

DIPLOMARBEIT

Untersuchungen an Adsorbentien zur Trennung von CO₂/CH₄-Gasgemischen

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

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

Dipl.-Ing. Elisabeth Sonnleitner

Dipl.-Ing. Dr.techn. Gerhard Schöny

E166

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Florian Wesenauer

Matrikelnummer: 1126368

Schweglerstraße 19/1/4, 1150 Wien

Wien, am 25.09.2017

.....

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Betreuerin Dipl.-Ing. Elisabeth Sonnleitner für ihre Geduld und die Begleitung und Korrektur dieser Arbeit bedanken. Unsere gemeinsame Auseinandersetzung mit der Thematik war nicht immer einfach und von einigen Kontroversen begleitet, was bei mir jedoch zu einem wichtigen Lernprozess Anstoß gab, der über das rein Fachliche weit hinausgeht. Gleichzeitig möchte ich Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Schöny danken, der mir die Erstellung der Diplomarbeit in der Forschungsgruppe Future Energy Technology am Institut für Verfahrenstechnik ermöglicht und zum Gelingen dieser Arbeit ebenso maßgeblich beigetragen hat. Ich habe im Rahmen der Mitarbeit in der Forschungsgruppe wertvolle fachliche Kompetenzen erwerben dürfen, die mein Studium sehr bereichert haben.

In meinen Dank einschließen möchte ich auch die vielen Menschen an der TU Wien, allen voran Studiendekan Prof. Dipl.-Ing. Dr. Hermann Hofbauer, die meinen KollegInnen und mir das Studium in dieser unkomplizierten und überaus fruchtbaren Atmosphäre ermöglichten. Eine akademische Ausbildung zu erhalten, ist zweifellos nach wie vor ein bedeutendes Privileg, das zu großer Dankbarkeit verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt meiner Verlobten Sabrina Gadermaier, die mich durch die ganze mitunter turbulente Studienzeit hindurch immer begleitet hat. Vor allem auch in der Phase der Abfassung dieser Arbeit stand sie mir als treue Begleiterin immer zur Seite. Dieses Studium anzutreten, wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung meiner Eltern Gertraud und Johann Wesenauer und meiner gesamten Familie, die mich während meiner Studienzeit immer bestärkt haben. Dafür möchte ich ihnen ganz herzlich danken.

Die vorliegende Diplomarbeit kennzeichnet den Abschluss meiner sechsjährigen, intensiven Studienzeit an der TU Wien. Eine besondere Phase meines Lebens geht dadurch zu Ende, aus der ich sehr viele glückliche Erinnerungen und Erfahrungen mitnehmen darf.

Inhalt

Zusammenfassung.....	1
Abstract.....	3
Notations- und Abkürzungsverzeichnis	4
1 Einleitung & Motivation	5
2 Einführung in das Biogas-Upgrading	8
2.1 Biomethan-Gewinnung aus Biogas	8
2.2 CO ₂ und CH ₄ als Treibhausgase.....	10
2.2.1 Zusammenhang zur Biogas-Nutzung	11
2.3 Marktumfeld	12
2.4 Überblick über die derzeitigen Upgrading-Verfahren.....	13
2.4.1 Adsorptionsverfahren	14
2.4.2 Physikalische Absorption	14
2.4.3 Chemische Absorption	15
2.4.4 Membrantrennverfahren	15
2.5 Biogas-Upgrading mittels Temperaturwechseladsorption	16
2.5.1 CO ₂ -Abtrennung mittels TSA-Wirbelschicht-Prozess	16
2.5.2 Applikation für das Biogas-Upgrading.....	18
2.6 Adsorbensmaterialien für die CO ₂ -Abtrennung	19
3 Theoretische Grundlagen.....	21
3.1 Grundlagen der Adsorption	21
3.1.1 Thermodynamik der Adsorption	22
3.1.2 Adsorptionsisothermen.....	25
3.1.3 Isothermen-Modelle.....	26
3.2 Amin-funktionalisierte Adsorbentien.....	28
3.3 Adsorption durch Zeolithe.....	30
3.4 Allgemeine Begriffe der Messtechnik.....	32
4 Versuchsplan & Messmethoden	34
4.1 Versuchsplan	35
4.2 Festbett-Methode.....	38
4.2.1 Herleitung der Bilanzgleichung.....	39

4.2.2	Messunsicherheit der FB-Methode, Kalibration	42
4.2.3	Messablauf	45
4.3	Gravimetrische Methode.....	48
4.3.1	Auswertung des TGA-Massensignals	49
4.3.2	Messunsicherheit der gravimetrischen Methode.....	50
4.3.3	Messablauf	52
5	Darstellung der Messergebnisse.....	55
5.1	CO ₂ -Adsorption	55
5.1.1	Messergebnisse	55
5.1.2	Literaturvergleich.....	58
5.1.3	Vergleich Lewatit/Zeolith, Toth-Modell, Adsorptionsenthalpie	59
5.2	CH ₄ -Adsorption	64
5.3	Mehrkomponenten-Adsorptionsversuche	68
5.4	Adsorbens-Regeneration.....	71
5.5	Thermische Stabilität	73
5.6	Conclusio	74
	Literaturverzeichnis	75

Zusammenfassung

Der Ausbau erneuerbarer Energieformen erfordert in vielen Bereichen technologische Weiterentwicklungen. Von Seiten der Biogas-Branche gibt es etwa großes Interesse an neuen Technologien zur Aufbereitung von Biogas („Upgrading“), da alle derzeit am Markt befindlichen Verfahren mit unterschiedlichen technisch-ökonomischen Problemen zu kämpfen haben. In einem derzeit (2017) laufenden Projekt am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien wird in Kooperation mit Industriepartnern ein neuartiges Konzept für das Biogas-Upgrading mittels eines Temperaturwechsel-Adsorptions-Prozesses entwickelt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Adsorbensmaterialien, die für diesen Prozess in Frage kommen. Es wurden dabei zwei Adsorbentien hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften bei Atmosphärendruck untersucht, einerseits ein Zeolith 13X und andererseits ein Amin-funktionalisiertes Adsorbens auf Basis eines Polystyren-Trägermaterials („Lewatit“). Diese Adsorbentien wurden mittels gravimetrischer und Festbett-Methode auf ihre Kapazitäten bezüglich der Hauptkomponenten von Biogas, CO₂ und CH₄, hin untersucht. Dabei wurden bei beiden Materialien mit guter Wiederholgenauigkeit CO₂-Kapazitäten in der Größenordnung von etwa 0.11 – 0.15 g/g_{Ads} bei Partialdrücken von 0.5 bar und 40 °C gefunden. Die CH₄-Kapazität des Zeolith wurde in Festbett-Versuchen untersucht, es wurden Isothermen gefunden, die in relativ guter Übereinstimmung mit Literaturwerten standen. Bei der CH₄-Kapazität des Lewatit blieben aufgrund messtechnischer Schwierigkeiten Unklarheiten bestehen. Während Festbett-Versuche kleine CH₄-Beladungen ergaben, konnten diese mittels TGA nicht reproduziert werden. Die Selektivität für CO₂ war bei beiden Adsorbentien relativ hoch, wobei sie bei Lewatit noch wesentlich höher als beim Zeolith sein dürfte. Während Zeolithe verschiedene Adsorptive unspezifisch durch Physisorption binden, erfolgt die CO₂-Bindung bei Amin-basierten Adsorbentien durch eine echte chemische Reaktion zwischen CO₂ und Aminen. Für das untersuchte Adsorbens Lewatit könnte darüber hinaus *Absorption* durch das Strukturmaterial bei der Bindung von Gasen eine Rolle spielen, wie einige Ergebnisse der Untersuchungen nahelegten. Die CO₂-Messergebnisse wurden mit einem Isothermen-Modell nach Toth modelliert. Mittels isosterischer Methode wurden aus den Messwerten die Adsorptionseenthalpien berechnet, diese betragen für Lewatit und Zeolith 87 kJ/mol resp. 41 kJ/mol. Weiters konnte eine mögliche Regeneration mit synthetischer Luft als auch die thermische Stabilität der Adsorbentien gezeigt werden, die bei Lewatit bis etwa 110 °C, beim Zeolith über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 190 °C gegeben war.

Abstract

The extension of using renewable energies needs further technological development in many spheres of engineering. Biogas industry for example is very interested in new technologies for biogas upgrading to feed biogas into the municipal gas grid, as nowadays' technologies do not work well in several technical and economic points of view. In a current project (2017) of Institute of Chemical, Environmental & Biological Engineering at Vienna University of Technology in cooperation with partners from industry, a novel concept for biogas upgrading using temperature swing adsorption and fluidized beds is developed. The present work deals with the investigation of two different adsorbent materials which could be suitable for the TSA-FB-concept. The first is a zeolite 13X and the second an amine-functionalized adsorbent called "Lewatit" which is based on a polystyrene support material. Measurement of capacities of these adsorbents at atmospheric pressure for the main components of biogas, CO₂ and CH₄, were conducted by gravimetric and fixed bed methods. Capacities for CO₂ were clearly determined and found to be around 0.11 – 0.15 g/g_{Ads} for both adsorbents at partial pressures of 0.5 bar and 40 °C. Capacity for CH₄ of zeolite was investigated by fixed bed measurements, the isotherms found were in respectable agreement with literature. Due to measurement issues capacities for CH₄ of Lewatit remain unclear. While fixed bed results seemed to show small amounts of CH₄ loading, they could not be replicated by TGA. Selectivity for CO₂ was comparatively high for both adsorbents, while it seemed to be even higher for Lewatit. Whereas zeolites bind several adsorptives via physisorption, fixation of CO₂ by amine-based adsorbents works through a true chemical reaction between CO₂ and the amines. In the case of the studied adsorbent Lewatit *absorption* by the support material could also play a certain role for the uptake of gases, as some results of the investigations suggested. The results of the CO₂ measurement were modelled by the isotherm model of Toth. With isosteric method adsorption enthalpies were calculated from measurement data, which were found to be 87 kJ/mol and 41 kJ/mol for Lewatit and Zeolith, respectively. Furthermore possible regenerability with synthetic air as well as thermic stability of the adsorbents could be shown. Thermic stability was given for Lewatit up to about 110 °C, for zeolite over the full investigated range of temperature up to 190 °C.

Notations- und Abkürzungsverzeichnis

b	Toth-Parameter [-]		
$b(T)$	Langmuir-Koeffizient [1/bar]	Indices:	
c	spezifische Wärmekapazität [J/kg]		
c_i	Konzentration der Komponente i [-]	0	Bezugstemperatur (Toth-Modell)
d_p	Porendurchmesser [nm]	a	Auftrieb
ΔH	Adsorptionseenthalpie bei Beladung 0 (Toth-Modell) [kJ/mol]	Ads	Adsorbens
ΔH_{ads}	Adsorptionseenthalpie [kJ/mol]	ads	adsorbiert
$\Delta \hat{h}_{ads}$	Isosterische Adsorptionseenthalpie [kJ/mol]	e	Ende
Δt	Messintervall [s]	g	Gas
F	Kraft [N]	gem	gemessen
m	Masse [g]	i,j	Spezies
\vec{n}	Normalenvektor	leer	Leermessung
O	Oberfläche [m ²]	m	Masse
p_i	Partialdruck der Komponente i [bar]	u	Umgebung
R	Allgemeine Gaskonstante [J/(kgK)]	v	Strömung
t	Toth-Parameter [-]	w	Waage
T	Temperatur [K]		
V	Volumen [l]	Abkürzungen:	
\dot{V}_i	Teilvolumenstrom der Komponente i [l/s]	APS	Aminopropylsilan
\vec{v}_i	Geschwindigkeitsvektor der Komponente i [m/s]	FB	Festbett
x_i	Molenbruch der Komponente i [-]	IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
X_i	Beladung mit der Komponente i [g/g _{Ads}]	MFC	Mass Flow Controller
$X_{i,max}$	Maximal-Beladung mit der Komponente i [g/g _{Ads}]	PSA	Pressure Swing Adsorption
α	Toth-Parameter [-]	PCC	Post Combustion Capture
ρ_i	Partialdichte der Komponente i [kg/m ³]	TGA	Thermogravimetrische Analyse (-waage)
χ	Toth-Parameter [-]	TSA	Thermal/Temperature Swing Adsorption
σ_i	Produktionsdichte der Komponente i [kg/m ³ /s]		
τ	Messzeit [s]		

1 Einleitung & Motivation

Volatile Energiemärkte und Fragen des Klimaschutzes erfordern große Anstrengungen im Bereich der erneuerbaren Energieträger. Die Internationale Energieagentur (IEA) der OECD-Staaten prognostiziert einen Anstieg des globalen Energiebedarfs bis zum Jahr 2040 um 30% [1]. Gleichzeitig wird der weltweite Primärenergiebedarf nach wie vor zum größten Anteil aus fossilen Energieträgern gedeckt, wie Abbildung 1.1 eindrücklich zeigt. Dies ist mit der Freisetzung von fossilem Kohlenstoff und der Emission von Treibhausgasen verbunden, die maßgeblich den anthropogenen Treibhauseffekt und die daraus resultierende Klimaerwärmung mitverursachen.

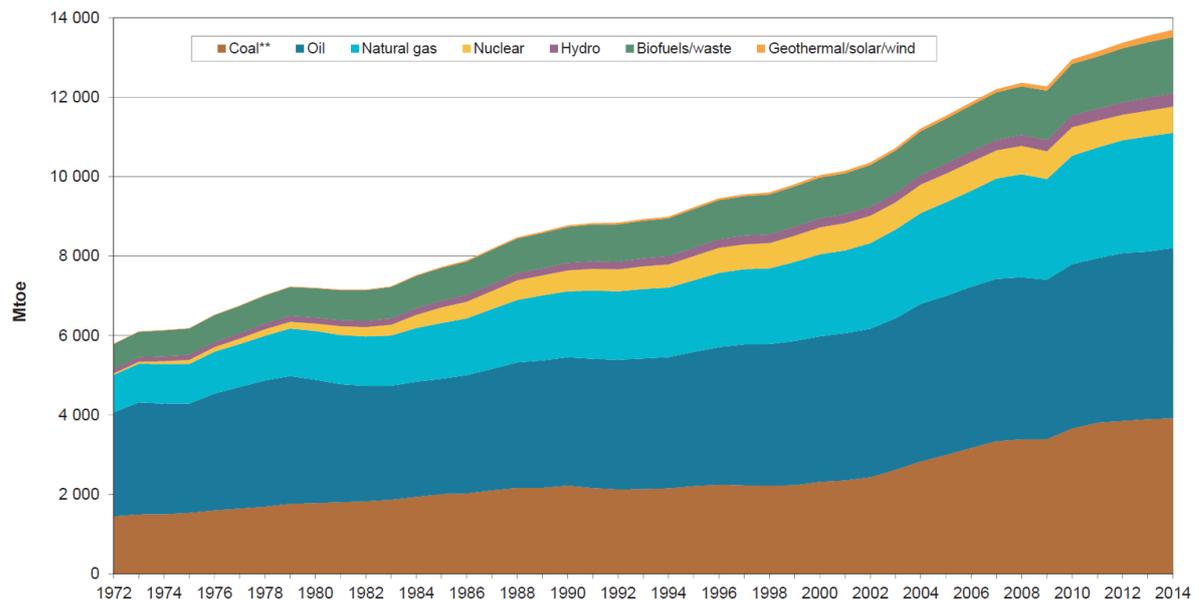


Abbildung 1.1 Globale Zusammensetzung der Primärenergieträger, IEA¹.

Der ungebremste Ausstoß von Treibhausgasen ist mit weitreichenden negativen Konsequenzen für das Weltklima und in der Folge für das Leben auf der Erde verbunden, wie die Sachstandsberichte des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) der Vereinten Nationen aufzeigen [2]. Im Pariser Übereinkommen 2015 einigte sich die Staatengemeinschaft auf das Ziel, den Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur auf unter 2 °C im Vergleich zur vorindustriellen Zeit zu begrenzen, um die schwersten Auswirkungen des Klimawandels zu verhindern². Insbesondere in Europa wird die Nutzung von biogenen Stoffen zur Produktion von Biogas als wichtiger Bestandteil der „Energiewende“ (also des Umstiegs von fossilen zu erneuerbaren Energieträgern) gesehen [3]. Aufbereitetes Biogas ist dabei die einzige erneuerbare Energiequelle, die vollständig kompatibel mit der bisherigen Nutzung von Erdgas ist ([4], S. 2).

¹ <http://www.iea.org/stats/WebGraphs/WORLD5.pdf>; abgerufen am 19.07.17

² https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de; abgerufen am 17.07.17

Biogas wird gegenwärtig noch hauptsächlich durch die direkte Verbrennung zur Produktion von elektrischem Strom mittels Verbrennungskraftmaschinen bei gleichzeitiger Verwertung der thermischen Energie als Prozess- oder Fernwärme (combined heat and power . . . CHP) genutzt. Eine energetisch weitgehend vollständige Nutzung ist dabei nur möglich, wenn ein ständiger Abnehmer für die thermische Energie vorhanden ist, was Biogas als Energieträger in dieser Form unflexibel macht. Gleichzeitig sind die Marktpreise für elektrische Energie in den letzten Jahren stetig gesunken. Mit Biogas produzierter Strom wäre damit am freien Markt nicht konkurrenzfähig [5]. Biogas-Anlagen werden in Österreich und Deutschland auf Basis von befristeten, staatlich gestützten Einspeisetarifen betrieben. Die Branche ist daher mittelfristig auf alternative Verwertungsrouten jenseits der einfachen Verbrennung zur Stromproduktion angewiesen. Daraus ergibt sich der Bedarf nach ökonomisch konkurrenzfähigen Technologien zur Biogas-Aufbereitung.

Eine alternative Verwertungsrouten stellt (neben anderen) die Aufbereitung von Biogas zu sogenanntem „Biomethan“ als Treibstoff oder zur Einspeisung ins kommunale Erdgasnetz dar. Dabei erhält man einen hochwertigen, vielseitig einsetzbaren Energieträger, der technisch unproblematisch transportiert und gespeichert werden kann.

Biogas besteht in seinen Hauptbestandteilen aus Methan (CH_4) und Kohlenstoffdioxid (CO_2), die Aufbereitung lässt sich grob in zwei Teilbereiche einteilen: (1) Reinigung von unerwünschten Nebenkomponenten und (2) die Abtrennung des CO_2 -Anteils vom Wertstoff Methan. Diese CO_2 -Abtrennung wird im Allgemeinen als „Biogas-Upgrading“ bezeichnet.

Anlagen zur Biogasaufbereitung sind seit langem im kommerziellen Betrieb. Die derzeit genutzten Upgrading-Technologien sind dabei die Aminwäsche, die Druckwasserwäsche, Absorption mit organischen Lösungsmitteln, die Druckwechseladsorption und Membrantrennverfahren. Das gegenwärtige Forschungsprojekt zum Biogas-Upgrading, im Rahmen dessen diese Arbeit entstand, ist ein Folgeprojekt eines bereits zuvor eingeführten Verfahrens für die CO_2 -Abscheidung aus Gasgemischen. Dieses Trennverfahren wurde von Pröll et al. (2016) vorgeschlagen und beruht auf der Anwendung von Wirbelschichttechnik und der Temperaturwechsel-Adsorption zur Etablierung eines kontinuierlichen Prozesses [6]. In einem nächsten Schritt soll es nun für die Anwendung der Biogas-Aufbereitung modifiziert werden und stellt damit eine völlig neuartige Upgrading-Technologie dar.

