesentlich höheren und MFC Nr. 4 eines geringeren Volumenstroms dimensioniert. Diese Einschränkung muss hinsichtlich des Messbereichs berücksichtigt werden. Für eine Quantifizierung eines sehr geringen Durchflusses von zum Beispiel 10Nml/min sollte nicht der MFC Nr. 3 Verwendung finden, da er in diesem niedrigen Arbeitsbereich ungenauere Ergebnisse als etwa MFC Nr.4 liefern würde.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Mass Flow Controller

MFC Nr.	Maximaler Durchfluss [Nml/min]
1	100
2	100
3	500
4	50

Für die Versuche wurden die MFCs über Teflonschläuche, wie in Abbildung 3.1 ersichtlich, an deren Gaseingang (im Bild am linken Ende des MFC) mit einer gewünschten Gasflasche verbunden. Diese Flaschen waren mit je einem der Reingase Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2), Sauerstoff (O_2), Wasserstoff (H_2) oder Stickstoff (N_2) gefüllt und wiesen einen Versorgungsdruck von bis zu 200bar auf. Da die TGA-Versuche bei diesen Experimenten mit 0,8bar(ü) gefahren wurden, war eine Druckreduzierung erforderlich. Zur Druckregulierung diente einerseits die Flaschenarmatur und zusätzlich ein nachgeschalteter Durchflussregler zur Feinjustierung der geringen Drücke. Der Gasaustritt (am rechten Ende des MFC) führte über die TGA zu einem nachfolgenden volumetrischen Zählgerät (Definer).



Abbildung 3.1: Verwendete Mass Flow Controller

Zur Regelung und digitalen Aufzeichnung des gemessenen Gasdurchflusses konnte jeder MFC über eine RS232-Schnittstelle mit einem Computer und dessen Steuerungs- beziehungsweise Auswertungssoftware verbunden werden.

Da diese MFCs den Volumenstrom abhängig von der Gasart messen, mussten sie vorab zur Ausgabe des tatsächlichen Durchflusses des jeweilig verwendeten Gases einzeln für Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff kalibriert werden.

3.1.1 Kalibration der MFCs

Der Eingangsdruck des jeweiligen Gases am MFC wurde durch die vorhin beschriebenen Armaturen konstant zur Verfügung gestellt. Mit einem eichfähigen Verdrängungszähler (Bios DryCal Definer 220 der Firma MesaLabs), welcher dem jeweiligen MFC nachgeschaltet war, konnte der tatsächliche Volumenstrom am Ausgang gemessen werden. Ein Definer misst den Durchfluss mittels definiertem Volumen, in diesem Fall einem Kolbenhub und der verstrichenen Zeit, ist daher unabhängig der Gasart und somit zur Kalibrierung aller MFCs anwendbar. Ein gemittelter Volumenstrom konnte über den Zeitraum aus 100 vollzogenen Hüben abgelesen werden. Eine Untersuchung der vier unterschiedlichen MFCs fand bei 100%, 50% und 10% des jeweiligen Maximaldurchflusses statt. Die Einstellung des Volumenstroms erfolgte über ein Computerprogramm, welches mit dem jeweiligen MFC gekoppelt war. So regelte dieser stromabwärts, nach vorgegebener Stellgröße, den Durchfluss.

Aus der Differenz des Volumenstroms des MFCs und des Definers musste abhängig von der Gasart ein Korrekturfaktor ermittelt werden. Unter Berücksichtigung dieses

spezifischen Kennwerts kann der tatsächliche Volumenstrom jedes einzelnen Gases (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 und N_2) für den jeweiligen MFC berechnet werden. Zu vermerken ist, dass bei allen Versuchen die verwendeten Gase aus sicherheitstechnischen Gründen am Leitungsende über eine Fackel abgebrannt werden mussten. Um etwaige Leckagen zu detektieren und die Laborsicherheit zu gewährleisten, war ein Gaswarngerät verpflichtend. Dieses war das Modell X-am 2000 der Firma Dräger.

In Abbildung 3.2 ist als Beispiel der Kalibrationsverlauf des Stickstoff-Durchflusses von MFC1 und dem volumetrischen Zählgerät aufgetragen.

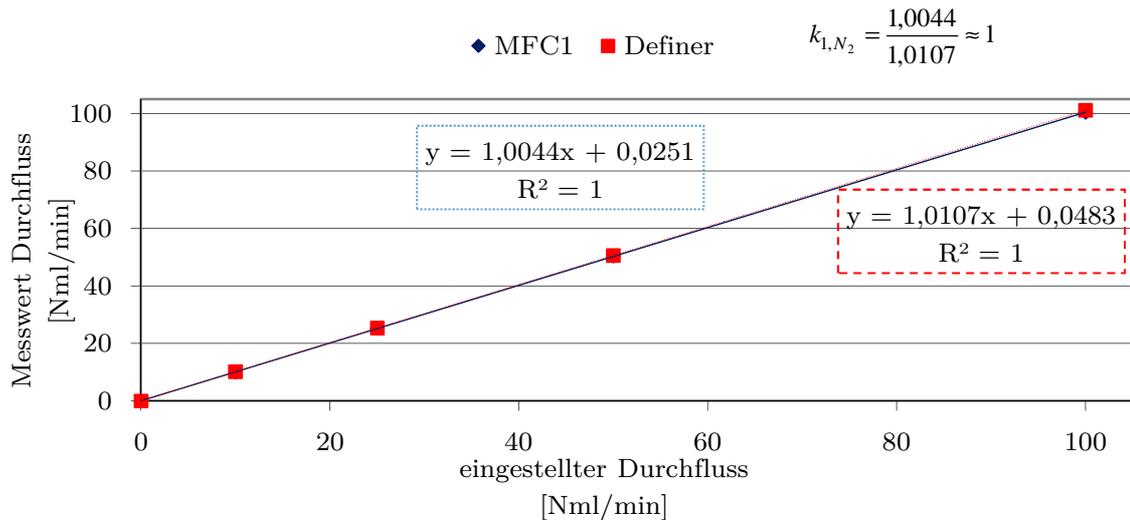


Abbildung 3.2: Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC1 für Stickstoff

Hier ist durch den deckungsgleichen Verlauf der beiden Geraden ($R^2=1$) zu erkennen, dass der Faktor k_{1,N_2} nahezu 1 ergibt und der MFC vermutlich mit Stickstoff kalibriert wurde. Der vom MFC gemessene Stickstoff- ist somit dem Definervolumenstrom ident und benötigt keine weitere Korrektur.

In Abbildung 3.3 ist die gemessene Abweichung des Methandurchflusses von MFC1 und dem volumetrischen Zählgerät aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich mit erhöhtem, aufgegebenem Volumenstrom die Messwerte unterscheiden. Auch hier stellen die Messpunkte der jeweiligen Messgeräte eine Gerade dar, was die lineare Ermittlung des Korrekturfaktors erlaubt. Der Quotient der beiden Geradensteigungen von MFC1 und dem Definer ergibt den Korrekturfaktor für Methan k_{1,CH_4} mit einem Wert von 1,15. Dieser muss nun mit dem eingestellten MFC-Durchfluss multipliziert werden, um den wahren Volumenstrom, welcher mittels Definer bestimmt wurde zu ergeben.

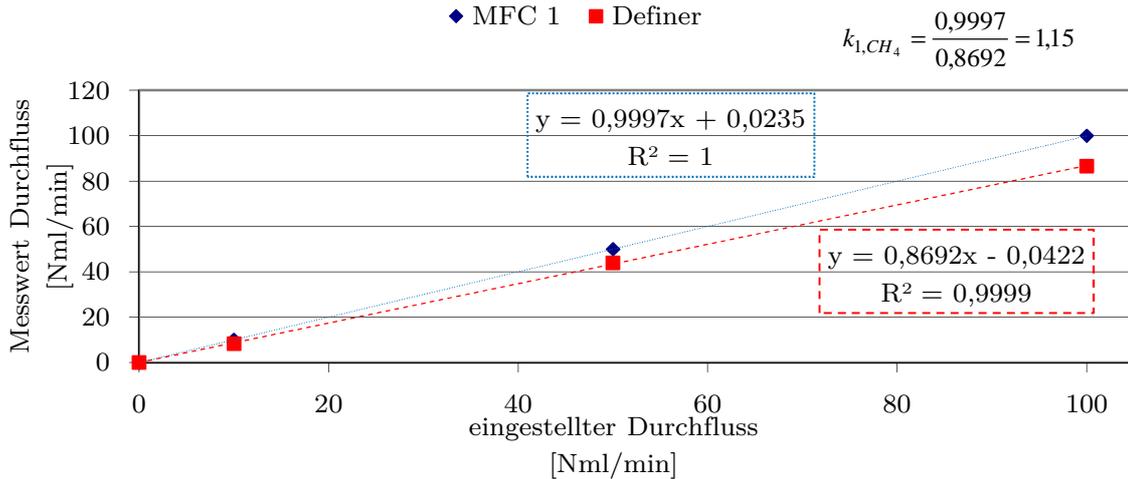


Abbildung 3.3: Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC1 für Methan

Bei der Betrachtung der Messung des MFC1 mit Wasserstoff ist in nachfolgender Abbildung 3.4 zu erkennen, dass der abweichende Verlauf der beiden Geraden um einiges ausgeprägter ist. Folgend daraus weicht der Korrekturfaktor auch wesentlich mehr von 1 als im vorherigen Fall ab, dieser beträgt 0,186.

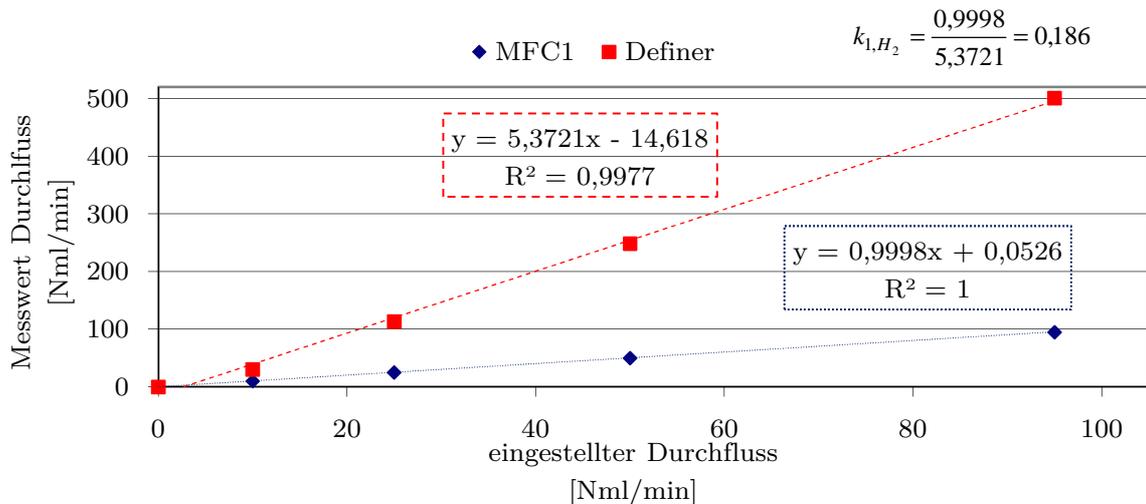


Abbildung 3.4: Ermittlung des Korrekturfaktors des MFC1 für Wasserstoff

Als Conclusio ergaben die Analysen, dass die vier MFCs mit Stickstoff kalibriert wurden und für alle anderen Gase ein Korrekturfaktor ermittelt werden musste. Somit gibt der Korrekturfaktor den Unterschied des jeweiligen Gases zu Stickstoff wieder. Dieser ist je nach Gas unterschiedlich groß, bildlich dargestellt in Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4.

Aus diesen Gründen entschied man sich, zur Überprüfung der Korrekturfaktoren auch Mischungen dieser Gase zu untersuchen, insbesondere die Gemische CH_4/H_2 , CH_4/CO_2 und CO_2/H_2 . Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3.5

ersichtlich, wobei die MFCs den zu untersuchenden Volumenströmen angepasst waren. Das Gas ist den beiden MFCs (A & B) mit identem Druck von 0,8bar(ü) über Gasflaschen bereitgestellt. Diese beiden MFCs sind parallel geschaltet und dem Eingang eines dritten MFCs (C), welcher voll geöffnet war und den Volumenstrom nicht drosselte, zugeführt. Die Nummerierung der MFCs ist hier mit A, B und C absichtlich allgemein gehalten, da sie aufgrund des ungleich voreingestellten Durchflusses unterschiedlich angeordnet wurden.

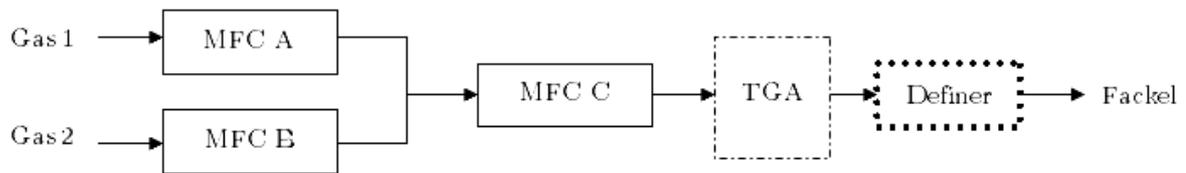


Abbildung 3.5: Aufbauschema der TGA-Mischstrecke

Unter Berücksichtigung der zuvor ermittelten MFC- und gasartabhängigen Korrekturfaktoren wurde ein definierter Volumenstrom eingestellt und sollte von MFC C und dem Definer kontrolliert werden.

Nachfolgend wird als Beispiel die Mischung aus Methan und Wasserstoff erläutert. Um eine Abschätzung der möglichen Mischungsverhältnisse treffen zu können, definierte man drei unterschiedliche Variationen: eine mit einem geringen Methananteil, eine mit ausgeglichenem Verhältnis und eine dritte mit einer hohen Methangewichtung. Zur Abdeckung des Kennfeldes untersuchte man in diesem konkreten Fall für MFC1 den Gesamtdurchfluss bei 10, 50 und 100Nml/min. In Abbildung 3.6 ist eine Mischung aus 30% Methan und 70% Wasserstoff dargestellt. Mit den zuvor, für jeden MFC, ermittelten Korrekturfaktoren der Reingase, errechnete man den entsprechenden Anteil der Gasmischung. Dieser Verlauf wird hier als MFC A+B bezeichnet. MFC C zeigt die zu erwartende Mischung, welche durch die Korrekturfaktoren des MFC1 für diese Mischung ($30\text{Nml/min} \cdot k_{1,\text{CH}_4} + 70\text{Nml/min} \cdot k_{1,\text{H}_2}$) ermittelt wurde, gekennzeichnet durch die roten Kreuze. Anhand des geringen Unterschieds der theoretischen Werte (MFC C_{th}) gegenüber den Messwerten für den MFC C, kann der Durchfluss durchaus vorhersagbar eingestellt werden. Zur Kontrolle misst der Definer ebenfalls den Volumenstrom, welcher durch den MFC C fließt. Die Werte der genannten MFCs (A+B und C) müssten unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Korrekturfaktoren einen Durchfluss von 100Nml/min ergeben. Dies bestätigt der Definer, welcher einen Volumenstrom von 96,26Nml/min ermittelte. Im Idealfall müsste die Geradensteigung

des Definers "1" sein, wodurch sich hier ein Fehler von 1,38% ergibt, welcher toleriert werden kann.

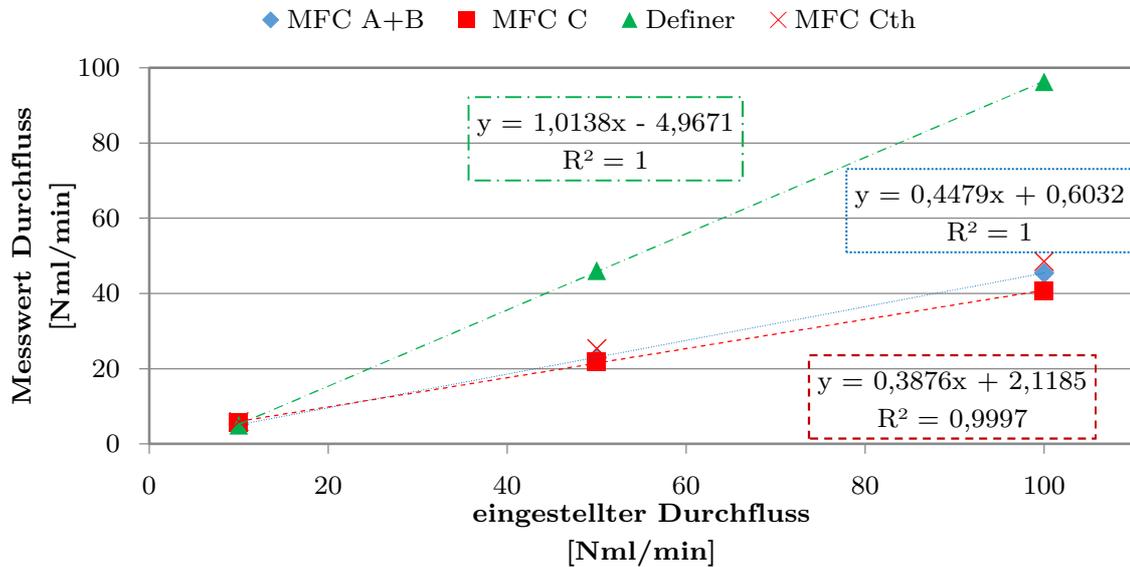


Abbildung 3.6: Mischung aus 30Vol.% CH₄ und 70Vol.% H₂ bei unterschiedlichen Durchflüssen

Bei Betrachtung der in Abbildung 3.7 dargestellten 50/50 Mischung unterscheiden sich die theoretischen Werte des MFC C etwas deutlicher von den gemessenen. Diese sind nahezu deckungsgleich zu den Messwerten aus der Mischung von MFC A+B, was auf eine theoretisch gute Vorhersagbarkeit hindeuten würde. Betrachtet man wieder den Definervolumenstrom, so liegt dieser bei 96,29Nml/min mit einer Ungenauigkeit von 1,42%. Somit ist das gewünschte Resultat nahezu gleich zufriedenstellend wie im vorherigen Fall.

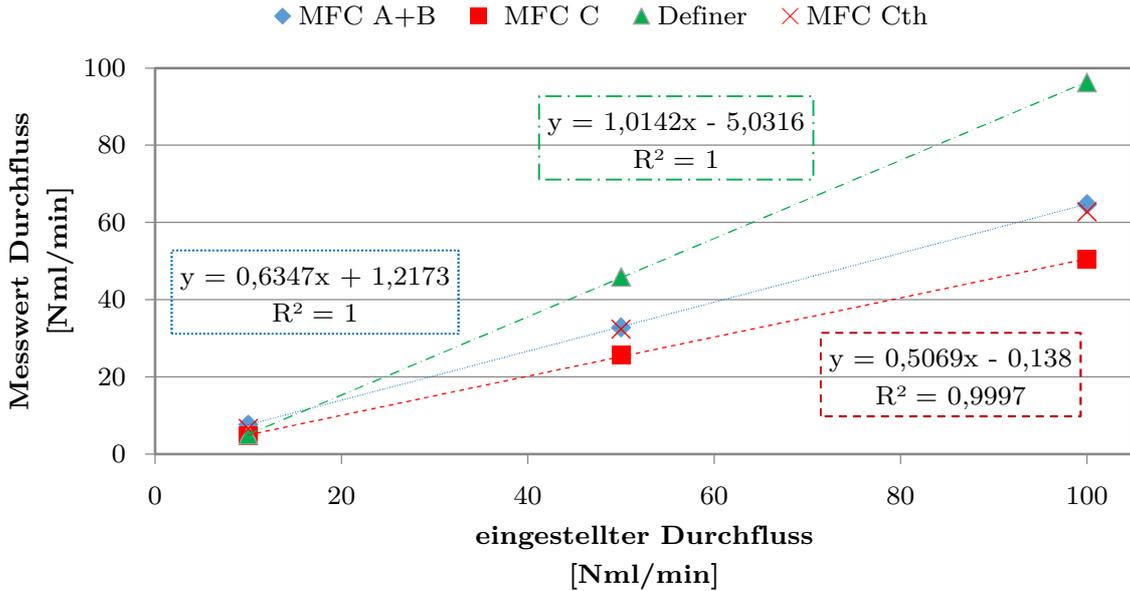


Abbildung 3.7: Mischung aus 50Vol.% CH_4 und 50Vol.% H_2 bei unterschiedlichen Durchflüssen

Eine nahezu optimale Einstellung präsentiert die Gasmischung mit dem größten Anteil an Methan, wie in Abbildung 3.8 veranschaulicht. Hier zeigen alle MFCs und auch der Definer den nahezu selben Wert an. Der zu erreichende Durchflusswert von 100Nml/min kann allerdings nur mit einer Ungenauigkeit von 4,28% erreicht werden, was ein durchaus akzeptables Ergebnis darstellt.

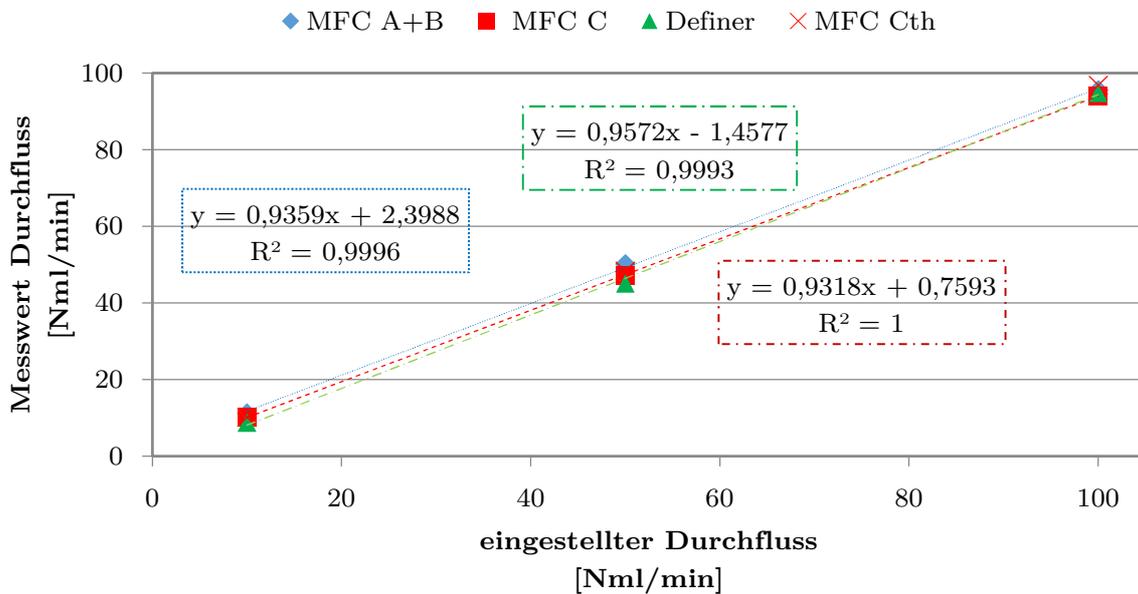


Abbildung 3.8: Mischung aus 85Vol.% CH_4 und 15Vol.% H_2 bei unterschiedlichen Durchflüssen

Ein analoges, vertretbares Verhalten zeigt sich auch bei der Untersuchung der Mischung aus Kohlendioxid und Wasserstoff, welches hier nicht explizit dargestellt wird. Die Kalibration der MFCs mithilfe der Korrekturfaktoren kann mit tolerierbaren

Ungenauigkeiten aufgrund der nicht ganz exakten Durchflussermittlung mittels Stoppuhr und Rundungsfehlern bei der Faktorermittlung als erfolgreich abgeschlossen werden.

3.1.2 TGA-System

Die thermogravimetrische Analyse dient in dieser Arbeit, wie schon beschrieben, zur Quantifizierung des Adsorptionsvermögens der Aktivkohle. Dazu wird das Adsorbens in kontrollierter Atmosphäre mit Probengasen umspült und die Gewichtsänderung durch die adsorbierten Gasmoleküle aufgezeichnet. Abbildung 3.9 zeigt ein Schnittbild eines solchen Geräts. Hier dargestellt ist das verwendete Analysegerät der Firma Netzsch, dessen integrierte Waage das Probengewicht mit einer Ungenauigkeit von $0,1\mu\text{g}$ bestimmt.