Inhalt dieser Arbeit ist die Untersuchung zweier kommerziell zur Verfügung stehender Adsorbens-Materialien auf ihre Eignung für den Einsatz im TSA-Wirbelschicht-Prozess hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften. Die Arbeit unterteilt sich grob in drei Abschnitte: Im ersten Teil (Kapitel 2) werden einige ökonomische, ökologische und technische

Rahmenbedingungen des Biogas-Upgradings besprochen. Der zweite Teil besteht aus den zwei Kapiteln „Theoretische Grundlagen“ (3) und „Versuchsplan & Messmethoden“ (4). Die Ergebnisse der Messungen werden im dritten Teil der Arbeit ausführlich dargestellt und diskutiert (Kapitel 5).

2 Einführung in das Biogas-Upgrading

2.1 Biomethan-Gewinnung aus Biogas

Biogas kann aus einer großen Bandbreite von verschiedenen biogenen Abfall- und Rohstoffen gewonnen werden. Häufig werden dafür Energiepflanzen wie Mais und Getreide eingesetzt, es werden aber auch landwirtschaftliche oder andere organische Abfälle der Lebensmittelproduktion, Klärschlamm und Deponiegase verwendet [4]. Hinsichtlich der Förderungs-Richtlinien gibt es das Bestreben, die Verwendung von Reststoffen gegenüber nachwachsenden Rohstoffen zu bevorzugen³.

Neben den Hauptkomponenten CH₄ und CO₂ besteht Biogas auch aus Anteilen und Spuren von Nebenkomponenten. Roh-Biogas ist nach dem Fermenter der Biogas-Anlage mit H₂O gesättigt und enthält variierende Mengen von H₂, H₂S, N₂, O₂ etc., je nach verwendetem Substrat. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über typische Biogas-Zusammensetzungen.

Tabelle 2.1 Zusammensetzung von Biogas aus verschiedenen Quellen, entnommen aus [7], S. 335; alle Angaben in mol-%.

	Landwirtsch. Abfälle	Klär- schlamm	Industrie- abfälle	Deponiegas
CH ₄	50-80%	50-80%	50-70%	45-65%
CO ₂	30-50%	20-50%	30-50%	34-55%
H ₂ O	saturated	saturated	saturated	saturated
H ₂	0-2%	0-5%	0-2%	0-1%
H ₂ S	100-700ppm	0-1%	0-8%	0.5-100ppm
NH ₃	traces	traces	traces	traces
N ₂	0-1%	0-1%	0-1%	traces
O ₂	0-1%	0-1%	0-1%	0-5%
Org. comp.	traces	traces	traces	5ppm

Die Aufbereitung von Roh-Biogas zu Biomethan umfasst – in Abhängigkeit der Erfordernisse des jeweiligen Upgrading-Prozesses – die Gastrocknung (Kondensation des Wasserdampfs), einen Reinigungsschritt zur Abtrennung von unerwünschten Begleitstoffen (v.a. Entschwefelung, H₂S) und die Abtrennung von CO₂, das Upgrading. Biomethan kann in der Folge als hochwertiger, transport- und speicherfähiger Energieträger genutzt werden und zur direkten Einspeisung in ein kommunales Erdgasnetz oder komprimiert als Treibstoff zur Verfügung stehen [5].

Die Anforderungen für die Einspeisung ins kommunale Erdgasnetz sind in Österreich in den Qualitätsrichtlinien G 31 und G 33 der Österreichischen Vereinigung für das Gas- und

³ Mit der Novelle des Ökostromgesetzes 2012 vom Juni 2017 sind rohstoffabhängige Ökostrom-Anlagen, die Brennstoffe aus mehr als 60% Getreide und Mais verwenden, nicht mehr förderungswürdig [8].

Wasserfach (ÖVGW) geregelt. Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3 zeigen die einzuhaltenden Grenzwerte für Zusammensetzung und kalorische Eigenschaften.

Tabelle 2.2 Qualitätskriterien der ÖVGW G 31⁴.

Brenntechnische Daten	
Wobbe-Index	13.3 – 15.7 kWh/m ³
Brennwert	10.7 – 12.8 kWh/m ³
Relative Dichte	0.55 – 0.65
Gasbegleitstoffe	
Kohlenwasserstoffe: Kondensationspunkt	maximal 0 °C beim Betriebsdruck
Wasser: Kondensationspunkt	maximal -8 °C bei einem Druck von 40 bar
Sauerstoff (O ₂)	< 0.5 Vol. %
Kohlendioxid (CO ₂)	< 2 Vol. %
Stickstoff (N ₂)	< 5 Vol. %
Wasserstoff (H ₂)	< 4 Vol. %
Gesamtschwefel	10 mg S/m ³ (auf Dauer) 30 mg S/m ³ (im Schnitt)
Mercaptanschwefel	< 6 mg S/m ³
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	< 5 mg/m ³
Kohlenstoffoxidsulfid (COS)	< 5 mg/m ³
Halogenverbindungen	0 mg/m ³
Ammoniak (NH ₃)	technisch frei
Fest- und Flüssigbestandteile	technisch frei

Tabelle 2.3 Anforderungen an das einzuspeisende Biogas nach ÖVGW G 33⁵.

Bezeichnung	Grenzwerte
Methan (CH ₄)	96 Mol-%
Gesamtsilizium (Siloxane, Silane)	10 mg/m ³

Sind außer Methan keine anderen brennbaren Gase wie H₂ im Gas vorhanden, so muss lt. ÖVGW G 33 der Methangehalt 97% betragen, um die Erreichung eines Brennwertes von 10,7 kWh/m³ sicherzustellen⁵. Der CO₂-Gehalt ist einerseits begrenzt, da ein zu hoher Gehalt zu korrosiven Schäden an den technischen Einrichtungen des Erdgasnetzes führen kann und andererseits, um einen bestimmten Brennwert des Gases zu erreichen [3][5]. Spezifikationen für einige andere Staaten haben (unter anderen) Awe et al. (2017) dokumentiert; manche Anforderungen sind dabei zum Teil deutlich niedriger als in Österreich, was etwa die Unter- bzw. Obergrenze von CH₄- resp. CO₂-Gehalt angeht [9].

⁴ <http://www.biogas-netzeinspeisung.at/rechtliche-planung/einspeisung-in-das-oeffentliche-gasnetz/gasbegleitstoffe-brenntechnische-daten.html>; abgerufen am 13.07.2017

⁵ <http://www.biogas-netzeinspeisung.at/rechtliche-planung/einspeisung-in-das-oeffentliche-gasnetz/oevgw-g33.html>; abgerufen am 14.07.17

2.2 CO₂ und CH₄ als Treibhausgase

Als Verbrennungsprodukt aller Kohlenstoff-basierten Energieträger ist CO₂ das wichtigste anthropogene Treibhausgas (THG), und es werden mittlerweile einige Anstrengungen unternommen, um dessen Ausstoß zu begrenzen. Aber auch andere Treibhausgase, wie etwa CH₄, werden zunehmend als relevant für den anthropogenen Treibhauseffekt erkannt; Methan stellt hinter CO₂ das zweitwichtigste Treibhausgas dar [12]. Der resultierende Strahlungsantrieb aus CH₄-Emissionen (d.h. Strahlungsleistung pro m² auf der Erdoberfläche) macht bereits etwa 50 % im Verhältnis zu jener aus CO₂-Emissionen aus [13], wie auch in Abbildung 2.1 erkennbar ist.

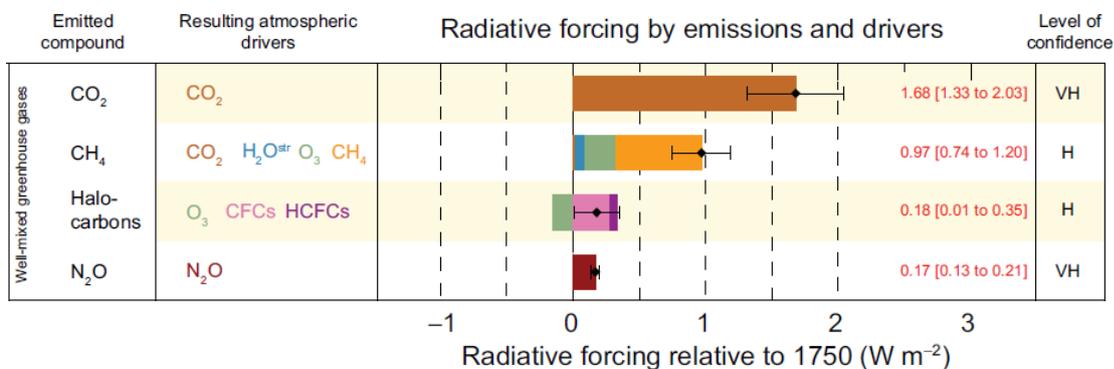


Abbildung 2.1 Strahlungsantrieb (radiative forcing) durch die vier wichtigsten anthropogenen Treibhausgase [2].

Während der Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre in den letzten Jahren „nur“ linear verläuft, steigt der CH₄-Gehalt seit 2014 rapide an (vgl. Abbildung 2.2). Daraus ist noch kein langfristiger Trend abzuleiten und es gibt Unsicherheiten bezüglich der Quellen-Zusammensetzung, um diesen Anstieg zu erklären [12][14]. Dennoch zeichnet sich eine noch größer werdende Rolle von Methan für den anthropogenen Klimawandel ab. Wie man in Abbildung 2.2 sieht, befindet sich die aktuelle CH₄-Konzentration in der Atmosphäre auf dem Weg, sich dem (pessimistischen) IPCC-Szenario RCP 8.5⁶ anzunähern, während der CO₂-Anstieg etwas stabilisiert erscheint.

⁶ Der IPCC erstellt in seinen Sachstandsberichten verschiedene Szenarien, in denen der mögliche Ausstoß von Treibhausgasen und Maßnahmen gegen den Klimawandel modelliert werden. Diese Representative Concentration Pathways (RCP) sind mit dem daraus resultierenden Strahlungsantrieb gekennzeichnet, vgl. Abbildung 2.2. „RCP 2.5“ ist z.B. ein Szenario, das einen Strahlungsantrieb auf der Erdoberfläche von +2.5W/m² im Jahr 2100 gegenüber dem Jahr 1750 aufweist, usf. [12].

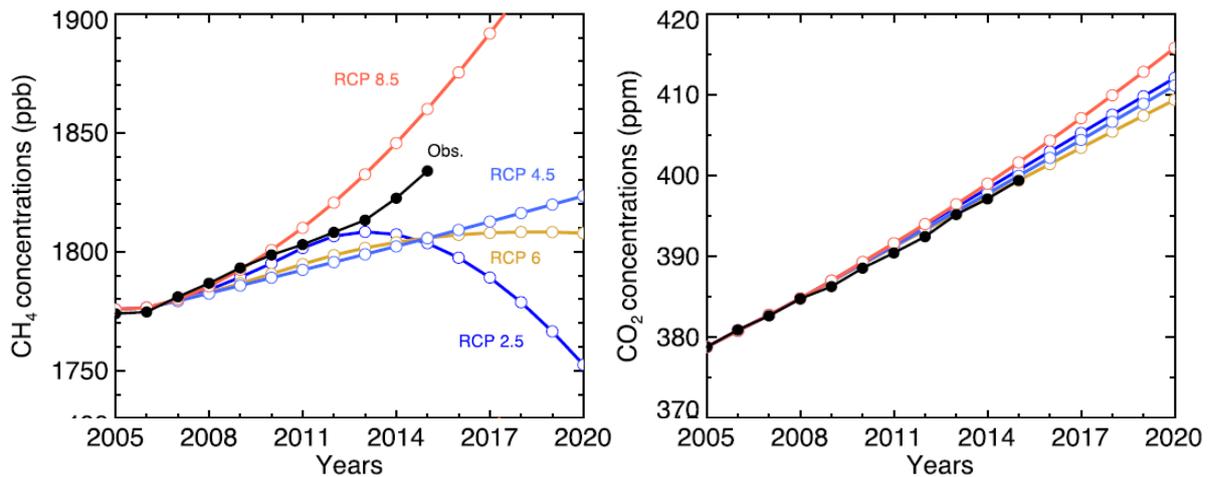


Abbildung 2.2 Beobachtete CH₄- bzw. CO₂-Konzentrationen in der Erdatmosphäre (Observed); die farbigen Graphen sind verschiedene Emissions-Szenarien des IPCC mit den entsprechenden Strahlungsantrieben in W/m², entnommen aus [12]. Für die Szenarien RCP 4.5 und RCP 6 ist der Anstieg der THG-Konzentrationen kurzfristig größer als bei RCP 2.5.

2.2.1 Zusammenhang zur Biogas-Nutzung

Bei der Nutzung von biogenen Stoffen zur Erzeugung von Biogas kommt es zweifellos wie bei vielen anderen anthropogenen Aktivitäten zur Emission von Treibhausgasen. In Bezug auf die Klimarelevanz ist das Trennproblem zwischen CO₂ und CH₄ daher von ganz anderem Charakter als die einfache Abscheidung von CO₂ aus einem Verbrennungsabgas, weil CH₄ ein ungleich stärkeres Treibhausgas als CO₂ ist (das GWP₁₀₀ von CH₄ beträgt 28⁷).

Prozessbedingt kann es beim Upgrading von Biogas zu einem CH₄-Schlupf kommen, der ohne Abgas-Nachbehandlung zu CH₄-Emissionen führt [3]. Dabei kann die Einsparung von THG-Emissionen im Vergleich zu fossilen Energieträgern durch die Freisetzung von Methan aufgrund der Prozessführung mitunter stark herabgesetzt werden. Ravina et al. (2015) zeigten in einem Life Cycle Assessment (LCA) einer Biogas-Anlage, dass diese bei einem CH₄-Verlust von 1.4 % bezüglich THG-Emissionen noch positiv bilanziert, während die Bilanz bei 4 % Verlust bereits deutlich negativ ausfällt (bei einem Gasgemisch CH₄/CO₂ = 53/47 (v/v)). Sie benutzten für ihre Untersuchungen einen CO₂-Äquivalenzfaktor von 25 (≈GWP₁₀₀) [15]. Patterson et al. (2011) kommen via LCA ebenso zu dem Schluss, dass mögliche CH₄-Verluste die angestrebten THG-Einsparungen der Biogas-Nutzung signifikant herabsetzen können. In ihrem Szenario gingen sie von einer PSA-Aufbereitungsanlage mit einem CH₄-Verlust von 3 % des totalen CH₄-Gehalts aus [16].

⁷ Das Global Warming Potential (GWP) ist ein Maß für das Potential eines Treibhausgases zur Verstärkung des Treibhauseffekts relativ zur Wirkung des Bezugsgases CO₂, integriert über einen bestimmten Zeitraum. Bezugsgröße ist dabei die Gasmasse. Für das allgemein angewandte GWP₁₀₀ beträgt etwa der betrachtete Zeitraum 100 Jahre [17].

In Deutschland ist mittlerweile ein Grenzwert für die maximalen Methan-Verluste von 0.2 % bei der Biogas-Aufbereitung in der Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV) festgelegt⁸. Von den gegenwärtig am Markt befindlichen Upgrading-Technologien erreicht nur die Aminwäsche die dafür erforderlichen Trenngrade. Alle anderen Verfahren sind zur Erreichung sehr niedriger CH₄-Emissionen auf eine Schwachgas-Nachbehandlung zur Oxidation des Restanteils an CH₄ angewiesen (katalytische Nachverbrennung, Stützfeuerung etc.). Aber auch bei der Aminwäsche gibt es bezüglich des CH₄-Schlupfs Zweifel an den gängigen Angaben von 0.1 - 0.2 %, da CH₄ in der wässrigen Lösung physikalisch gelöst und im Desorber ausgetrieben werden könnte [3][9].

Die Nutzung von Biogas durch Aufbereitung und Upgrading kann einen wertvollen Beitrag zum Klimaschutz leisten. Mitunter ist ein solches Verfahren jedoch – in Abhängigkeit der CH₄-Verluste – eine bedeutende Quelle von anthropogenen THG-Emissionen, die in derselben Größenordnung wie die Nutzung von fossilen Energieträgern sein kann. Die Entwicklung von ökonomisch tragfähigen und gleichzeitig höchst leistungsfähigen Trennverfahren für das Biogas-Upgrading ist daher auch aus klimapolitischer Sicht von größtem Interesse.

2.3 Marktumfeld

Abbildung 2.3 zeigt die Entwicklung des Strom-Marktpreises, der regelmäßig von der Energie-Control Austria (E-Control) erstellt wird. Seit dem Jahr 2010 ist ein regelrechter Preisverfall am Strommarkt zu verzeichnen. Auch wenn an der Preisentwicklung eine gewisse Stabilisierung der Strompreise in jüngster Zeit zu erkennen ist, so gilt doch weiterhin, dass Biogas-Anlagen am freien Markt nicht konkurrenzfähig und für einen ökonomischen Betrieb auf staatlich gestützte Einspeisetarife angewiesen sind [5]. Dieser bevorzugte Marktzugang steht in Österreich im Allgemeinen nur für einen Zeitraum von 15 Jahren zur Verfügung⁹. Aus diesen Gründen wird eine höherwertige Nutzung von Biogas in den letzten Jahren vermehrt angestrebt, welche das Upgrading von Biogas zu Biomethan darstellt [4].

2015 waren in Deutschland knapp 8000 Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von etwa 4100 MW in Betrieb, wovon etwa 180 Anlagen mit Biogasaufbereitungs-

⁸ <http://www.biogaspartner.de/politikrecht/gasnzv.html>, abgerufen am 17.07.17

⁹ Biogasanlagen können in Österreich nur einmalig einen Vertrag mit der Ökostromabwicklungsstelle mit einer Laufzeit von 15 Jahren abschließen (d.h. zu geförderten Tarifen einspeisen). Mit der Novelle des Ökostromgesetzes 2012 im Juni 2017 wurden jedoch weitere Mittel von 11.7 Mio. € jährlich für Biogasanlagen bereitgestellt, um die in den letzten Jahren (2015 – 2017) aufgrund des Auslaufens ihrer Verträge vom Netz gegangenen Anlagen wieder auf den Markt zu bringen. Betreiber dieser Anlagen können neuerliche Verträge mit einer Laufzeit von 3 Jahren beantragen [8][10].

und Einspeiseanlagen ausgerüstet waren¹⁰. In Österreich sind die entsprechenden Zahlen etwa 390 Anlagen mit einer Engpassleistung von 116 MW (291 Anlagen waren in einem Vertragsverhältnis mit der Österreichischen Ökostrom-Abwicklungsstelle [11]) gegenüber etwa 15 Anlagen mit Biogas-Aufbereitung¹¹ (Mitte 2017). Daraus ergibt sich ein erhebliches Ausbau-Potential für die Biogas-Aufbereitung.

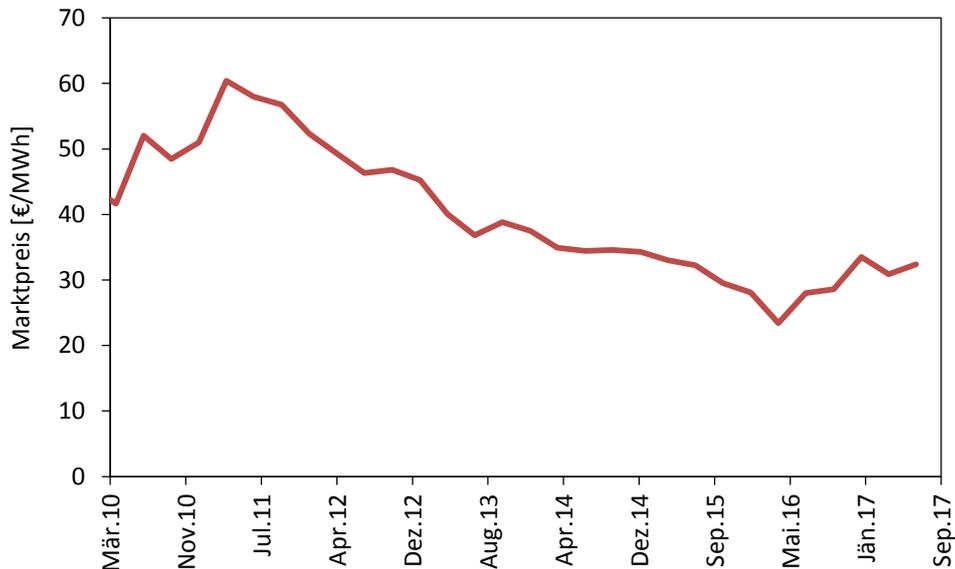


Abbildung 2.3 Marktpreis gem. § 41 Ökostromgesetz 2012¹².