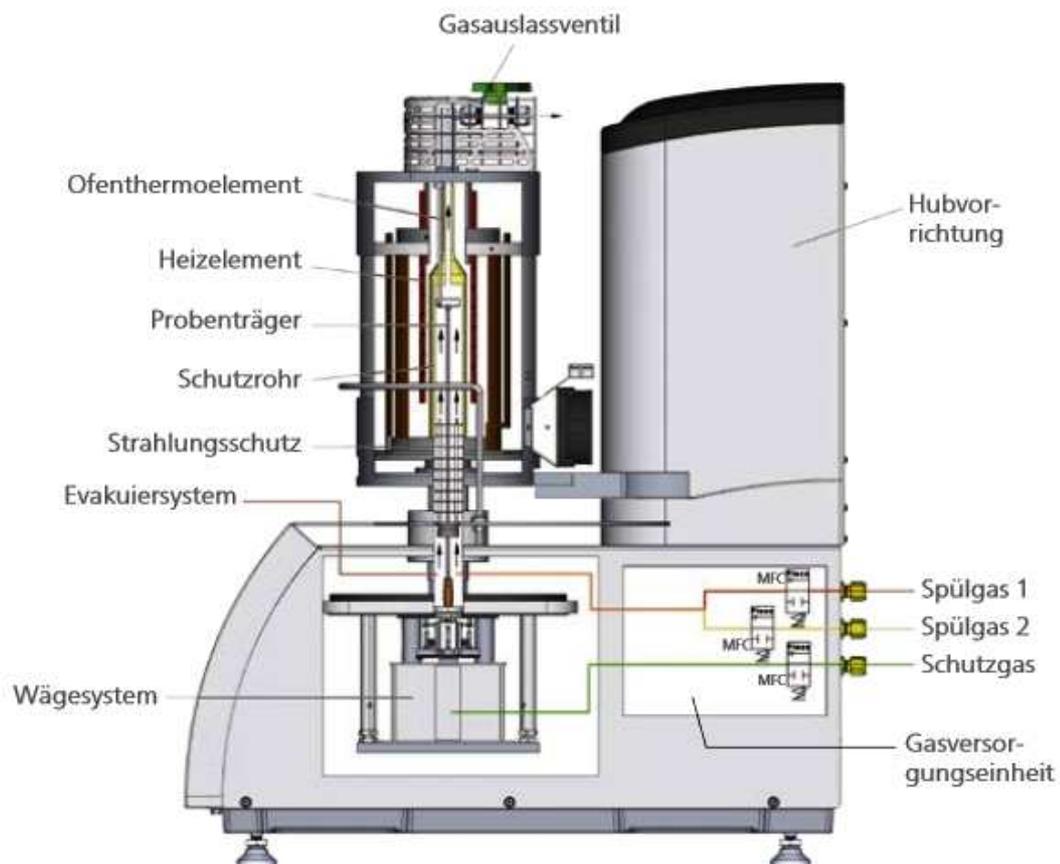


Abbildung 3.9: Thermogravimetrisches Analyse-System (Netzsch 2014)

Die wesentlichen Bestandteile des TGA-Systems sind:

- ein Probenträger zum Aufnehmen des Adsorbens
- ein Heizelement, welches die Probe auf voreingestellte Temperatur bringt

- ein Ofenthermoelement mit Hilfe dessen die Temperatur im Probenraum konstant geregelt wird
- ein Schutzrohr, welches die gewünschte Atmosphäre um die Probe hält
- ein Wägesystem zur Bestimmung der Gewichtsänderung des Adsorbens
- eine Hubvorrichtung für das Schutzrohr, damit die Probe im Probenträger getauscht werden kann

Auf dem Probenträger befinden sich zwei Probenschalen. Eine ist immer leer und dient als Referenz, die andere Schale kann mit einer Probensubstanz (z.B. Aktivkohle) befüllt werden.

Eine Beschreibung der Versuchsdurchführung und der Ergebnisse ist in Kapitel 4.1 zu finden.

3.2 Adsorptionsteststand

Der Adsorptionsteststand besteht aus fünf großen Segmenten: Der Gasmischstrecke, der Adsorptionseinheit, der nachgeschalteten Drossel- und Regeleinheit und anschließender Analyse sowie Abfackelung der Versuchsgase. Die Fließbilder der einzelnen Komponenten dieser Anlage sind im Anhang zu finden. Zu erwähnen ist, dass die in den Fließbildern, rot dargestellten Linien, die Sicherheitsleitungen symbolisieren. Im Falle eines zu hohen Drucks am federbelasteten Sicherheitsventil, öffnet dieses und lässt das Gas kontrolliert in die Sicherheitsleitung strömen. Das im ungewollten Zustand abgeführte Gas wird anschließend an der Fackel verbrannt.

Diese zuvor genannten Komponenten werden in den nachfolgenden Unterkapiteln genauer beschrieben:

3.2.1 Gasmischstrecke

Die für diese Arbeit benötigte Aufgabe der Gasmischstrecke besteht darin, eine Gasmischung mit einem bestimmten Volumenstrom aus den vorliegenden Reingasen zu erstellen. Die bereitgestellten Gasflaschen sind nach der direkt angeschlossenen Gasreduzierarmatur über Rohrleitungen mit der Gasmischstrecke verbunden. Wie links in Abbildung 3.10 zu sehen, können die Gasflaschen beliebig in die Mischstrecke eingebunden werden (E1 bis E4). Der Druck am Mischstreckeneingang kann durch die eingebauten Drucksensoren digital über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) und der dazugehörigen Visualisierung abgelesen werden. Durch die Verschaltung der entsprechenden Magnetventile und einer geeigneten Ansteuerung der MFCs kann eine

beliebige Gasmischung aus den vier Gasflaschen mit einem Druck von bis zu 100bar ermöglicht werden. Mittels stufenloser Massenstromregelung der vier MFCs wird der abfließende Gasmassenstrom eingestellt. Nach den MFCs besteht die Möglichkeit das Gas über den in weiß dargestellten Strang A, welcher zuerst über eine Gasbefeuchtung führt, oder über Strang B direkt zum Adsorber zu leiten. Es stehen zwei weitere Gasanschlüsse (SP1 und SP2) zum Spülen und Inertisieren der Anlage zur Verfügung. Damit wird das System entweder mit einem bestimmten Gas gereinigt oder optional mit einem reaktionsträgen Gas ausgewaschen.

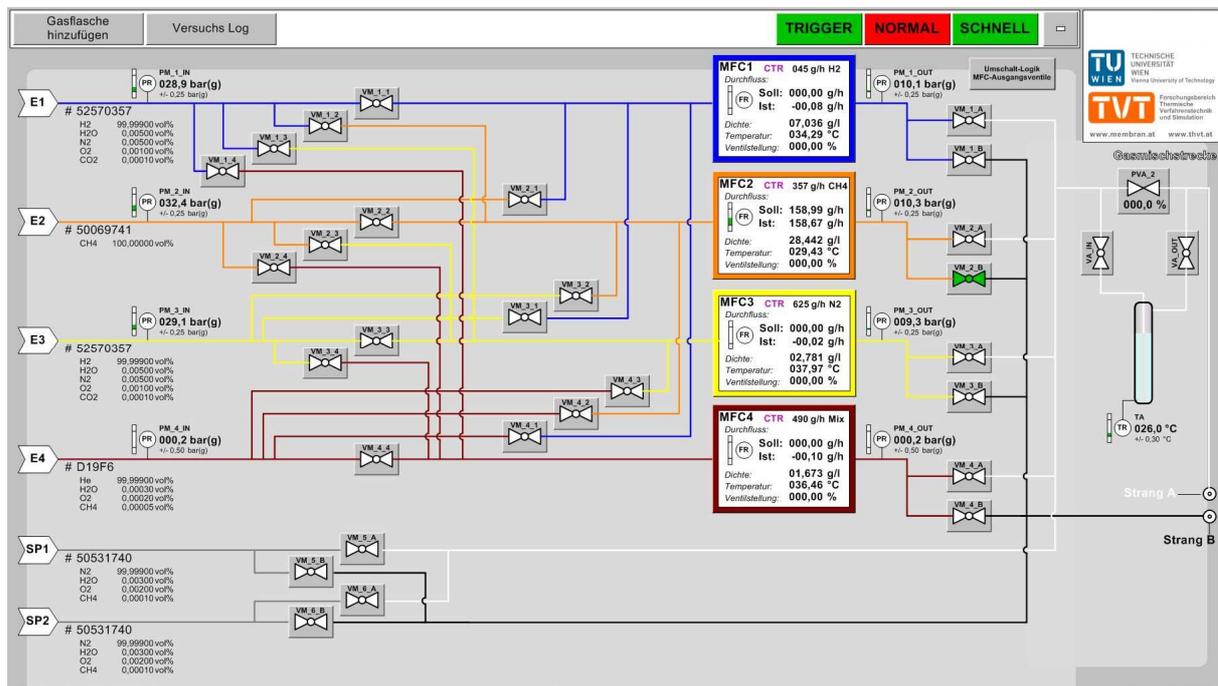


Abbildung 3.10: Gasmischstrecke des Adsorptionsteststands

3.2.2 Adsorberversuchsstand

Der Strang B tritt in Abbildung 3.11 an der Stelle A-E1 in den Adsorberversuchsstands ein. Der Gasstrom kann, je nach Verschaltung der Magnetventile, am Adsorber vorbei oder durch den Adsorber hindurch geführt werden. Um das Gas nicht durch den Druckbehälter zu lenken, können die Einbauten folgendermaßen geschaltet werden: die Ventile VA_OL und VA_OR werden geöffnet, um das Gas am Kopf des Adsorbers vorbei zu schicken, oder durch das Öffnen der Ventile VA_UL und VA_UR, um das Gas unter dem Behälter vorbeiströmen zu lassen. Soll der Gasstrom durch den Adsorber geführt werden, ist eine Öffnung der Ventile VA_UL, VA_U, VA_O und VA_OR erforderlich. Damit diese Vorgehensweise funktioniert, müssen alle nicht genannten Ventile geschlossen sein.

Zur Überwachung und Aufzeichnung der Temperaturen und Drücke im Bereich der Adsorbenschüttung sind Temperatur- und Drucksensoren eingebaut. Der genauere Aufbau des Adsorbers wird in Kapitel 3.3 beschrieben. An der Schnittstelle A-A verlässt das Gas den Adsorberversuchsstand und geht in die Drossel- und Regeleinheit über.

Zur besseren Erkennbarkeit des Temperaturverlaufs während des Betriebs, ist ein Temperatur-Höhenprofil visualisiert. Mithilfe diesem ist der Fortschritt des Ad- beziehungsweise Desorptionsvorgangs sofort erkennbar und dient zur vereinfachten Bedienung der Versuchsanlage.

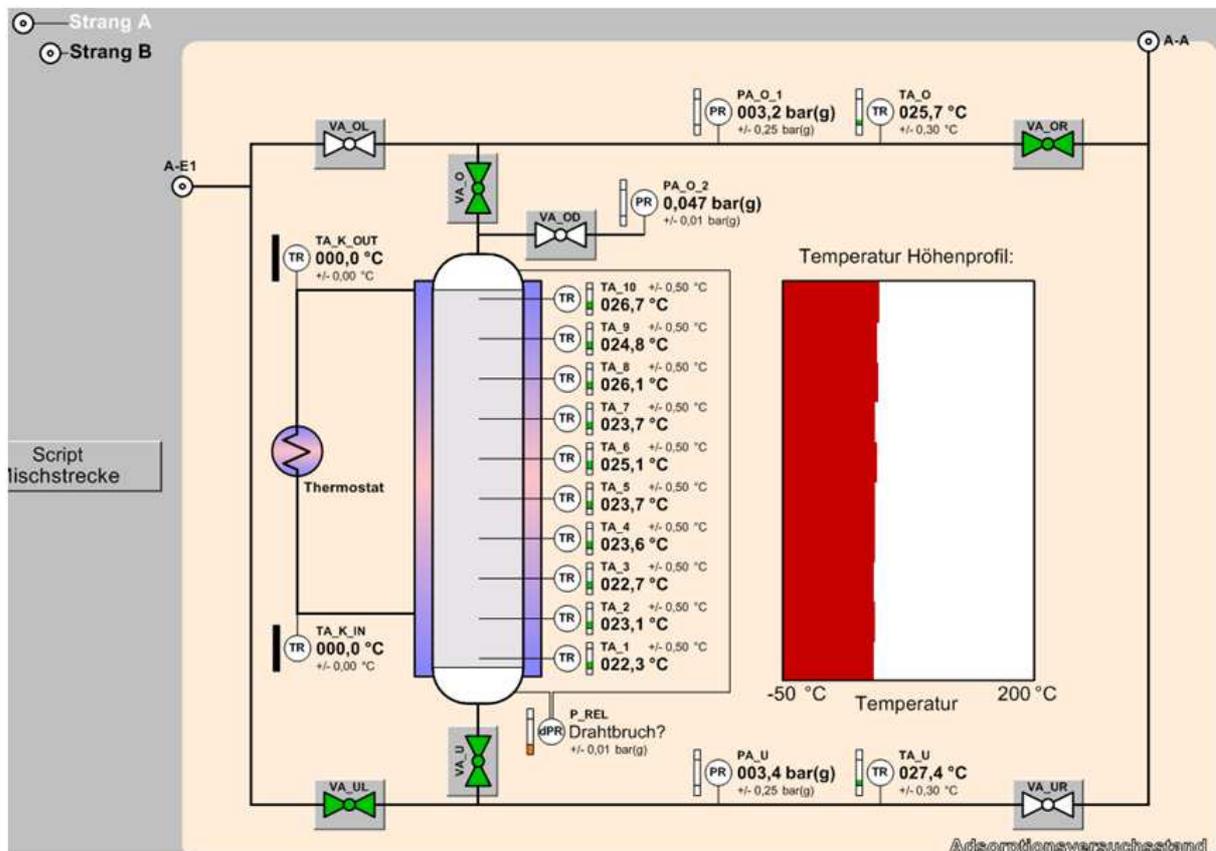


Abbildung 3.11: Adsorptionseinheit des Adsorptionsteststands

3.2.3 Drossel- und Regeleinheit

Wie in Abbildung 3.12 zu sehen ist, kann der Gasstrom nach der Adsorptionseinheit in zwei unterschiedlichen Strängen geführt werden. Der Öffnungsquerschnitt des Regelventils PVG_1_A im Strang VG-A, weiß dargestellt, kann so gedrosselt werden, dass in der Adsorptionseinheit ein gewünschter Druck bis zu 20bar(ü) aufgebaut wird. Der Volumenstrom am Austritt der Gesamteinheit kann über zwei Definer mit ungleichem Maximalhubvolumen geführt werden. Beide Definer sind das Modell Bios

DryCal Definer 220 der Firma MesaLabs und ermitteln analog zu jenen der TGA-Anlage den von der Gasart unabhängigen Volumenstrom der Adsorptionsanlage.

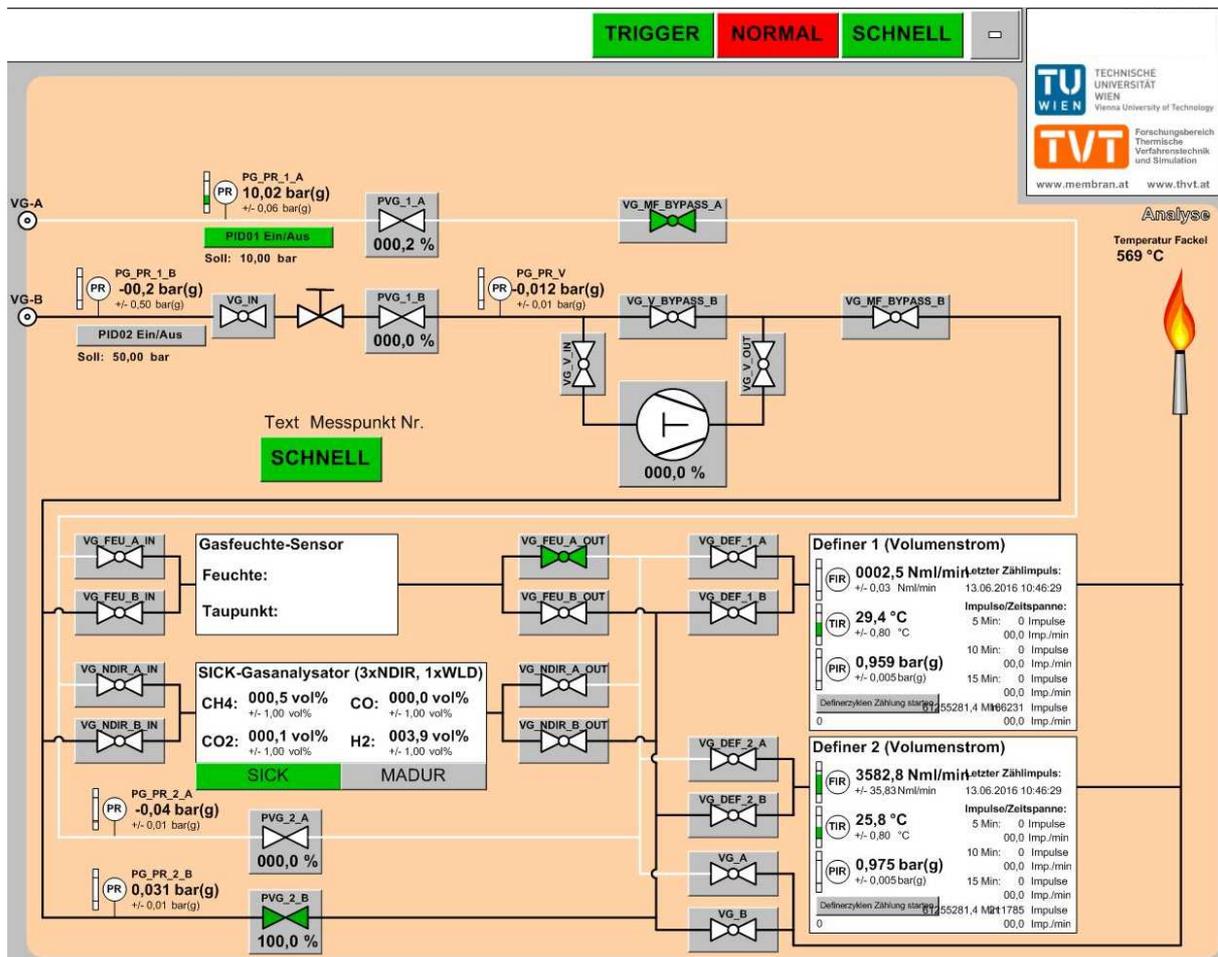


Abbildung 3.12: Drossel- und Regeleinheit des Adsorptionsteststands

Nach der quantitativen Bestimmung des Gasdurchflusses wird der Gasstrom vor der Fackel, zur Eruiierung der Gaszusammensetzung durch ein hier nicht dargestelltes Massenspektrometer geleitet.

3.2.4 Massenspektrometer

Zur Analyse des Gasgemischs wurde der Gasstrom nun in das Massenspektrometer (MS) GSD 300 N2 der Firma Balzer geleitet, welches die Quantifizierung in Echtzeit durchführte und gleichzeitig visuell darstellte.

Bei einer MS-Messung werden Moleküle mit einem energiereichen Elektron beschossen, das einige zehn Elektronenvolt an kinetischer Energie mit sich bringt und einen Teil dieser Energie auf das Molekül überträgt. Bei einer effektiven Kollision dieses Elektrons mit dem Neutralteilchen kann die übertragene Ionisierungsenergie die Energie

des Neutralteilchens übertreffen. Somit erlangt man den gewünschten Ionisationseffekt, indem das Elektron Radikal-Ionen bilden kann. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und dem Analysator zugeführt (Gross 2013).

Im, als Quadrupol-Massenspektrometer ausgeführte Analysator, fliegen die Ionen entlang der Achse zwischen vier parallel liegenden Stabelektroden, die wie in Abbildung 3.13 quadratisch angeordnet sind.

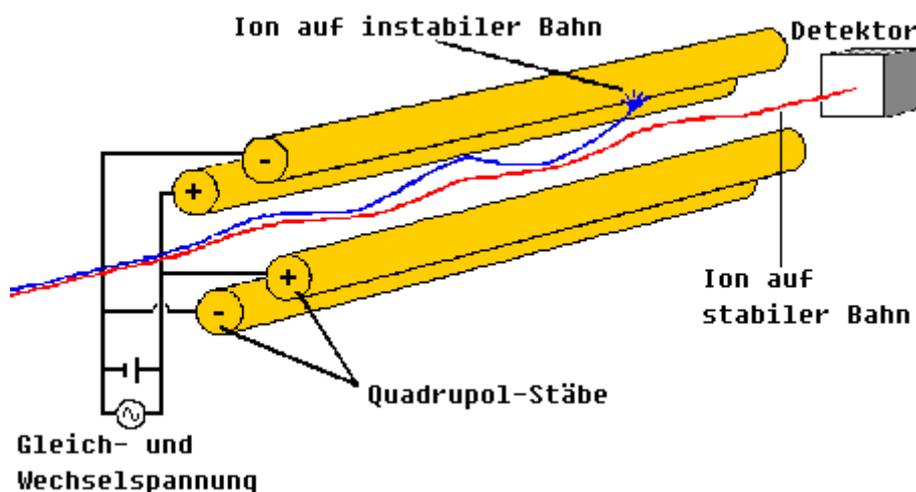


Abbildung 3.13: Quadrupol-Massenfilter (ICP-MS 2016)

Im Wechselfeld zwischen diesen Quadrupol-Stäben findet eine Massen-/Ladungstrennung statt, damit nur Ionen mit einem bestimmten Masse- zu Ladungs-Verhältnis das gebildete Feld komplett durchlaufen können. Die nicht aussortierten Teilchen treffen am Ende der Stabelektroden auf einen Detektor (Gressner, Arndt 2013).

Dieser als Faradaybecher ausgeführte Empfänger ist auf konstantem Potential gehalten. Die aufgefangenen Ionen müssen durch Elektronen, welche über einen angeschlossenen hochohmigen Widerstand zu- bzw. abfließen können, ausgeglichen werden. Am Widerstand kann die abfallende Spannung gemessen werden, welcher ein Maß für den Ionenstrom ist. Dieser erhaltene Wert wird mit bereits bekannten Ionenströmen verglichen und gibt Auskunft über die Art sowie die Konzentration des Moleküls bzw. Atoms (Markl 2015).

Damit auch sehr kleine Ionenströme detektierbar sind, ist ein Sekundärelektronenvervielfacher notwendig. Dieser besteht aus zylindrisch geformten Blechen mit einer Beschichtung, welche eine geringe Austrittsarbeit für Elektronen darstellt. Ein Ion oder Elektron erzeugt beim Auftreffen auf diese Schicht, je nach seiner Bewegungsenergie weitere Elektronen die zum nächstem Blech hin beschleunigt werden. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer dieser zylindrisch geformten Bleche

erhält man aus einem einzelnen Ion eine Elektronenlawine. Dadurch ist eine Stromverstärkung bis zu einem Faktor von 10^8 möglich (Gross 2013).

3.3 Adsorberauslegung

Der Adsorber wurde anhand eines großen Höhe/Durchmesser-Verhältnisses, dem gleichen Material wie die Rohrleitungen, der festgelegten Maximaltemperatur und dem zulässigen Behälterdruck rechnerisch ausgelegt und anschließend gefertigt.

3.3.1 Vorgaben an den Adsorber

Vor der Adsorberauslegung mussten die Maße des Adsorbers festgelegt werden. Im Allgemeinen ist ein Adsorber ein rohrförmiger Behälter mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 1:1 bis 10:1 (Albright 2009).

In unserem Fall wurde sogar ein Verhältnis von 20:1 angesetzt, da ein schlankerer Adsorber das Adsorbensbett besser ausnützt und dadurch eine schärfere Trennung ermöglicht.

Der Adsorber soll, wie in Abbildung 3.14 ersichtlich, eine Adsorptionszone von einem Meter mit einem Durchmesser von rund 50mm aufweisen, um Adsorptionsversuche mit einem Gasvolumenstrom von bis zu $0,5\text{Nm}^3/\text{h}$ untersuchen zu können. Zur genaueren Begutachtung des Adsorptionsvorgangs sollen in regelmäßigen Abständen, zehn Temperatursensoren mit einer Neigung von 45° zur Längsachse eingeführt werden. Um die Temperatur in der Schüttung konstant halten zu können, ist ein Kühlmantel erforderlich. Damit Adsorptionsversuche auch bei höheren Drücken durchführbar sind, ist ein maximal zulässiger Überdruck von 20bar, sowie für Vakuumierungsvorgänge zur Desorption ein Unterdruck von 1bar festgelegt. Die zulässige Temperatur soll nach oben hin mit 120°C begrenzt sein.

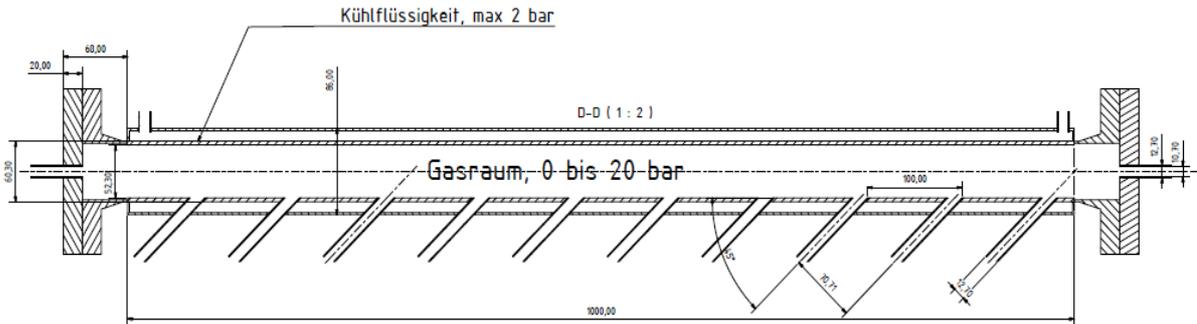


Abbildung 3.14: Adsorberschnitt

Die Flansche müssen ausgewählt werden, um den vorgegebenen Bedingungen standhalten zu können. Die Ankopplung der Flansche an die Rohrleitung zur Zu- und Abführung des Gases erfolgt über angeschweißte Stutzen mit zölligem Gewinde. Damit das Adsorbens im Behälter gehalten werden kann, soll ein Lochblech, belegt mit einem feinen Gewebeblatt, zwischen Flansch und Adsorberrohr eingebracht werden.

Der Druckbehälter und die Flansche sind aus dem Edelstahl 1.4401, analog zu den bereits bestehenden Rohrleitungen, zu fertigen.

3.3.2 Auslegung des Kühlmantels

Damit der Kühlmantel sinngemäß ausgelegt werden kann, ist die Berechnung des erforderlichen Kühlmittelstroms erforderlich. Unter Verwendung der Adsorptionsisothermen der Reingase an Aktivkohle konnte die entstehende Adsorptionswärme (siehe weiter unten) berechnet werden, welche vom Kühlmittel abtransportiert werden muss. Da die Adsorption umso besser verläuft, je höher der Druck ist, wurde diese Berechnung beim Auslegungsdruck des Adsorbers von 20bar(ü) durchgeführt. Unter der Annahme, dass die Adsorption unter Laborbedingungen stattfindet, konnte die Starttemperatur mit der Umgebungstemperatur von 20°C festgelegt werden. Durch den Verlauf der Adsorptionsisothermen in Abbildung 3.15 aus Himeno et al. (2005) ist zu erkennen, dass Kohlendioxid eine höhere Beladung als Methan an Aktivkohle hat.

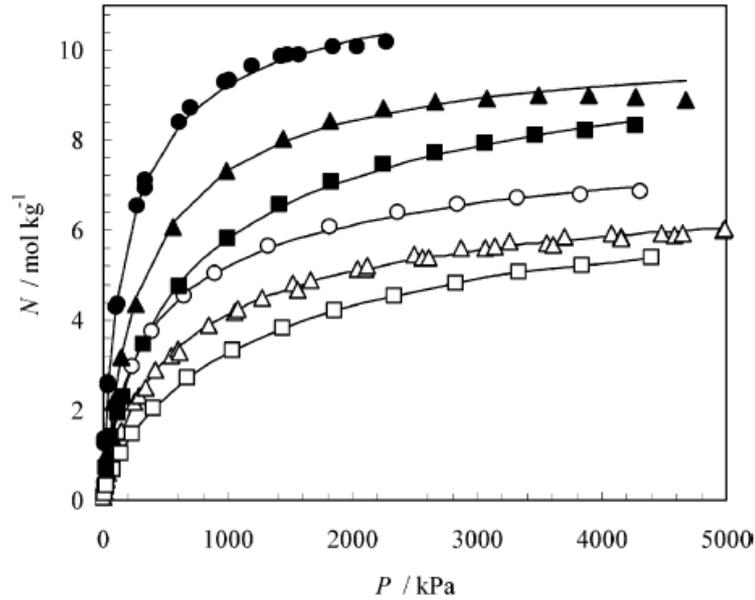


Abbildung 3.15: Adsorptionsisothermen von Methan und Kohlendioxid an Aktivkohle: \circ Methan bei 273K; \triangle Methan bei 298K; \square Methan bei 323K; \bullet Kohlendioxid bei 273K; \blacktriangle Kohlendioxid bei 298K; \blacksquare Kohlendioxid bei 323K (Himeno et al. 2005)

Unter den vorhin schon genannten Bedingungen von 20bar(ü) (2000kPa) und einer Temperatur von 20°C (293K) ergeben sich aus Abbildung 3.15 die Beladungskapazitäten für Methan von 5mol/kg und für Kohlendioxid von 9mol/kg. Mit diesen beiden Beladungen kann man nun aus der Abbildung 3.16 unter Betrachtung der Linie für Activated Carbon A, die Adsorptionenthalpie auslesen, welche für CO₂ etwa 30kJ/mol und für CH₄ eine Enthalpie von 19,5kJ/mol ergibt.

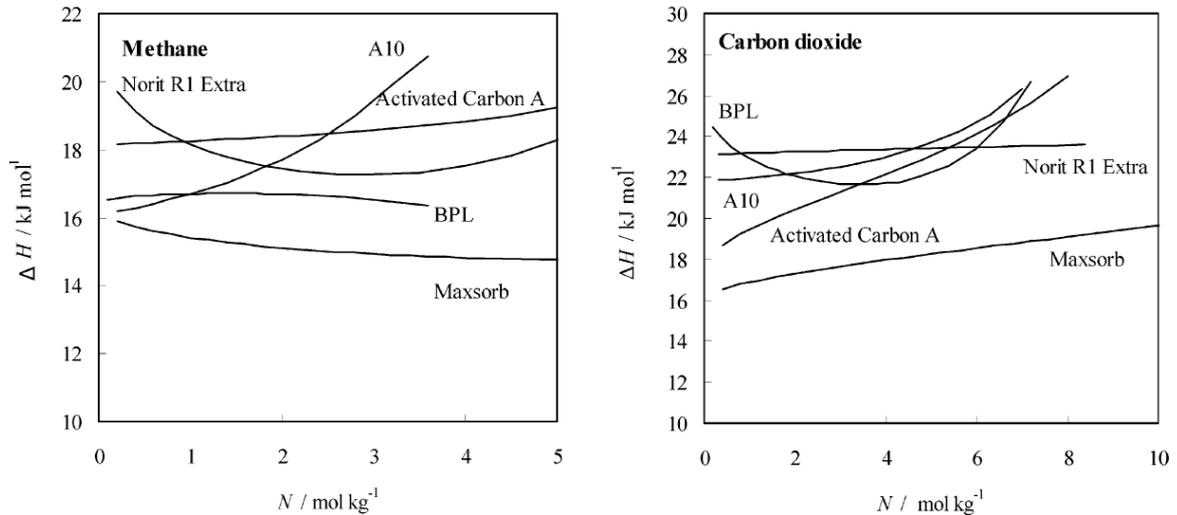


Abbildung 3.16: Adsorptionsenthalpien für Methan (links) und Kohlendioxid (rechts) an Aktivkohle (Himeno et al. 2005)

Durch die Erkenntnis, dass Kohlendioxid eine höhere Adsorptionsisotherme und eine höhere Adsorptionsenthalpie aufweist, ist zu folgern, dass dieses Gas mehr Adsorptionswärme abgeben würde und der Kühlmantel für diesen Fall ausgelegt werden muss. Unter Berücksichtigung des molaren Gasvolumens V_m bei 20°C und $20\text{bar}(\ddot{u})$ kann über einen maximalen Gasvolumenstrom der Adsorptionsanlage von $0,5\text{Nm}^3/\text{h}$, die Stoffmenge an Gas, welches pro Sekunde eingeleitet wird, berechnet werden. Der Gasstrom von $0,5\text{Nm}^3/\text{h}$ wurde vom Projektteam schon vor der Auslegung der gesamten Anlage festgelegt. Der somit aus Gleichung 3.1 ermittelte Stoffmengenstrom von $0,5\text{Nm}^3/\text{h}$ Kohlendioxid beträgt $0,0062\text{ mol/s}$.

$$\dot{n}_{20\text{bar},20^\circ\text{C}} = \frac{\dot{V}_{20\text{bar},20^\circ\text{C}}}{V_{m_{20\text{bar},20^\circ\text{C}}}} \quad 3.1$$

Durch Multiplikation mit der Adsorptionsenthalpie von Kohlendioxid ergibt sich aus Gleichung 3.2 eine abzuführende Adsorptionswärmestrom \dot{Q} von **186W**.

$$\dot{Q} = \Delta H \cdot \dot{n}_{20\text{bar},20^\circ\text{C}} \quad 3.2$$

Diese Wärme soll, wie gefordert, mittels Wasser im Kühlmantel abtransportiert werden. Bei der Desorption wird diese Energie wieder benötigt und von der Umgebung, in diesem Fall dem Kühlmedium, entnommen. Um nicht Gefahr zu laufen, dass das Wasser lokal am Kühlmantel gefriert und der Adsorber Schaden trägt, wird eine Temperaturabsenkung von 10K akzeptiert. Aus Gleichung 3.3 ergab sich unter dieser Annahme und Berücksichtigung der spezifischen Wärmekapazität c_p sowie der Dichte ρ von Wasser ein erforderlicher Wasserstrom von $0,074\text{l}/\text{min}$.

$$\dot{V} = \frac{Q}{c_p \cdot \Delta T \cdot \rho} \quad 3.3$$

Um eine weitere Unterkühlung des Adsorbens und damit eine größere Temperaturabsenkung als 10K zu ermöglichen, kann als Alternative zu reinem Wasser ein Wasser- Ethylenglykolegemisch, welches bis zu einigen Minusgraden eingesetzt werden kann, verwendet werden. Um das Wasser auf eine Temperatur von bis zu -10°C eisfrei zu halten, wäre nach Firma pro Kühlsole GmbH 2007 eine Mischung von 20Vol.% Ethylenglykol und 80Vol.% Wasser erforderlich. Durch den höheren Anschaffungspreis und des geringen Nutzens des Gemisches entschied man sich, mit Wasser zu kühlen. Dadurch ist man angehalten, die Desorption langsamer zu vollziehen und auf die Temperatur zu achten, was sich jedoch nicht wesentlich auf die Versuchsdauer auswirkt.

Somit ergibt sich im Adsorptionsfall ein verbindlicher Kühlwasserbedarf von 0,074l/min mit einer Temperatur von 16°C, welcher kontinuierlich über einen externen Wärmetauscher geführt werden muss.

3.3.3 Rechnerische Auslegung des Adsorbers

Ein Überblick der verwendeten DIN Normen in diesem Unterkapitel ist in Tabelle 3.2 gegeben:

Tabelle 3.2: Überblick der verwendeten DIN Normen

Norm Nummer	Norm-Name
DIN EN 13445-3	Unbefeuerte Druckbehälter - Teil 3: Konstruktion
DIN EN 10028-7	Flacherzeugnisse aus Druckbehälterstählen - Teil 7: Nichtrostende Stähle
DIN EN ISO 1127	Nichtrostende Stahlrohre - Maße, Grenzabmaße und längenbezogene Maße
DIN EN 1092-1	Flansche und ihre Verbindungen - Runde Flansche für Rohre, Armaturen, Formstücke und Zubehörteile, nach PN bezeichnet - Teil 1: Stahlflansche
DIN EN ISO 898-1	Mechanische Eigenschaften von Verbindungselementen aus Kohlenstoffstahl und legiertem Stahl - Teil 1: Schrauben mit festgelegten Festigkeitsklassen - Regelgewinde und Feingewinde

Da der Adsorber unter die Kategorie der unbefeuerten Druckbehälter fällt, ist er nach DIN EN 13445-3 auszulegen. Zu erwähnen ist, dass ausgehend von der DIN EN 13445-3 auf die anderen Normen verwiesen, beziehungsweise die ISO Normen aus Erfahrung von anderen Vorlesungen an der Technischen Universität Wien gewählt wurden.

Nachdem das Volumen des Behälters mittels vorgegebenen Abmessungen abgeschätzt werden kann, ist der Adsorber nach der Druckgeräterichtlinie (DGRL) Artikel 9 unter Beachtung der verwendeten, gefährlichen Gase und dem maximalen Betriebsdruck von 20bar(ü) in die Kategorie I einzustufen.

Zur Unterstützung der Berechnung stand das Auslegungsprogramm der Firma Sant'Ambrogio Servici Industriali zur Verfügung, welches zur mechanischen Berechnung von Druckgeräten dient. Mit den geforderten Randbedingungen aus Kapitel 3.3 und den aus DIN EN 10028-7 in Tabelle 9 ermittelten Werkstoffkennwerten, wurden Festigkeitsberechnungen durchgeführt. Nach der Ermittlung der maximal zulässigen Berechnungsspannung und der zulässigen Drücke im Behälter, errechnete sich eine Mindestwanddicke des Adsorberrohres von 0,42mm. Durch damit einhergehende fertigungstechnische Probleme solch geringer Wandstärken, wurde, um den vorgegebenen Innendurchmesser des Rohres, von etwa 50mm zu gewährleisten, ein nahtloses Edelstahlrohr nach DIN EN ISO 1127 - Tabelle 3, mit einem Außendurchmesser von 60,3mm und einer Wandstärke von 4,0mm gewählt. Ausgehend von diesem Durchmesser konnte unter Berücksichtigung von fertigungstechnischen Aspekten für den Kühlmantel ein Rohr mit dem Außendurchmesser von 88,9mm und einer Wandstärke von 4,0mm nach der selben Norm bestimmt werden. Zwei Anschlüsse zum Aufnehmen und Abführen der Kühlflüssigkeit sind am oberen und unteren Ende des Kühlmantels geplant. Die zehn Rohrstutzen zum Anschließen der Temperatursensoren konnten ebenfalls durch die gleiche ISO Norm ausgewählt werden, welche einen Außendurchmesser von 12,7mm und eine Wandstärke von 3,2mm aufwiesen. Damit die Temperatursensoren angeschraubt werden können, muss ein Adapterstück nach dem System der Firma Swagelok® mittels Schneidschraubverbindung auf den Rohrstutzen aufgeschnitten werden.

Nachdem die Rohrauswahl mit den erhöhten Wandstärken nochmals rechnerisch überprüft wurde, konnten nun die Flansche mit dazugehörigen Flanschdeckeln nach DIN EN 1092-1, Tabelle 14 ausgelegt werden. Die Vorschweißflansche des Typ 11, DN 50, PN 25 wurden so ausgewählt, dass sie bündig am Innenrohr abschließen. Unter der Vorgabe, dass an den Adsorberenden zum Fixieren der Adsorberschüttung die Lochbleche erforderlich sind, war eine bauliche Adaptierung notwendig. Die angeschweißten Flansche waren an ihrem Innendurchmesser spanabhebend zu

bearbeiten, damit eine kleine Auflagefläche entstand, auf welche das Lochblech gelegt werden konnte. Ein dünner Edelstahlring, welcher durch den aufgeschraubten Blindflansch Typ 05, DN 50, PN 25 auf das Lochblech drückt, sollte dieses am Adsorberrohr fixieren. Zur gasdichten Verbindung des Blind- an den Vorschweißflansch diente die Dichtung C-4400 der Firma Klingersil, welche mithilfe der beiden Flansche und vier M16 Schrauben nach DIN EN ISO 898-1 aus dem Material 1.4401, der Festigkeitsklasse 8.8 und einer Länge von 60mm angepresst wurde. Zur Verbindung des Adsorbers mit den Rohrleitungen wurde ein zentrisches Loch in die Blindflansche gebohrt und ein 1/4 Zoll Fitting mit einer Kehlnaht angeschweißt. Eine Tragöse zur Fixierung des Adsorbers in das Adsorbergestell konnte durch die Ermittlung des Gesamtgewichts inklusive Adsorbens ausgelegt werden.

3.3.4 Fertigung des Adsorbers

Nach Vorschriften des TÜV-Österreich benötigt ein Druckgerät eine Überprüfung der Schweißnähte sowie der Dichtheit. Da sich während des regulären Betriebs unter anderem auch Wasserstoff im Behälter befindet, zieht dies eine zusätzliche Zertifizierung nach sich. Nachdem das Druckgerät in der Werkstatt der TU Wien gefertigt werden könnte, die Zertifizierung allerdings problematisch und aufwendig gewesen wäre, erwog man die Möglichkeit, den Adsorber extern bauen zu lassen. Im Zuge dessen wurde der Druckbehälter erneut ausgelegt und durch die Firmenerfahrung des Fertigungsbetriebs Luwinox© optimiert. Eine wesentliche Änderung betraf die Positionierung des Lochblechs. Wie in der Fertigungszeichnung im Anhang zu sehen, gibt es zwischen den Vorschweißflanschen und dem Adsorberrohr nun ein Übergangsstück mit einer Halterung für das Auflageblech. Dieses wird auf die dafür vorgesehene Halterung gelegt und mit dem Gewicht des Schüttguts an dieser Stelle gehalten. Aus einfacheren Fertigungsaspekten veränderte man die Neigung der Temperatursensoren von 45° auf 60°.

Ein Typenschild in der Mitte des Adsorbers sorgt für die Information der zulässigen Betriebsbedingungen des Druckbehälters.

Mit Ausnahme dieser Adaptierungen entspricht der Behälter den selben Auslegungspunkten aus Kapitel 3.3.3.

3.4 Aufbauvorgang des Adsorptionsteststands

Markus Groß und Werner Liemberger entwickelten in einem Teilbereich ihrer Dissertation eine digitalisierte, dreidimensionale Planung des Versuchstands. Unter Kenntnis der Lage der Komponenten und den Gesamtabmessungen konnte zuerst ein Aluminiumrahmen zugeschnitten und zusammengebaut werden. Einzelne Ebenen wurden, wie in Abbildung 3.17 zu sehen, durch Edelstahlplatten realisiert und mit Winkeleisen am Rahmen befestigt. Unter Verwendung der Konstruktionszeichnung war man in der Lage, die Positionen der einzelnen Armaturen auszumessen und diese mittels Schrauben an den Rahmen bzw. an die Platten zu befestigen.

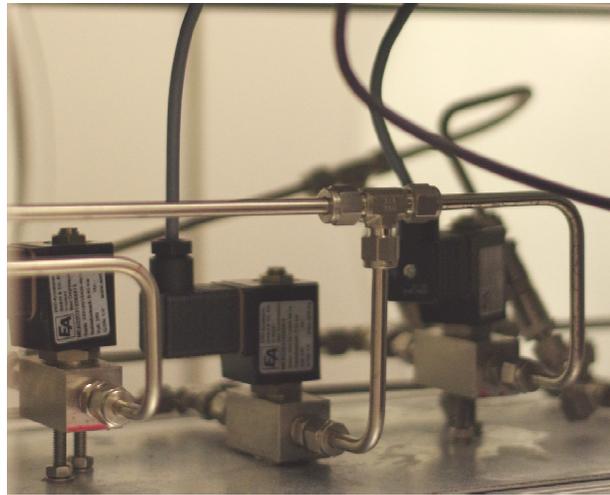


Abbildung 3.17: Auf Platten montierte Ventile und Rohrleitungen

Die Ventile und Sensoren wurden mithilfe des Systems der Firma Swagelok® nach Stand der Technik verrohrt und gasdicht verbunden. Wie in Abbildung 3.18 zu sehen ist, konnte der Adsorber mithilfe der angeschweißten Tragöse fixiert und mittels Rohrschellen gegen Verdrehung gesichert werden. Die Druck- und Temperatursensoren sowie die Ventile wurden über Signalkabel mit der Steuer- und Regeleinheit verbunden. Eine nachträglich angebrachte Wärmedämme um das Adsorberrohr diente zur Verbesserung der Adsorptionsergebnisse.



Abbildung 3.18: Adsorber ohne Wärmedämmung

3.5 Optimierung des Adsorptionsteststands

Nach den ersten Versuchsläufen konnten einige wichtige Erkenntnisse zur Erzielung besserer und reproduzierbarer Versuchsergebnisse gewonnen werden. Bei den ersten Experimenten war der Kühlmantel deaktiviert. Dadurch entstanden, verursacht durch die thermische Trägheit zwischen Adsorbens und Adsorptiv lange Wartezeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Eine Verkürzung dieser Zeitspanne ist durch Kühlen während des Ad- beziehungsweise Desorptionsvorgangs mittels extern temperiertem Wasser im Mantel erzielt worden.

Für den Adsorptionsvorgang von zum Beispiel Methan unter einem bestimmten Druckniveau wird das System zuerst mit Wasserstoff gespült und mit der entsprechenden Ventilstellung nach dem Adsorber auf Druck gebracht. Wenn der gewünschte Druck im Druckbehälter erreicht wird, kann der Wasserstoff ab- und der Methanstrom eingeschaltet werden. Dieser Gaswechsel und die Ansprech- sowie Regelträgheit der MFCs, welche den eingestellten Volumenstrom bereitstellen, verursachen einen Druckabfall im System. Somit dauerte es einige Sekunden um das System wieder auf den gewünschten Druck zu bringen. Da diese Druckschwankungen

vom Systemdruck abhängig und je nach Druckniveau unterschiedlich groß sind, konnte zur Abhilfe ein Regler zur Druckhaltung und eine Umschaltautomatik installiert werden. Mithilfe dieses PID-Reglers ist man in der Lage, den gewünschten Druck vorab einzustellen, welcher dann bis auf rund 1% Ungenauigkeit gehalten werden kann. Die Regelparameter mussten zuvor durch Testreihen ermittelt und der Anwendung entsprechend eingestellt werden.

Durch die Umschaltautomatik, welche sich am selben digitalen Display des Monitors wie der Druckregler befindet, ist es möglich, den Wechsel von Wasserstoff auf Methan instantan zu vollziehen. Somit ist eine zusätzliche Verzögerung durch das manuelle Gaswechseln ausgeschlossen und bei jedem Versuch reproduzierbar. Dieser Umschaltvorgang kann für jedes Gas einzeln, bis hin zu allen vier anschließbaren Gasen zeitgleich vollzogen werden. Zuerst muss der gewünschte Strang und der Volumenstrom des Gases eingegeben werden, um danach mit einem Klick auf die Schaltfläche eine zeitliche Umschaltung zu erzielen.

4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Nachfolgend werden die Versuche der thermogravimetrischen Analyse und des Adsorptionsteststands beschrieben. Es wird ein Überblick über die durchgeführten Experimente und deren Ablauf gegeben. Die Ergebnisse dienen zum anschließenden Vergleich der beiden Systeme.

4.1 Thermogravimetrische Analyse

Zur Adsorptionsanalyse der Versuchsgase an der Aktivkohle Supersorbon BC IV speziell mussten vorab zur Einstellung des gasartabhängigen Volumenstroms, wie in Kapitel 3 beschrieben, alle vier MFCs für das jeweilige Gas kalibriert werden. Die Gase standen den MFCs mit 0,8bar Überdruck zu Verfügung. Diese Durchflussregler stellten stromabwärts unter Verwendung des ermittelten Faktors einen tatsächlichen Volumenstrom von 50Nml/min bereit. Die Untersuchung selbst fand durch das am Ende atmosphärisch offene TGA-System bei Umgebungsdruck statt. Bevor die Aktivkohle mit der Gasmischung in Berührung kam, musste diese zur Entfernung der bereits aus der Umgebungsluft anhaftenden Moleküle, inertisiert werden. Dazu war nach Feichtner 2007, Stickstoff als Inertgas geeignet, da sich dieser kaum an die Aktivkohle bindet und eine vernachlässigbar geringe Massenzunahme verursacht. Nach Beendigung dieses kurzen Spülvorgangs begann die Untersuchung der Gesamtmassenänderung der Aktivkohle unter voreingestellter Gasatmosphäre, welche vom Programm Netzsch Proteus "Measurement" der Version 5.2.1 aufgezeichnet wurde.

Die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Gasmischungen variierten in 20%-Schritten, beginnend mit 0% Gasart 1 / 100% Gasart 2 bis hin zu 100% Gasart 1 / 0% Gasart 2. Diese definierten Gasmischungen umströmten die Probenschalen. Um die reine Gewichtszunahme der Aktivkohle untersuchen zu können war eine Probenreferenz nötig. Dazu musste das Analysegerät einmal mit leerem Messtiegel bei einer

vorgegebenen, konstanten Temperatur und variierender Gaszusammensetzung bestückt werden und ein zweites Mal mit zermahlener Aktivkohle, bei selber Temperatur und jeweils gleicher Zusammensetzung des Gases. Anschließend wird der zeitliche Verlauf des Leerversuchs vom Versuch mit Adsorbens subtrahiert und somit die reine Gasadsorptionsmasse ohne Tiegelmasse ermittelt.

Um das Konzentrationsgleichgewicht zwischen Spülgas und Adsorbens zu erreichen, war nach jeder Umgestaltung der Gaszusammensetzung eine Haltezeit von 30 Minuten erforderlich. Eine zuvor programmierte Zeitrampe diente als zeitliche Vorgabe damit die Wechsel der Gaszusammensetzung zum selben Moment stattfanden. An diesem Umschaltpunkt musste die Gasmischung manuell via Eingabe in ein Computerprogramm verändert werden. Dieses erhöhte die Stellgröße des einen MFCs um einen gewissen Wert beziehungsweise verringerte jene des anderen, damit ein konstanter Volumenstrom mit lediglich anderer Zusammensetzung gewährleistet wurde.

Zur Einwaage des Tiegels sowie der Aktivkohle diente die Präzisionswaage AS 60/220/C/2 der Firma Rauch mit einer Genauigkeit von 0,1mg. Um den Tiegel von Verunreinigungen zu befreien und das selbe Ausgangsgewicht bei jeder Messung zu erhalten, wurde dieser mit einem Bunsenbrenner thermisch gereinigt. Die Messwerte der Waage und der Temperaturänderung konnten mittels Software aufgezeichnet werden. Anschließend war man in der Lage aus der Differenz der Gewichtsänderung des Leer- und des Aktivkohleversuchs die adsorbierte Menge auszuwerten und auf einen bestimmten Wert zu referenzieren.

Um den Probenraum von der umgebenden Atmosphäre abzuschirmen, umspülte, wie in Abbildung 3.9 ersichtlich, ein Schutzgas (Stickstoff) den Probenraum am unteren Ende des Schutzrohres. Dies bewirkte einen erschwerten Gasaustausch mit der Umgebung, wodurch kein Fremdgas aus der Umgebung in die Schutzatmosphäre eindringen konnte. Die Spülgase 1 und 2 wurden mit dem externen, zuvor kalibrierten MFCs, in gewünschtem Volumenstrom bereitgestellt und umströmten von unten den Probenraum mit dem Messtiegel, welcher auf dem Probenträger auflag. Diese traten am oberen Ende über ein Gasauslassventil wieder aus dem TGA-System aus. Der Strahlungsschutz unterstützt das Heizelement, welches vom Ofenthermoelement gesteuert wird, um die Temperatur im Adsorptionsraum auf den eingestellten Wert zu halten.

Zur sicheren Entfernung der verwendeten brennbaren Adsorptionsgase musste der Probenraum nach jedem Messdurchgang mit Stickstoff gespült werden. Danach war es möglich, das Schutzrohr der TGA gefahrlos nach oben zu heben und die Probenschale zu entleeren oder neu zu befüllen.

In Tabelle 4.1 sind die untersuchten Gasmischungen bei vorgegebener Temperatur aufgelistet. Der letzte Versuch von reinem Wasserstoff bei einer Temperatursteigerung von 35°C bis 300°C diente zur Überprüfung, wie viel Wasserstoff bei erhöhter Temperatur an der Aktivkohle adsorbiert wird.