Die Verteilung des bestehenden Anlagenparks in Deutschland auf die verschiedenen Upgrading-Technologien sah im Jahr 2015 etwa folgendermaßen aus: Aminwäsche: 30 %; Druckwasserwäsche: 29 %; Druckwechseladsorption: 22 %; physikalische Absorption: 13 %; Membrantrennverfahren: 6 %¹³. Offenbar konnte sich noch keine Technologie als marktbeherrschend durchsetzen. Ihre technischen Besonderheiten werden im folgenden Abschnitt behandelt.

2.4 Überblick über die derzeitigen Upgrading-Verfahren

Die derzeit verfügbaren Technologien des Biogas-Upgradings lassen sich grob in drei Bereiche einteilen: (1) Adsorptionsverfahren (PSA, TSA), (2) Absorptionsverfahren (Druckwasserwäsche, phys. und chem. Absorption) und (3) Membrantrennverfahren [18]. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, ist derzeit kein Verfahren absolut dominant am Markt vertreten. Manche im Entwicklungsstadium befindliche Verfahren haben noch keine volle

¹⁰ <https://www.fnr.de/basisdaten/bioenergie/biogas.html>; abgerufen am 17.07.2017

¹¹ <http://www.kompost-biogas.info/biogas/biomethan/biomethan-in-oesterreich/>; abgerufen am 11.07.2017

¹² <https://www.e-control.at/statistik/oeko-energie/aktueller-marktpreis-gem-par-20-oekostromgesetz>; abgerufen am 11.07.2017

¹³ <https://www.fnr.de/basisdaten/bioenergie/biogas.html>; abgerufen am 17.07.2017

Marktreife erlangt, dazu zählen kryogene Verfahren (zum Teil schon realisierte Anlagen [3]) oder die Methanisierung (Konvertierung von CO_2 zu CH_4 mit externer Zuführung von H_2) [4]. Die maßgeblichen Kennzeichen von Upgrading-Technologien sind die Investitionskosten, die Energieeffizienz (resp. die Betriebskosten), die erzielbare Reinheit des Produktgases bzw. dessen Vielseitigkeit und die Methan-Verluste [3]. Auch der Bedarf von chemischen Substanzen, das Anfallen von Abwasser und die Notwendigkeit einer Rohgas-Vorbehandlung können Kriterien einer Prozessbewertung sein [18].

2.4.1 Adsorptionsverfahren

Bei der Adsorption wird CO_2 an einem porösen Feststoff mit großer spezifischer Oberfläche gebunden. Die Adsorption kann physikalisch (Physisorption) oder chemisch (Chemisorption) erfolgen, abhängig von der Funktionalität des Adsorbensmaterials. Die Desorption verläuft durch Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts durch Druck- und/oder Temperaturänderung hin zu niedrigeren Drücken bzw. höheren Temperaturen [4].

Die CO_2 -Abtrennung durch Adsorptionsprozesse ist gegenwärtig nur in Form der Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption . . . PSA) als verfügbarer Technologie am Markt. Bei der PSA werden typischerweise poröse Adsorbensmaterialien wie Aktivkohle, Zeolithe, Kieselgele oder synthetische Harze verwendet. Diese werden in einem Festbettadsorber mit dem zu trennenden Gas in Kontakt gebracht und binden CO_2 selektiv. Der Prozess läuft in vier Schritten ab: (1) Adsorption bei erhöhtem Druck; (2) Entspannung, dabei entsteht ein Verlust der in der Kolonne befindlichen Menge an Biogas; (3) Desorption durch einen Spülgasstrom; (4) erneuter Druckaufbau. Diese vier Phasen laufen simultan auf mehreren parallel geschalteten Kolonnen ab [4].

Nachteile der Druckwechseladsorption sind die allgemein gegebene Empfindlichkeit der Adsorbensmaterialien für Deaktivierung durch H_2S - und NH_3 -Spuren im Rohgas und der vergleichsweise große CH_4 -Schlupf von 2 – 4 % [4]. Augelletti et al. (2016) schlagen einen Prozessablauf vor, bei dem zwei PSA-Stufen hintereinander geschaltet sind, um die CH_4 -Ausbeute zu erhöhen [17].

2.4.2 Physikalische Absorption

Die physikalische Absorption beruht auf der höheren Löslichkeit von CO_2 gegenüber CH_4 in den verwendeten Lösungen, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die Lösung kann dabei Wasser oder ein organisches Lösungsmittel sein. Die *Druckwasserwäsche* mit Wasser als Lösungsmittel arbeitet bei erhöhtem Druck bis etwa 20 bar, wodurch die Löslichkeit von CO_2 in Wasser steigt. Dafür wird in einer Absorptionskolonne, die als Packungs- oder

Füllkörperkolonne ausgeführt ist, der Rohgasstrom mit Wasser in Kontakt gebracht, wodurch sich CO_2 im Wasser löst. Die Desorption erfolgt zweistufig durch (i) Entspannen und (ii) Austreiben des CO_2 mittels eines Spülgasstromes. Prozessbedingt sind die CH_4 -Verluste mit 3 – 5 % relativ hoch. Als Vorteil wird die vergleichsweise einfache Verfahrensweise dieses Abtrennverfahrens genannt [4]. Das Prinzip der *physikalischen Absorption mit organischen Lösungsmitteln* entspricht jenem bei der Druckwasserwäsche. Statt Wasser werden hier organische Lösungsmittel wie Polyethylenglykol (PEG) verwendet. Die Löslichkeit von CO_2 in diesen Lösungsmitteln ist höher als jene in Wasser, wodurch die Anlagen kompakter ausgeführt werden können und dementsprechend weniger Hilfsenergie verbrauchen [3]. Allerdings besteht der Bedarf an organischen Lösungsmitteln.

2.4.3 Chemische Absorption

Bei der chemischen Absorption werden wässrige Lösungen von organischen Stoffen verwendet, die CO_2 in einer echten chemischen Reaktion binden. Diese Reaktion ist sehr selektiv, wodurch chemisorptiv ausschließlich CO_2 gebunden wird. Bei den verwendeten Stoffen handelt es sich häufig um Amine wie Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) etc. („Aminwäsche“), es sind aber auch alkalische Lösungen für diesen Anwendungszweck bekannt [9]. Die Aminwäsche arbeitet zumeist nahe dem atmosphärischen Druck, was für den Energiebedarf und die Auslegung der Anlagenteile von Vorteil ist [4].

Die Regeneration der wässrigen Aminlösung erfolgt durch Umkehrung der chemischen Reaktion zwischen Aminen und CO_2 , wofür Wärme zugeführt werden muss. Mit der großen Wärmekapazität von wässrigen Lösungen ist damit ein hoher Energieaufwand verbunden, der den größten Nachteil dieser Technologie darstellt.

Vorteile sind die hohe CH_4 -Ausbeute und der geringe CH_4 -Schlupf, der mit 0.1 – 0.2 % angegeben wird. Sun et al. (2015) wie auch Awe et al. (2017) schreiben allerdings, dass es daran auch Zweifel gibt, da CH_4 in der wässrigen Lösung physikalisch gelöst werden kann (während CO_2 chemisch gebunden ist) und Simulationen wesentlich größere CH_4 -Verluste erwarten ließen [3][9].

2.4.4 Membrantrennverfahren

Das Trennprinzip von Membrantrennverfahren beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit und Diffusivität der einzelnen Rohgas-Bestandteile in der Membran, die typischerweise aus Polymeren besteht [4]. Das Gasgemisch wird dem Membranmodul bei Drücken von 5 - 30 bar zugeführt. Die Gaskomponenten mit der größeren Permeabilität diffundieren auf die

Permeatseite, die unter niedrigerem Druck steht, während die nicht-permeablen auf der Produktseite bleiben und abgeführt werden (Retentat).

Es gibt einen gewissen Zielkonflikt zwischen hohen Reinheitsgraden auf der Produktseite, die durch hohe Drücke erzielt werden, und damit verbundenen vergleichsweise hohen CH_4 -Verlusten aufgrund der dadurch herabgesetzten Selektivität der Membran [3][9].

Membranverfahren sind vergleichsweise günstig und einfach im Aufbau [3]. Reinheitsgrade, die eine Einspeisung ins Gasnetz erlauben, sind in der Regel nur durch mehrstufige Prozesse zu erzielen. Es werden aber auch Reinheitsgrade von bis zu 98 % bei optimierten Membranmaterialien und Betriebsbedingungen berichtet [4][9].

2.5 Biogas-Upgrading mittels Temperaturwechsel-Adsorption

2.5.1 CO_2 -Abtrennung mittels TSA-Wirbelschicht-Prozess

In Bezug auf CO_2 -Ausbeute und -Verluste werden Absorptionsprozesse (insbesondere die Aminwäsche) häufig als „Benchmark“ für die Bewertung neuer CO_2 -Abscheidungs- oder Upgrading-Technologien betrachtet [19]. Andererseits sind solche Verfahren prozessbedingt mit vergleichsweise großem Gesamtenergiebedarf verbunden, der sich aus den hohen Wärmekapazitäten der wässrigen Lösungen und auch den erheblichen Desorptionswärmern aufgrund der chemischen Bindung zwischen CO_2 und Aminen ergibt. Durch die thermische Belastung ist eine gewisse Degradation der Aminlösung und der Bedarf der kontinuierlichen Erneuerung gegeben. Weiters sind Aminlösungen potentiell korrosiv, was Investition und Betrieb der Anlage verteuert [18].

Bei den derzeit verfügbaren Upgrading-Verfahren ist also ein Zielkonflikt zwischen Energieeffizienz, CH_4 -Ausbeute und Betriebskosten erkennbar. Ein Verfahren, das die Vorteile der hochselektiven CO_2 -Abtrennung der Aminwäsche mit dem vergleichsweise niedrigeren Gesamtenergiebedarf von PSA oder Membrantrennverfahren verbindet, könnte zu einer entscheidenden Weiterentwicklung des Prozessschritts Biogas-Upgrading beitragen.

Pröll et al. (2016) schlagen einen neuartigen Prozess zur Abtrennung von CO_2 aus einem Verbrennungsabgas (Post-Combustion CO_2 Capture . . . PCC) vor [6]. Durch das Operieren im Gas-Feststoff-System und technisch leichter realisierbare Prozessbedingungen (Atmosphärendruck) sollen die eingangs skizzierten Ziele erreicht werden. Der Prozess könnte in weiterer Folge auch für das Biogas-Upgrading eingesetzt werden.

Bei dem eingeführten Verfahren wird CO_2 aus einem Gasstrom adsorptiv an einem partikelförmigen Adsorbensmaterial gebunden, wie dies auch bei der PSA der Fall ist. Im Unterschied zu den heute gängigen PSA-Verfahren befindet sich das Material jedoch nicht im

Festbett, sondern wird in einer mehrstufigen Wirbelschicht-Adsorber-Kolonne mit dem Abgasstrom in Kontakt gebracht; die Fluidisierung erfolgt mit dem Abgasstrom. Auch die Prozessführung unterscheidet sich grundlegend zur PSA. Das Verfahren arbeitet bei Atmosphärendruck und die Regeneration des Adsorbensmaterials erfolgt durch einen Temperaturwechsel (Temperature/Thermal Swing Adsorption . . . TSA).

In Abbildung 2.4 ist der Aufbau des von Pröll et al. (2016) vorgeschlagenen TSA-Prozesses schematisch dargestellt. Vorgereinigter Rohgasstrom bzw. der Spülgasstrom und das Adsorbensmaterial werden in den Kolonnen im Gegenstrom geführt. Das Bettmaterial wird an der untersten Stufe einer Kolonne abgezogen und mittels pneumatischer Förderung der obersten Stufe der jeweils anderen Kolonne wieder zugeführt, wodurch ein kontinuierlicher Prozess geschaffen wird.

Im vorgeschlagenen Verfahren werden in Adsorber- und Desorber-Kolonne mehrere Trennstufen übereinander angeordnet, jede Stufe arbeitet dabei als eigenständige Wirbelschicht. Dadurch kann eine vollständige Rückvermischung unterbunden und die Kolonne ähnlich wie in herkömmlichen Kontaktkolonnen im Quasi-Gegenstrom betrieben werden. Die Reaktionswärmen werden über Rohrbündel zu- bzw. abgeführt, die in die Wirbelschichten eingetaucht sind [6].

Auf der obersten Stufe der Adsorber-Kolonne herrscht entsprechend der Betriebsweise ein sehr niedriger CO_2 -Partialdruck im zu trennenden Abgasstrom. Daraus ergibt sich für diesen Prozess der Bedarf für ein Adsorbensmaterial mit großer und selektiver CO_2 -Kapazität bei kleinen Partialdrücken, um große Reinheitsgrade im Produktgas erzielen zu können [6].

Bei der Adsorption von CO_2 im Adsorber wird die Adsorptionenthalpie frei (exothermer Prozess), die abgeführt werden muss, um die Temperatur zu begrenzen und damit die temperaturabhängige Kapazität des Adsorptionsmittels auf möglichst hohem Niveau zu erhalten.

Großer Vorteil des vorgeschlagenen TSA-Wirbelschicht-Verfahrens ist vor allem die angestrebte optimierte Energieeffizienz durch vollständige Energieintegration und Einsatz eines Arbeitsmediums mit minimierter Wärmekapazität. Weiters ist die kontinuierliche Prozessführung hervorzuheben, die es von den meisten anderen Verfahren unterscheidet. Der mechanische Energiebedarf ist niedriger als bei der PSA, da das Verfahren bei Atmosphärendruck arbeitet, wenngleich für die pneumatische Förderung bestimmte Energiemengen eingesetzt werden müssen. Der Wärmebedarf bei der Desorption ist vergleichsweise niedrig, da die Wärmekapazität des Adsorbensmaterials im Vergleich mit der wässrigen Lösung einer Aminwäsche weitaus kleiner ist.

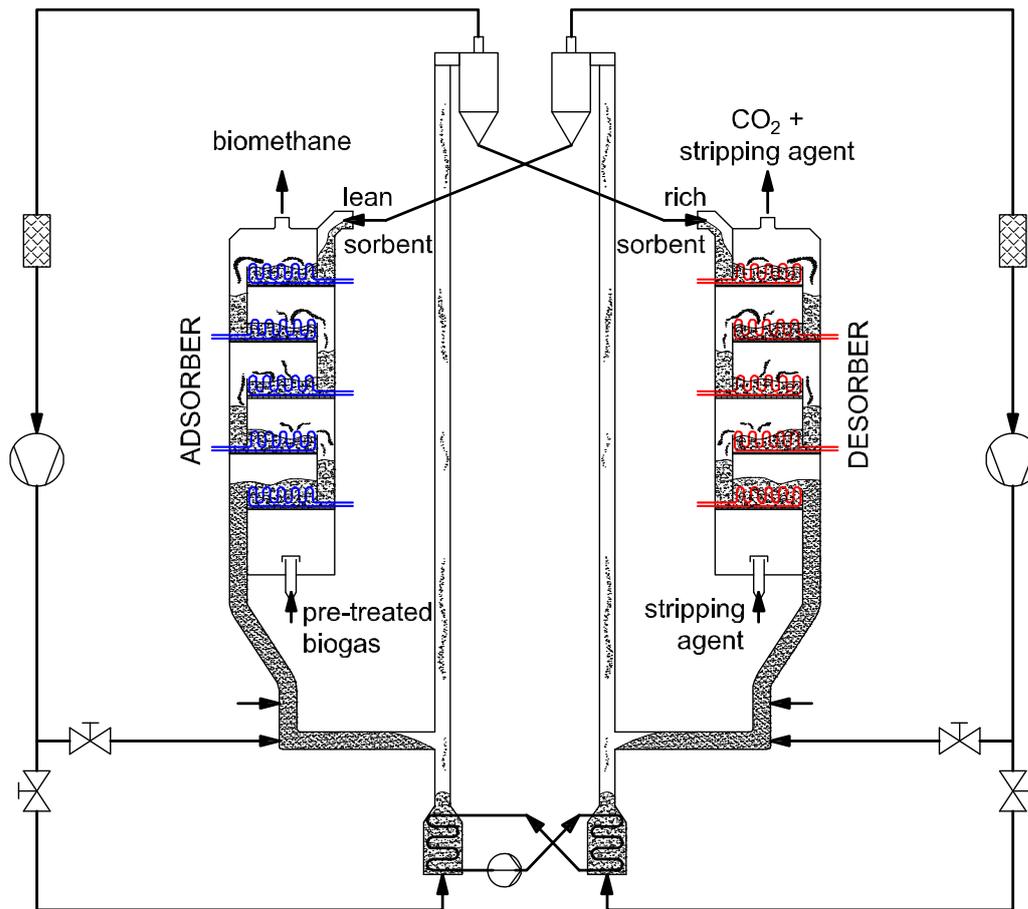


Abbildung 2.4 Aufbau des von Pröll et al. (2016) vorgeschlagenen TSA-Prozesses in der modifizierten Form für das Biogas-Upgrading.

Bei ersten Untersuchungen des Prozesses anhand einer dafür entwickelten Bench Scale Unit konnten die oben erwähnten Autoren zeigen, dass der eingeführte TSA-Prozess grundsätzlich geeignet für die CO_2 -Abscheidung ist. Es wurden Abscheidungsgrade von $> 90\%$ bei einem CO_2 -Anteil von 5 vol - % im (synthetischen) Abgas erzielt. Das Energiemanagement scheint der maßgebliche Parameter für die Abscheide-Leistung zu sein. Die dynamische Adsorbens-Kapazität schien insbesondere durch den begrenzten Wärmeaustausch in Adsorber- und Desorber-Kolonnen limitiert zu sein. Die Kinetik des Stoffaustausches schien dafür eine eher untergeordnete Rolle zu spielen [19].

2.5.2 Applikation für das Biogas-Upgrading

Zentraler Unterschied des Biogas-Upgradings zur Post-Combustion CO_2 Capture (PCC) ist die Zusammensetzung des im Adsorber zu trennenden Rohgasstroms mit CH_4 und CO_2 als Hauptkomponenten. In diesem Anwendungsfall muss das Adsorbens eine hinreichende Selektivität zwischen CO_2 und CH_4 besitzen. Der CO_2 -Gehalt von Biogasen kann dabei mit etwa 20 – 50 % (vgl. Tabelle 2.1) wesentlich höher als bei Rauchgasen sein, die CO_2 -Gehalte von etwa 10 – 20 % aufweisen ([20], S. 123). Diese größeren CO_2 -Frachten haben bei

Verwendung desselben Adsorbens größere Umlaufmassen und größere auszutauschende Wärmemengen pro Rohgas-Mengeneinheit zur Folge. Auch für das Adsorbens potentiell schädliche Nebenkomponten können sich zwischen Rauchgas und Biogas unterscheiden; bei Biogas tritt etwa häufig H₂S als Begleitkomponente auf. Gleichzeitig ist die Produktzuordnung umgedreht. Während bei der PCC das am Desorber-Ausgang abgezogene CO₂ bestimmte Reinheitsanforderungen erfüllen muss, ist es beim Biogas-Upgrading der CH₄-reiche Stoffstrom am Adsorber-Ausgang, der den Wertstoff darstellt. Darüber hinaus müssen die CH₄-Verluste aus ökonomischen und ökologischen Gründen möglichst gering gehalten werden. Dementsprechend könnten die technischen Herausforderungen beim gegenständlichen Trennproblem des Biogas-Upgradings insgesamt größer als bei der PCC sein.

2.6 Adsorbensmaterialien für die CO₂-Abtrennung

Eine Vielzahl unterschiedlicher Adsorbensklassen für die Adsorptionsverfahren der CO₂-Abtrennung bzw. des Biogas-Upgradings werden in der Literatur diskutiert [18][21]. Nach Zhou et al. (2017) könnte eine Bewertung von Adsorbensmaterialien folgende Kriterien umfassen, zwischen denen ein „Trade-off“ gefunden werden muss: CO₂-Kapazität und Selektivität unter den Prozessbedingungen; Einfluss von Gas-Nebenkomponten wie H₂O oder H₂S; Regenerierbarkeit. Das Adsorbens sollte große CO₂-Kapazitäten bei Atmosphärendruck und hohe Reaktionsraten aufweisen [18]. Weiters kann je nach Anwendungsfall die mechanische und thermische Stabilität von Adsorbentien von entscheidender Bedeutung sein, wie etwa im vorgestellten TSA-Wirbelschicht-Prozess. Für die kommerzielle Anwendung stehen vor allem auch die Verfügbarkeit und der Preis im Vordergrund.

Adsorbensmaterialien lassen sich grundsätzlich einteilen in physikalisch und chemisch adsorbierende Stoffe. Zu den physisorbierenden zählen Aktivkohlen, Zeolithe und poröse metall-organische Verbindungen wie Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) und Metal Organic Frameworks (MOFs). Aktivkohlen und Zeolithe besitzen prinzipiell hohe Kapazitäten und gute Regenerierbarkeit bei niedrigen Temperaturen. Großen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten hat bei diesen Stoffen die Feuchtigkeit, da es zu kompetitiver Adsorption zwischen H₂O und CO₂ kommen kann. ZIFs und MOFs sind Materialien, die aus regelmäßigen Strukturen aus Metallionen und organischen Molekülen aufgebaut sind. Darin ähneln sie den Zeolithen, im Unterschied zu diesen sind sie jedoch nicht rein anorganisch und dementsprechend tendenziell weniger temperaturbeständig. Sie besitzen zum Teil enorme Kapazitäten vor allem bei hohen Drücken und einige andere herausragende Eigenschaften wie

die genaue Beeinflussbarkeit von Porengrößen, die sie zum Gegenstand des Interesses von Forschung und Wissenschaft machen [18][21].

Zu den chemisch adsorbierenden Materialien gehören unter anderem Metalloxide und Amin-basierte Adsorbentien. Durch den jeweiligen chemischen Mechanismus der Adsorptiv-Adsorbens-Bindung ist die Selektivität von chemisorbierenden Stoffen im Allgemeinen höher als jene von physisorbierenden. Dies ist allerdings mit höheren Adsorptionseenthalpien verbunden, die bei der Chemisorption prinzipiell höher als bei der Physisorption sind. Dadurch kommt es zu höherer thermischer Belastung bei der Regeneration, was insbesondere bei den Amin-basierten Materialien eine Degradation der Adsorptionseigenschaften und verminderte Zyklenstabilität zur Folge haben kann [21].

Die Metalloxide binden CO_2 aufgrund ihrer Basizität durch Karbonatbildung ($\text{MO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{MCO}_{3(s)}$), was einen exothermen Prozess darstellt. Für die Regeneration, d.h. Umkehrung der Reaktion und Neubildung des Metalloxids, muss wiederum Wärme zugeführt werden. Metalloxide können bei hohen Temperaturen arbeiten und zeigen dabei sehr hohe CO_2 -Beladungen auch bei kleinen Partialdrücken [21]. Amin-basierte Adsorbentien sind eine vielversprechende Klasse von Materialien für die CO_2 -Abtrennung, bei denen Amine auf porösen Trägermaterialien immobilisiert werden. Dadurch zeigen sie ähnliche Adsorptionseigenschaften wie wässrige Amin-Lösungen bei gleichzeitig viel geringerer Wärmekapazität, was zu einer Reduktion der für die Regeneration erforderlichen Wärmemengen führt. Die Adsorptionskapazitäten der Amin-basierten Materialien werden anders als bei den rein anorganischen durch Feuchtigkeit nicht negativ beeinflusst und in vielen Fällen sogar verbessert [21]. Dies ist insbesondere für das Biogas-Upgrading eine potentiell sehr vorteilhafte Eigenschaft, da Biogas im Rohzustand mit Wasserdampf gesättigt ist. Unter anderen werden polymere Trägerstoffe Amin-funktionalisiert. Diese haben den Vorteil einer oft großen mechanischen Stabilität bei gleichzeitig geringer Dichte, was für den Einsatz in Wirbelschichten von Vorteil ist (geringer Druckverlust). Sie besitzen jedoch aufgrund ihrer organischen Natur eine begrenzte thermische Stabilität ([25], S. 43), was die Prozessbedingungen in einem TSA-Wirbelschicht-Prozess beschränkt.

Im Folgenden werden zwei Adsorbentien auf ihre Adsorptionseigenschaften bezüglich des Trennproblems Biogas-Upgrading getestet. Es handelt sich dabei zum einen um ein Zeolith-Material des Herstellers UOP mit dem Handelsnamen „13X MOLSIV™“. Das zweite untersuchte Material war ein Amin-funktionalisiertes Adsorbens auf Polystyren-Basis: „Lewatit® VP OC 1065“ des Herstellers Lanxess. Auf Zeolithe und Amin-basierte Adsorbentien wird daher im Theorieteil noch einmal näher eingegangen werden.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Grundlagen der Adsorption

Bei der Adsorption handelt es sich um eine Grundoperation der Thermischen Verfahrenstechnik. In einem technischen Prozess ist die Triebkraft für die Adsorption ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht ([25], S. 49). Diese Triebkraft kann eine Druck-, Konzentrations- oder Temperaturänderung sein. Adsorption beschreibt einen Stoffaustausch zwischen einer fluiden (flüssigen oder gasförmigen) und einer festen Phase. Für die Beschreibung von Adsorptionsvorgängen werden im Allgemeinen folgende Begriffe verwendet: Das Gegenstück zum festen Adsorbens ist das *Adsorptiv* als jene Komponente der fluiden Phase, die als der adsorbierende Stoff betrachtet wird. Das bereits adsorbierte Adsorptiv heißt *Adsorbat*, während für die kondensierte Phase aus Adsorbens-Oberfläche und Adsorbat der Begriff *Adsorpt* verwendet wird ([25], S. 2).

Zumeist werden in technischen Prozessen poröse *Adsorbentien* eingesetzt, die eine große innere Oberfläche besitzen und Moleküle mittels unterschiedlicher Mechanismen und Adsorptionseenthalpien adsorbieren können. Man unterscheidet dabei nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) zwischen *Makroporen* ($d_p > 50$ nm), *Mesoporen* ($d_p = 2 - 50$ nm) und *Mikroporen* ($d_p < 2$ nm) (entnommen aus [25], S. 18).

Das Phänomen der Adsorption lässt sich grob in zwei Bereiche einteilen: Die Thermodynamik beschreibt das Gleichgewicht, das in einem System aus Adsorbens und umgebender Phase hergestellt wird, während die Geschwindigkeit dieser Gleichgewichtseinstellung von der Kinetik der Wärme- und Stoffübertragung abhängig ist [25]. Die gegenständlichen Untersuchungen beschäftigen sich in erster Linie mit den Adsorptionsgleichgewichten, d.h. mit den unter bestimmten Bedingungen erreichten Beladungen.

Die Angabe der Adsorbenskapazität beruht auf dem Begriff der Beladung. Die Beladung X_i ist der Quotient aus adsorbierter Masse zu Bezugsmasse des Adsorbens:

$$X_i = \frac{m_{i,adsorbiert}}{m_{Adsorbens}} \quad (3.1)$$

Die Einheit der nach Gl. (3.1) definierten Beladung beträgt [g/g_{Ads}] oder [mg/g_{Ads}]. In der Literatur wird die Beladung auch häufig in [mmol/g_{Ads}] angegeben. In der vorliegenden Arbeit fiel die Wahl jedoch auf obige Beladungs-Definition, da aufgrund der messtechnischen Voraussetzungen bei den gravimetrischen Untersuchungen zunächst nur Änderungen der Gesamtmasse vorliegen. Diese werden erst im nächsten Schritt unter gewissen Annahmen den jeweiligen Anteilen der Gasphase zugeordnet.

3.1.1 Thermodynamik der Adsorption

Adsorption ist ein von den thermodynamischen Größen Druck/Konzentration und Temperatur abhängiges Phänomen. Bei der Annäherung eines Moleküls einer fluiden Phase an eine feste Oberfläche stellt sich ein Gleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden Kräften ein. Wenn bereits andere Moleküle adsorbiert sind, werden sowohl Adsorbens-Adsorbat- als auch Adsorbat-Adsorbat-seitige Kräfte wirksam ([26], S. 15). Darin besteht die ganz allgemeine Wechselwirkung zwischen festem Adsorbens und fluiden Phase, die *Physisorption*. Physisorptionsprozesse laufen grundsätzlich unspezifisch ab, d.h. es kommen mehrere Adsorptive für ein gegebenes Adsorbens in Frage und es können gleichzeitig mehrere Komponenten der Gasphase am Adsorptionsprozess beteiligt sein (Mehrkomponentenadsorption). Abhängig von der Natur des Gesamtsystems Adsorbens-Adsorptiv können jedoch auch bei der Physisorption die Bindungskräfte variieren. Zu den Adsorptiv-seitigen Eigenschaften, die die Physisorption beeinflussen, zählen die Molekülgrößen, die Siedepunkte und Polarisierbarkeiten ([26], S. 17). Tabelle 3.1 zeigt einige physikalische Parameter von Biogas-Komponenten, die die Eigenschaften bezüglich Physisorption beeinflussen können.

Tabelle 3.1 Physikalische Parameter von Biogas-Komponenten, entnommen aus [18].

	CO ₂	CH ₄	H ₂ S	N ₂	H ₂ O
Siedepunkt [°C]	-56.6	-161.49	-10.02	-195.8	100
kritische Temp. [°C]	-30.97	-82.59	157.65	-46.95	373.99
Kinetischer Durchmesser [Å]	3.3	3.758	4.112	3.64 - 3.80	2.641
Polarisierbarkeit x10 ²⁵ [cm ³]	29.11	25.93	37.2 - 42.8	17.403	14.5
Dipolmoment x10 ¹⁸ /esu [cm ²]	0	0	1.63305	0	1.8546
Quadrupolmoment x10 ²⁶ /esu [cm ²]	4.30	0	-	1.52	-

Physisorption ist immer exotherm, woraus folgt, dass sie durch tiefere Temperaturen und höhere Drücke begünstigt wird (Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le Châtelier). Im Allgemeinen gilt dies auch für *Chemisorption*. Bei dieser werden die adsorbierenden Moleküle in einer echten chemischen Reaktion an die Oberfläche des Adsorbens gebunden. Chemisorption ist in einem technisch-ökonomischen Kontext häufig irreversibel ([25], S. 7) (d.h. es werden zu große Regenerations-Energien benötigt oder die Regeneration verläuft nicht zerstörungsfrei). Sie ist deshalb in der technischen Anwendung auf spezielle Fälle beschränkt, wie sie zum Beispiel die CO₂-Adsorption darstellt.

Chemisorption und Physisorption können auch gleichzeitig auftreten. Insbesondere für CO₂-Adsorption an Amin-funktionalisierten Materialien ist dieses Phänomen aus der Literatur bekannt [29][30]. CO₂ adsorbiert dabei sowohl durch Reaktion mit den Amin-Gruppen als

auch durch Physisorption an der von der Funktionalisierung nicht betroffenen inneren Adsorbensoberfläche.

Die *Adsorptionsenthalpie* ΔH_{ads} ist eine sehr relevante Größe für technische Adsorptionsprozesse, da sie in enger Verbindung mit dem spezifischen Energiebedarf steht. Sie ist jene Wärme, die durch einen Adsorptionsprozess pro Mengeneinheit des Adsorptivs frei wird und liegt bei der Physisorption in derselben Größenordnung wie die Kondensationsenthalpie. Bei der Chemisorption ist sie wesentlich größer und entspricht der Reaktionsenthalpie des zugrundeliegenden chemischen Mechanismus ([25], S. 7). Im Allgemeinen ist die Adsorptionsenthalpie abhängig vom Bedeckungsgrad der Adsorbensoberfläche, also der Beladung. Eine Zunahme der Adsorptionsenthalpie, wie bei energetisch sehr homogenen Adsorbensoberflächen von z.B. Graphit oder C-basierten Molekularsieben beobachtet, könnte dadurch erklärt werden, dass die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen bei größer werdender Beladung gegenüber den Adsorpt-inhärenten Kräften immer wichtiger werden. Die häufiger auftretende Abnahme der Enthalpie ist hingegen bei polaren oder ionischen, d.h. energetisch heterogenen Adsorbensoberflächen, zu beobachten, etwa hydroxyliertem Quarz oder NaX-Zeolithen. Die beiden Effekte von Zu- und Abnahme der Bindungskräfte können sich auch ausgleichen, was eine weitgehend gleichmäßige Adsorptionsenthalpie über die Beladung zur Folge hat ([26], S. 17, S. 43). Davon zu unterscheiden ist das Phänomen einer beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpie, wenn Chemisorption und Physisorption gleichzeitig auftreten. Knöfel et al. (2009) haben bei Amin-basierten Adsorbentien eine stark beladungsabhängige Adsorptionsenthalpie beschrieben, die dadurch zustande kommt, dass bei kleinen Beladungen vor allem die Chemisorption als Adsorptionsmechanismus wirksam ist, während hin zu höheren Beladungen diese abgeschlossen ist und der Beitrag der Physisorption zum Tragen kommt [30]. Abbildung 3.1 zeigt sowohl den ersten Effekt einer beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpie bei Physisorption (nicht funktionalisierte Adsorbentien Si und Ti) als auch die Beladungsabhängigkeit zufolge der sich ändernden Beiträge zur Beladungsänderung von Chemisorption zu Physisorption bei funktionalisierten Adsorbentien.

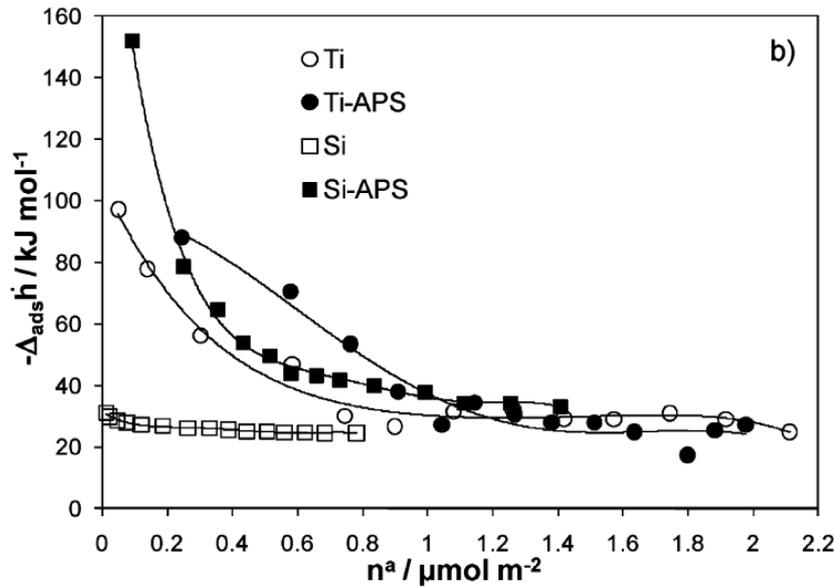


Abbildung 3.1 Verlauf der AdsorptionSENTHALPIE in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades bei zwei mit primären Aminen (APS) funktionalisierten bzw. nicht funktionalisierten porösen Trägermaterialien (Si resp. Ti), entnommen aus [30].

Analog der Clausius-Clapeyron-Gleichung zur Beschreibung von Flüssig-Gas-Gleichgewichten kann die AdsorptionSENTHALPIE nach folgender Gleichung bestimmt werden, ([26], S. 45):

$$\Delta \dot{h}_{ads,T,X} = R \left(\frac{\partial \ln[p]}{\partial (1/T)} \right)_X \quad (3.2)$$

Der Index „T“ zeigt hier die Annahme einer von der Temperatur unabhängigen AdsorptionSENTHALPIE an. $[p]$ ist der Partialdruck, bezogen auf den Standarddruck von 10^5 Pa. Die Berechnung der AdsorptionSENTHALPIE nach Gl. (3.2) aus einer Isothermen-Kurvenschar wird *isosterische Methode* genannt und erfolgt durch Plotten von $\ln[p]$ über $1/T$ bei der Beladung X. Sie stellt neben der direkten Bestimmung durch kalorimetrische Messungen eine übliche Methode der Ermittlung der AdsorptionSENTHALPIE dar. Eine Auswertung von Gl. (3.2) von zwei Isothermen mit den Temperaturen T_1 und T_2 und den Partialdrücken p_1 und p_2 bei der Beladung X liefert (entnommen aus [26], S. 46):

$$\Delta \dot{h}_{ads} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3.3)$$

$\Delta \dot{h}_{ads}$ ist die *isosterische AdsorptionSENTHALPIE* [26]. Diese ist in Abgrenzung zur integralen AdsorptionSENTHALPIE ΔH_{ads} zu verstehen, da, wie oben beschrieben, $\Delta \dot{h}_{ads}$ von der Beladung abhängig sein kann.

3.1.2 Adsorptionsisothermen

Die Beladung ist im Allgemeinen eine Funktion des (Partial-) Drucks der betreffenden Spezies bei einer bestimmten Temperatur T ([26], S. 12):

$$X_i = \frac{m_{i,adsorbiert}}{m_{Adsorbens}} = f\left(\frac{p_i}{p_{ges}}\right)\bigg|_T \quad (3.4)$$

Gl. (3.4) repräsentiert die *Adsorptionsisotherme*, die der Zusammenhang zwischen der spezifischen adsorbierten Menge und dem Gleichgewichtsdruck (oder Partialdruck) bei einer Temperatur T ist.

Adsorptionsisothermen nehmen in Abhängigkeit des Systems Adsorbens-Adsorptiv unterschiedliche Formen an. Abbildung 3.2 zeigt die Klassifizierung nach IUPAC, dargestellt sind nur die Typen I bis IV. Es soll hier nicht näher auf alle Typen eingegangen werden, diese werden in der Fachliteratur hinreichend beschrieben. Eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche wird durch eine Isotherme des Typs I charakterisiert. Nach einem schnellen Anstieg erreicht die Isotherme ein Plateau, das die Menge des Adsorbats angibt, die in einer monomolekularen Schicht auf der gegebenen inneren Oberfläche gebunden werden kann. Diese Isotherme ist auch für Chemisorption an kovalent funktionalisierten Adsorbentien

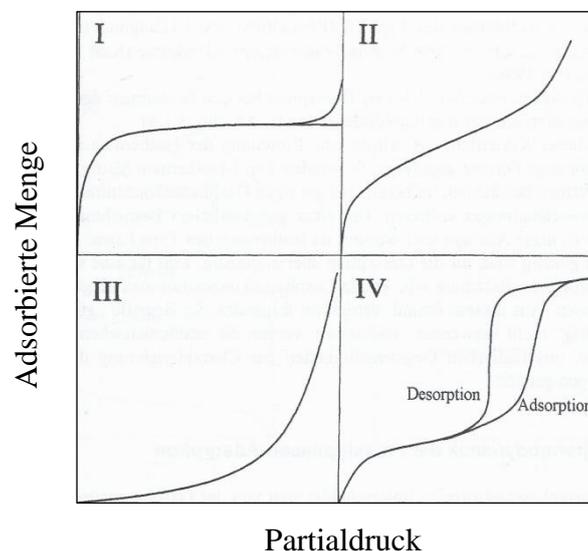


Abbildung 3.2 Klassifizierung von Gas-Adsorptionsisothermen nach IUPAC, Typen I – IV; entnommen aus [25].

von Bedeutung, da hier die definierte Menge funktioneller Gruppen an der Oberfläche ein Maß für die Oberfläche selbst ist. Dementsprechend äußert sich die Adsorption an solchen Materialien in Isothermen des Typs I. Der progressive Anstieg von Typ II bis IV – Isothermen bei höheren Partialdrücken bildet sich aus, wenn bei sogenannter Multilayer-Adsorption die

Wechselwirkungen zwischen den Adsorbat-Schichten stärker als die Adsorpt-inhärenten Kräfte sind, was mit einem Anstieg der Adsorptionsenthalpie verbunden ist, wie bereits in 3.1.1 erläutert wurde ([26], S. 13).