Tabelle 4.1: Überblick der durchgeführten TGA-Versuche bei vorgegebener Temperatur

Gasart 1	Gasart 2	Temperatur [°C]
CO ₂	H ₂	35
CO ₂	H ₂	45
CO ₂	H ₂	52
CO ₂	H ₂	56
CH ₄	H ₂	35
CH ₄	H ₂	60
CH ₄	H ₂	85
CO ₂	CH ₄	35
CO ₂	CH ₄	60
H ₂	-	35 - 300

4.2 Adsorptionsteststand

Vor Beginn der Durchbruchversuche war es erforderlich, die benötigten Gasflaschen an die Apparatur anzuschließen und das gesamte System inklusive Adsorber mit Wasserstoff zu spülen. Dieser Spülvorgang war unerlässlich, da der Adsorber aus Sicherheitsgründen nach jedem Arbeitstag mit Helium inertisiert werden musste. Durch die hohe Porosität und der damit einhergehenden großen Oberfläche der Aktivkohle kann nach Wirling 2006 durch eine Sauerstoffeinlagerung aus der Luft in Verbindung mit Wärme eine hohe Explosionsgefahr entstehen. Nachdem das Helium durch den Wasserstoff wieder ausgespült war, konnte der Adsorber auf den gewünschten Druck gebracht werden. Nach Erreichen dieses Zustands wurde mittels Umschaltautomatik der konstante Normvolumenstrom von Wasserstoff auf Methan gewechselt. Ab diesem Zeitpunkt begann die Adsorption von Methan, die Reaktionsfront wandert durch den Adsorber und erwärmt diesen. Nachdem die Aktivkohle mit dem Gas bei gegebenen Bedingungen gesättigt und die Temperatur im Adsorber wieder auf den Ausgangswert gesunken war, konnte der Adsorber vom System durch Schließung der entsprechenden Ventile entkoppelt werden. Um die nachfolgende Messung nicht durch das verbleibende

Methan in den Rohrleitungen zu verfälschen, erfolgte nochmals eine Spülung mit Wasserstoff.

Wenn kein Methan mehr durch die nachfolgende MS-Analyse detektiert wurde, konnte der Spülvorgang beendet, der Wasserstoff abgeschaltet und das Ventil nach dem Adsorber langsam geöffnet werden. Hiermit begann der erste Teil der Desorption - das Gas im Adsorber wurde zur Begrenzung des Volumenstroms und der Temperaturerniedrigung schrittweise auf Umgebungsdruck entspannt und löste sich dadurch von der Aktivkohle. Nach Erreichen eines weiteren Gleichgewichtszustands bei Atmosphärendruck wurde der Adsorber zusätzlich mit Wasserstoff gespült, was den zweiten Teil des Desorptionsvorgangs darstellte. Bei beiden Vorgängen wurde die Adsorptionswärme wieder verbraucht und aus der Umgebung entnommen, wodurch der Adsorber abkühlte. Wenn das gesamte Methan vom Adsorbens abgetrennt war und sich die Temperatur im Adsorber wieder der Ausgangstemperatur angepasst hatte, war die gesamte Desorption beendet. Aus Sicherheitsgründen musste das gesamte System nach jedem Versuchstag wieder mit Helium gespült werden.

Die untersuchten Adsorptionsversuche mit den zugehörigen Druckniveaus sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Um die Reproduzierbarkeit der Versuche überprüfen zu können, wurden die Experimente bei 5bar(ü) wiederholt durchgeführt. Damit die Wärmeabfuhr über den Kühlmantel bei jeder Messung gleichgehalten werden kann, ist die Temperatur im Wasserkreislauf während des gesamten Versuchs (Ad- und Desorption) immer auf 16°C eingestellt. Der fünfte 5bar(ü) Versuch, welcher ohne Wasser im Kühlmantel realisiert wurde, diente zur Untersuchung des Kühlmanteleinflusses. Die Luft im Kühlmantel erschwerte den Wärmeaustausch zur Umgebung.

Tabelle 4.2: Überblick der durchgeführten Adsorptionsversuche des Adsorptionsteststands bei jeweiligem Druck

Adsorptionsgas	Druck [bar(ü)]
CH ₄	0,5
50Vol.% CH ₄ / 50Vol.% H ₂	1
CH ₄	1
CH ₄	5
CH ₄	5*
CH ₄	10
CH ₄	10*

* ohne Wasser im Kühlmantel

Der Gasvolumenstrom, egal ob Reingas oder Gasmischung, hatte immer einen konstanten Wert von 3,7Nl/min, was eine sogenannte Gaseous hourly space velocity (GHSV) von $109\frac{1}{h}$ entspricht. Dieser GHSV ergibt sich durch die Referenz des Feedgasstroms auf das Bettvolumen der Adsorbenschüttung. Der Gasdurchfluss musste zur Eingabe der MFC-Sollwerte zuerst in einen Massenstrom umgerechnet und dann, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, eingestellt werden. Die Spülung zur Desorption des Methans erfolgte am Beginn zur Vermeidung zu rascher Unterkühlung bei geringerem Durchfluss und steigerte sich zur Vermeidung von Gefrierpunkten schrittweise bis zu 3,7Nl/min.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der gemessenen Gasströme am Ausgang ist der Drossel- und Regeleinheit, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, ein Massenspektrometer nachgeschaltet. Dieses ist mit einem voreingestellten Programm, welches Methan, Wasserstoff und Helium quantifizieren kann, ausgestattet. Damit der Komponentenpartialstrom nach dem Adsorber ermittelt werden kann, ist das Massenspektrometer über einen Zeitserver mit der Auswertung der Adsorptionsapparatur gekoppelt und lässt so eine synchrone Gasanalyse zu. Somit kann durch den gemessenen Durchfluss des volumetrischen Zählgeräts (Definer) und Gaszusammensetzung der Volumenstromanteil jeder einzelnen Gaskomponente bestimmt werden.

5 AUSWERTUNG DER ADSORPTIONSVERSUCHE

Nachdem die Versuche abgeschlossen wurden, konnten die gemessenen Daten aus den entsprechenden Aufzeichnungsprogrammen ausgelesen und wie in folgenden Kapiteln beschrieben, analysiert werden. Diese Analyse und Veranschaulichung war mittels Import der Daten in Microsoft Excel möglich.

5.1 Auswertung der TGA-Versuche

Zur Auswertung der aufgezeichneten Temperatur- und Gewichtsänderungen im System diente das Programm Netzsch Proteus "Thermal Analysis" der Version 5.2.1. Diese Daten konnten zur Auswertung und grafischen Darstellung anschließend in Microsoft Excel exportiert werden. Mit dem verwendeten TGA-System war es auch möglich eine dynamische-Differenzkalimetrie (DSC) durchzuführen, welche allerdings für diese Untersuchungen nicht eingesetzt wurde.

Als Beispiel der betrachteten Versuche ist eine H_2/CH_4 -Mischung bei $35^\circ C$ in Abbildung 5.1 dargestellt. Die grün gestrichelte Linie zeigt den Temperaturverlauf, welcher durch eine Temperaturdifferenz der erhitzten Adsorptionsatmosphäre und der stetig mit Umgebungstemperatur eingebrachten Gase abnimmt. Die eingestellte Temperatur kann bei allen Experimenten im Schutzrohr nicht konstant gehalten werden und sinkt mit der Zeit je nach Temperaturniveau unterschiedlich stark ab. Durch die geringe Menge an Aktivkohle, welche bei diesem konkreten Versuch bei 10,8mg liegt, wird kaum Adsorptionswärme freigesetzt und hat somit einen sehr geringen Einfluss auf die Temperatur. Ein weiterer Faktor der zur Temperaturabnahme beiträgt, ist die spezifische Wärmekapazität von Methan und Kohlendioxid, welche geringer als jene von Wasserstoff ist. Diese Aussage ist mit der Berechnung des Wärmestroms aus Gleichung 2.24 zu erklären. So wird die Temperaturdifferenz mit

fortlaufender Versuchsdauer, durch eine konstante Beheizung und die schrittweise steigende Methan- beziehungsweise Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre der TGA, immer größer. Da die zugeführten Gase immer die gleiche Temperatur haben, muss die Temperatur in der TGA abnehmen. Fällt diese aus einem, im Programm der TGA festgelegten Temperaturtoleranzbereich, wird wieder aufgeheizt.

Dies ist bei der Untersuchung von Kohlendioxid in Abbildung 5.2 deutlich zu erkennen.

Die rote Linie kennzeichnet die Masse der Aktivkohle welche durch die Adsorption der Mischung aus Methan und Wasserstoff variiert. Dabei ist Methan die zu untersuchende Komponente und Wasserstoff das Inertgas, welches kaum an das Adsorbens gebunden wird. Der Tiefpunkt nach etwa drei Minuten kennzeichnet das Spülen mit reinem Wasserstoff und den Aufheizvorgang auf die eingestellte Temperatur von 35°C. Nach etwa 16 Minuten wird der Gleichgewichtszustand bei zirka 35,7°C erreicht. In Minute 20 wird die erste Mischung mit 20Vol.% Methan und 80Vol.% Wasserstoff eingestellt und wieder 30 Minuten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes zwischen Gas und Adsorbens gewartet. Danach folgt die Mischung 40Vol.% Methan und 60Vol.% Wasserstoff, wonach wieder eine Haltezeit von 30 Minuten erforderlich ist. Diese Vorgänge wiederholen sich bis zu Minute 164, bei welcher das Gleichgewicht zwischen reinem Methan und der Aktivkohle erreicht ist.

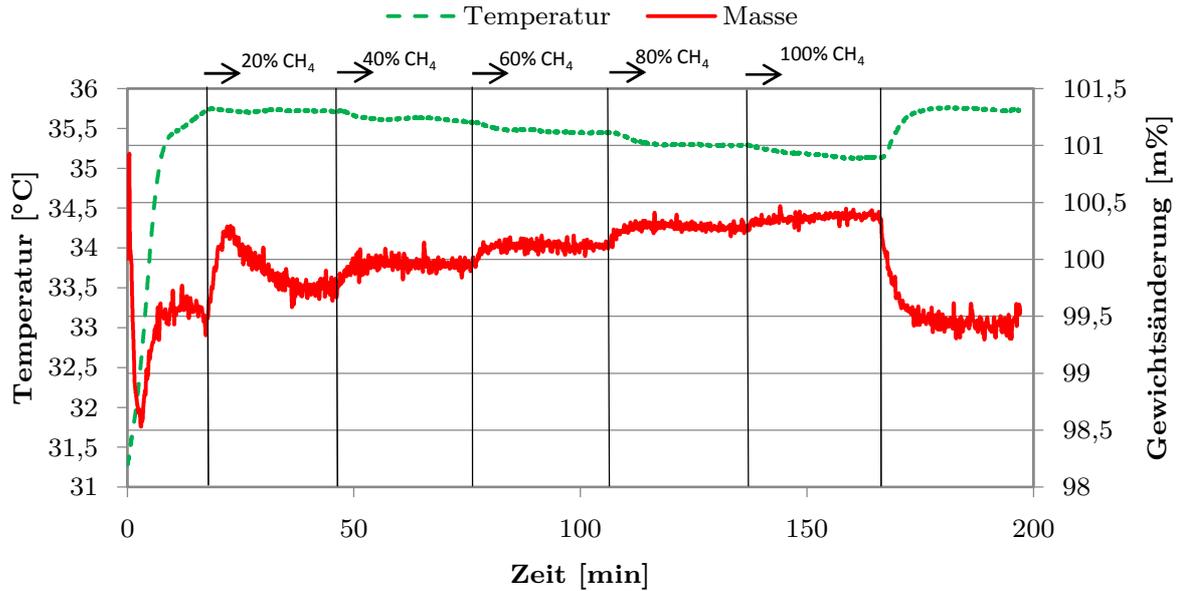


Abbildung 5.1: Thermogravimetrische Analyse von Methan und Wasserstoff an Aktivkohle bei Atmosphärendruck und 35°C

Zur Desorption des Methans vom Adsorbens wird am Ende wieder mit reinem Wasserstoff gespült.

Zum Vergleich wird in Abbildung 5.2 der selbe Versuch, ebenfalls bei 35°C mit Kohlendioxid veranschaulicht. Es ist zu erkennen, dass die Gewichtsänderung nach jedem Wechsel der Gaszusammensetzung deutlich größer als jene von Methan ist. Wodurch sich eine wesentlich größere Gewichtsänderung ergibt und eine Schlussfolgerung zulässt, dass Kohlendioxid wesentlich besser als Methan an Aktivkohle adsorbiert wird. Desweiteren ist auch eine schärfere Linienform der Gewichtsänderung zu erkennen. Die Abweichung der Gleichgewichtseinstellung beim erstmaligen zuführen von Methan nach etwa 22 Minuten in Abbildung 5.1 ist bei der Untersuchung von Kohlendioxid nicht zu erkennen. Hier dürfte durch ein möglicherweise verbliebenes Fremdgas in der Methanleitung ein Fehler aufgetreten sein.

Gelistet werden die TGA-Adsorptionsergebnisse in Tabelle 5.1 dargestellt.

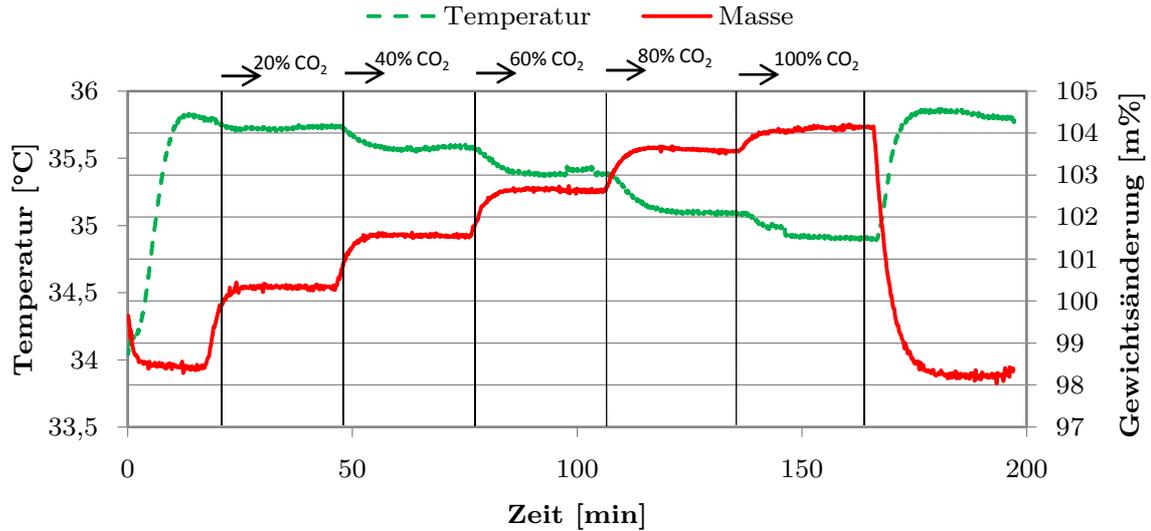


Abbildung 5.2: Thermogravimetrische Analyse von Kohlendioxid und Wasserstoff an Aktivkohle bei Atmosphärendruck und 35°C

Aufgrund des Rauschen des Waagesignals wird die Gewichtsänderung besonders bei der Methananalyse durch einen Verlauf mit zahlreichen Peaks dargestellt. Um diese Ausreißer zu minimieren, werden die Messdaten relativ zueinander korrigiert. Der hier in Abbildung 5.1 gezeigte Verlauf der Massenänderung ist bereits durch einen Savitzky-Golay Filter mit einer Filterbreite von $m=8$ geglättet. Allgemein ist diese Polynomglättung folgendermaßen definiert (Gauglitz et al. 2016):

$$y_k^* = \frac{1}{f_{Norm}} \sum_{j=-m}^m c_j \cdot y_{k+j} \quad 5.1$$

Dabei stellt die Filterbreite m die Anzahl der Argumente vor beziehungsweise nach dem jeweiligen Messwert dar. Somit werden in diesem untersuchten Fall der aktuelle Messwert y_k selbst und die acht vor- und nachfolgenden Messpunkte y_{k+j} berücksichtigt. Der Normalisierungsfaktor f_{Norm} ist in einer Matrix, welche in der angegebenen Quelle von Gauglitz et al. 2016 zu finden ist, entsprechend der ausgewählten Filterbreite festgelegt. Aus dieser Matrix können ebenfalls die unterschiedlich gewichteten Koeffizienten c_j entnommen werden. Führt man diese Korrektur für jeden einzelnen Messpunkt durch, so erhält man die entsprechende Glättung über den gesamten Datensatz.

Zur Untersuchung der Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff an der Aktivkohle, wurde ein Versuch bei 300°C durchgeführt, wobei wie in Abbildung 5.3 beobachtet werden kann, dass die Gewichtsänderung von der Temperatur beeinflusst wird.

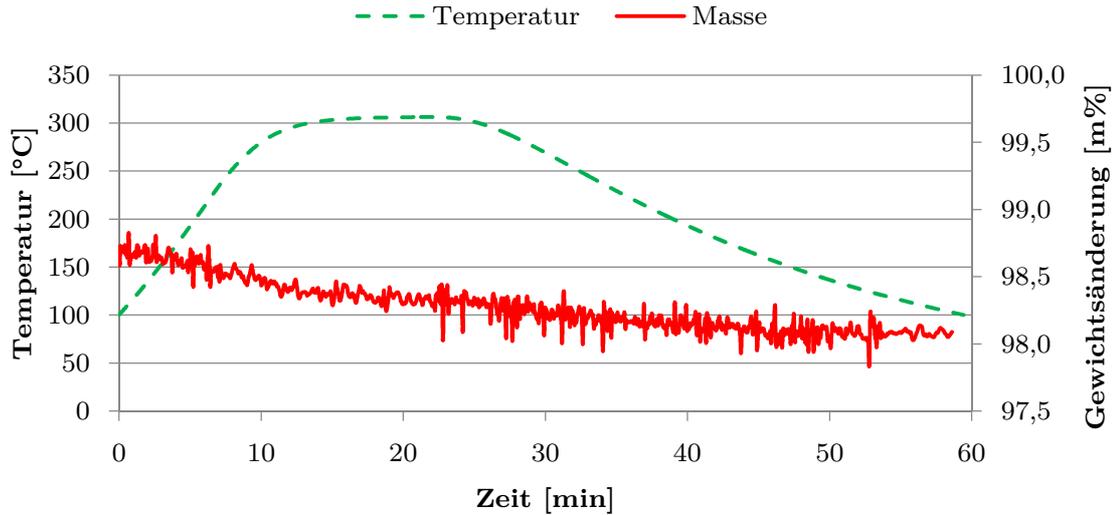


Abbildung 5.3: Adsorptionsverhalten von Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Umgebungsdruck

Betrachtet man den Verlauf der Gewichtsänderung, so ist zu erkennen, dass bei steigender Temperatur die adsorbierte Wasserstoffmenge abnimmt. Dies passiert allerdings auch nach etwa 24 Minuten, wenn die Temperatur bereits wieder sinkt. Dieses Verhalten bei sinkender Temperatur ist durch den thermischen Auftrieb zu erklären und zu vernachlässigen.

Unter der Annahme, dass man bei 300°C, sprich dem Zeitpunkt nach etwa 24 Minuten aus Abbildung 5.3, keinen Wasserstoff mehr adsorbiert, kann das Wasserstoffgewicht zu diesem Zeitpunkt Null gesetzt werden. Dadurch kann die anhaftende Wasserstoffmenge der anderen Versuche zum Zeitpunkt der Wasserstoffspülung ermittelt werden. Diese ergibt sich aus der Differenz der Sättigungsbeladung am Ende des jeweiligen Versuchs zum vorhin definierten Nullpunkt bei 300°C. Für die beiden untersuchten Experimente aus Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 kann ein Wasserstoffmittelwert zum Sättigungszeitpunkt bei den 35°C von 99m% ermittelt werden. Bezogen auf den Nullpunkt ergibt sich eine Gewichtsänderung von 0,69m% beziehungsweise eine Menge von 0,07mg. Dies bedeutet, dass sich bei einer Untersuchungstemperatur von 35°C noch immer 0,07mg Wasserstoff am Adsorbens befindet. Diese Menge würde bei etwaiger Erhöhung über 300°C noch größer ausfallen. Bei den in Tabelle 5.1 ermittelten Sättigungsbeladungen wird dieser Wert nicht abgezogen, da auf die untersuchte Temperatur bezogen und als Referenz die Wasserstoffbeladung vor Versuchsbeginn verwendet wird.

Um die adsorbierte Menge des jeweilig zu untersuchenden Gases (CH_4 und CO_2) zu bestimmen und diese in Stoffmenge umzurechnen, geht man folgendermaßen vor:

Die relative Adsorptionsmenge $m_{ad,rel}$ von reinem Methan (0,82m%) aus Abbildung 5.1 kann, wie in Gleichung 5.2, durch die Differenz der Gewichtsänderung im Gleichgewichtszustand, sprich zum Zeitpunkt nach etwa 162 Minuten und dem Gewichtswert bei selber Temperatur von Wasserstoff am Ende nach etwa 190 Minuten berechnet werden:

$$m_{ad,rel} = m_{CH_4,100\%} - m_{H_2,100\%} \quad 5.2$$

Rechnet man die relative Adsorptionsmenge, welche in Massenprozent beziehungsweise Gramm Adsorpt pro Gramm Adsorbens angegeben ist, in adsorbiertes Volumen oder in Stoffmenge um, so werden die Gleichungen 5.3 und 5.4 benötigt.

Zur Ermittlung des adsorbierten Betriebsvolumen V_{ad} wird die ideale Gasgleichung unter Verwendung der relativen, adsorbierten Methanmasse aus Gleichung 5.2, der spezifischen Gaskonstante R_s , der Adsorptionstemperatur T und dem Absolutdruck p_{abs} , welcher in diesem Fall dem Atmosphärendruck entspricht, verwendet:

$$V_{ad} = \frac{m_{ad,rel} \cdot R_s \cdot T}{p_{abs}} \quad 5.3$$

Die adsorbierte Stoffmenge aus Gleichung 5.4 berechnete sich analog zum adsorbierten Volumen, mit der Ausnahme, dass hier die allgemeine Gaskonstante R und das aus Gleichung 5.3 ermittelte adsorbierte Volumen eingesetzt wurde:

$$n_{ad} = \frac{V_{ad} \cdot R \cdot T}{p_{abs}} \quad 5.4$$

Somit würde sich für den untersuchten Adsorptionsvorgang von Methan an Aktivkohle bei 35°C und Umgebungsdruck eine maximale Beladung von 8,2mg/g_{Ads} beziehungsweise eine Stoffmenge von 0,523mmol/g_{Ads} ergeben.

Ein Vergleich der TGA-Ergebnisse mit jenen des Adsorptionsteststands wird in Kapitel 5.3 gegeben.

Eine Gegenüberstellung der maximalen Beladung der untersuchten Gase bei der jeweiligen Temperatur ist in Tabelle 5.1 zu finden.

Tabelle 5.1: Sättigungsbeladung der untersuchten TGA-Analysen bei vorgegebener Temperatur und Umgebungsdruck

Adsorptionsgas	Temperatur [°C]	Sättigungsbeladung	
		[mg/g _{Ads}]	[mmol/g _{Ads}]
CO ₂	35	58,4	1,36 ±0,01
CO ₂	45	53,8	1,25 ±0,01
CO ₂	52	51,1	1,19 ±0,01
CO ₂	56	49,2	1,14 ±0,01
CH ₄	35	8,2	0,52 ±0,01
CH ₄	60	5,8	0,37 ±0,01
CH ₄	85	1,4	0,09 ±0,01
50% CO ₂ / 50% CH ₄	35	37,6	-
50% CO ₂ / 50% CH ₄	60	30,3	-
H ₂	35 - 300	6,93	3,50 ±0,01

Durch den Aufbau des TGA-Versuchsstands ist es nicht möglich, die Sättigungsbeladung der Gasmischung in Stoffmenge umzurechnen. Da sich keine Gasanalyse nach der TGA befindet, kann keine Aussage über die prozentuelle Adsorptionsmenge von Kohlendioxid beziehungsweise Methan gemacht werden. Anhand der Sättigungsbeladung der Reingase ist klar erkennbar, dass Kohlendioxid besser als Methan adsorbiert und das Adsorptionsverhältnis nicht gleich sein wird. Die Sättigungsbeladungen können aufgrund der hohen Präzision der TGA-Waage mit einer sehr guten Genauigkeit bestimmt werden.

Zur Veranschaulichung dieser Tabelle 5.1 dient die Abbildung 5.4, welche die Sättigungsbeladung von Methan und Kohlendioxid an Aktivkohle in Form einer Isobare bei Atmosphärendruck widerspiegelt.