3.1.3 Isothermen-Modelle

Prinzipielles Ziel der Modellierung von Adsorptionsisothermen ist die geschlossene mathematische Formulierung der Gleichgewichtsbeladung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Dafür werden Messungen der Adsorbensbeladungen unter Variation dieser beiden Parameter durchgeführt. Eine Vielzahl verschiedener Theorien liegt zur mathematischen Beschreibung von Adsorptionsisothermen vor. Einigen dieser Theorien liegen echte thermodynamische Modelle zugrunde, während andere empirische oder halbempirische Ansätze darstellen [25]. Eine wichtige Theorie stellt jene nach Langmuir dar. Diese folgt der klassischen Vorstellung von Adsorption als einer sukzessiven monomolekularen Bedeckung einer Oberfläche mit einer einzelnen Adsorbat-Schicht in Abhängigkeit vom Partialdruck. Gleichzeitig ist es wesentlich festzustellen, dass die Langmuir'sche Theorie nicht hinreichend dazu geeignet ist, die Adsorption in mikroporösen Stoffen zu beschreiben, da hier häufig keine monomolekulare Bedeckung mehr vorliegt und Wechselwirkungen zwischen höheren Adsorbat-Schichten auftreten (Multilayer-Adsorption bzw. Kapillarkondensation) ([26], S. 13).

Folgende Annahmen werden zur Herleitung der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme getroffen ([25], S. 57):

- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig und können besetzt werden,
- es treten keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf,
- die Adsorbensoberfläche wird von einer monomolekularen Schicht bedeckt,
- die Gasphase gehorcht der Ideal-Gas-Gleichung.

Grundlage der Gleichung ist nun die Annahme eines dynamischen Gleichgewichts zwischen adsorbierenden und desorbierenden Molekülen. Diese und die oben formulierten Voraussetzungen liefern die Langmuir-Gleichung, hier formuliert für die Gasphasen-Adsorption ([25], S. 58):

$$X_i(T) = X_{i,m}(T) \frac{b(T) \cdot p_i}{1 + b(T) \cdot p_i} \quad (3.5)$$

X_m ist die maximale Beladung, entsprechend der Theorie gleichbedeutend mit der monomolekularen Bedeckung der Adsorbens-Oberfläche, und $b(T)$ ein temperaturabhängiger Parameter. p_i ist der Partialdruck der adsorbierenden Komponente einer Gasmischung mit

inertem Gasanteil oder auch der Gesamtdruck bei Reingasen (bei der Erstellung von Einkomponenten-Isothermen).

Die weiteren Grundtheorien oder Ansätze zur Isothermen-Modellierung sind das Henry'sche Gesetz und der Exponential-Ansatz (Freundlich-Isotherme); die meisten Modelle sind Erweiterungen oder Kombinationen der genannten Theorien. Eine Weiterentwicklung der Langmuir'schen Theorie stellt etwa das Isothermen-Modell von Toth dar, das für die Modellierung von CO₂-Adsorption an Amin-funktionalisierten Adsorbentien unter anderem von Serna-Guerrero et al. (2010) verwendet wurde [28]:

$$X_i = X_{i,max} \frac{b \cdot p_i}{[1 + (b \cdot p_i)^{1/t}]^t} \quad (3.6)$$

$$b = b_0 \exp \left[\frac{\Delta H}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (3.7)$$

$$t = t_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.8)$$

$$X_{i,max} = X_{i,max,0} \exp \left[\chi \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (3.9)$$

Im Vergleich zur Langmuir-Gleichung treten weitere Variablen auf, denen gewisse physikalische Bedeutungen zugeschrieben werden können und für bestimmte Adsorptionssysteme eine genaue Parameter-Anpassung zulassen. T_0 kennzeichnet eine Bezugstemperatur, für welche die Parameteranpassung erfolgt und die zweckmäßigerweise innerhalb des abzubildenden Temperaturbereichs liegt. Der Parameter b wird mit der Stärke der Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkungen assoziiert, während t ein Maß für die Heterogenität der Adsorbensoberfläche ist, mit einem Wert von $t = 1$ für homogene Oberflächen. Die Enthalpie ΔH ist hier die Adsorptionsenthalpie bei Beladung gleich (oder nahe) 0, d.h. wenn es keinerlei gegenseitige Beeinflussung von Adsorbat-Molekülen gibt. χ gibt die Temperaturabhängigkeit der Maximalbeladung $X_{i,max}$ an [29]. Diese Temperaturabhängigkeit kann bei Chemisorption auch gleich 0 sein.

3.2 Amin-funktionalisierte Adsorbentien

Amine werden in Sorptionsprozessen zur Bindung von CO₂ entweder in gelöster Form in hochkonzentrierten wässrigen Lösungen („Aminwäsche“) oder als funktionelle Gruppen auf festen Adsorbentien eingesetzt. Die chemischen Mechanismen der CO₂-Amin-Reaktion sind dabei ganz analog [22].

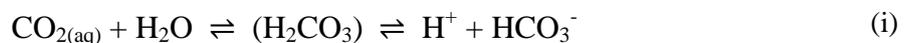
Um die Wärmekapazität des Trägermaterials und damit den Wärmebedarf für die Regeneration zu senken, ist der Übergang von einem flüssigen zu einem festen Trägermaterial ein vielversprechender Schritt zur Verbesserung von Sorptionsprozessen. Nach Zhou et al. (2017) könnten ebenso Degradation und Korrosion bei der Bindung an feste Trägermaterialien weniger problematisch als bei wässrigen Lösungen sein [18]. Aus diesem Grund werden poröse Materialien mit Aminen „funktionalisiert“. Dafür sind verschiedene Trägermaterialien möglich, von Kieselgelen oder Aktivkohlen bis zu synthetischen Materialien. Aber auch Zeolithe können mit Aminen funktionalisiert werden. Das Applizieren der Amingruppen erfolgt dabei auf verschiedene Weise; Trägermaterialien werden physikalisch imprägniert, die Amine werden chemisch an deren innerer und äußerer Oberfläche gebunden oder sie werden bereits „in-situ“ in den Herstellungsprozess des Trägermaterials eingebracht [18]. Die Adsorptionseigenschaften des Adsorbens sind daher von zahlreichen Einflussfaktoren abhängig.

Bei der „nassen“ Imprägnierung werden poröse Trägermaterialien mit einer Lösung von Aminen und einem flüchtigen Lösungsmittel getränkt, wodurch die Amine auf das Material aufgebracht werden. Anschließend wird das Material getrocknet, die Amine verbleiben auf der Oberfläche, sind aber nicht chemisch daran gebunden. Die Stoffphase der Amine kann sich dabei von der Porenoberfläche bis zur äußeren Oberfläche der imprägnierten Partikeln erstrecken [21]. Nach Choi et al. (2009) reichen die dafür verwendeten Stoffe von einfachen Monoaminen bis zu Aminopolymeren, das am häufigsten angewendete Amin sind aber Polyethylenimine (PEI). Das von der Struktur des Imins abhängige Verhältnis von primären, sekundären und tertiären Aminen hat dabei Einfluss auf kinetische Eigenschaften, CO₂-Kapazität und Adsorptionseenthalpie, da CO₂ mit primären und sekundären Aminen durch einen anderen Mechanismus reagiert als mit tertiären Aminen [21]. Khot et al. (2014) beschreiben die Wechselwirkung tertiärer Amine mit CO₂-Molekülen in Abwesenheit von H₂O mit elektrostatischen Kräften, d.h.: als Physisorption [27]. Thermische Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit scheinen in einem begrenzten Bereich erfüllbar zu sein. Im Extremfall sind die Poren vollständig mit Aminen gefüllt. Die Kinetik der CO₂-Aufnahme ist dann von der Diffusionsgeschwindigkeit in der Aminphase abhängig.

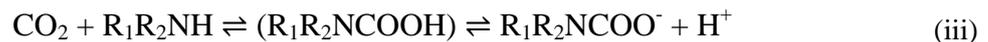
Materialien mit vergleichsweise größeren Poren scheinen sich besser für die Imprägnierung zu eignen. Gleichzeitig scheinen hohe Amin-Gehalte mit einer Verschlechterung einiger Parameter wie Reaktionsrate, Zyklenstabilität oder Amineffizienz (CO_2/N – Verhältnis) einherzugehen [18].

Um einige der Nachteile der Imprägnierung zu vermeiden, werden Amine auch durch kovalente Bindungen auf Trägermaterialien fixiert. Grundsätzlich lassen sich dadurch bessere Werte bezüglich Reaktionsraten und Stabilität als bei einfacher Imprägnierung erreichen. Allerdings ist die mögliche Aminbeladung des Adsorbens abhängig von dessen innerer Oberfläche und dadurch beschränkt, dass prinzipiell nur eine monomolekulare Bedeckung mit funktionellen Gruppen möglich ist (entsprechend eines chemischen Adsorptionsvorgangs). Die Amine gehen dabei Bindungen mit verfügbaren Hydroxyl- bzw. Silanol-Gruppen (an Si-Atome gebundene Hydroxylgruppen) an der „rohen“ inneren Oberfläche des Trägermaterials ein [18].

Die chemische Bindung von CO_2 an primären oder sekundären Aminen läuft in einer Abfolge von chemischen Reaktionen ab. Es handelt sich hierbei um zwei verschiedene Reaktionswege [22]. Der erste (Gl. (i) + (ii)) ist die Reaktion von Hydrogencarbonat (HCO_3^-) mit dem Amin durch vorherige Lösung von CO_2 in H_2O , was die Anwesenheit von Wasser voraussetzt:



Das Proton wird in diesem Fall in der wässrigen Phase stabilisiert. Das CO_2/N -Verhältnis¹⁴ beträgt hier 1. Kohlensäure (H_2CO_3) und Carbamat ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOOH}$, unten) sind unter neutralen Bedingungen ($\text{pH} \approx 7$) nicht stabil und dissoziieren sofort weiter, weshalb sie in Klammer gesetzt sind. Zweitens (Gl. (iii) + (iv)) ist die Bildung von Carbamat ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NCOOH}$) aus CO_2 und dem Amin und anschließende Deprotonierung möglich. Bei dieser direkten Reaktion des Amins mit CO_2 wird nach der Bildung des Carbamats das Proton abgespalten und eine weitere Amingruppe nimmt das Proton auf:



Carbamatbildung und Protonierung ergeben ein CO_2/N -Verhältnis von 0.5. Daraus folgt, dass die Reaktionsroute via Carbonat-Bildung die „effizientere“ gegenüber der zweiten ist, d.h. dass die Adsorbenskapazität unter wässrigen Bedingungen steigen sollte [23]. Bei der zweiten

¹⁴ „N“ steht für die molare Amin-Menge. Das CO_2/N -Verhältnis gibt das Verhältnis zwischen der Menge an gebundenem CO_2 und der Amin-Beladung des Adsorbens durch Funktionalisierung an.

Route (Carbamat-Bildung) handelt es sich allerdings um den kinetisch wesentlich schnelleren Mechanismus, da keine vorherige Lösung von CO_2 in wässriger Phase erforderlich ist [22][23]. Dementsprechend könnte bei dynamischen Prozessen die Adsorptionskapazität weniger stark abhängig von der Anwesenheit von H_2O sein, als dies bei Messungen von Gleichgewichtsbeladungen z.B. von Venemann et al. (2015) [24] beobachtet wurde.

3.3 Adsorption durch Zeolithe

Zeolithe sind natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Alumo-Silikate (bestehend aus AlO_2^- - und SiO_2 -Einheiten). Sie werden vor allem als Ersatz von Phosphaten als Wasserenthärter in Waschmitteln, bei der Gastrennung, als Trocknungsmittel und als Katalysatormaterial in der Aufarbeitung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt.

Zeolithe enthalten im Allgemeinen eingelagertes Kristallwasser (Hydratisierung) und Alkali- oder Erdalkalimetalle, die die negativ geladenen Aluminiumatome stabilisieren [25]. Die Gitterstruktur besteht dabei aus regelmäßig angeordneten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - und $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraedern, die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind und eine mikroporöse Matrix ergeben. Es gibt verschiedene Typen von Strukturen, die die Eigenschaften des Zeolith beeinflussen. Die Struktur wird mit dem SBU-Konzept (secondary building units) beschrieben, das den Aufbau von sekundären Elementarzellen aus den primären Sodalith-Einheiten beschreibt. Die drei wichtigsten Typen von sekundären Baueinheiten A, X und Y sind in Abbildung 3.3 nach

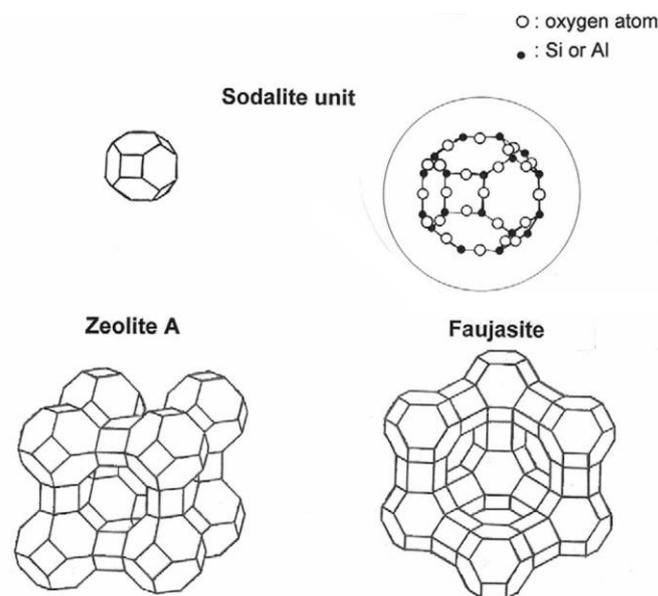


Abbildung 3.3 Elementarzellen von Zeolithen, oben: primäre Sodalith-Einheit, aus der die Typen A, X und Y aufgebaut sind; links: Zeolith A, rechts: Zeolith X und Y (Faujasit), entnommen aus [26].

SBU-Darstellung zu sehen. Dargestellt werden dabei nur die Tetraeder-Atome Si und Al, welche durch O-Atome miteinander vernetzt sind. Dementsprechend entspricht jede Linie in der Abb. einer –O–Verbindung.

Die Nomenklatur von Zeolithen setzt sich aus einer Zahl und einem Buchstaben zusammen, z.B. „5A“. Die Zahl ist ein Maß für den nominellen Porendurchmesser¹⁵, während der Buchstabe abhängig vom sogenannten Modul ist. Der Modul stellt das Verhältnis Si/Al im Zeolith-Kristall dar, dieser beträgt mindestens 1 bis etwa 5, kann aber auch wesentlich höher sein (bei synthetisch hergestellten oder modifizierten Zeolithen). Typ A-Zeolithe haben einen Modul nahe 1, während bei höheren Modulen bis 5 Zeolithe der Typen X und Y gebildet werden.

Eine besondere Rolle kommt den austauschbaren Kationen zu (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+}), die ins Netzwerk des Zeolith eingelagert sind und die negativen Ladungen der AlO_2^- -Gruppen stabilisieren. Das dabei entstehende elektrische Feld ist zu einem großen Anteil für die starke Affinität der Zeolithe für Wasser und andere polare Moleküle verantwortlich [26].

Die adsorptiven Eigenschaften von Zeolithen sind folglich abhängig von der Struktur, dem Si/Al-Verhältnis sowie der Art der austauschbaren Kationen und können gezielt beeinflusst werden [26]. In der Literatur wird bei Zeolithen häufig vor allem deren Funktion als sogenannte „Molekularsiebe“ hervorgehoben. Diese Eigenschaft kommt allerdings nur bei sehr spezifischen Einsatzbereichen tatsächlich zum Tragen. Der Molekularsiebeffekt besteht darin, dass ein Gemisch aus Stoffen durch Ausnutzung der verschiedenen kinetischen Durchmesser der Komponenten des Gemischs aufgetrennt wird. Konkret können Moleküle ins Innere des Zeolithen diffundieren, deren kinetischer Durchmesser maximal so groß ist wie die nominellen Porenweiten (kritische Durchmesser) der Elementarzellen, aus denen der Zeolith aufgebaut ist, während größere Moleküle nicht eindringen können. Für die Auftrennung von sehr kleinen Molekülen, wie sie CO_2 oder CH_4 darstellen, ist dieser Effekt nicht relevant ([26], S. 519). CO_2 und CH_4 haben sehr ähnliche kinetische Durchmesser von 3.3 Å resp. 3.8 Å (vgl. Tabelle 3.1). Gastrennung kann bei Zeolithen durch die starke Wechselwirkung von Dipol- und Quadrupolmomenten mit dem elektrischen Feld beschrieben werden. CO_2 besitzt etwa ein großes Quadrupolmoment, was eine starke Wechselwirkung mit den Zeolith-eigenen Kationen zur Folge hat (vgl. Tabelle 3.1). Diese Wechselwirkung ist vorrangig für die Bindung von CO_2 durch Zeolithe verantwortlich [18].

¹⁵ Die Porendurchmesser für einige gängige Zeolithe: 4A, 4.2 Å; 5A, 5.0 Å; 10X, 8.0 Å; 13X, 9 – 10 Å ([25], S. 32).

3.4 Allgemeine Begriffe der Messtechnik

Der gegenständlichen Arbeit liegt eine umfassende Messaufgabe zugrunde. Es werden hier einige wesentliche Begriffe aus der Messtechnik angeführt, die für die Benennung von messtechnischen Problemen zweckmäßig sind und die in der DIN-Norm 1319, „Grundlagen der Messtechnik“ [31][32], genormt sind.

Der Zusammenhang zwischen wahren Wert der Messgröße, der Messabweichung und der Messunsicherheit wird in DIN 1319-4 folgendermaßen erklärt ([32], S. 5):

„Wegen der bei der Messung wirkenden Einflüsse treten unvermeidlich Messabweichungen auf. Diese sind der Grund, warum es nicht möglich ist, den wahren Wert einer Messgröße genau zu finden. Lediglich das *Messergebnis** als ein *Schätzwert** einer Messgröße sowie die *Messunsicherheit** lassen sich aus den Messwerten und anderen Daten gewinnen und angeben, . . .“

Die *-Kennzeichnungen beziehen sich auf definierte Begriffe, die hauptsächlich in DIN 1319-1 [31] zu finden sind. Die Messunsicherheit wird nun so definiert (vgl. [32], S. 4):

„Kennwert, der aus *Messungen** gewonnen wird und zusammen mit dem *Messergebnis** zur Kennzeichnung eines Wertebereichs für den *wahren Wert** der *Messgröße** dient.“

In den Anmerkungen wird ausgeführt, dass die Messunsicherheit die Streuung kennzeichnet, welche in den Messwerten vorliegt. Weiterhin ist die Messunsicherheit nicht gleichbedeutend mit der Messabweichung, letztere ist nur die Differenz zwischen einem momentanen Messwert und dem wahren Wert der Größe. Dementsprechend kann die Messabweichung „gleich Null sein, ohne dass dies bekannt ist. Diese Unkenntnis drückt sich in einer Messunsicherheit größer Null aus. . . . Die Messunsicherheit kann auch ganz allgemein eine bei der Auswertung von Messungen beteiligte Größe sein, ohne dass diese eine Messgröße zu sein braucht.“ ([32], S. 4)

Messabweichungen können systematischer oder zufälliger Natur sein (vgl. Abbildung 3.4 rechts). *Systematische* Messabweichungen können hierbei am besten so beschrieben werden, dass sie jene Abweichungen darstellen, die unter erweiterten Vergleichbedingungen (Abbildung 3.4) sichtbar werden und aus denen irgendeine Form von Systematik abzulesen ist. *Zufällige* Messabweichungen stellen die „zufällige, nicht einseitig gerichtete Streuung der ermittelten Messwerte um den Erwartungswert“ dar (vgl. [31], S. 12). Sie sind nicht genau bekannt, da der Erwartungswert nicht genau bekannt ist. Man kann in diesem Zusammenhang zwischen zwei Begriffen unterscheiden: Die *Richtigkeit* der Messung stellt das Ausmaß der Übereinstimmung des Mittelwertes von Messwerten mit dem „wahren Wert“ der Messgröße dar, während die *Präzision* das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen

unabhängiger Messungen ist [33]. Anschaulich kann man sich den Zusammenhang mit dem Zielscheibenmodell vorstellen, das in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Es kann etwa ein Messgerät eine hohe Wiederholgenauigkeit, also Präzision, aber dennoch eine große systematische Abweichung zum wahren Wert aufweisen, z.B. aufgrund mangelnder Kalibrierung. Dies würde der Zielscheibe links unten im Bild entsprechen.

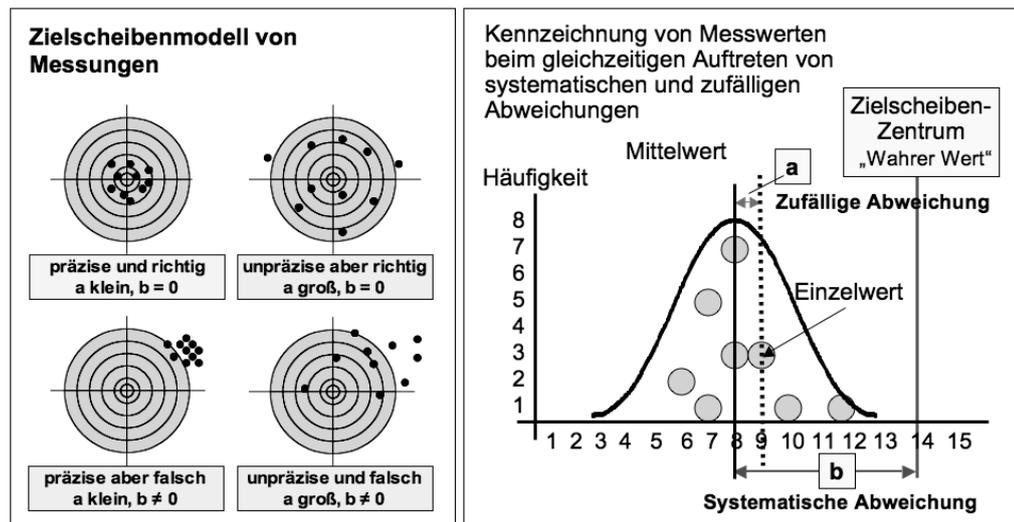


Abbildung 3.4 Zielscheibenmodell zu den Begriffen „Präzision“ vs. „Richtigkeit“, entnommen aus [33].

Unter *Wiederholbedingungen* versteht man nach DIN 1319-1 [31] Bedingungen, unter denen wiederholt ein- und derselbe Messwert ermittelt werden soll, sodass die systematische Messabweichung gleich bleibt. Dafür müssen die Messungen von demselben Beobachter mit demselben Messverfahren / derselben Messeinrichtung bei immer gleichen speziellen Einflussgrößen (Umgebungsbedingungen etc.) durchgeführt werden.

Erweiterte Vergleichbedingungen sind Bedingungen, unter denen am selben Messobjekt Messungen derselben Messgröße erfolgen. Sie dienen dazu, systematische Messabweichungen sichtbar zu machen. Voraussetzungen dafür sind – wohl unter Einschränkungen der Praxistauglichkeit und -relevanz – verschiedene Beobachter mit verschiedenen Messeinrichtungen an verschiedenen Orten.

4 Versuchsplan & Messmethoden

Folgende Untersuchungen wurden mit den beiden Adsorbentien „Lewatit[®] VP OC 1065“ des Herstellers Lanxess (in der Folge „Lewatit“) und „13X MOLSIV[™]“ des Herstellers UOP (in der Folge „Zeolith“) durchgeführt:

- Adsorptionsisothermen von CO₂ und CH₄ in getrennten Versuchen (mit N₂ als inertem Trägergas)
- Mehrkomponenten-Adsorptions-Versuche mit CO₂/CH₄/N₂
- Desorptionsversuche: Variation der Temperaturen und des Spülgases
- Untersuchungen der thermischen Stabilität

Bei Lewatit handelt es sich um ein poröses Adsorbensmaterial auf Polystyren-Basis in Form von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von etwa 0.7 mm. Dieses ist mit kovalent gebundenen, primären Benzylamin-Gruppen funktionalisiert. Das zweite untersuchte Adsorbensmaterial ist ein Zeolith 13X. Es handelt sich laut Produktinformationen des Lieferanten Obermeier GmbH & Co. KG um kugelförmiges Granulat mit einem Durchmesser von etwa 1.4 mm, in denen die µm-großen Zeolith-Kristalle mit einem tonartigen Material gebunden sind. Einige wichtige Eigenschaften der beiden Stoffe sind Tabelle 4.1 bzw. Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.1 Eigenschaften Lewatit, entnommen aus [34].

Porendurchmesser [nm]	25
Mittlerer Partikeldurchmesser [µm]	688
Schüttdichte trocken [kg/dm ³]	≈0.5*
Partikeldichte [kg/dm ³]	0.88
N-Gehalt [mol/kg]	6.7

*eigene Messung

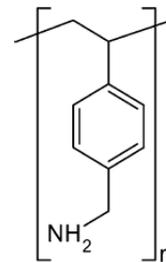


Abbildung 4.1 Benzylamin als funktionelle Gruppe von Lewatit, entnommen aus [35].

Tabelle 4.2 Eigenschaften Zeolith¹⁶.

Nominelle Porenweite [nm]	0.8 (8Å)
Mittlerer Partikeldurchmesser [µm]	1400
Schüttdichte [kg/m ³]	641
Chemische Formel	Na _x [(AlO ₂) _x (SiO ₂) _y]·H ₂ O

¹⁶ Laut Produktinformationen des Lieferanten Obermeier GmbH & Co. KG.

4.1 Versuchsplan

Zur Charakterisierung der beiden Adsorbentien wurden zwei verschiedene Messmethoden angewendet. Die Adsorbens-Kapazitäten für CO₂ und CH₄ wurden mittels Festbett-Methode (FB) gemessen, diese Messungen wurden später mittels gravimetrischer Methode (TGA) verifiziert. Dies entsprach im Wesentlichen den erweiterten Vergleichbedingungen nach DIN 1319 (vgl. Abschnitt 3.4). Mit der TGA wurden schließlich weitere Eigenschaften der Materialien untersucht; insbesondere das Desorptionsverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Gasatmosphäre sowie die thermische Stabilität. Alle Messungen fanden unter Atmosphärendruck statt.

Die *Einkomponenten-Isothermen* mit CO₂ und CH₄ wurden in einem Temperaturbereich von 40 °C bis 95 °C (bzw. 100 °C bei Zeolith) erstellt. Die Konzentrationsbereiche umfassten 0 % bis ca. 50 % der Gasatmosphäre. Als inertes Trägergas wurde N₂ verwendet. Aufgrund des zu erwartenden schnellen Anstiegs der Isothermen im niedrigen Partialdruckbereich wurden die Konzentrationsschritte zu Beginn sehr klein gewählt und hin zu größeren Partialdrücken vergrößert, etwa nach dem Schema 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 20 – 30 – 40 – 50 (Konzentrationen in %). Abbildung 4.2 zeigt das Temperatur- und Konzentrationsschema einer Isothermen-Messreihe. Auf die Konditionierungsphase folgen die Konzentrationsschritte und anschließend ein Desorptionsschritt.

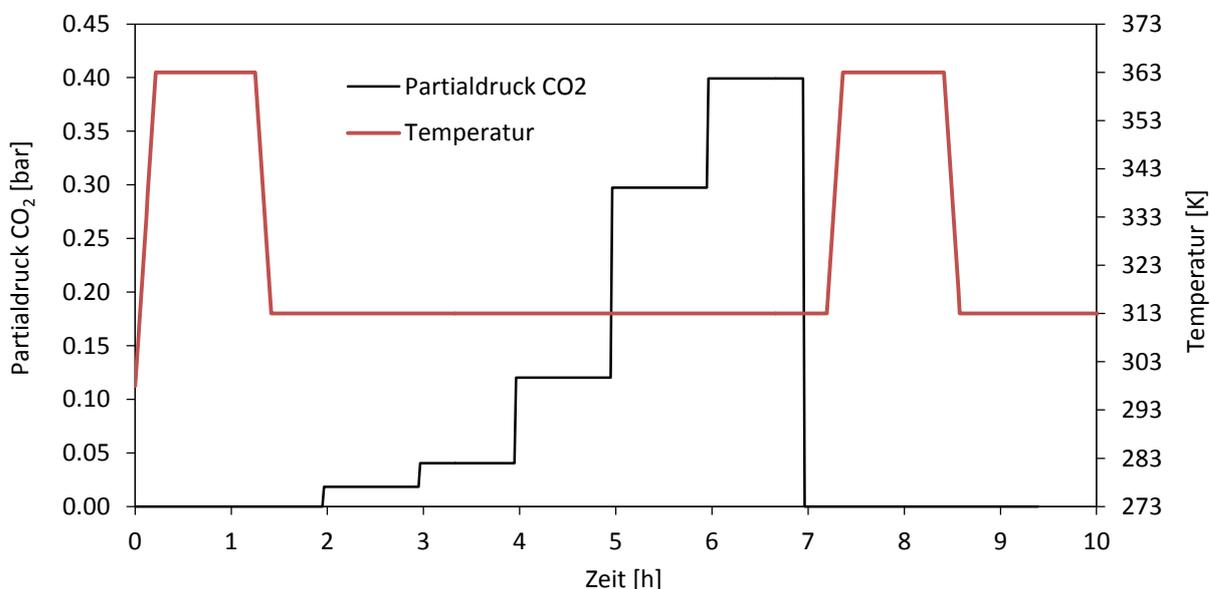


Abbildung 4.2 Schema des Temperatur- und Konzentrationsprofils eines typischen Isothermen-Versuchs (hier: CO₂-Isotherme).

Mit den *Mehrkomponenten-Adsorptionsversuchen* mittels FB sollte untersucht werden, ob und wie sich das Adsorptionsverhalten bei gleichzeitiger Schaltung von CO₂ und CH₄ verändert. Die Partialdruck-Verhältnisse wurden so gewählt, dass sie einen Bereich

abdeckten, der etwa den Bedingungen in der Adsorptions-Kolonne der TSA-Wirbelschicht nach Applikation des Verfahrenskonzepts nach Pröll et al. (2016) [6] für das Biogas-Upgrading entsprach (vgl. 2.5.1). Die CO_2 -Partialdrücke wurden gleich wie bei den Einkomponenten-Versuchen eingestellt, um die Isothermen vergleichbar zu machen. Der CH_4 -Gehalt wurde an die zuvor festgelegten CO_2 -/ CH_4 -Mengenverhältnisse angepasst. Als Trägergasstrom diente N_2 mit kontinuierlich 25 % Volumenstromanteil, dieser war für die Bilanzierung des Probenreaktors erforderlich (vgl. 4.2.1). Mittels TGA sollte eine mögliche gegenseitige Beeinflussung der Adsorption von CO_2 und CH_4 durch Messreihen untersucht werden, bei denen (neben N_2) CO_2 und CH_4 in zwei sich überschneidenden Phasen Teil des Gasgemischs waren (vgl. Abbildung 4.3). Das Adsorbens wurde zunächst mit Gas 1 (CO_2 oder CH_4) in Kontakt gebracht und nach einer Adsorptionszeit von 1.5 h Gas 2 zugeschaltet. Es folgte eine dritte Phase von 1.5 h, während derer lediglich Gas 2 Teil des Gasgemischs war. Die Konzentrationen von CO_2 und CH_4 wurden zweckmäßig gewählt: 4 % CO_2 , da hier bereits ein hoher Beladungswert erwartet werden konnte, was für die Messgenauigkeit von Vorteil war und 41 % CH_4 , um die CO_2 -/ CH_4 -Mengenverhältnisse am Ausgang der TSA-Wirbelschicht-Adsorptionskolonne qualitativ nachzubilden (vgl. 2.5.1). Diese Untersuchungen wurden nur bei Lewatit durchgeführt.

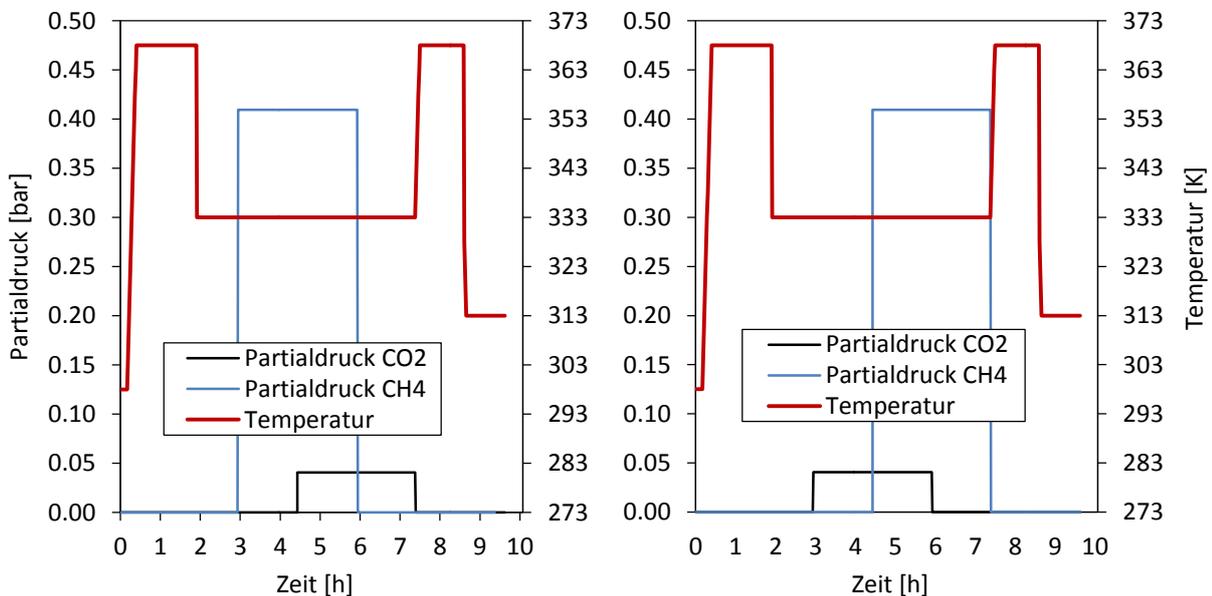


Abbildung 4.3 Temp.- und Konz.-Schema der Messreihen L_60_CH4/CO2_TGA (links) und L_60_CO2/CH4_TGA (rechts).

Mit den *Versuchen zur Luft-Desorption* mittels TGA sollte untersucht werden, ob die Desorption mit einem Luft-Spülgasstrom im TSA-Wirbelschicht-Desorber möglich ist. Aus technischen Gründen (zum Schutz der TGA vor reaktiven Spurengasen) wurde synthetische Luft mit einer Zusammensetzung von 20 % O₂ und 80 % N₂ verwendet.

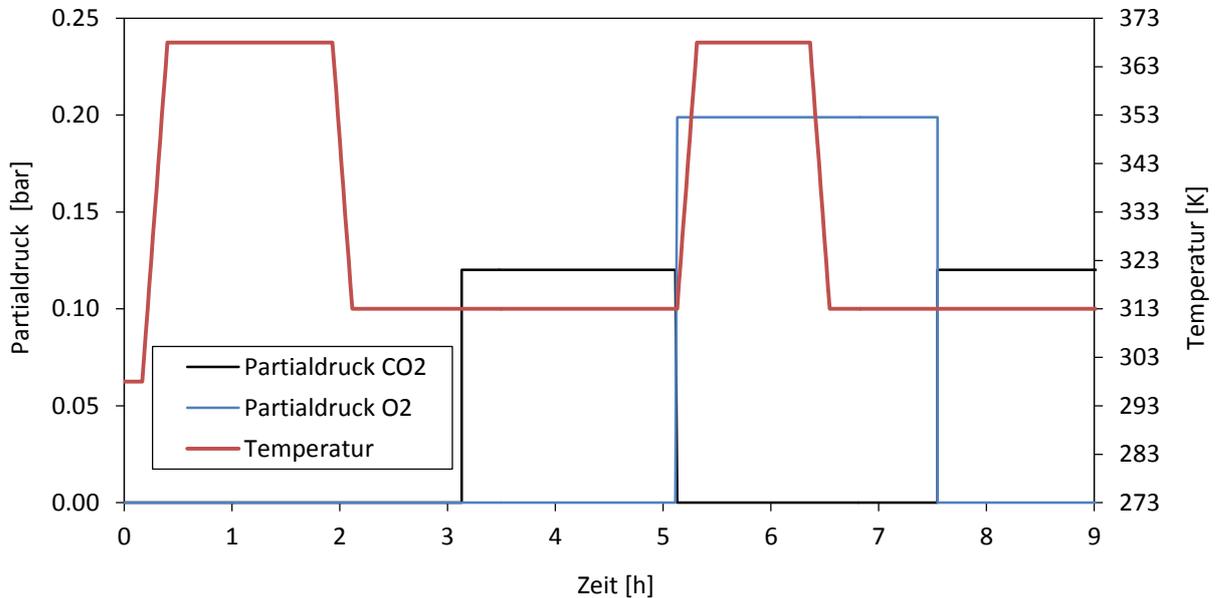


Abbildung 4.4 Regeneration unter Luftatmosphäre; Temp.- und Konz.-Schema.

Neben den Adsorptionseigenschaften sollte mittels TGA die *thermische Stabilität* der Adsorbens-Materialien unter (i) N₂- und (ii) synthetischer Luft-Atmosphäre untersucht werden. Dabei wurde die Probe einem kontinuierlichen Temperaturanstieg von 313 K auf 463 K mit einer Aufheizrate von 1 K/min ausgesetzt und die Änderung der Masse beobachtet, vgl. Abbildung 4.5.