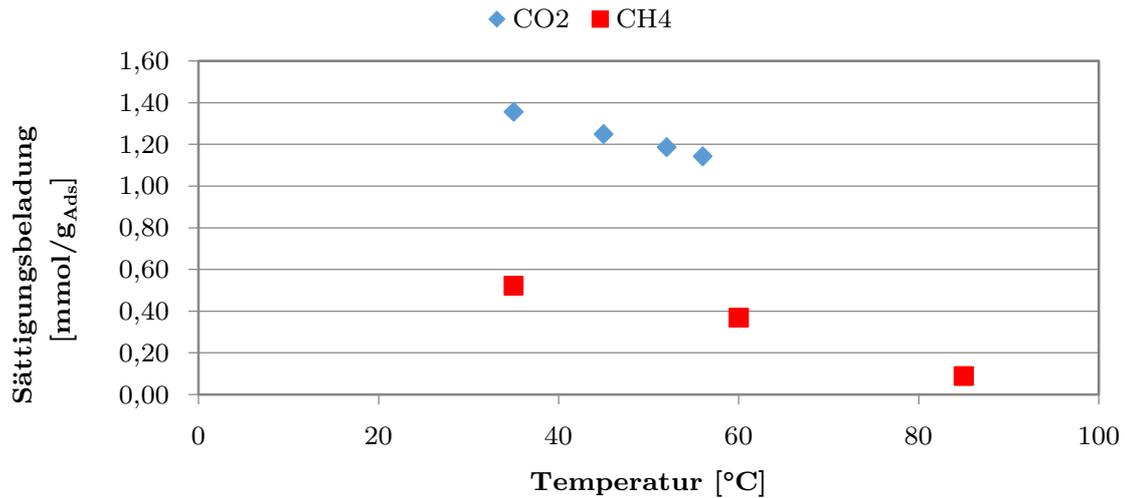


Abbildung 5.4: Sättigungsbeladung von Methan und Kohlendioxid an Aktivkohle bei jeweiliger Temperatur und Atmosphärendruck

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur weniger Gas an die Aktivkohle gebunden wird. Somit ergibt sich die Schlussfolgerung, dass sich eine geringere Temperatur positiv auf das Adsorptionsergebnis auswirkt. Bei der, in dieser Arbeit relevanten Untersuchung von Methan kann gesagt werden, dass bei einer Temperaturerhöhung von 35°C auf 60°C die adsorbierte Gasmenge um nahezu ein Drittel abnimmt, erwärmt man weiter auf 85°C, so reduziert sich die Menge um rund 83% des Wertes der Ausgangstemperatur. Die Adsorptionsmenge von Kohlendioxid verzeichnet hingegen einen geringeren Temperatureinfluss. Diese hat bei einer Steigerung der Temperatur von 35°C auf 56°C eine Reduktion der Adsorptionsmenge von nur 16% zur Folge.

Daraus resultiert bei einer 50/50 Mischung dieser beiden Gase und dem Anstieg der Temperatur von 35°C auf 60°C eine Mengenabnahme von 19%.

5.2 Auswertung der Experimente des Adsorptionsteststands

Zur Auswertung der mittels Adsorptionsteststand vollzogenen Adsorptionsversuche mussten die Daten aus der Software der Versuchsanlage und der Massenspektrometer-Anlage ausgelesen werden. Mittels hinterlegter Uhrzeit jedes Datenaufzeichnungspunktes war es möglich diese Messwerte miteinander zu koppeln und zu einem Datensatz zusammenzufügen. Bei Betrachtung der Messaufzeichnung der Definer-Volumenströme stieß man bei manchen Zeitpunkten auf Lücken. Durch die Tatsache, dass der Definer nur nach jedem vollzogenen Hub einen Messwert lieferte, die

Adsorptionsanlage jedoch in Sekundenintervallen Daten (Ventilstellung, Temperaturen, ...) aufzeichnete, war es unumgänglich eine Lösung für diese Zeitbereiche zu finden, welche keine Definerwerte aufwiesen. Daher fand bei den Momenten an denen kein Durchfluss gemessen wurde eine lineare Interpolation zwischen den vorhergehenden und nachfolgenden Messwerten statt.

In den nachfolgenden Unterkapiteln von 5.2 wird die Auswertung der Adsorptionsmenge, eine erforderliche Messkorrektur sowie die charakteristischen Verläufe des durchgeführten Adsorptionsversuchs bei 5 bar(ü) bei einem Methanvolumenstrom von 3,7Nl/min gezeigt.

5.2.1 Auswertung der adsorbierten Stoffmenge

Unter Zuhilfenahme der ausgelesenen MFC-Massenströme \dot{m}_{MFC} , der Kombination des Volumenstroms der Definer-Werte \dot{V}_{Def} mit der zugehörigen Konzentration c_{CH_4} aus dem Massenspektrometer und der Methandichte ρ_{CH_4} konnte über eine Massenbilanz die adsorbierte Menge an Methan m_{ad} aus Gleichung 5.5 ermittelt werden:

$$m_{ad} = \int_{t_0}^{t_e} \dot{m}_{MFC} - \dot{V}_{Def} \cdot \rho_{CH_4} \cdot c_{CH_4} dt \quad 5.5$$

Die Aufzeichnung konnte nicht stetig, wie eine Auswertung mittels Integral erfordert, sondern nur zu diskreten Zeitpunkten vollzogen werden. Somit musste das Integral zuerst nach der Zeit aufgelöst werden, um die Messwerte danach über die Zeitdifferenz der einzelnen Aufzeichnungszeitpunkte aufzusummieren.

Die Methan-Dichte konnte für alle Versuche einheitlich, unter Annahme der physikalischen Standardbedingungen, aus der Online-Datenbank des National Institute of Standards (NIST) entnommen werden.

Zur Ermittlung des adsorbierten Volumens konnte die ideale Gasgleichung aus Gleichung 5.3 sowie für die adsorbierte Stoffmenge die Gleichung 5.4 verwendet werden. Als Temperaturwert jedes Messzeitpunkts diente ein linearer Mittelwert der zehn Temperatursensoren.

Mit der ermittelten Stoffmenge war es nun möglich, die aktuelle Beladung des Adsorbens X_s über die gesamte Versuchsdauer zu bestimmen. Dies erfolgte in Gleichung 5.6 mittels Division durch die gesamte Adsorbensmasse $m_{Adsorbens}$ im Druckbehälter:

$$X_s = \frac{n_{ad}}{m_{Adsorbens}} \quad 5.6$$

Zur Ermittlung der ad- und desorbierten Wasserstoffmenge sind die selben Gleichungen verwendet worden, allerdings unter Berücksichtigung der spezifischen Gaskonstante für Wasserstoff sowie der Wasserstoffdichte bei physikalischen Standardbedingungen aus der selben Online-Datenbank NIST.

5.2.2 Messkorrekturen

Beim Erstellen eines Diagramms der Sättigungsbeladung in Abhängigkeit der Versuchszeit ist an der blau gestrichelten Linie in Abbildung 5.5 zu erkennen, dass die Beladung nach dem Durchbruch, welcher durch den Knick nach etwa 20 Minuten dargestellt wird, immer weiter steigt.

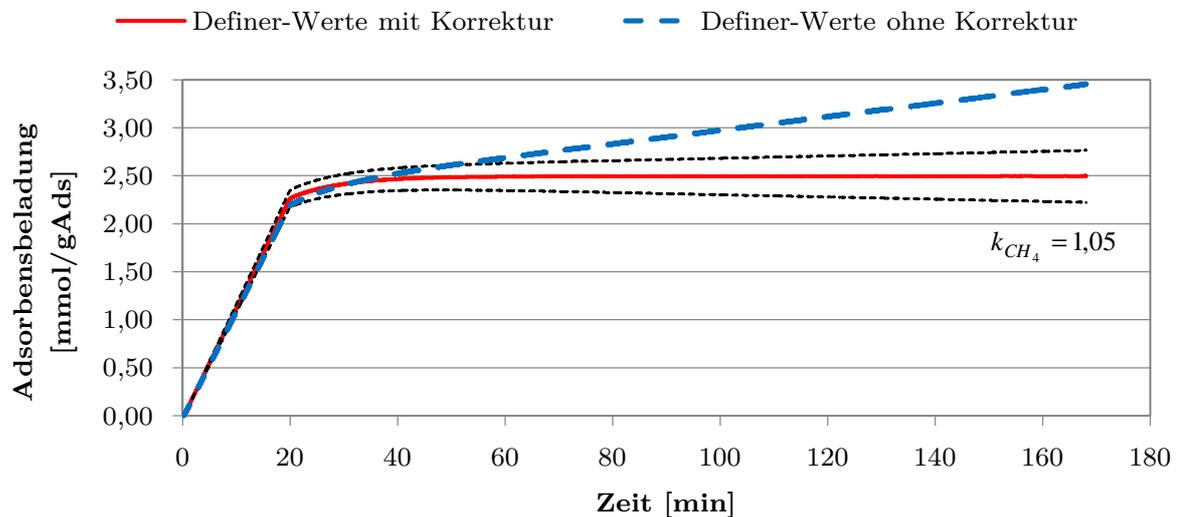


Abbildung 5.5: Beladungsverlauf mit und ohne Korrekturfaktor der Definer-Werte für Methan bei 5bar(ü)

Bei den durchgeführten Experimenten war die Temperatur im Adsorber ein einflussreicher Faktor, welcher sich auch auf die Versuchsdauer auswirkte. Der Adsorptionsvorgang galt als abgeschlossen, wenn die Temperatur wieder das selbe Niveau wie vor der Adsorption erreicht hatte und einige Minuten lang konstant war. Somit müsste die Aktivkohle für diese Adsorptionsbedingungen gesättigt sein und gegen einen konstanten Wert streben. Deshalb ist ein weiterer derart steiler Anstieg der Beladung auszuschließen. Daraus folgend ist der Verlauf bei näherer Betrachtung des Sachverhalts nach dem Durchbruch widersprüchlich.

Ein zusätzliches Indiz für einen Fehler war der Vergleich der Massenbilanz des Methans bei der Ad- und Desorption. Diese beiden Bilanzen wiesen eine Differenz von über 20% auf. Aus diesen Argumentationspunkten war zu schließen, dass der Definer

einen zu geringen Volumenstrom anzeigt und sich dieser kleine Fehler über die Versuchsdauer akkumulierte. Daher war es notwendig einen Korrekturfaktor für das Durchflussmessgerät zu ermitteln.

Zur Ermittlung des Korrekturfaktors ging man so vor, dass über die letzten rund 50 Messpunkte des Adsorptionsvorgangs, bei welchen das Adsorbens praktisch gesehen zur Gänze gesättigt war, die Volumenstromdifferenz zwischen MFC, welcher den Volumenstrom vor dem Adsorber erfasste, und dem Definer nach dem Adsorber errechnet wurde. Der Faktor konnte nun prozentuell auf den Definermesswert umgelegt werden. Der gebildete Mittelwert dieser 50 aufgezeichneten Werte ergab den Faktor, welcher über den gesamten Ad- und Desorptionsvorgang berücksichtigt werden musste, im konkreten Beispiel 1,05. Daraus resultierte die rote Linie in Abbildung 5.5, welche keine Steigung der Sättigungsbeladung gegen Ende des Adsorptionsversuchs zeigt.

Nach rechnerischer Überprüfung dieser Korrektur schließt sich die Differenz der Massenbilanz zwischen Ad- und Desorption auf unter 1% genau. Dies liefert ein sehr gutes Ergebnis, wonach der Korrekturfaktor der Definer für alle Versuche ermittelt wurde. Dieser war von Fall zu Fall unterschiedlich groß und bewegte sich im Bereich von 1,01 bis 1,06.

Dieser Faktor kann durch die Summe der einzelnen Messfehler erklärt werden. Der MFC, welcher den Volumenstrom für den Adsorber bereitstellt, hat eine Ungenauigkeit von $\pm 0,7\%$ vom Messwert, die Temperatursensoren weisen einen Fehler von $\pm 0,9\%$ auf. Der Definer misst das durchströmende Betriebsvolumen und rechnet durch eine integrierte Temperaturmessung in einen Normdurchfluss um. Im Datenblatt ist ein Messfehler der Temperaturmessung von $\pm 0,5\%$ und für den ausgewerteten Volumenstrom eine Standardabweichung von $\pm 1\%$ vermerkt. Aus diesen Punkten ist bereits eine mögliche Abweichung von $\pm 3,1\%$ belegbar. Anhand von Druckproben vor Inbetriebnahme der gesamten Anlage konnte ein Leckagenstrom, insbesondere durch den größeren Unterschied zwischen dem Druck im Adsorber und der Umgebung, vermerkt werden. Zusätzlich sind die Temperatursensoren im Adsorber nicht geeicht worden, diese sind zur Umrechnung der adsorbierten Menge in Stoffmenge notwendig. Die Summe dieser Ungenauigkeiten würde den resultierenden Faktor von bis zu 6% erklären. Dies ist auch in Abbildung 5.5 zu erkennen, bei der der eingezeichnete Messfehler, welcher den Temperatureinfluss für die Volumenstromberechnung des Definers sowie die Leckage nicht beinhaltet, nähert sich dem Adsorbensbeladungsverlauf an.

Zusätzlich gaben die Definer, wie in Abbildung 5.6 zu sehen, an einigen Zeitpunkten falsche Volumenströme an.

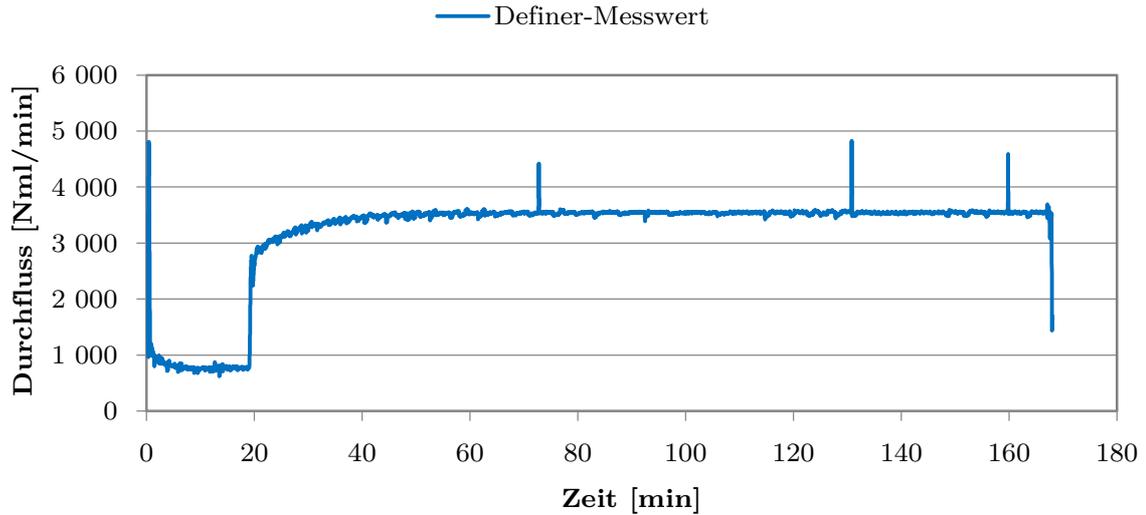


Abbildung 5.6: unbereinigte Definervolumenströme während der Adsorption

Diese hier als Peaks dargestellten Ausreißer, waren für eine korrekte Berechnung zu entfernen. In diesem Fall ist der Adsorptionsvorgang dargestellt, analog dazu wird auch beim Entspannungsvorgang sowie dem nachfolgenden Ausspülvorgang mittels Wasserstoff vorgegangen.

5.2.3 Charakteristische Adsorptions-Zeiten und Größen

Damit die Versuchsreihen untereinander vergleichbar sind, werden unter anderem charakteristische Adsorptionszeiten festgelegt. Charakteristische Zeitpunkte sind in Anlehnung an Sattler 2001 die Zeitpunkte t_0 , t_d , t_{50} und t_e , welche auch in Abbildung 5.7 dargestellt sind. Zum Zeitpunkt t_0 beginnt die Beladungsphase des Adsorbens durch das Öffnen des MFCs. Von hieran startet die Adsorption des Methans an die Aktivkohle. Eine Beladungsfront wandert vom Eintritt des Adsorbens durch die Schüttung. t_d kennzeichnet den sogenannten Durchbruchzeitpunkt, an dem die Methandetektierung des Massenspektrometers aus dem Rauschen herauskommt. Dieser Methangehalt am Ausgang steigert sich immer weiter, wobei man bei einer Konzentration von 50Vol.% von der Halbwertszeit t_{50} spricht. Beim erstmaligen Erreichen einer Konzentration von 99%, ist vom Sättigungszeitpunkt t_e die Rede. Dieser Wert wurde durch die Messungenauigkeit und die unregelmäßige Kalibration des Massenspektrometers gewählt.

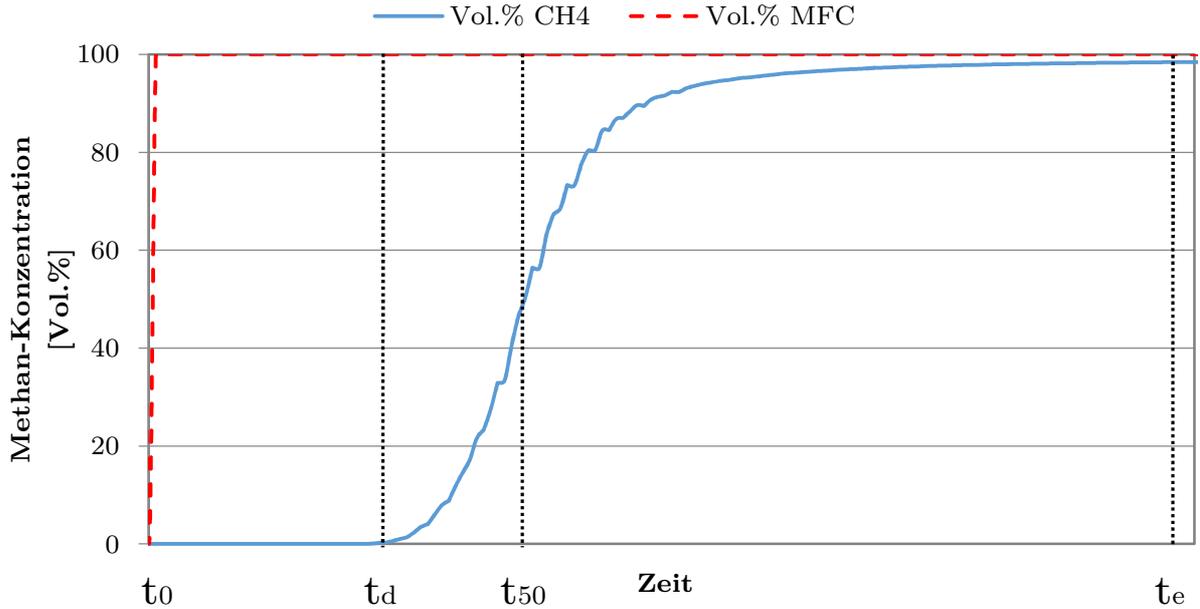


Abbildung 5.7: Durchbruchskurve von Methan mit charakteristischen Zeitpunkten

Basierend auf diese beschreibenden Momente werden weitere repräsentative Größen wie etwa die Gleichgewichtsbeladung X_{gl} definiert:

$$X_{gl} = \frac{m_{ad}}{m_{Adsorbens}} \quad 5.7$$

Bei X_{gl} wird die Menge an adsorbiertem Medium m_{ad} der Gesamtmasse des unbeladenen Adsorbens $m_{Adsorbens}$ gegenübergestellt (VDI Gesellschaft 2002).

Die Gleichungen 5.8, 5.9 und 5.10 wurden aus Papp et al. 2016 entnommen. Dabei stellt die Durchbruchbeladung X_d den Quotienten aus dem Massenstrom des Adsorptivs \dot{m}_{ad} und der unbeladenen Adsorbensmasse, multipliziert mit dem Durchbruchzeitpunkt dar:

$$X_d = \frac{\dot{m}_{ad}}{m_{Adsorbens}} \cdot t_d \quad 5.8$$

Die Sättigungsbeladung stellt den selben Quotienten, multipliziert mit der Halbwertszeit t_{50} dar:

$$X_s = \frac{\dot{m}_{ad}}{m_{Adsorbens}} \cdot t_{50} \quad 5.9$$

Die Adsorptionszone z_{ad} wird unter Zuhilfenahme der Adsorbensschütthöhe z_h und den beiden zuvor ermittelten Beladungen zum Durchbruchs- und Sättigungszeitpunkt errechnet:

$$z_{ad} = z_h \cdot \left(1 - \frac{X_d}{X_s}\right) \quad 5.10$$

Die Wandergeschwindigkeit der Adsorptionszone w_{MTZ} kann nach Sattler 2001 unter Verwendung der Adsorbensschütthöhe und der Halbwertszeit ermittelt werden:

$$w_{MTZ} = \frac{z_h}{t_{50}} \quad 5.11$$

5.2.4 Adsorptionsverlauf

Wie schon in den vorherigen Kapiteln beschrieben, ist der Temperaturgradient durch die Adsorbensschüttung eine informationsreiche Quelle zur Beschreibung des Adsorptionsverlaufs.

Das eingebrachte Gas durchströmt den Adsorber von unten nach oben, wonach sich zu Beginn der in Abbildung 5.8 dargestellten Temperaturverläufe, die Temperatur im Sensor T_1 zuerst erhöht. Dies liegt daran, dass dieser Sensor am unteren Ende des Adsorberrohres platziert ist, gefolgt von Sensor T_2 , Sensor T_3 und so weiter, bis zu Temperatursensor T_{10} , welcher am oberen Ende des Adsorberrohres fixiert ist.

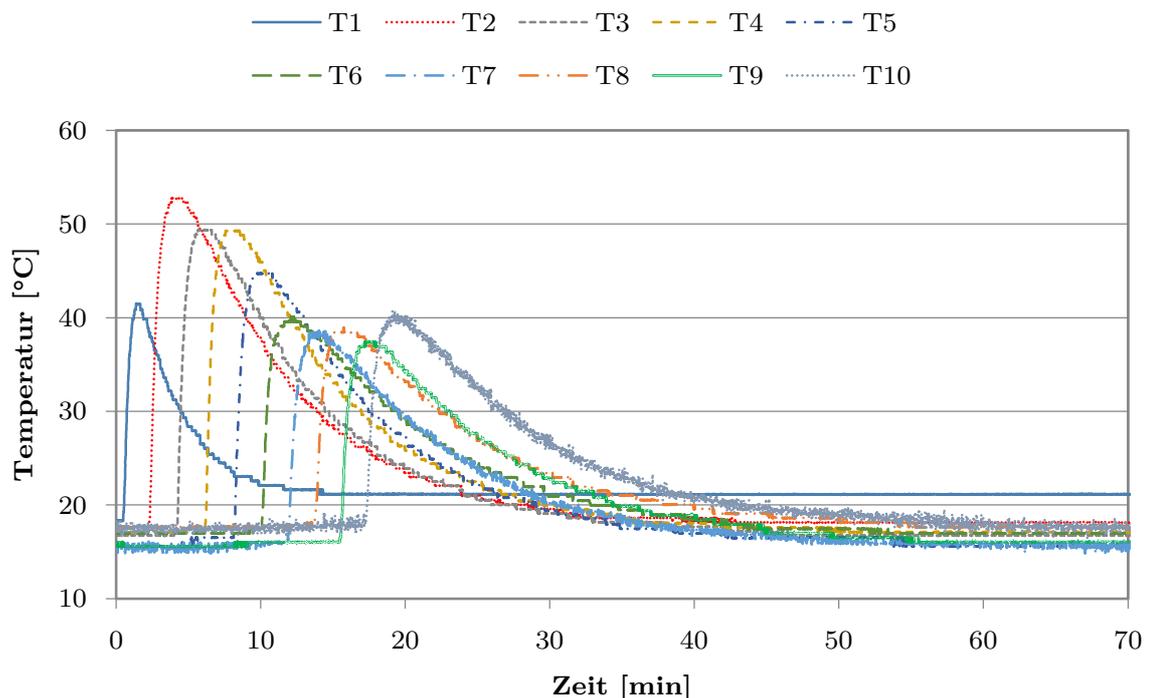


Abbildung 5.8: Temperaturverlauf im Adsorber während der Adsorption bei 5bar(ü)

Durch die schrittweise Detektierung des Temperaturanstiegs von Temperatursensor zu Temperatursensor kann die Adsorption als eine Wanderungsfront durch den Adsorber beschrieben werden. Dies geschieht so lange bis die Reaktionsfront am oberen Ende durch das Adsorbens hindurchtritt und der größte Teil der Aktivkohle beladen ist. Die

Anlagerung des Gases findet noch so lange statt, bis die Temperatur wieder auf das Niveau der Starttemperatur sinkt.

Ist die Temperatur nun für einen längeren Zeitraum konstant, so ist das System aus Methan, Wasserstoff und der Aktivkohle praktisch gesehen im Gleichgewicht. Es kann kein weiteres Methan adsorbiert werden und der Adsorptionsvorgang ist abgeschlossen. Nun kann mit der Desorption des Methans begonnen werden.

5.2.5 Desorptionsverlauf

Wie schon in den Grundlagen und Kapitel 4.2 erklärt, wird beim Desorptionsvorgang die vorhin freigewordene Adsorptionseenthalpie wieder im System benötigt und kühlt so die direkte Umgebung ab. Um keine Gefahr zu laufen, dass das Wasser des Kühlmantels durch eine zu rasche Desorption an einzelnen Regionen gefriert, wird zuerst der Überdruck durch stufenweises Öffnen des Ventils nach dem Adsorber, welches diesen auf Druck hält, abgelassen. Dieser als Entspannen bezeichnete Vorgang ist der erste Teilschritt der Desorption. Die Druckabsenkung wird in Abbildung 5.9 durch die grün strichpunktierte Linie dargestellt.