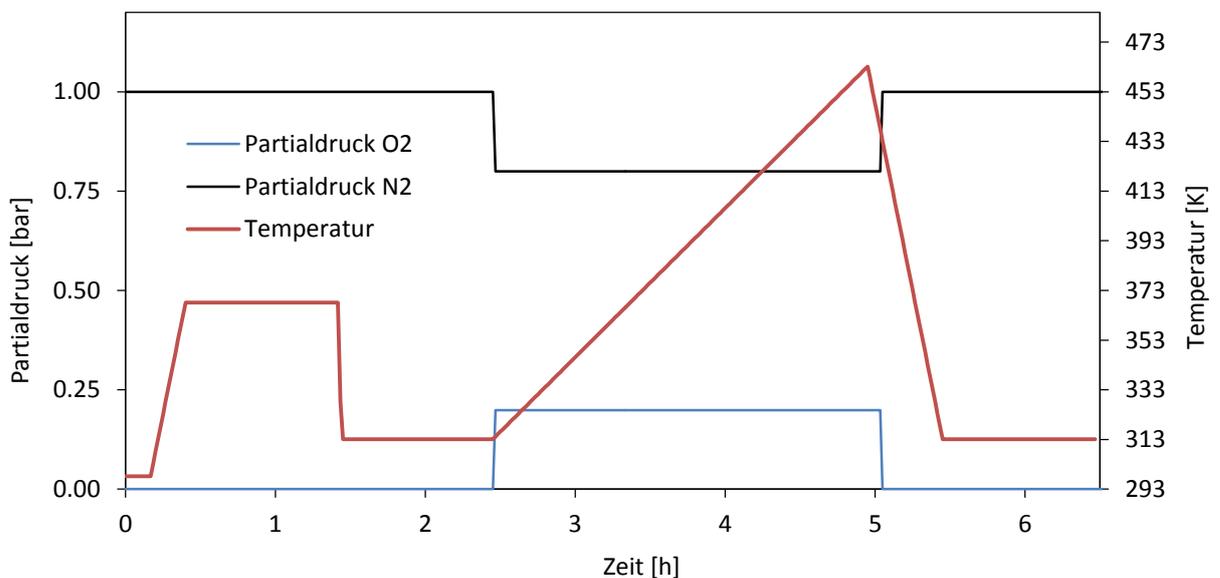


Abbildung 4.5 Thermische Stabilität, Temp.- und Konz.-Schema, hier: synth. Luft-Atmosphäre.

4.2 Festbett-Methode

Beim Messprinzip der FB-Messungen befindet sich die Adsorbens-Probe in einer Messkammer, die von einem Gasgemisch aus Adsorptiv und inertem Trägergas durchströmt wird. Die Konzentration des Adsorptivs im ausströmenden Gas wird mittels IR-Analysegerät gemessen und die Durchbruchskurve aufgezeichnet. Die Messung ist beendet, wenn Eingangs- und Ausgangskonzentration des Gases gleich sind, respektive wenn sich die Ausgangskonzentration nicht mehr ändert. Dabei laufen die Adsorptionsmessungen gleich wie die Messungen zur Charakterisierung der Messapparatur ohne Probe („Leermessung“) ab. Die Differenz der zeitlichen Integrale von Messung mit Probe und Leermessung stellt die insgesamt adsorbierte Menge dar. Abbildung 4.6 zeigt die Auswertung schematisch: links die Verläufe von Eingangskonzentration (Stufenfunktion) und Ausgangskonzentration (Durchbruchskurve) am Reaktor, rechts die Differenz zwischen Messung mit Probe und Leermessung als adsorbierter Menge des untersuchten Adsorptivs.

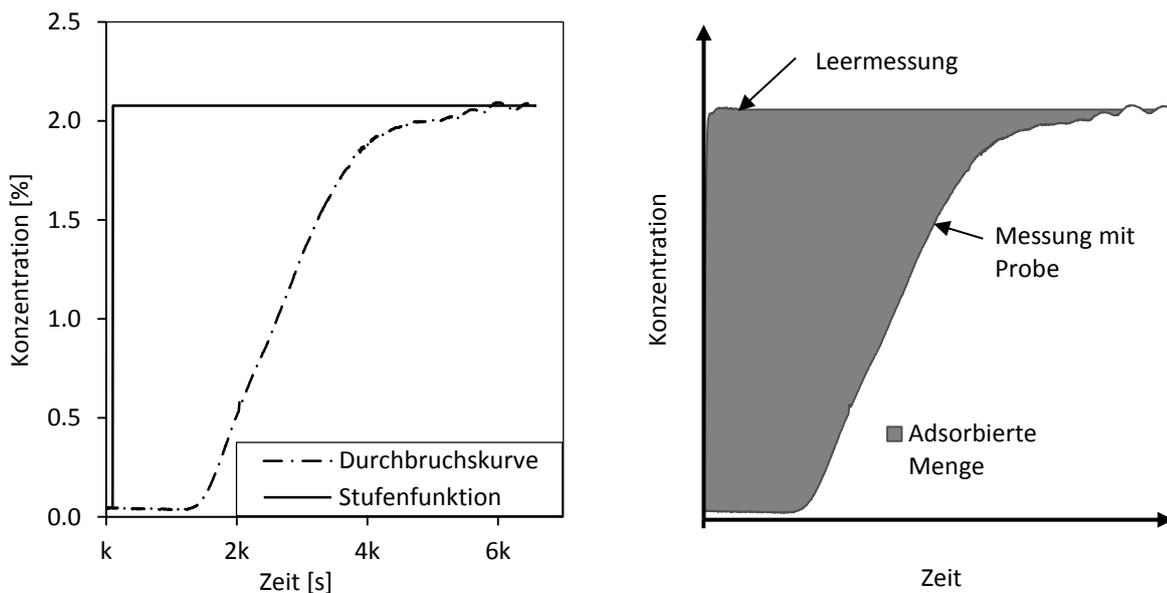


Abbildung 4.6 Graphische Darstellung der Messsignal-Auswertung der FB-Messung.

Abbildung 4.7 zeigt den Aufbau des FB-Setups. Die Zusammensetzung des Gasgemischs (CO_2/N_2 , CH_4/N_2 bzw. $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$) wurde mittels Mass flow controllern (MFC) eingestellt, die einzelnen Gase wurden dabei aus Gasflaschen entnommen. Der nach außen isolierte Probenbehälter wurde mittels Thermoölkreislauf auf Versuchstemperatur aufgeheizt und während der Messung auf konstante Temperatur geregelt. Die Betttemperatur wurde mit einem Messfühler überwacht, der in die Probe eingetaucht war (T1 in Abbildung 4.7). Die Messkammer bestand aus einem Edelstahl-Reaktor, die innen mit einem Raster aus Kupferstäben ausgestattet war. Die Stäbe dienten dabei der optimalen Wärmeübertragung

zwischen Probe und Behälterwand, zunächst für eine gleichmäßige Aufheizung der Probe und während des Adsorptionsversuchs für eine möglichst rasche Abfuhr der bei der Adsorption freiwerdenden Wärme. Der Behälter wurde von oben mit einem Deckel verschlossen, der zum Befüllen abgenommen werden konnte. Die Gaszu- und abführung erfolgte über Gasverteiler bzw. Absaugstutzen; vom Reaktor wurde das abgeführte Gas weiter zum Gasanalyse-Gerät geleitet. Die Beheizung durch den Thermoölkreislauf erfolgte mittels Doppelmantel des Behälters; dieser war nach außen thermisch isoliert. Der Probenraum wurde für die Messungen mit Quarzsand als Inertmaterial befüllt. Der Sand diente dabei einerseits als Wärmepuffer, der beim Durchströmen die Gasmischung auf Probentemperatur aufwärmte und andererseits dazu, die darauf aufgegebene Probe in eine Höhenposition innerhalb des Behälters zu bringen, in der der Kontakt mit den Kupferstäben gewährleistet war.

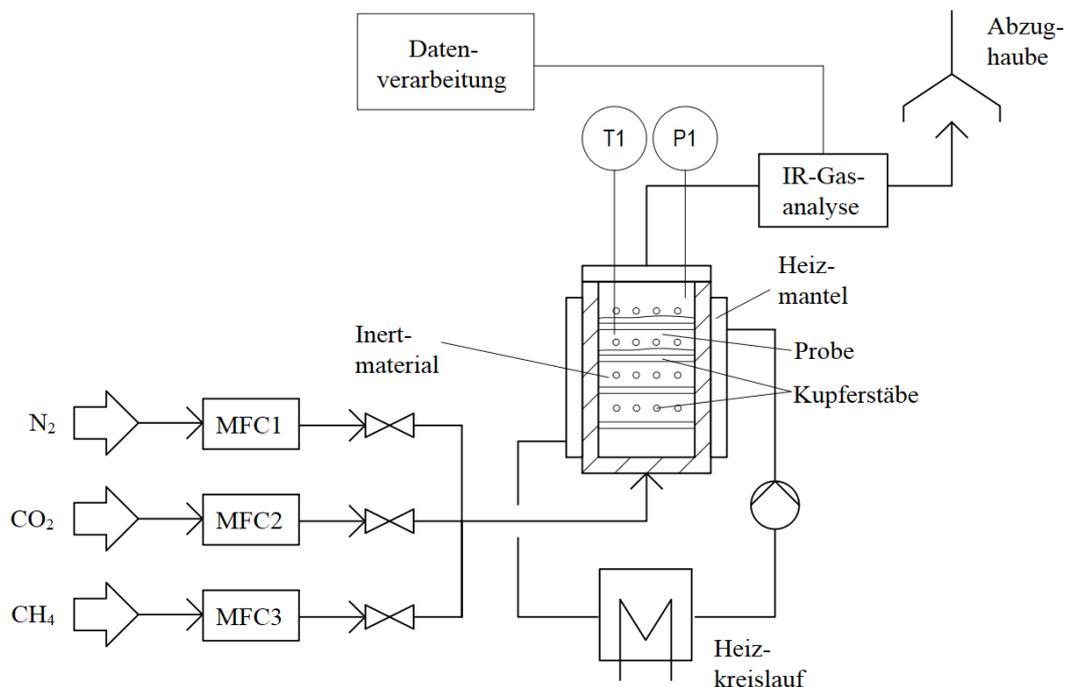


Abbildung 4.7 Set-up der Festbett-Messungen.

4.2.1 Herleitung der Bilanzgleichung

Betrachtet man die Massenänderung einer Komponente i in einem raumfesten Volumen, ergibt sich

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{d}{dt} \int \rho_i dV = \int \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dV \quad (4.1)$$

Gl. (4.1) entspricht der zeitlichen Änderung der Konzentration von i in der Gasphase des Kontrollvolumens. Das Kontrollvolumen erstreckt sich im vorliegenden Fall von den Messstellen der MFC bis zum Gasanalysegerät am Ausgang der Apparatur, vgl. Abbildung

4.7. Die Massenänderung im Volumen setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, Gl. (4.2) entspricht dabei der integralen Form der partiellen Massenbilanz über ein raumfestes Kontrollvolumen (z.B. [36], S. 309):

$$\frac{dm_i}{dt} = - \oint_0 \rho_i (\vec{v}_i \cdot \vec{n}) dO + \int \sigma_i dV \quad (4.2)$$

Das Oberflächenintegral auf der rechten Seite in Gl. (4.2) stellt die Massenströme über die Bilanzgrenzen dar und ist die Differenz zwischen eintretendem und austretendem Gasstrom:

$$\oint_0 \rho_i (\vec{v}_i \cdot \vec{n}) dO = \rho_i (\dot{V}_{i,aus}(t) - \dot{V}_{i,ein}(t)) \quad (4.3)$$

Der Ausdruck trägt die Einheit [kg/s]. Er tritt in Gl. (4.2) negativ auf, da der Oberflächennormalvektor \vec{n} konventionsgemäß aus dem Kontrollvolumen hinauszeigt, d.h. Ausgangsströme sind positiv, Eingangsströme negativ zu zählen (rechte Seite in Gl. (4.3)).

σ_i ist die Produktionsdichte, bewirkt durch chemische Reaktionen. Diese hat die Einheit [kg/l/s]. Der zweite Term auf der rechten Seite in Gl. (4.2) ist damit der momentan adsorbierenden, d.h. aus der Gasphase verschwindenden, Gasmenge äquivalent:

$$\int \sigma_i dV = - \frac{dm_{i,ads}}{dt} \quad (4.4)$$

Da der Ausdruck $\int \sigma_i dV$ hier einen negativen Wert annimmt, wird die adsorbierte Masse vorzeichen-richtig positiv. Man kann von einem „negativen Quellterm“ sprechen.

Durch Einsetzen von Gl. (4.4) und (4.3) in Gl. (4.2) und Umstellen folgt damit als Resultat für die momentan adsorbierte Masse mit der Einheit [kg/s]:

$$\begin{aligned} \frac{dm_i}{dt} &= -\rho_i (\dot{V}_{i,aus}(t) - \dot{V}_{i,ein}(t)) - \frac{dm_{i,ads}}{dt} \quad \rightarrow \\ \frac{dm_{i,ads}}{dt} &= \rho_i (\dot{V}_{i,ein}(t) - \dot{V}_{i,aus}(t)) - \frac{dm_i}{dt} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Gl. (4.5) muss über die Messzeit τ integriert werden, um die gesamte adsorbierte Masse zu erhalten:

$$m_{i,ads} = \rho_i \int_0^{\tau} (\dot{V}_{i,ein}(t) - \dot{V}_{i,aus}(t)) dt - m_i \quad (4.6)$$

Die Einheit von $m_{i,ads}$ wird damit [kg]. Wie man aus Gl. (4.6) erkennt, kann die tatsächlich adsorbierte Masse nur ermittelt werden, wenn m_i , die Änderung der Masse der Komponente i

im Kontrollvolumen über die Messzeit τ , bekannt ist. Diese erhält man durch eine Messung ohne Probe („Leermessung“). $m_{i,ads}$ ist dann gleich Null und $m_{i,leer}$ kann gemessen werden:

$$m_i \equiv m_{i,leer} = \rho_i \int_0^{\tau} (\dot{V}_{i,ein}(t) - \dot{V}_{i,aus}(t)) dt \quad (4.7)$$

Die Grundlage zur Bilanzierung der adsorbierten Gasmenge ist die Annahme eines inerten Trägergasstromes (hier Spezies „1“):

$$\dot{V}_{1,aus} = \dot{V}_{1,ein} \quad (4.8)$$

Gl. (4.7) wird in der Bilanz in Abbildung 4.8 bereits eingesetzt. Zur Vereinfachung wird die Massenbilanz sofort mit drei Spezies angeschrieben, da dies alle Fälle abdeckt, die bei den durchgeführten Messungen vorkamen; d.h. Spezies „1“ ist der inerte Trägergasstrom, „2“ und „3“ die reaktiven Gase.

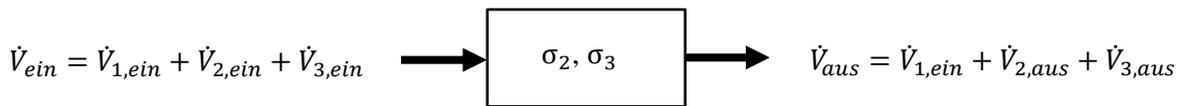


Abbildung 4.8 Bilanz der Volumenströme über das Festbett.

Die Konzentration ist der Quotient aus Partial- und Gesamtvolumenstrom:

$$c_i(t) = \frac{\dot{V}_i(t)}{\dot{V}(t)} \quad (4.9)$$

Ersetzen der Partialvolumenströme im Ausgang durch die Konzentration, vgl. Abbildung 4.8:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{aus}(t) &= \dot{V}_{1,ein}(t) + \dot{V}_{aus}(t) (c_{2,aus}(t) + c_{3,aus}(t)) \rightarrow \\ \dot{V}_{aus}(t) &= \frac{\dot{V}_{1,ein}(t)}{1 - c_{2,aus}(t) - c_{3,aus}(t)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$\dot{V}_{1,ein}$ ist über die Zeit konstant, d.h. $\dot{V}_{1,ein} = \dot{V}_{ein}(1 - c_{2,aus,t_e} - c_{3,aus,t_e})$ mit $c_{2,aus,t_e} = c_{i,aus} |_{t_e} = c_{i,ein}$ für alle t . Damit ist der momentane Ausgangsvolumenstrom:

$$\dot{V}_{aus}(t) = \dot{V}_{ein}(t) \frac{1 - c_{2,ein} - c_{3,ein}}{1 - c_{2,aus}(t) - c_{3,aus}(t)} \quad (4.11)$$

Aus Gl. (4.9) und Gl. (4.11) folgt:

$$\dot{V}_{i,aus}(t) = c_{i,aus}(t) \cdot \dot{V}_{aus}(t) = c_{i,aus}(t) \cdot \dot{V}_{ein}(t) \frac{1 - c_{2,ein} - c_{3,ein}}{1 - c_{2,aus}(t) - c_{3,aus}(t)}$$

Somit ist die Differenz der Volumenströme:

$$\dot{V}_{i,ein}(t) - \dot{V}_{i,aus}(t) = \dot{V}_{ein}(t) \cdot \left(c_{i,aus,t_e} - c_{i,aus}(t) \frac{1 - c_{2,ein} - c_{3,ein}}{1 - c_{2,aus}(t) - c_{3,aus}(t)} \right) \quad (4.12)$$

In der Auswertung wird das zeitkontinuierliche Integral zu einer Summe über die Messintervalle:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\tau} \dot{V}_{i,ein}(t) - \dot{V}_{i,aus}(t) dt = \\ & = \dot{V}_{ein}(\tau) \cdot \sum_{\alpha=1}^{\tau/\Delta t} \Delta t_{\alpha} \left(c_{i,aus,t_e} - c_{i,aus,\Delta t_{\alpha}} \frac{1 - c_{2,ein} - c_{3,ein}}{1 - c_{2,aus,\Delta t_{\alpha}} - c_{3,aus,\Delta t_{\alpha}}} \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

$c_{i,aus,\Delta t}$ stellen die für die Zeitintervalle Δt ermittelten Messwerte der Gasanalyse dar. Die Gleichungen zur Ermittlung der adsorbierten Massen lauten nach Einsetzen von Gl. (4.13) in Gl. (4.7) bzw. Gl. (4.6):

– Leermessung:

$$m_{i,leer}(\tau) = \rho_i \dot{V}_{ein}(\tau) \sum_{\alpha=1}^{\tau/\Delta t} \Delta t_{\alpha} \left(c_{i,aus,t_e} - c_{i,aus,\Delta t_{\alpha}} \frac{1 - c_{2,ein} - c_{3,ein}}{1 - c_{2,aus,\Delta t_{\alpha}} - c_{3,aus,\Delta t_{\alpha}}} \right) \quad (4.14)$$

– Messung mit Probe:

$$\begin{aligned} & m_{i,ads}(\tau) = \\ & = \rho_i \dot{V}_{ein}(\tau) \sum_{\alpha=1}^{\tau/\Delta t} \Delta t_{\alpha} \left(c_{i,aus,t_e} - c_{i,aus,\Delta t_{\alpha}} \frac{1 - c_{2,ein} - c_{3,ein}}{1 - c_{2,aus,\Delta t_{\alpha}} - c_{3,aus,\Delta t_{\alpha}}} \right) - m_{i,leer}(\tau) \end{aligned} \quad (4.15)$$

4.2.2 Messunsicherheit der FB-Methode, Kalibration

Die Messunsicherheit der Bilanzgleichungen Gl. (4.14) und Gl. (4.15) setzt sich aus den Unsicherheiten zusammen, die durch mögliche Messabweichungen der Messgeräte (MFC und IR-Gasanalyse) und Abweichungen der Versuchs- von den Kalibrationsbedingungen verursacht werden.

$$m_{2,ads}(c_{2,aus,t_e}, T_u) =$$

$$= \rho_2(T_u) \dot{V}_{ein}(T_u) \sum_{\alpha=1}^{\tau/\Delta t} \Delta t_{\alpha} \left(\frac{c_{2,aus,t_e} - c_{2,aus,\Delta t_{\alpha}}}{1 - c_{2,aus,\Delta t_{\alpha}}} \right) - m_{2,leer}(c_{2,aus,t_e}, T_u) \quad (4.16)$$

Betrachtet man Gl. (4.16) als Bilanzgleichung für ein Zwei-Komponenten-Gasgemisch (Trägergas + 1 Adsorptiv), so gehen zunächst Dichte und Volumenstrom in die Gleichung ein, d.h. der Massenstrom des Adsorptivs. Die *Unsicherheit der Dichte* ist dabei mit einer möglichen Abweichung der Versuchstemperatur T_u von der angenommenen Temperatur $T_{u,0}$ zur Dichtebestimmung gegeben (welche durch Umrechnung der Dichte gemäß $\rho_{u,0} = \rho_N T_N / T_{u,0}$ erfolgt). Eine Abweichung zwischen den beiden Temperaturen von z.B. 2 K hätte im Bereich der Raumtemperatur einen Fehler von etwa $1 - 293/295 \approx 1\%$ der Dichte resp. des Gesamtergebnisses der Masse zur Folge.