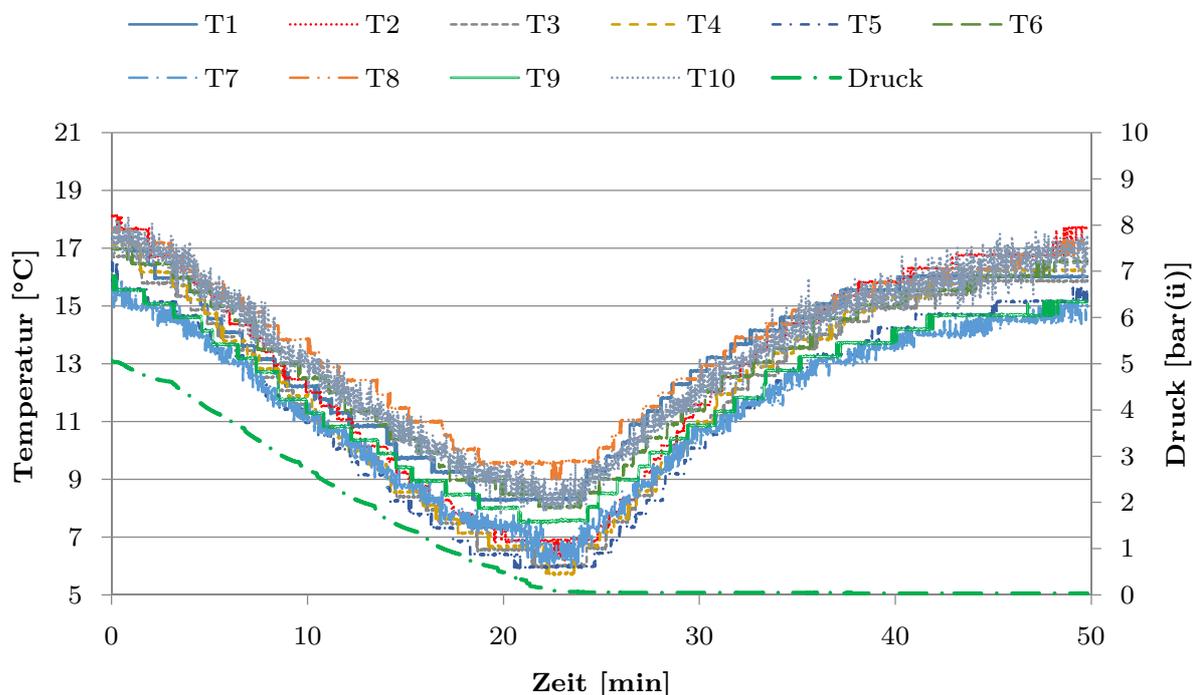


Abbildung 5.9: Temperatur- und Druckverlauf im Adsorber während des Entspannungsvorgangs

Ab dem Tiefpunkt der Temperaturverläufe nach etwa 23 Minuten ist der Überdruck im Adsorber nahezu abgebaut und das Adsorbens zieht weiterhin die Wärme aus dem mit

16°C gespeisten Kühlmantel. Nachdem sich das System nun im drucklosen Gleichgewichtszustand befindet, kann das restliche adsorbierte Gas nun im zweiten Teilschritt der Desorption mit Wasserstoff ausgespült werden. Die nachfolgende Abbildung 5.10 zeigt den Temperaturverlauf dieses Spülvorgangs. Auch hier erfolgte eine schrittweise Steigerung der Desorptionsrate zur Vermeidung von Einfrieren, in diesem Fall durch eine schrittweise Erhöhung der Wasserstoffmenge bis hin zum Maximalwert von 3,7Nl/min beziehungsweise einem GHSV von $109 \frac{1}{h}$.

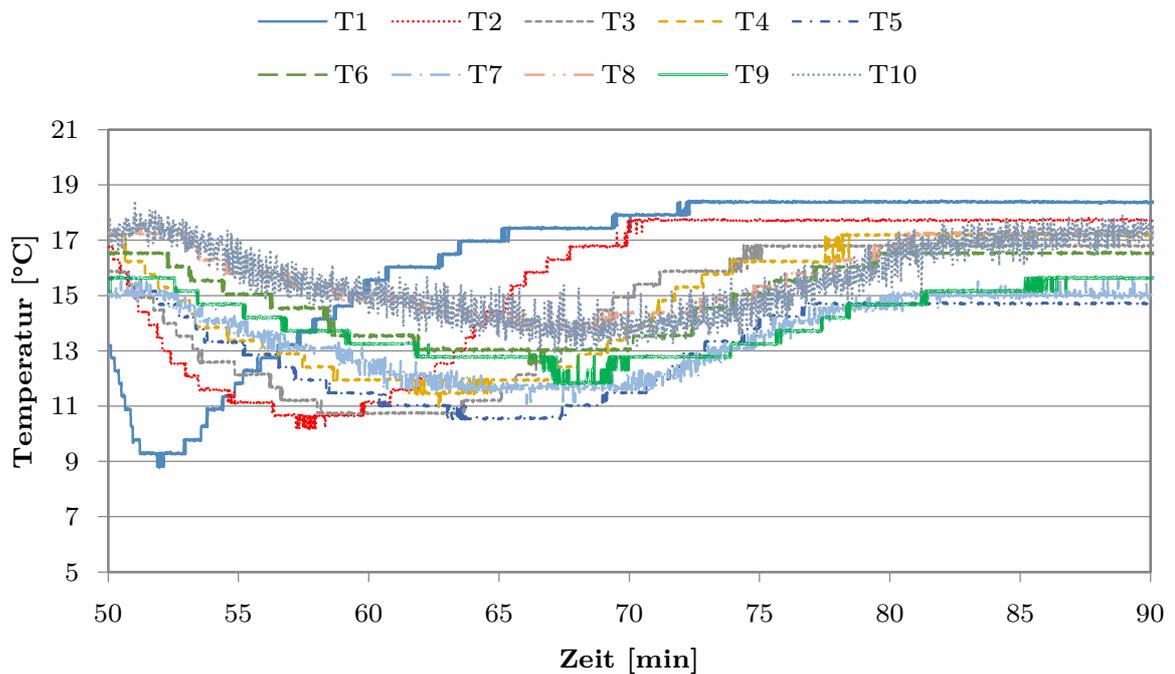


Abbildung 5.10: Temperaturverlauf im Adsorber während des Spülvorgangs mittels Wasserstoff

Nach dem erneuten Erreichen der Starttemperatur ist auch der zweite Teil der Desorption beendet und das adsorbierte Gas von der Aktivkohle entfernt.

Abschließend ist bei allen Temperaturverläufen, insbesondere bei der Adsorption zu erkennen, dass der Sensor T_1 einen etwas abweichenden Wert liefert. Dies liegt daran, dass sein Sensorkopf, in dem sich der Temperaturfühler befindet, unmittelbar in der Nähe des Lochblechs platziert ist. Dieser wird vom Lochblech beeinflusst und misst im Gegensatz zu den anderen Sensoren ungenauere Werte. Auch die Gase strömen mit einer geringeren Temperatur von unten in den Adsorber, wodurch auch jene einen besonders großen, kühlenden Einfluss auf den Sensor haben.

Desweiteren ist zu vermerken, dass durch die Digitalisierung der Messsignale die Temperaturverläufe stufenförmig dargestellt werden.

Zur Untersuchung des Beladungsverlaufs der Desorption erstellt man die Massenbilanz, wie in Kapitel 4 beschrieben einmal für Methan und einmal für Wasserstoff. Daraus ergibt sich der in Abbildung 5.11 dargestellte Desorptionsverlauf.

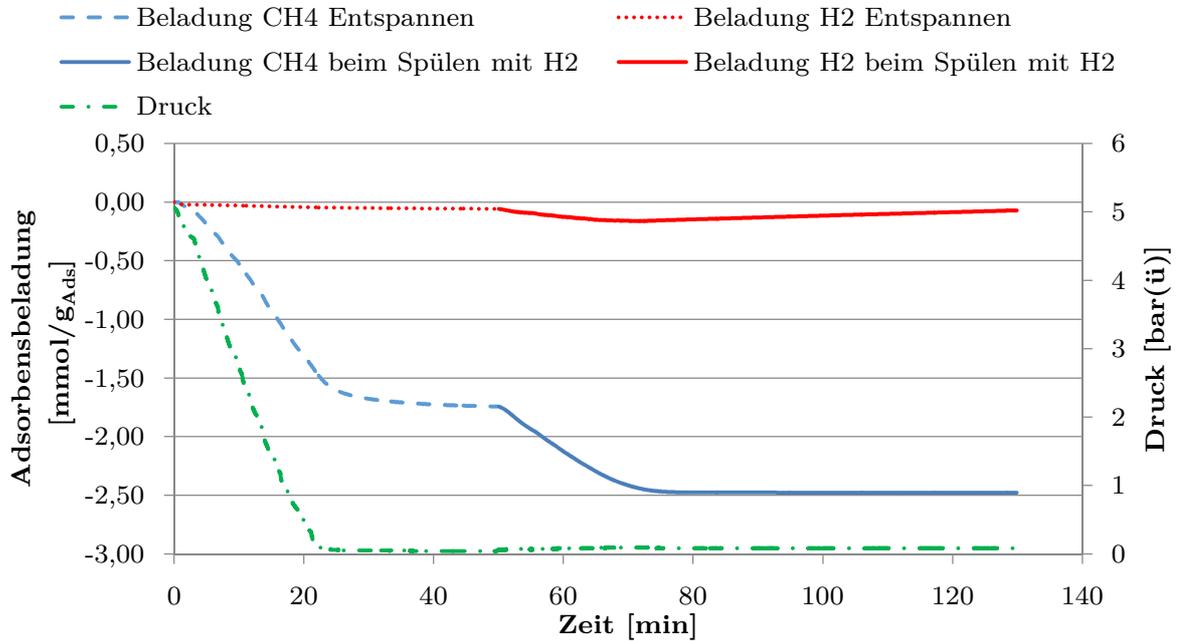


Abbildung 5.11: Beladungsverlauf von Methan und Wasserstoff bei der Desorption von 5bar(ü)

Bei einer Gegenüberstellung der Beladungsverläufe der Desorption sieht man, dass sich diese entsprechend den Temperaturverläufen aus Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 verhalten. Der Beladungsverlauf, welcher den gesamten Desorptionsprozess in einem Bild zusammengefügt dargestellt ist, zeigt den Methanverlauf (blau) und Wasserstoffverlauf (rot). Die ersten rund 50 Minuten bilden den Entspannungsverlauf des blau gestrichelt dargestellten Methans beziehungsweise rot punktierten Wasserstoffs ab. Durch den Druckabbau des Entspannungs Vorgangs wird das Methan sehr stark desorbiert - hier von Beginn bis zu etwa Minute 23 zu sehen. Hat man einen Blick auf den Temperaturverlauf der Entspannung in Abbildung 5.9, so ist genau hier der Tiefpunkt. Der Überdruck ist zu diesem Zeitpunkt abgebaut und die Temperatur steigt bis zum Erreichen der Starttemperatur wieder an, wodurch die Beladung noch ein wenig abfällt. Nachdem sich der Gleichgewichtszustand wieder eingestellt hat, beginnt das Ausspülen des Methans mittels Wasserstoff. Dabei ist ein erneuter Abfall der Beladungskurve von Methan erkennbar, welcher sich ebenfalls im Temperaturverlauf der Abbildung 5.10 widerspiegelt.

Betrachtet man den Verlauf des Wasserstoffs während der Desorption, so ist bei der Entspannung zu sehen, dass die Beladung etwas abnimmt. Eine Ursache dafür kann

sein, dass die Aktivkohle nach Beendigung der Adsorption nicht komplett mit Methan gesättigt und noch etwas Wasserstoff eingelagert war, oder das Massenspektrometer einen geringen Messfehler aufweist.

Beim Spülvorgang steigt die Wasserstoffbeladung durch das permanente Zuführen von Wasserstoff an, bis wieder der Ausgangswert erreicht ist und nur mehr Wasserstoff an der Aktivkohle adsorbiert ist.

5.3 Vergleich der Versuchsreihen

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die ausgewerteten Versuche des Adsorptionsteststands mit den TGA-Untersuchungen, miteinander, sowie mit Literaturwerten verglichen.

5.3.1 Vergleich des Adsorptionsteststands- mit der TGA-Analyse

Die aus den thermogravimetrischen Analysen ermittelte adsorbierte Methanmenge bei 35°C und Umgebungsdruck wird in Tabelle 5.2 dem Methanadsorptionsversuch des Adsorptionsteststands bei 0,5bar(ü) und 17°C gegenübergestellt. Dieser Versuch stimmt mit den Ausgangsbedingungen der TGA am besten überein und ist somit am ehesten vergleichbar.

Tabelle 5.2: Vergleich der Sättigungbeladungen von Adsorptionsteststand und TGA

Typ	Druck [bar(ü)]	Temperatur [°C]	Sättigungbeladung [mmol/g _{Ads}]
TGA	0	35	0,52 ±0,01
Adsorptionsteststand	0,5	17	1,07 ±0,38

Durch den, um ein halbes Bar höheren Druck und der wesentlich geringeren Temperatur am Adsorptionsteststand wird um 0,549mmol/g_{Ads} beziehungsweise doppelt so viel Methan adsorbiert als bei der TGA. Zusätzlich wiesen die Adsorptionsteststandversuche eine längere Wartezeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustands zwischen Gas und Adsorbens auf, welche ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Adsorption hatte. Unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs kann die Beladungsdifferenz auf 0,167mmol/g_{Ads} verringert werden, was einen deutlich besseren Vergleichswert liefert.

Prinzipiell lässt die vorab durchgeführte Analyse, trotz all der genannten Abweichungen vom Vergleichszustand, eine grobe Abschätzung der zu erwartenden Adsorptionsmenge zu.

5.3.2 Variation der Prozessparameter bei der Adsorption

In Tabelle 5.3 sind die unterschiedlichen Adsorptionsversuche des Adsorptionsteststands mit dem dazugehörigen Druck, Temperatur, adsorbierter Methanmenge und Adsorbensbeladung gelistet. Zu vermerken ist, dass ein Versuch bei 1bar(ü) mit einer Mischung aus 50Vol.% Methan und 50Vol.% Wasserstoff und alle anderen mit reinem Methan-Feedgas-Strom durchgeführt wurden. Da bei einem 5bar(ü) und dem 10bar(ü) Experiment ohne Wasser, nur Luft im Kühlmantel vorhanden war und diese den Wärmeaustausch zur Umgebung erschwerte, kann dieser näherungsweise als adiabat angesehen werden. Ein weiterer 10bar(ü) Versuch mit aktivem Kühlmantel sollte zum direkten Vergleich der Messdaten des anderen 10bar(ü) Versuchs dienen. Bei diesem, mit aktivem Kühlmantel durchgeführten Experiment, traten allerdings Probleme mit der Druckhaltung während des Adsorptionsvorganges auf. Der Regler, der den Druck in der Adsorptionsapparatur halten sollte, öffnete beim Überschreiten des Drucks von 10bar(ü) ganz kurz, um den Sollwert wiederherzustellen. Da das System nach diesem Regler nahezu drucklos ist, verursachte dieser damit einen großen Gasstoß, welcher vom Definer nicht mehr detektiert werden konnte. Somit werden in der folgenden Auswertung zwar die Zeitpunkte und Konzentrationen des Massenspektrometers verwendet, allerdings aufgrund der falschen Volumenstromaufzeichnung keine Mengen und Beladungen angegeben. Zur Untersuchung des Kühlmanteleinflusses diente nur der vorhin schon genannte 5bar(ü) Versuch ohne Wasserkühlung. In der Tabelle 5.3 ist auch der deutliche Temperatureinfluss des Kühlmantels zu sehen. Bei den Experimenten mit gekühltem Wasser im Kühlmantel ist eine mittlere Temperatur des Adsorbens im Gleichgewichtszustands von 17°C erkennen, bei jenen mit Luft im Kühlmantel beträgt die mittlere Temperatur des Adsorbens über 30°C.

Tabelle 5.3: Adsorbierte Menge und Sättigungsbeladung der Adsorptionsversuche von Methan bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen bei GHSV=109 1/h

Druck [bar(ü)]	Feed CH ₄ [%]	Temperatur [°C]	adsorbierte Menge [mol]	Sättigungsbeladung	
				[mg/g _{Ads}]	[mmol/g _{Ads}]
0,5	100	17	1,58	16,82	1,07 ±0,38
1*	50	17	1,05	11,36	0,72 ±0,09
1	100	17	1,75	18,66	1,19 ±0,21
5	100	17	3,67	39,11	2,49 ±0,27
5**	100	31	3,16	33,66	2,15 ±0,14
10**	100	34	4,61	49,11	3,13 ±0,12

* Mischung aus 50Vol.% Methan und 50Vol.% Wasserstoff

** ohne Wasser im Kühlmantel

Der Versuch bei 10bar(ü) ohne Wasser im Kühlmantel zeigt den höchsten Adsorbensbeladungswert von 3,13mmol/g_{Ads}. Aus der Erkenntnis der beiden 5bar(ü) Versuche ist eine Unterschätzung des 10bar(ü) Versuchs ohne Wasser im Kühlmantel festzustellen. Da jener 5bar(ü) Versuch mit aktivem Kühlmantel im Vergleich jenem ohne, einen wesentlich höhere Adsorbensbeladung erreicht, würde der 10bar(ü) Versuch mit aktivem Kühlmantel einen noch größeren Beladungswert erreichen.

Die in Tabelle 5.3 ausgewerteten Versuche bei unterschiedlichen Druckniveaus, werden in Abbildung 5.12 grafisch veranschaulicht. Hier ist eine deutliche Erhöhung der Adsorbensbeladung bei steigendem Druck erkennbar.

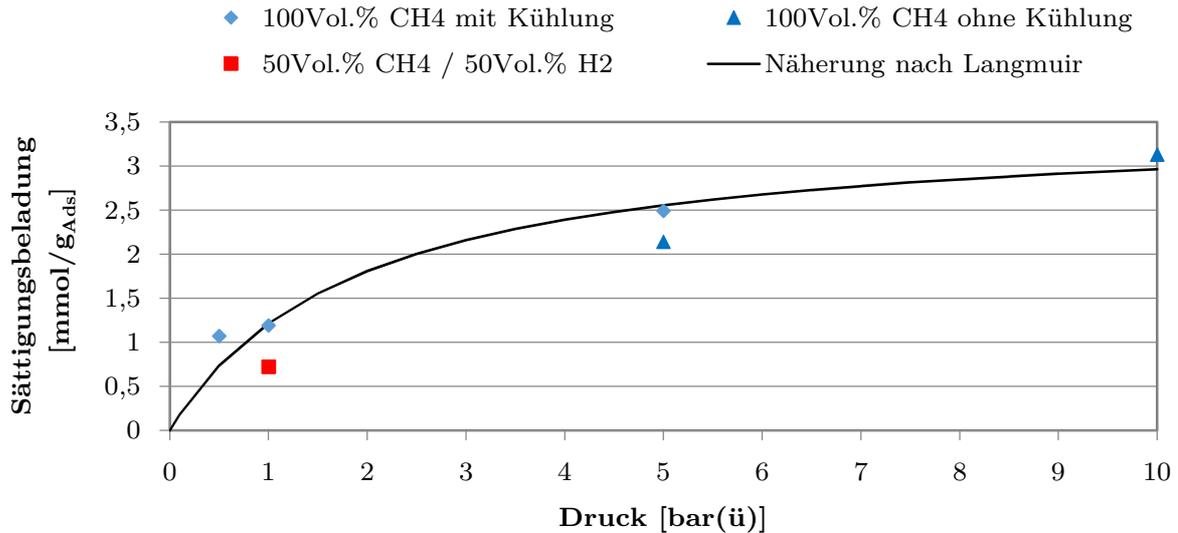


Abbildung 5.12: Sättigungsbeladung bei unterschiedlichen Drücken

Die Näherung nach Langmuir, welche als dünne durchgängige Linie gezeichnet ist, konnte nach der grafischen Vorgangsweise aus Kapitel 2.6.2 bestimmt werden. Da bei den 10bar(ü) Versuchen nur die Sättigungsbeladung von jenem ohne Kühlmantel bekannt war, wurde auch der Sättigungsbeladungswert des 5bar(ü) Versuches ohne Kühlung zur Berechnung herangezogen. Somit musste ein Kompromiss zwischen den beiden zuvor genannten Versuchen und jenen mit aktivem Kühlmantel, wie die des 0,5 und 1bar(ü) Experiments eingegangen werden. Der Mischungsversuch wurde zur Berechnung der Langmuir-Näherung vernachlässigt, woraus sich schlussendlich eine theoretische monomolekulare Beladung von $3,527 \text{ mmol/g}_{\text{Ads}}$ und ein Summenparameter $b(T)$ von $0,5246$ ergab. Die Ungenauigkeit dieses Näherungsverlaufs zu den Messpunkten kommt neben dem bereits genannten Kompromiss auch von der geringen Anzahl an Versuchen. Wären mehr Daten, insbesondere von Versuchen mit Kühlmantel zur Verfügung, würde der Verlauf der Langmuir-Isothermen steiler verlaufen. Durch die höhere Sättigungsbeladung des 5bar(ü) Versuches mit aktivem Kühlmantel gegenüber jenem ohne, würde daraus auch ein höherer Wert für jenen des 10bar(ü) Versuches mit aktivem Kühlmantel zu erwarten sein. Weiters ist zu erkennen, dass die adsorbierte Methanmenge der Mischung bei 1bar(ü) etwa 60% der Beladung des reinen Methanversuchs entspricht und auch weit unter dem Wert des Versuches bei 0,5bar(ü) liegt. Daraus lässt sich vermuten, dass der Wasserstoff das Methan während des Adsorptionsvorgangs wieder verdrängt.

Die sehr geringen Fehlerindikatoren der Messpunkte, welche kaum erkennbar wären und somit nicht eingezeichnet wurden, weisen auf eine hohe Genauigkeit der Messsensoren hin.

Weitere, zu unterscheidende Kriterien sind die schon in Kapitel 5.2.3 genannten charakteristischen Adsorptionszeiten. Zum Vergleich der Durchbruchkurven bei unterschiedlichen Druckniveaus dient Abbildung 5.13. Hier ist eine klare Verzögerung der Durchbruchzeitpunkte mit steigendem Druck zu erkennen.

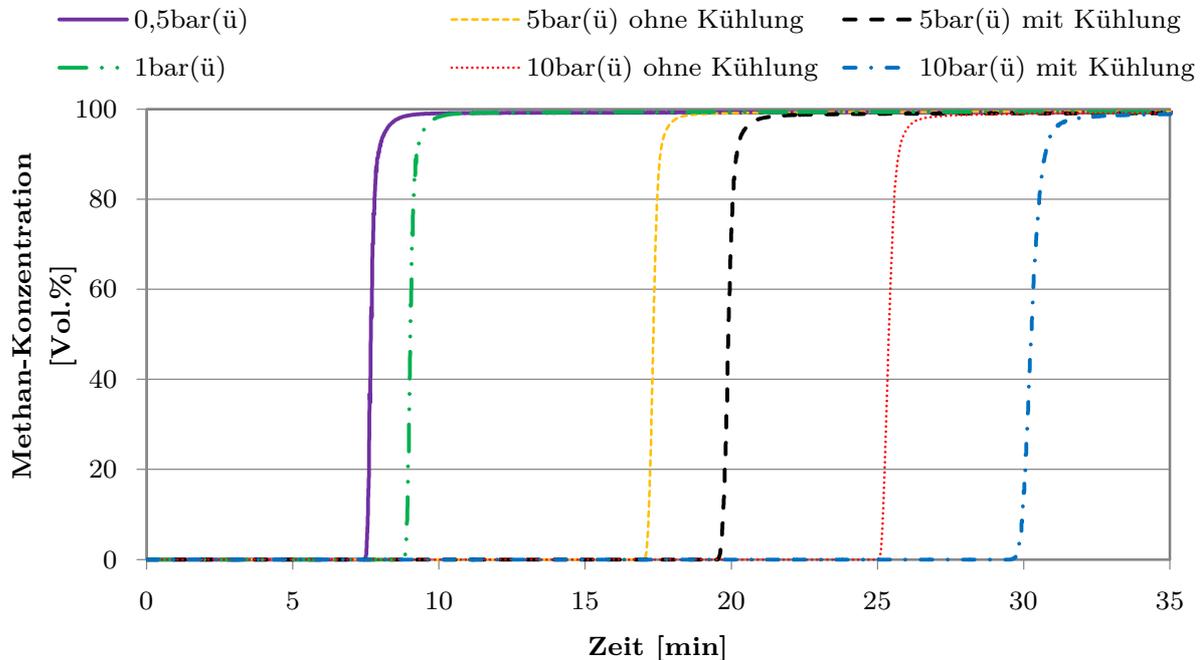


Abbildung 5.13: Durchbruchkurven von Methan bei unterschiedlichen Drücken

Zu sehen ist, dass alle Durchbruchkurven beinahe die selbe Steigung haben und die Durchbruchzeit bei den beiden geringeren Drücken von 0,5bar(ü) (durchgängige Linie) und 1bar(ü) (grüne Striche mit Doppelpunkte) relativ nah aneinander liegt. Der Durchbruch des 5bar(ü) Versuchs mit Wasser im Kühlmantel (schwarz, lang gestrichelt) benötigt etwa die doppelte Zeit des 1bar(ü) Experiments. Der mit dünnerer, oranger Linie und kurz gestrichelt gezeichnete 5bar(ü) Versuch ohne Wasser im Kühlmantel weist einen früheren Durchbruchmoment als jener mit Wasserkühlung auf. Vergleicht man nun die beiden Kurven der 10bar(ü) Untersuchungen, so ist zu erkennen, dass jener ohne Kühlmantel, rot gepunktet dargestellt, in etwa der Mitte der beiden mit Kühlung vollzogenen Versuche von 5bar(ü) und 10bar(ü) liegt. Daraus lässt sich folgern, dass ein Durchbruch des Methans durch das Adsorbens bei geringerer Temperatur, sprich aktiviertem Kühlmantel, etwas länger dauert und nach den Werten in Tabelle 5.3 eine größere Menge an die Aktivkohle adsorbiert wird.

Numerisch sind die charakteristischen Zeiten sowie die Wandergeschwindigkeit der Adsorptionszone in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.4: Charakteristische Zeitpunkte und Wandergeschwindigkeit der Adsorptionszone

Druck [bar(ü)]	Feed CH4 [%]	t_d [min]	t_{50} [min]	t_e [min]	Wandergeschw. der Adsorptionszone [cm/min]
0,5	100	7,45	7,70	9,55	12,99
1*	50	10,58	11,32	18,85	8,84
1	100	8,78	9,05	10,65	11,05
5	100	19,50	19,90	25,23	5,03
5**	100	16,92	17,35	19,42	5,76
10	100	29,55	30,27	30,10	3,30
10**	100	24,98	25,42	36,53	3,93

* Mischung aus 50Vol.% Methan und 50Vol.% Wasserstoff

** ohne Wasser im Kühlmantel

Neben dem späteren Durchbruchzeitpunkt des Methans durch das Adsorbens ist mit steigendem Druck auch eine verhältnismäßig längere Dauer bis zum Erreichen des Halbwerts- und des Sättigungszeitpunkts erkennbar. Die Sättigungszeit ist zwar durch eine prozentuelle Grenze von 99Vol.% festgelegt, die Genauigkeit des Massenspektrometers hängt allerdings von der regelmäßig durchgeführten Kalibrierung ab. Da diese nicht vor jedem Versuch durchgeführt wurde, kann es zu Messungenauigkeiten im Bereich nahe 100% kommen. Die Sättigungszeitpunkte zeigen zwar eine steigende Tendenz mit steigendem Druck, die Werte insbesondere jener der 5bar(ü) und 10bar(ü) Versuche, welche sich widersprechen, sind anfechtbar.

Die Wandergeschwindigkeit muss folglich bei höheren Drücken durch die steigende Differenz zwischen Durchbruchs- zu Halbwertszeit langsamer werden. Durch die Drucksteigerung bindet sich mehr Methan an die Aktivkohle und reduziert die Geschwindigkeit der weiterwandernden Reaktionszone.

Ein zusätzlicher Vergleich der in Tabelle 5.4 gelisteten Versuche, welcher Informationen zur Durchbruchbeladung und der Länge der Adsorptionszone liefert, wird im Anhang gegeben. Der Verlauf der Adsorbensbeladung der beiden 1bar(ü) und 5bar(ü) Versuche wird in separaten Grafiken ebenfalls dargestellt. Diese Kurven sollen den Einfluss der geringeren Methankonzentration im Feed beziehungsweise jenen des Kühlmantels aufzeigen.

5.3.2.1 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

In der Literatur sind meist Beladungsverläufe bei variierenden Temperatur- und Druckniveaus zu finden. Die nach Chakraborty 2016 untersuchten Adsorptionsversuche

von Methan an mikroporöser Aktivkohle sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Aktivkohle hat die selbe innere Oberfläche wie die, im Adsorptionsteststand verwendete Supersorbon BC IV spezial. Als Vergleichstemperatur kann jene, mit vollen blauen Quadraten gekennzeichnete Kurve, bei 293K (20°C) angenommen werden, da diese der Untersuchungstemperatur von 17°C am nächsten kommen. Anhand der drei Kurvenverläufe ist auch deutlich zu erkennen, dass bei einer niedrigeren Ausgangstemperatur die Adsorptionsmenge größer wird. Diese Erkenntnis stützt auch die Annahme, dass das gekühlte Wasser im Kühlmantel die Adsorptionsmenge positiv beeinflusst.

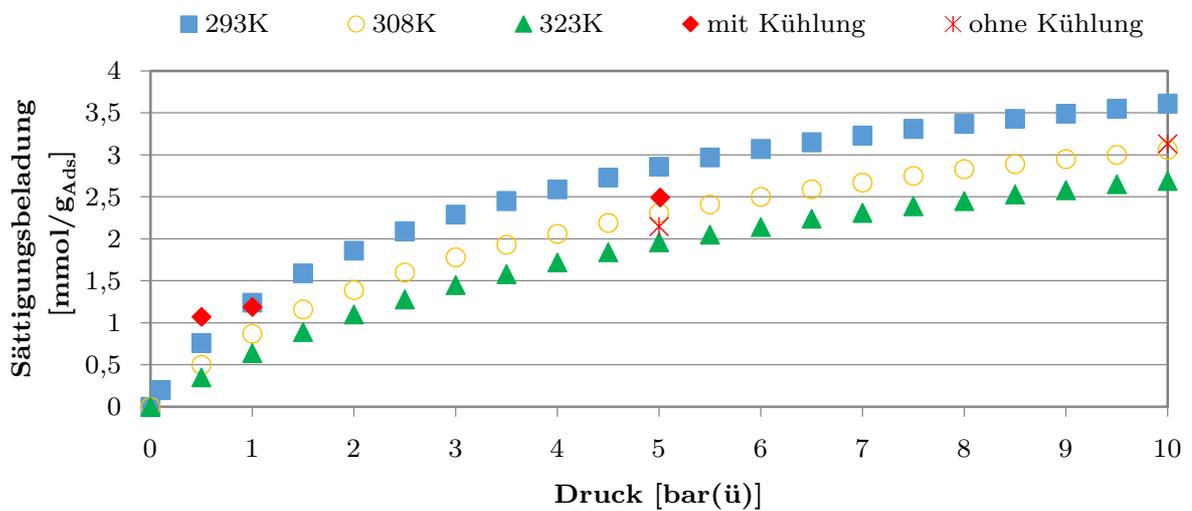


Abbildung 5.14: Adsorptionsisotherme von Methan an mikroporöser Aktivkohle (in Anlehnung an Chakraborty 2016)

Bei den mittels Auswertungssoftware eruierten Sättigungsbeladungen der Experimente von Chakraborty 2016 ist sehr gut zu erkennen, dass die ermittelten Sättigungsbeladungen sowohl mit, als auch ohne Kühlung sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen.

Liest man aus diesem Diagramm nun die relevanten Werte aus, so erhält man die in Tabelle 5.5 gelisteten Adsorptionsbeladungen.

Der angegebene 10bar(ü) Versuch ist durch die benötigten Mengenangaben jener ohne Wasser im Kühlmantel (34°C) und kann mit der gelben Kurve bei 308K (35°C) verglichen werden. Der 5bar(ü) Versuch ohne Wasser im Kühlmantel (31°C) wird ebenfalls mit der selben Kurve bei 308K verglichen.

Tabelle 5.5: Vergleich der Messwerte des Adsorptionsteststands mit den Literaturwerten nach Chakraborty 2016

Druck [bar]	Sättigungsbeladung gemessen [mmol/g _{Ads}]	Sättigungsbeladung Literatur* [mmol/g _{Ads}]	Differenz [%]
0,5	1,07 ±0,38	0,95	22
1	1,19 ±0,21	1,20	-4
5	2,49 ±0,27	2,80	-17
5**	2,15 ±0,05	2,31	-9
10**	3,13 ±0,12	3,06	3

* Beladungswerte des Adsorbens nach Chakraborty 2016

** ohne Wasser im Kühlmantel

Wie die berechnete Differenz anzeigt, weichen die gemessenen Sättigungsbeladungen relativ wenig von den Literaturwerten ab. Bei der Ermittlung der Differenz wurde immer der Wert mit der größten Abweichung inklusive Messfehler kalkuliert und auf die selbst ermittelten Werte bezogen. Ein möglicher Grund der Abweichung kann die Aktivkohle selbst sein, da diese nicht die selbe war und nur die innere Oberfläche übereinstimmte. Über den Wassergehalt oder die Rütteldichte der von Chakraborty verwendeten Aktivkohle ist keine Information vorhanden, desweiteren ist auch keine Information über die Reinheit des verwendeten Gases verfügbar. Zusätzlich waren die Untersuchungstemperaturen nicht ident, welche ebenfalls einen Einfluss haben. Somit ist es schwierig hier eine aufschlussreiche Aussage zu treffen. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Messfehler und einer maximalen Abweichung von 22% zu den Literaturwerten, kann eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden.

5.3.3 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Experimente sind in Tabelle 5.6 die mehrfach erforschten 5bar(ü) Versuche aufgelistet.

Tabelle 5.6: Vergleich der Adsorptionsversuche von Methan bei gleichem Druck von 5bar(ü)

Versuch Nr.	Druck [bar(ü)]	adsorbierte Menge [mol]	Sättigungsbeladung [mmol/g _{Ads}]
1	5	3,64 ±0,36	2,47 ±0,24
2	5	3,67 ±0,40	2,49 ±0,27
3	5	3,70 ±0,11	2,51 ±0,08
4	5	3,74 ±0,11	2,54 ±0,08
5	5*	3,16 ±0,21	2,15 ±0,14

* ohne Wasser im Kühlmantel

Bei den ersten vier durchgeführten Versuchen, mit aktiviertem Wasserkreislauf von 16°C im Kühlmantel, konnte für die Sättigungsbeladung ein Mittelwert von 2,51mmol/g_{Ads} mit einer Standardabweichung von ±1,48% bestimmt werden. Somit ergibt sich unter Berücksichtigung der positiven Toleranz eine maximale Sättigungsbeladung des Mittelwerts von 2,54mmol/g_{Ads}. Im Vergleich zu dem, aus Abbildung 5.14 ermittelten Literaturwert von 2,80mmol/g_{Ads} ist dieser gemessene Wert zwar etwas geringer, stimmt allerdings unter Beachtung der vielen unbekanntenen Faktoren von Chakraborty sehr gut überein.

Anhand der Gegenüberstellung der Sättigungsbeladung des 5bar(ü) Versuchs ohne Wasser im Kühlmantel mit dem Mittelwert der anderen vier Experimente mit gekühltem Wasserkreislauf ist eine Abweichung von 14,35% feststellbar. Dieser Wert ist weit außerhalb der Standardabweichung von ±1,48%. Somit bekräftigt dieses Resultat nochmals den Effekt des Kühlmantels und zeigt, dass dieser die Temperatur im Adsorbensbett reduziert und einen bedeutenden Einfluss auf das Adsorptionsergebnis hat.

In Abbildung 5.15 sind die Durchbruchkurven dieser oben in Tabelle 5.6 gelisteten Untersuchungen aufgetragen. Die Kurven der ersten vier Versuche mit aktivem Wasserkreislauf im Kühlmantel weisen beinahe den selben Durchbruchzeitpunkt auf. Dieser liegt in einem Bereich von 47 Sekunden, was eine Abweichung vom Mittelwert dieser vier Durchbruchzeiten von etwa 5% ergibt. Die Versuche 2 und 4 sind nahezu ident und haben sogar die selbe Halbwertszeit. Somit ergibt sich eine mittlere Durchbruchzeit von 19,44 Minuten.

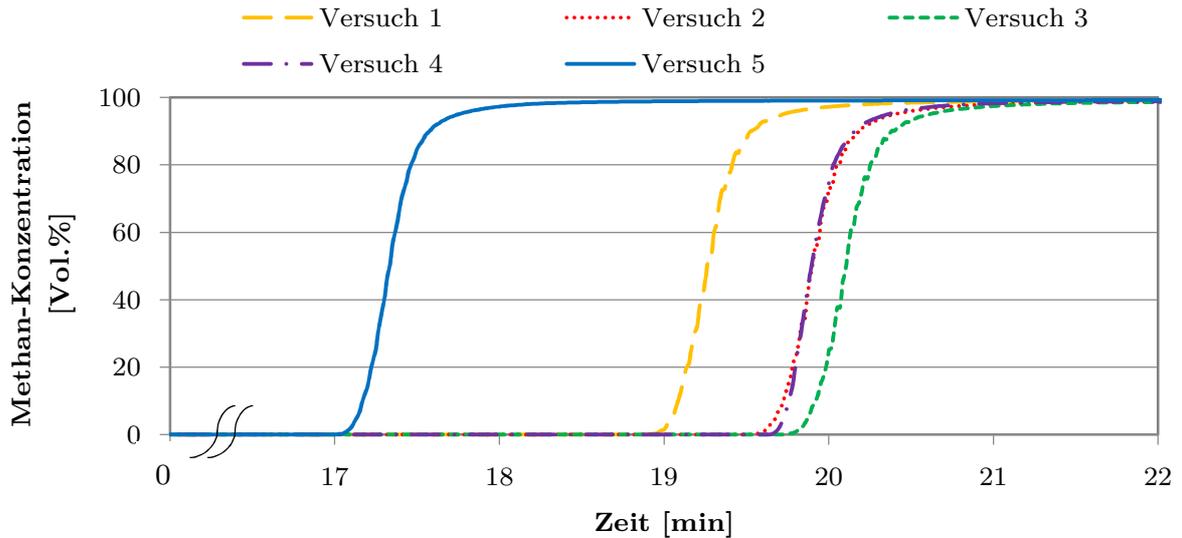


Abbildung 5.15: Durchbruchskurven der 5bar(ü) Versuche

Der Versuch 5 ohne Wasser im Kühlmantel weist einen wesentlich früheren Durchbruchzeitpunkt auf, dieser ist etwa zwei Minuten vor dem Frühesten, beziehungsweise 2,52 Minuten vor dem Mittelwert der vier Experimente mit aktiver Kühlung. Somit unterscheidet sich dieser durch die geringere Adsorbensbeladung sowie des früheren Durchbruchsmoments doch deutlich von den anderen. Abschließend kann die Reproduzierbarkeit der Versuche durch die bekannten Unsicherheiten und den geringen Abweichungen zueinander bestätigt werden. Somit können Versuche wiederholt durchgeführt werden, welche immer wieder die selben Ergebnisse in einem gewissen Toleranzbereich liefern.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf der Errichtung einer Adsorptionsapparatur und der Untersuchung des Durchbruchverhaltens von Methan an Aktivkohle bei Drücken von bis zu 10bar(ü). Dazu musste vorab ein Adsorber mit vorgegebenen Maßen und Betriebsbedingungen nach entsprechenden Normen ausgelegt und gefertigt werden. Parallel dazu konnte im Zuge des laufenden HylyPure®-Projekts ein Adsorptionsteststand errichtet werden, welcher zur Durchführung qualitativ hochwertiger Adsorptionsversuche mit Sensoren und Armaturen ausgestattet wurde. Zusätzlich diente ein Massenspektrometer zur quantitativen Analyse der Gase am Ausgang des Adsorbers. Anhand von einigen Versuchen konnte die Funktionstüchtigkeit der Anlage bestätigt werden, welche durch diverse Tests weiter optimiert wurde. Unter anderem diente ein Kühlmantel zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bei geringeren Temperaturen. Die Auswertung der Ergebnisse führte zum Vergleich der charakteristischen Adsorptionszeiten und Adsorbensbeladungen. Versuche bei 5bar(ü) wurden wiederholt durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestätigen. Außerdem zeigte eine Gegenüberstellung der gewonnenen Daten einen Überblick, welcher den Einfluss von Temperatur und insbesondere Druck widerspiegelt. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit Literaturwerten lieferte ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Ein Adsorptionsversuch bei 1bar(ü) ergab eine gemessene Adsorbensbeladung von $1,19 \pm 0,04 \text{ mmol/g}_{\text{Ads}}$, welche dem Literaturwert nach Chakraborty 2016 von $1,20 \text{ mmol/g}_{\text{Ads}}$ sehr nahe kommt. Dasselbe spiegelt sich auch bei einem 5bar(ü) Versuch mit $2,49 \pm 0,17 \text{ mmol/g}_{\text{Ads}}$ verglichen mit der Literatur von $2,80 \text{ mmol/g}_{\text{Ads}}$ wider.

Parallel zum Adsorptionsteststand wurden thermogravimetrische Adsorptionsanalysen an derselben Aktivkohle vollzogen. Zur Einstellung des Gasvolumenstroms für diese Analysen mussten vorab thermische Durchflussregler für die relevanten Gase Methan, Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserstoff kalibriert werden.

Nach zufriedenstellender Kalibrierung erfolgten Adsorptionsanalysen von Reingasen und Mischungen aus Methan/Wasserstoff, Kohlendioxid/Wasserstoff sowie Methan/Kohlendioxid. Diese Versuchsergebnisse dienten ebenfalls zum Vergleich mit jenen des Adsorptionsteststands, welche eine relativ gute Übereinstimmung lieferten.

Nach Abschluss der Versuche, welche für diese Arbeit notwendig waren, können einige Verbesserungsmöglichkeiten des Adsorptionsteststands aufgezeigt werden. Die Temperatursensoren, welche zur Bestimmung der Betttemperatur im Adsorber dienen, sollten kalibriert werden, um ein noch exakteres Temperaturprofil zu liefern. Des Weiteren sollten Überlegungen zur Druckregelung im Adsorber bei Drücken über 10bar(ü) angestellt werden. Der für diese Experimente eingesetzte Regler war nur teilweise in der Lage, den Druck von 10bar(ü) in einem akzeptablen Bereich konstant zu halten. Für die Untersuchungen bis zu 20bar(ü) muss dieser optimiert oder der Druck durch eine andere Möglichkeit auf dem gewünschten Level gehalten werden.

Die durchgeführten Durchbruchversuche wurden unter konstantem Feedgas-Strom von 3,7Nl/min beziehungsweise einem GHSV von $109\frac{1}{h}$ durchgeführt. Da ein GHSV ein bestimmender Faktor für die Adsorption ist, wäre eine Variation aufschlussreich.

Damit das Ziel des HylyPure®-Projekts, die Abtrennung von Wasserstoff aus dem Erdgasnetz, realisiert werden kann, sind Adsorptionsuntersuchungen anderer Erdgaskomponenten wie höhere Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxid und Stickstoff unumgänglich. Dazu sollten auch andere Adsorbentien wie Kieselgel oder Zeolithe analysiert werden, welche die Trennung möglicherweise verbessern. Des Weiteren wären auch Adsorptionsuntersuchungen mit feuchtem Gas sinnvoll, da das kommerzielle Erdgas mit einer geringen Wasserbeladung transportiert wird.

Damit die thermogravimetrischen Analysen auch bei höheren Drücken mit jenen des Adsorptionsteststands vergleichbar sind, ist die Anwendung einer Hochdruck-TGA empfehlenswert.

LITERATURVERZEICHNIS

- Albright, L.F.: Albright's Chemical Engineering Book. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC 2009.
- Aligizaki, K.K.: Pore Structure of Cement-Based Materials. Testing, interpretation and requirements. London: Taylor & Francis 2006.
- Bathen, D.; Breitbach, M.: Adsorptionstechnik. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2001.
- Bayati, M.A.; Wycherley, D.D.: Know the Three C's of Carbon. Water Technology Nr. 9: 35-38. 1993.
- Bertau, M.; Müller, A.; Fröhlich, P.; Katzberg, M.: Industrielle Anorganische Chemie. Weinheim: WILEY-VCH Verlagsgesellschaft GmbH & Co. KGaA 4. Auflage 2013.
- Biebersdorf, N.; Kaub, J.M.; Urueta, F.: Zentralkläwerk Ahaus 4. Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroschadstoffen. Machbarkeitsstudie 1. - 10. Ausfertigung. Stadt Ahaus 2015.
- Brauer, H.: Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik. Band 3: Additiver Umweltschutz: Behandlung von Abluft und Abgasen. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 1996.
- Chakraborty, A.: Thermodynamic trends for the adsorption of non polar gases on activated carbons employing a new adsorption isotherm modelling. Applied Thermal Engineering Nr. 105: 189-198. 2016.
- DIN ISO 14687-2:2012-4: Flüssiggas-Geräte und Ausrüstungsteile - Bau - und Arbeitsweise von Flüssiggas-Geräten für Autogas-Tankstellen - Teil 2: Bauteile, außer Zapfsäulen, und Anforderungen an die Aufstellung. 2012.

-
- Feichtner, H.: Experimente und numerische Berechnungen zur Entwicklung eines Festbettverfahrens zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Biogas durch Adsorption an einem polymeren Adsorbens. Unveröffentlichte Dissertation, Technische Universität Wien 2007.
- Freundlich, H.: Über die Adsorption in Lösungen. Zeitung der Physikalischen Chemie Nr. 57: 385 - 470. 1906.
- Gauglitz, G.; Jürgens, C.; Dieterle, F.; Reichert, M.: Filtern, Glätten und Datentransformation. Online Enzyklopädie. Aufgerufen am 14.06.2016. Verfügbar unter: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/daten/filter/filtern_glaetten_transformation.vlu/Page/vsc/de/ch/13/anc/daten/filtern_glaetten_transformation/savitzkygolayfilter.vscml.html
- Goedecke, R.: Fluid- Verfahrenstechnik - Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006.
- Grande, C.A.: Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. Oslo: Department of Process Chemistry 2012.
- Grassmann, P.; Widmer, F.: Einführung in die thermische Verfahrenstechnik. 2. Auflage. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1974.
- Gressner, A.M.; Arndt, T.: Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2013.
- Grimm, N.; Hohmeier, S.; Uhlig, J.; Weber, A.; Zoch, I.: Power to Gas. Eine innovative Systemlösung auf dem Weg zur Marktreife. Berlin: Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) 2013.
- Gross, J.H.: Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2013.
- Hauffe, K.; Morrison, S. R.: Adsorption: Die Einführung in die Probleme der Adsorption. Berlin: Walter de Gruyter & Co 1973.

-
- Heitling, E.; Koch, M.; Kuhlmann, A.; Medra, E.; Rößner, F.; Sander, S.; Schulz, K.: Grundlagen der Adsorption. Online Enzyklopädie. Aufgerufen am 14.06.2016. Verfügbar unter: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/adsorptionsgleichgewichte/klassifizierung_von_sorptionsisothermen.vscml.html
- Henning, K.H.: Zur thermischen Reaktivierung von beladenen Aktivkohlen aus der Trink und Abwasserreinigung. In: Staudt R (Hrsg.) Technische Sorptionsprozesse. Düsseldorf: VDI Verlag. S: 67-79. 1998.
- Henning, K.H.; Degel, J.: Aktivkohlen - Herstellungsverfahren und Produkteigenschaften. Vortrag im Rahmen des Seminars "Aktivkohlen in Technik und Umweltschutz". Wuppertal: Technische Akademie. 1991.
- Himeno, S.; Komatsu, T.; Fujita, S.: High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons. J. Chem. Eng. Data. Nr. 50: 369 - 376. 2005.
- Huggahalli, M.; Fair, J.R.: Prediction of equilibrium Adsorption of Water onto Activated Carbon. Industrial & engineering chemistry research Vol. 6. Nr. 35: 2071 - 2074. 1996.
- ICP-MS: Quadrupol-Massenfilter. Aufgerufen am 11.04.2016. Verfügbar unter: <http://www.icp-ms.de/tech/quad.html>
- ISO - International Organization for Standardization. ISO 14687-2:2012: Hydrogen fuel - Product specification - Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles: International Organization for Standardization. 2012. Aufgerufen am 20.09.2016. Verfügbar unter: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=55083
- Kane, M.S.; Bushong, J.H.; Foley, H.C.: Effect of Nanopore Size Distributions on Trichloroethylene Adsorption and Desorption on Carbogenic Adsorbents. Industrial & engineering chemistry research. Vol. 6. Nr. 37: 2416 - 2426. 1998.
- Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH 1988.

-
- Keil, F.: Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 1999.
- Knaebel, K.S.: The Basics of Adsorber Design. Chemical Engineering Nr. 4: 92 - 103. 1999.
- Kümmel, R.; Worch, E.: Adsorption aus wässrigen Lösungen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1. Auflage 1990.
- Lauth, G.J.; Kowalczyk, J.: Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2016.
- LeValley, T.L.; Richard, A.R.; Fan M.: The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies - A review. International Journal of hydrogen energy Nr. 39: 16983 - 17000. 2014.
- Lohrengel, B.: Einführung in die thermischen Trennverfahren - Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsvermischen. Oldenbourg: Wissenschaftsverlag GmbH 2012.
- Lopes, F.V.S.; Grande, C.A.; Ribeiro, A.M.; Loureiro, J.M.; Evaggelos, O.; Nikolakis, V.; Rodrigues, A.E.: Adsorption of H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂ and H₂O in Activated Carbon and Zeolite for Hydrogen Production. Separation Science and Technology, Nr. 44: 1046 - 1073. 2009.
- Markl, G.: Minerale und Gesteine. Mineralogie - Petrologie - Geochemie. 3. Auflage: Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2015.
- Mersmann, A.; Münstermann, U.; Schadl, J.: Trennen von Gasgemischen durch Adsorption. Weinheim: Verlag Chemie GmbH. Chem.-Ing.-Tech. Vol. 6. Nr. 55: 446 - 458. 1983.
- Myers, A. L.; Prausnitz, M.: Thermodynamics of mixed-gas adsorption. AIChE Journal Nr. 11: 121 - 127. 1965.
- Netzsch: Datenblatt: Simultane Thermische Analyse - STA 449 F3 Jupiter. Selb: NETZSCH-Gerätebau GmbH 2014.

ÖVGW Richtlinie G 31: Erdgas in Österreich - Gasbeschaffenheit, Schuberting 14, Vienna, Austria: Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach. 2012. Aufgerufen am 28.05.2014. Verfügbar unter: www.ovgw.at

Papp, H.; Kuhlmann, A.; Rößner, F.; Postler, G.: Berechnung von Durchbruchbeladung und Adsorptionszone. Online Enzyklopädie. Aufgerufen am 15.05.2016. Verfügbar unter: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/adsorption_methan1200.vlu/Page/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/auswertung/auswertung.vscml/Supplement/4.html

pro Kühlsole: Datenblatt: Glykosol N. Kälte- und Wärmeträgerflüssigkeit auf Basis Monoethylenglykol für technische Anwendungen. Alsdorf: pro Kühlsole GmbH 2007.

Reschetilowski, W.: Einführung in die Heterogene Katalyse. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2015.

Rühl, E.: Chem. Ing. Tech. Vol 43. Nr. 15: 870 - 876. 1971.

Sattler, K.: Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH 2001.

Schönbucher, A.: Thermische Verfahrenstechnik - Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse. Berlin Heidelberg: Springer- Verlag 2002.

Sing, K.S.W.; Everett, D.h.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure and applied Chemistry. Nr. 57: 603. 1985.

Ulbig, P.: Grundlagen der Adsorption. Begleitende Vorlesungsunterlagen an der Universität Dortmund. 1999.

Vartapetyan, R.S.; Voloshchuk, A.M.; Pethukova, G.A.; Radeke, K.H.: Die Anwendung von Aktivkohlen zur Wasser- und Luftreinigung. In: Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin (Hrsg.) Adsorptionsverfahren für die Stofftrennung und im Umweltschutz. Berlin: fhtw-transfer S. 100-108. 1995.

-
- VDI: Abgasreinigung durch Adsorption. VDI- Richtlinie 3674. Kommission Reinhaltung der Luft. Düsseldorf: VDI Verlag 1998.
- VDI Gesellschaft: VDI- Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. 9. überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2002.
- Wedler, G.: Adsorption: Die Einführung die die Physisorption und Chemisorption. Weinheim: Verlag Chemie GmbH 1970.
- Weis, R.: "Kieselgel". In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Nr. 21: 458-462. Weinheim: Verlag Chemie 4. Auflage 1979.
- Wirling, J.: Sicherheitstechnische Aspekte bei der Anwendung von kohlenstoffhaltigen Sorbentien zur Flugstromadsorption. stahl und eisen Nr. 6: 126. 2006.
- World Wind Energy Association (WWEA): WWEC2014: Key Statistics of World Wind Energy Report published. Aufgerufen am 20.02.2016 unter: <http://www.wwindea.org/wwec2014-key-statistics-of-world-wind-energy-report-published/>
- Zervos, A.; Lins, C.; Tesniere, L.: Mapping Renewable Energy Pathways Towards 2020- EU ROADMAP, Brussels, Belgium, 2011.

ANHANG

Tabelle 6.1: Durchbruchbeladung und Adsorptionszone

Druck [bar(ü)]	Feed CH4 [%]	Temperatur [°C]	Durchbruchbeladung [g/kg _{Ads}]	Adsorptionszone MTZ [mm]
1	100	17	15,81	29,47
1	50	17	9,54	64,80
5	100	17	35,14	20,10
5	100	31	30,45	24,98

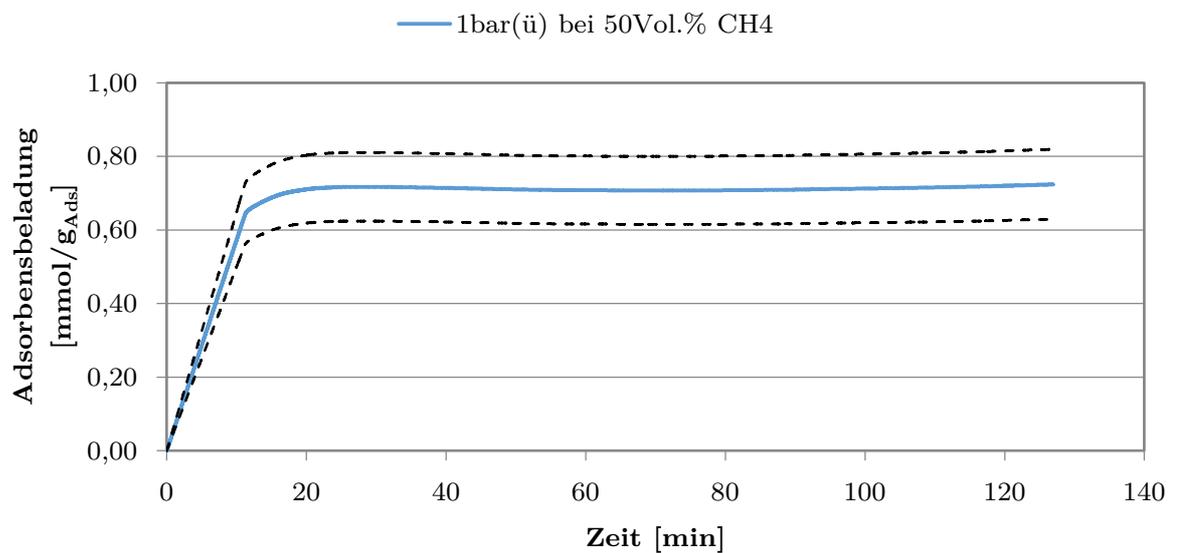


Abbildung 6.1: Adsorbensbeladung bei 1bar(ü), 50Vol.% CH₄ / 50Vol.% H₂ und aktivem Kühlmantel

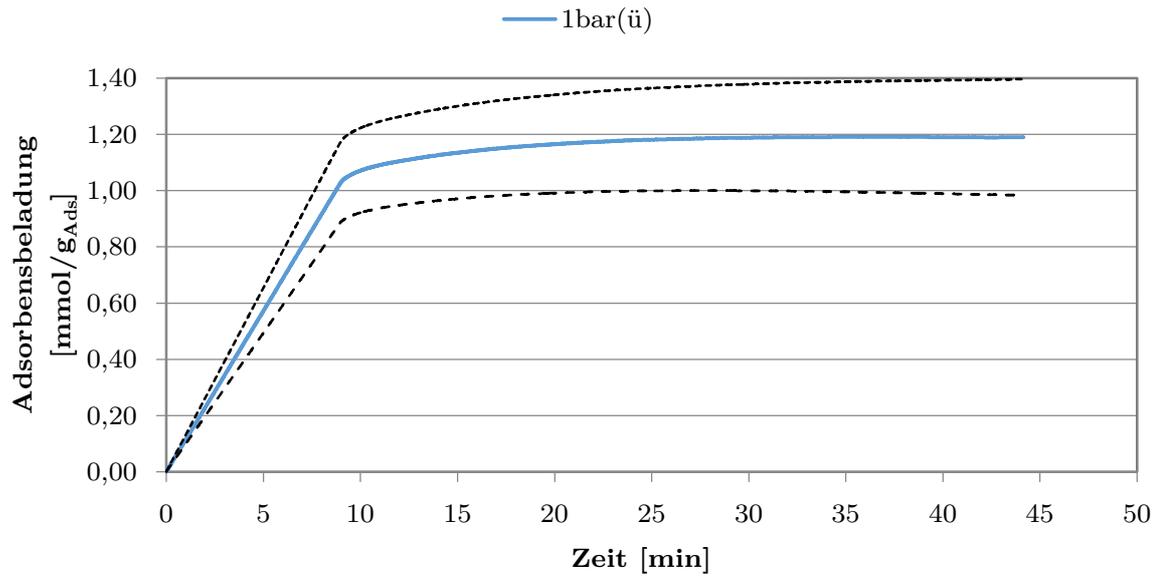


Abbildung 6.2: Adsorbensbeladung bei 1bar(ü), reinem Methan-Feed und aktivem Kühlmantel

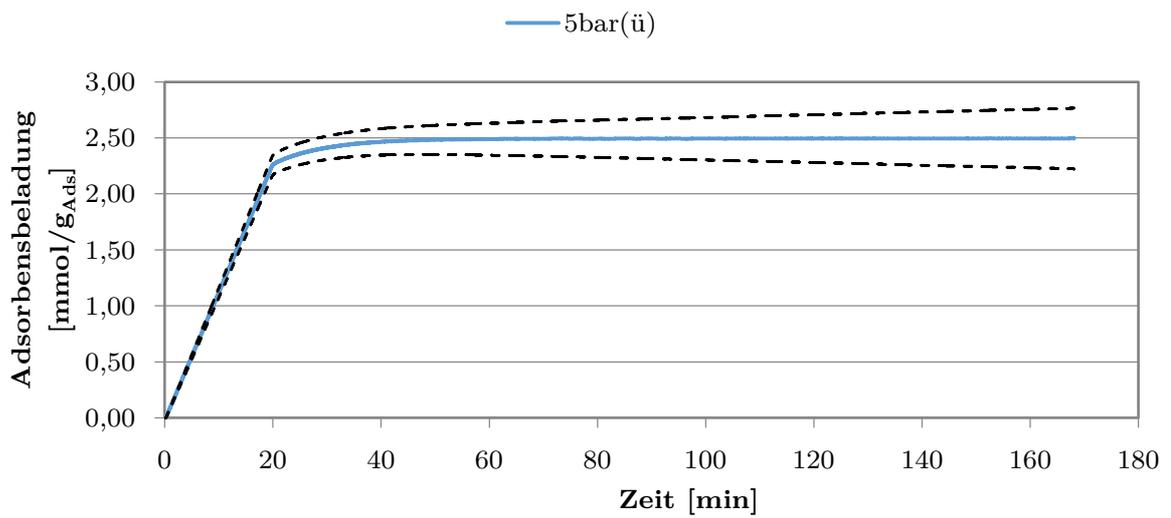


Abbildung 6.3: Adsorbensbeladung bei 5bar(ü), reinem Methan-Feed und aktivem Kühlmantel

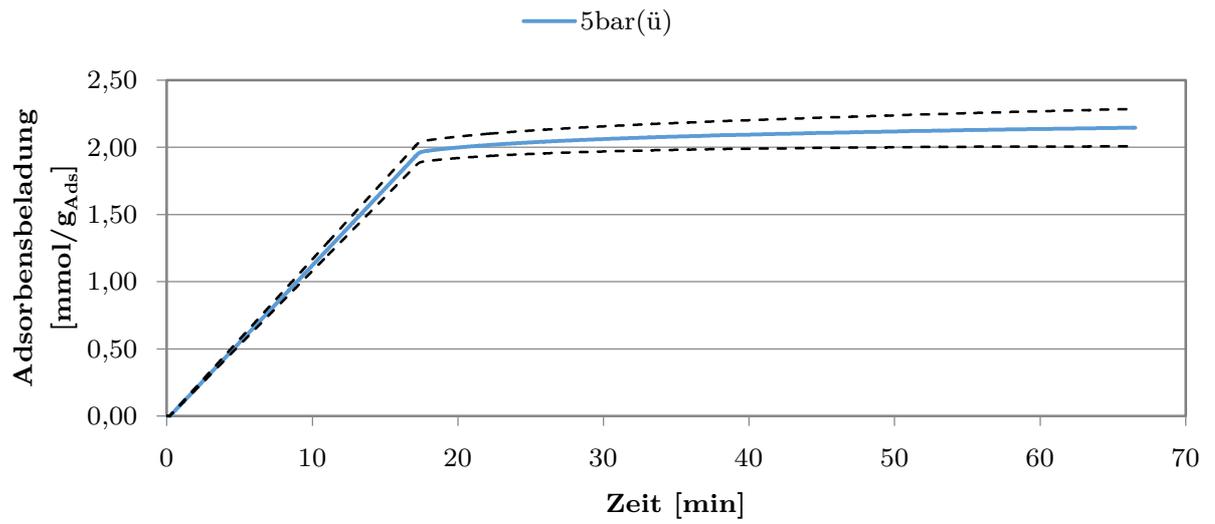


Abbildung 6.4: Adsorbensbeladung bei 5bar(ü), reinem Methan-Feed und ohne Wasser im Kühlmantel

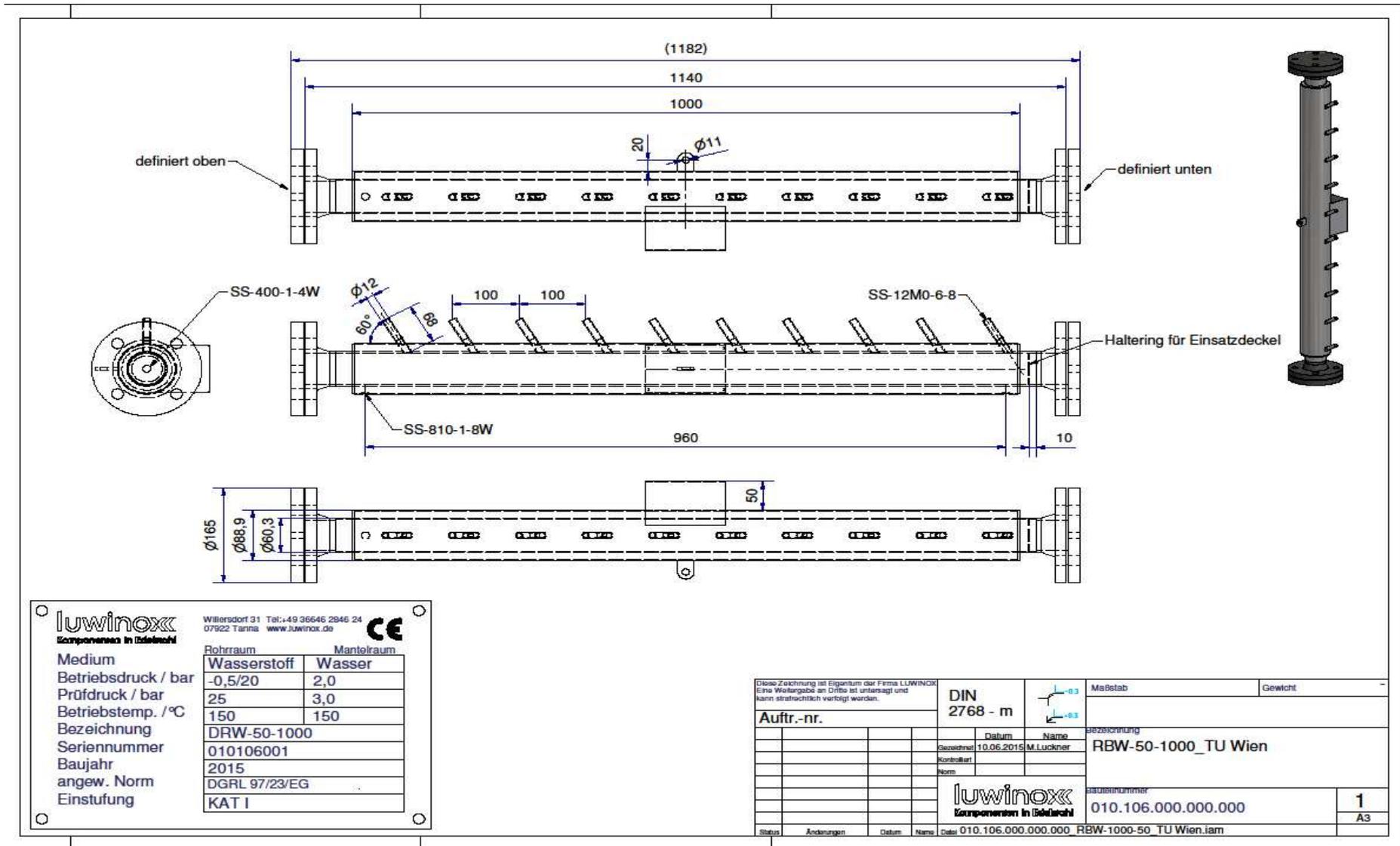


Abbildung 6.5: Fertigungszeichnung des Adsorbers der Firma Luwinox®

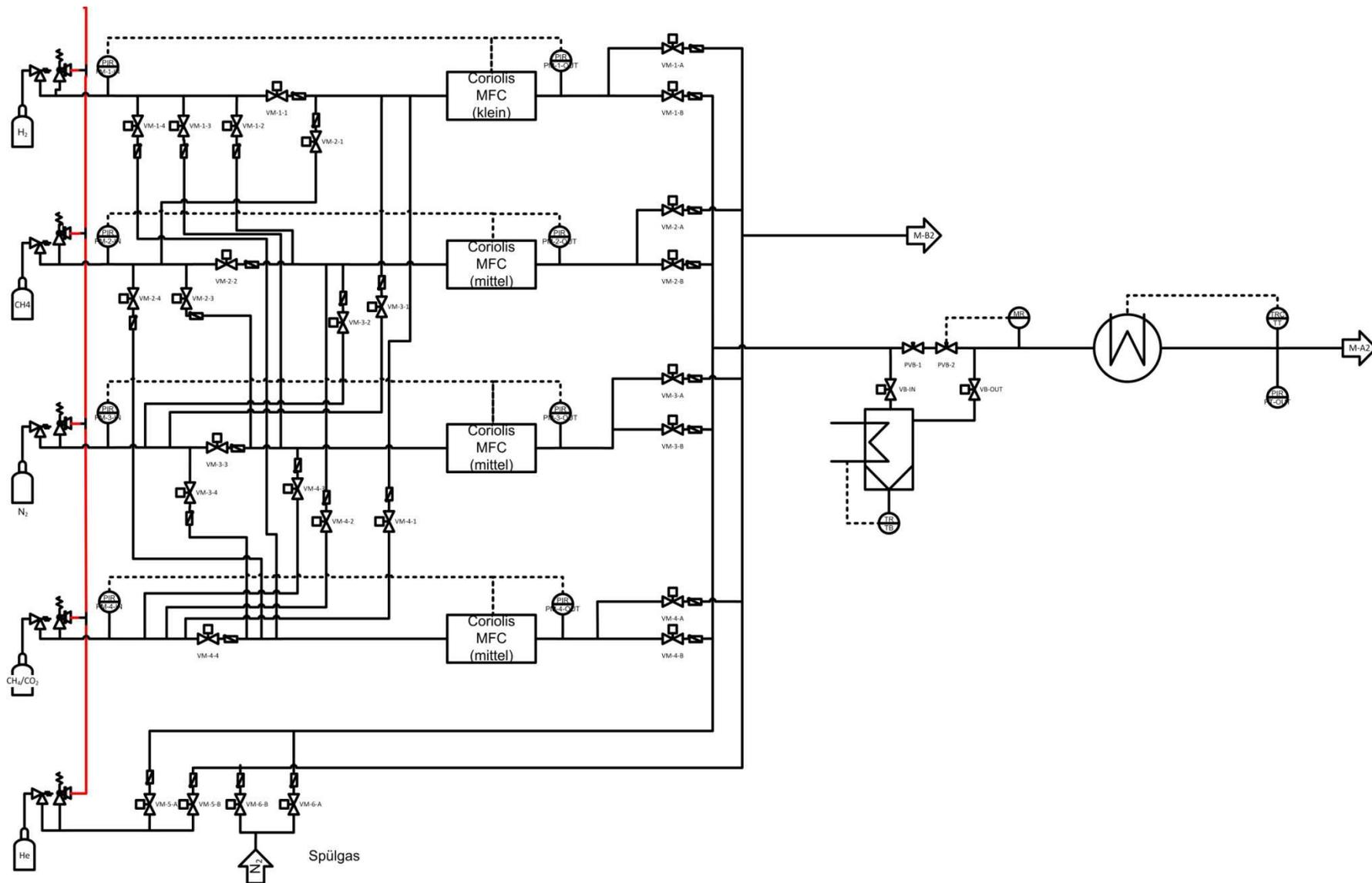


Abbildung 6.6: Fließbild der Gasmischstrecke

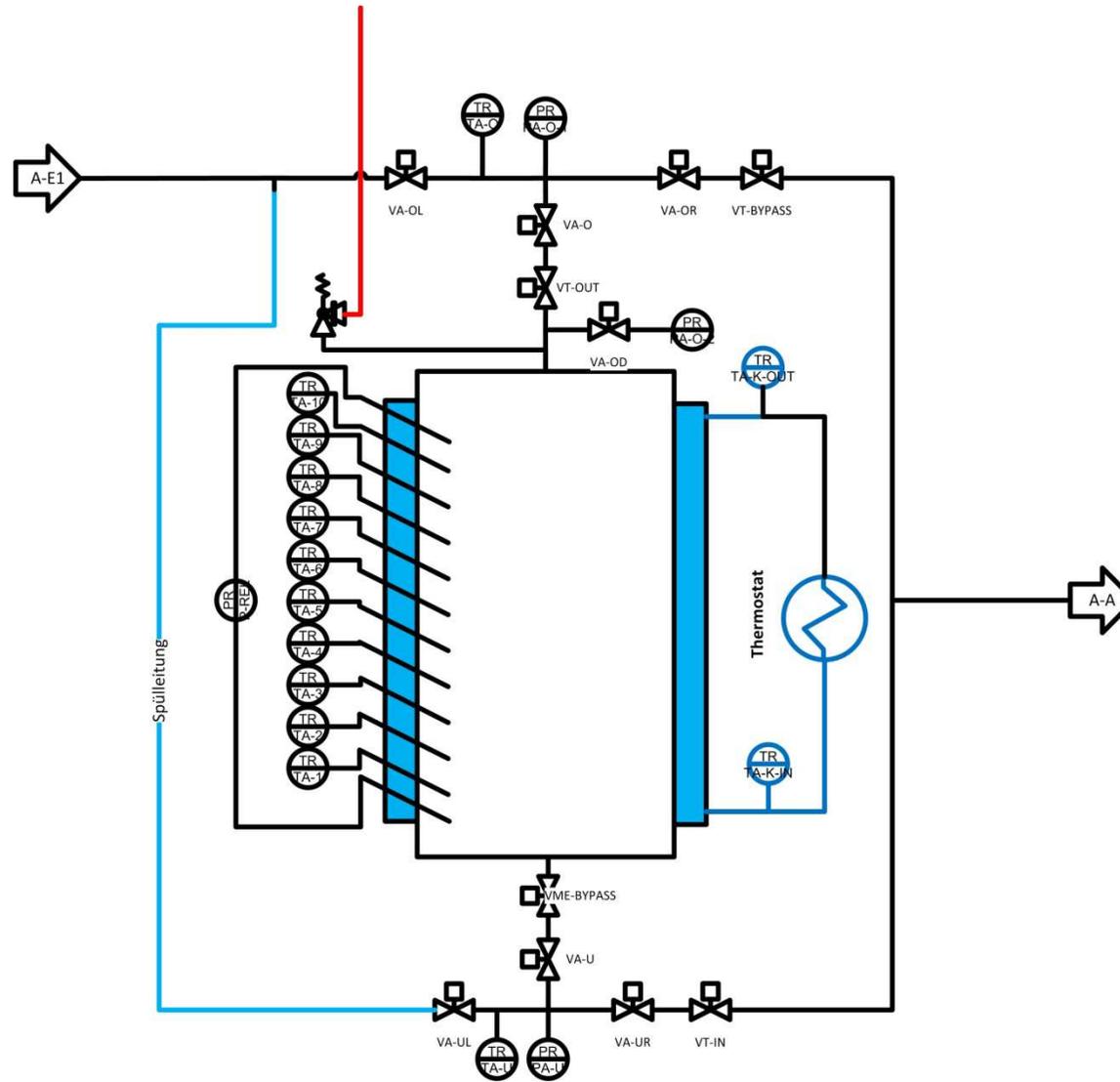


Abbildung 6.7: Fließbild des Adsorptionseinheit

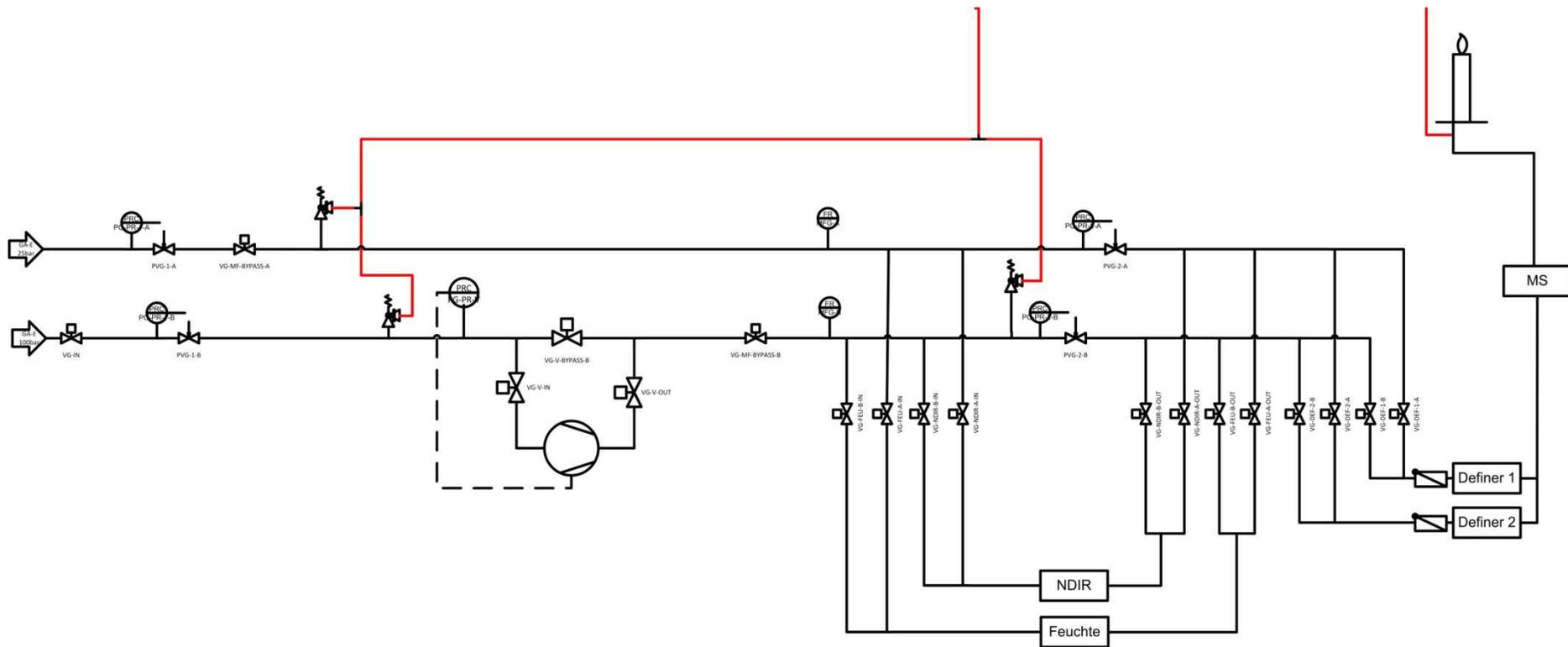


Abbildung 6.8: Fließbild der Drossel- und Regeleinheit sowie Analyse und Fackel