Der zugeführte *Volumenstrom* wird mittels der MFC gemessen. MFC sind integrierte Einheiten zur Regelung (d.h. Messen und gleichzeitiges Einstellen) eines Volumenstroms. Das Messprinzip beruht auf der Erwärmung des zu messenden Volumenstromes durch eine integrierte Wärmequelle. Dementsprechend ist die gemessene Geschwindigkeit eine Funktion des Produkts aus Dichte des Gasstroms und Wärmekapazität: $v_{gem} = f(\rho_g c)$. Eine Quelle von Messunsicherheit ist dadurch auch hier durch eine mögliche Abweichung der Versuchs- von der Kalibrationstemperatur gegeben. MFC sind häufig auf N_2 bei 20 °C und Umgebungsdruck vorkalibriert, sodass unter diesen Bedingungen der Set-Wert dem tatsächlichen Volumenstrom entspricht. Für andere Gase bzw. andere Umgebungsbedingungen müssen MFC kalibriert werden. Dies geschah im gegenständlichen Fall mittels eines Gasvolumenzählers, wodurch die MFC auf ein gemeinsames „Gebrauchsnorm“ (DIN 1319, [31]) ausgerichtet wurden¹⁷. Der Gasvolumenzähler wies dank einer eingebauten mechanischen Temperaturumwertung eine sehr niedrige Fehlergrenze von 0.1 % (vgl. Tabelle 4.3) auf. Die Fehlergrenzen der MFC liegen bei etwa 0.5 % vom Messwert, die Wiederholgenauigkeiten betragen 0.2 % (vgl. Tabelle 4.3).

Die Kalibration der verwendeten IR-Messgeräte *Siemens Ultramat 23* und *Rosemount NGA 2000* erfolgte mittels Prüfgasen mit definierten Zusammensetzungen von N_2/CO_2 und $N_2/CO_2/CH_4/Ar$. Näherungsweise kann die *Unsicherheit der Konzentrationsmesswerte* gleich der Unsicherheit der Gaskonzentrationen der Prüfgase angesehen werden, diese betrug 2 %;

¹⁷ Die Unsicherheiten der einzelnen MFC sind aufgrund der Kalibration mit demselben Kalibriernormal miteinander korreliert, und zwar in der Weise, dass potentielle relative Messabweichungen in Betrag und Richtung gleich sind, z.B.: Ist der wahre Wert des Partialvolumenstroms i um 1% größer als der angezeigte Wert, so gilt dies auch für den Gesamtvolumenstrom. Ergo bleibt das Verhältnis zwischen ihnen gleich. Das Gleiche gilt für die Messung mehrerer in die Bilanzgleichung eingehender Konzentrationsmesswerte, wenn diese durch ein- und dieselbe Messeinheit ermittelt wurden.

zusätzlich wiesen die Geräte eine Linearität von $< 2 \%$ (Siemens, im verwendeten Messbereich) resp. $< 1 \%$ (Rosemount) und eine Wiederholgenauigkeit von jeweils 1% auf (vgl. Tabelle 4.3). Die verwendeten Gasanalyse-Geräte beruhen auf der IR-Photometrie. Jedes mehratomige Gas weist eine bestimmte Strahlungsabsorption im IR-Bereich auf, die Absorptionsspektren sind dabei charakteristisch für die Spezies. Bei den gegenständlichen Messungen wurden Geräte mit filterlosen Messzellen verwendet, d.h. es sind keine Bauteile zur Begrenzung der Wellenlänge vorgesehen ([37], S. 444). Diese Geräte dienen im Allgemeinen der Überwachung von einzelnen Komponenten in Gasströmen. Für jede einzelne Komponente, die gemessen werden soll, muss eine eigene Messzelle vorgesehen sein, da die Detektorkammer der Messeinheit mit dem zu messenden Gas gefüllt ist. Deshalb können Querempfindlichkeiten mit anderen Gasen, die ebenfalls IR-Strahlung absorbieren, nicht ausgeschlossen werden. Bei den gegenständlichen Versuchen wurde eine signifikante Messabweichung des Siemens-Gasanalysegeräts für die CO_2 -Konzentration in einer CO_2 -/ CH_4 -Gasmischung festgestellt, da die CO_2 -Messzelle offenbar nicht spezifisch zwischen CO_2 und CH_4 unterscheiden konnte, vgl. Abbildung 4.9. Für die Mehrkomponenten-Adsorptionsversuche kam jedoch das Rosemount-Analysegerät mit CO_2 - und CH_4 -Messzelle zum Einsatz.

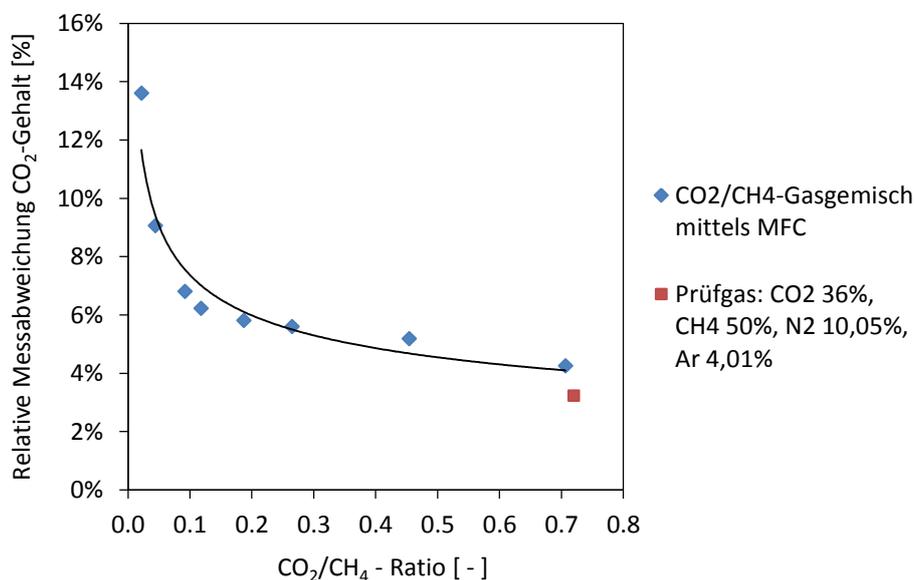


Abbildung 4.9 Messabweichung der CO_2 -Messzelle des Gasanalyse-Geräts *Ultramat 23* (Siemens) bei einem CO_2 -/ CH_4 -Gasgemisch.

Das Integrieren der Durchbruchskurve, d.h. die *Summenbildung* in Gl. (4.16), kann als Quelle von Messfehlern ausgeschlossen werden, wenn die Konzentration am Ende der Durchbruchskurve einen konstanten Wert erreicht. Eine Drift des Konzentrationsmesssignals kann jedoch bei langen Auswertungszeiten zu großen systematischen Messabweichungen

führen. Eine qualitative Überprüfung der Datengüte durch einfachen Plot der Durchbruchkurven ist daher zweckmäßig.

Der *Einfluss der Leermessung* ist durch die inhärente Unsicherheit des Leermessungsterms gegeben, die genau jener des linken Terms in Gl. (4.16) entspricht, da $m_{2,leer}$ mit der gleichen Methode ermittelt wird. Für die Auswertung der Leermessung wurde die Annahme getroffen, dass dabei der Probenraum Adsorptiv (oder Trägergas) weder aufnimmt noch abgibt, d.h. alle im Probenraum befindlichen Materialien außer dem Adsorbens müssen für die verwendeten Gase inert sein. Für den Zusammenhang zwischen Leermessung und eigentlicher Messung ist weiters wesentlich, dass das Volumen des Bilanzraums konstant bleibt (von der MFC-Messstelle bis zur IR-Gasanalyse).

Tabelle 4.3 Eingesetzte Geräte und Hilfsmittel der FB-Versuche.

Gerät/Hilfsmittel	Hersteller	Typ	Messbereich	Fehlergrenze	Wiederholgenauigkeit
Gasvol. - Zähler	Elster	BK-G2.5 MT	0.025 – 4 m ³ /h	0.1 % [38]	k.A.
Prüfgase	Messer	-	-	2 %	-
IR-Gasanalyse	Siemens	Ultramat 23	0–25% (kl. MB) 0–50% (gr. MB)	1 % (Lin.) [39]	k.A.
IR-Gasanalyse	Rosemount	NGA 2000	0 – 100 % (Konz.) 0.2 – 1.5 l/min [40]	1 % (Lin.) ¹⁾ [40]	1 % [40]
MFC	MKS	1179B	500 sccm	0.5 % v. M. + 0.2 % v. E. ²⁾ [41]	± 0.2 % v. E. [41]
MFC	Bronkhorst	F-201	1250 sccm / 500 sccm	±0.5 % v. M. + ±0.1 % v. E. [42]	< 0.2 % v. M. [42]

¹⁾ weitere Driftangaben siehe [40]

²⁾ v.M. . . . vom Messwert; v.E. . . . vom Endwert

4.2.3 Messablauf

Für die Durchführung der FB-Messreihen wurde die Apparatur im kalten Zustand mit Inertmaterial bzw. Probe gefüllt und anschließend mit den Schraubverbindungen des Deckels geschlossen. Die Dichtheit konnte mittels der Druckmessstelle überprüft werden. Ein Überdruck von etwa 3 mbar stellte sich bei korrekt geschlossenem Behälter und einem Volumenstrom von 50 l/h ein, der als Standard-Volumenstrom bei allen Versuchen verwendet wurde.

Vor der Durchführung der Messungen war eine Trocknung der Proben erforderlich. Der Zeolith wurde in trockenem Zustand geliefert, was durch einen Trocknungsversuch und

Bestimmung der Schüttdichte vor und nach der Trocknung verifiziert wurde (vgl. Tabelle 4.4). Der Lewatit hingegen war an der Umgebungsluft gelagert und mit Feuchtigkeit beladen. Zur Trocknung wurde eine größere Menge in den Probenraum der Messapparatur eingebracht. Nach Verschließen wurde ein Spülgasstrom (N_2) angelegt, die Probenkammer auf eine Desorptionstemperatur von 95 °C aufgeheizt und diese für 4 h gehalten. Die freiwerdende Feuchtigkeit wurde dabei vom Spülgas ausgetragen. Die Trocknungs-Chargen wurden auf Einzelproben von etwa 20 g aufgeteilt und zur weiteren Verwendung in verschließbare Probenbehälter abgefüllt. Der Lewatit wurde in zwei Chargen in der FB-Apparatur getrocknet (Charge 1 und 2), die danach geringfügig unterschiedliche Schüttdichten aufwiesen. Aufgrund der kaum geänderten Schüttdichte des Zeolith dürfte dieser bei Anlieferung trocken gewesen sein.

Tabelle 4.4 Schüttdichtebestimmung nach Probentrocknung.

Probe	Schüttdichte [kg/dm^3]	
	vor Trockn.	nach Trockn.
Lewatit Tr.-Ch.1	0.617	0.504
Lewatit Tr.-Ch.2	0.617	0.489
Zeolith	0.614	0.610

Für die Messungen mit Probe wurde die Apparatur zuerst mit Inertmaterial und anschließend mit einer genau eingewogenen Menge von etwa 20 g Probe befüllt, sodass die Probe im Bereich der Kupferstäbe positioniert war. Wenn nicht dieselbe Füllhöhe wie bei den Leermessungen erreicht war, wurde auf die Probe zusätzliches Inertmaterial aufgegeben. Zur Konditionierung der Probe (d.h. Desorbieren von adsorbierten Spurengasen) wurde ein Spülgasstrom (N_2) aufgegeben. Die Apparatur wurde auf eine Desorptionstemperatur von 90 °C (bzw. 100 °C beim Zeolith) aufgeheizt. Die Desorptionsbedingungen wurden zumindest für 1 h gehalten, jedenfalls aber bis der CO_2 -Gehalt am Ausgang auf 0 abgesunken war. Danach wurde die Apparatur durch einen Wasserkreislauf aktiv abgekühlt und auf Einschwingen auf die gewünschte Temperatur der zu messenden Isotherme mit einer Toleranz von $\pm 0.5\text{ K}$ gewartet. Nacheinander wurde nun durch Einstellen der einzelnen Gaskonzentrationen und jeweils Warten auf Gleichgewichtseinstellung (CO_2 -Gehalt am Ausgang stabilisiert) die Messreihe durchgeführt. Nach Abschluss der Messreihe wurde zumeist neuerlich desorbiert, d.h. auf Desorptionstemperatur aufgeheizt und mit N_2 gespült, bis die CO_2 -Konzentration auf 0 abgesunken war.

Vor Durchführung der eigentlichen Messreihen wurden die Leermessungen mit allen später benötigten Konzentrationssprüngen durchgeführt. Dafür wurde der Probenraum mit Quarzsand als Inertmaterial aufgefüllt, sodass dieser annähernd dieselbe Füllhöhe wie bei den

späteren Messungen mit Probe aufwies. Die Leermessung lief dabei nach demselben Muster wie die Messungen mit Probe ab, wobei der Konditionierungsschritt weggelassen wurde und die Konzentrationsschritte wesentlich schneller abgeschlossen waren.

Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6 enthalten alle mit der FB-Methode durchgeführten Messreihen außer jenen zur thermischen Stabilität. Die Kodierung in der jeweils rechten Spalte dient der Identifizierung der Messreihen im Ergebnisteil.

Tabelle 4.5 Mit FB durchgeführte Messreihen, Lewatit.

Gas-gemisch	Konz.-Abfolge (Nennwert) [%]	T [°C]	Proben-m [g]	Kodierung ²⁾
Ads.: CO ₂ /N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 30 – 40 – 50	Ads.: 40	19.05 ¹⁾	L_40_CO2_FB_1
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 4 – 0 – 12 – 0 – 40 – 0	Ads.: 40 Des.: 90	11.47 ¹⁾	L_40_CO2_FB_2
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 12 – 0 – 40	Ads.: 40 Des.: 90	13.66	L_40_CO2_FB_3
Ads.: CO ₂ /N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 30 – 40 – 50	Ads.: 60	11.47 ¹⁾	L_60_CO2_FB_1
Ads.: CO ₂ /N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 20 – 30 – 40 – 50	Ads.: 60	14.73	L_60_CO2_FB_2
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 2 – 4 – 12 – 20 – 30 – 40 – 0	Ads.: 40 Des.: 90	14.92	L_40_CH4_FB
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 2 – 4 – 12 – 20 – 30 – 40 – 0	Ads.: 60 Des.: 90	14.73	L_60_CH4_FB
Ads.: CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 30 – 40 CH ₄ : 75 – 73 – 71 – 67 – 63 – 45 – 35	Ads.: 40 Des.: 90	20.27 ¹⁾	L_40_CO2_ CH4_FB
Ads.: CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 30 – 40 CH ₄ : 75 – 73 – 71 – 67 – 63 – 45 – 35	Ads.: 60 Des.: 90	20.27 ¹⁾	L_60_CO2_ CH4_FB

¹⁾ Bezugsmasse nachträglich um -16.84 % korrigiert

²⁾ Kodierung der Messreihen: Material_Temperatur_Adsorbat_Messprinzip_fortlaufende Nr.

Tabelle 4.6 Mit FB durchgeführte Messreihen, Zeolith.

Gas-gemisch	Konz.-Abfolge (Nennwert) [%]	T [°C]	Proben-m [g]	Kodierung
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 30 – 40 – 50 – 0	Ads.: 40 Des.: 100	19.86	Z_40_CO2_FB
Ads.: CO ₂ /N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 30 – 40 – 50	Ads.: 60	13.97	Z_60_CO2_FB
Ads.: CO ₂ /N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 30 – 40 – 50	Ads.: 100	11.69	Z_100_CO2_FB
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 20 – 30 – 40 – 0	Ads.: 40 Des.: 90	19.79	Z_40_CH4_FB
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 20 – 30 – 40 – 0	Ads.: 60 Des.: 90	19.92	Z_60_CH4_FB
Ads.: CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 20 – 30 – 40 – 0 CH ₄ : 75 – 73 – 71 – 67 – 63 – 55 – 45 – 35	Ads.: 40 Des.: 100	21.38	Z_40_CO2_ CH4_FB
Ads.: CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 8 – 12 – 20 – 30 – 40 – 0 CH ₄ : 75 – 73 – 71 – 67 – 63 – 55 – 45 – 35	Ads.: 60 Des.: 100	21.38	Z_60_CO2_ CH4_FB

4.3 Gravimetrische Methode

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von einem zeitlichen Temperaturverlauf aufgezeichnet. Die wichtigsten Anwendungen der Thermogravimetrie sind die Analyse der Zusammensetzung von Mehrkomponentenstoffen und deren Zersetzung in Abhängigkeit des Temperaturprofils [37]. Solche Messungen finden unter einer inerten Atmosphäre und typischerweise linearem Temperaturanstieg statt. Aber auch Adsorptionsisothermen werden sehr häufig mittels TGA gemessen. Kernstück eines thermogravimetrischen Analysegeräts ist eine empfindliche Waage, deren Probenträger sich in einer zur Umgebung abgeschlossenen Messkammer befindet. Die Temperatur in der Messkammer kann mittels Heizung genau geregelt werden, diese wird am Probentiegel gemessen. Die Gasatmosphäre wird mittels Gaszuführung von außen geregelt. Der große Vorteil gravimetrischer Methoden ist die vergleichsweise einfache Handhabung mit Erhalt quantitativer Information mit hoher Genauigkeit. Mit elektromagnetischen Waagensystemen, wie sie bei TGA-Apparaturen eingesetzt sind, können sehr hohe Genauigkeiten erreicht werden [37]. In Bezug auf die Untersuchung von Adsorptionseigenschaften ist hingegen nachteilig, dass das Messsignal eine Gesamt-Massenänderung darstellt und daher keine direkte Bestimmung der an der Massenänderung beteiligten Einzelkomponenten möglich ist. Choi et al. (2009) weisen etwa darauf hin, dass TGA-Messungen durch den Einfluss von Feuchteänderungen verfälscht werden können [21]. Der Messaufbau der TGA-Versuche ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Die TGA musste zum Schutz der Waagenkammer mit getrennten Spülgas- und Reaktionsgasströmen betrieben werden. Dadurch war man bei der Gestaltung der Messabläufe auf Anteile der Reaktionsgase von < 45 % der Gasatmosphäre beschränkt. Mit dem Spülgas wird die Waagenkammer durchströmt, um ein Eindringen von reaktiven Gasen zu verhindern, das Reaktionsgas strömt nahe dem Probenträger in die Messkammer ein. Spülgas- und Reaktionsgas vermischen sich und strömen weiter nach oben, bevor sie auf die Probe treffen. In Tabelle 4.7 sind alle verwendeten Messeinrichtungen aufgelistet. Über MFC wurde die Zusammensetzung des Gasstromes gesteuert, mit der die TGA beaufschlagt wurde. Das Temperaturprofil wurde über das Datenverarbeitungsprogramm der TGA gesteuert, das Massensignal dabei permanent aufgezeichnet und visualisiert.

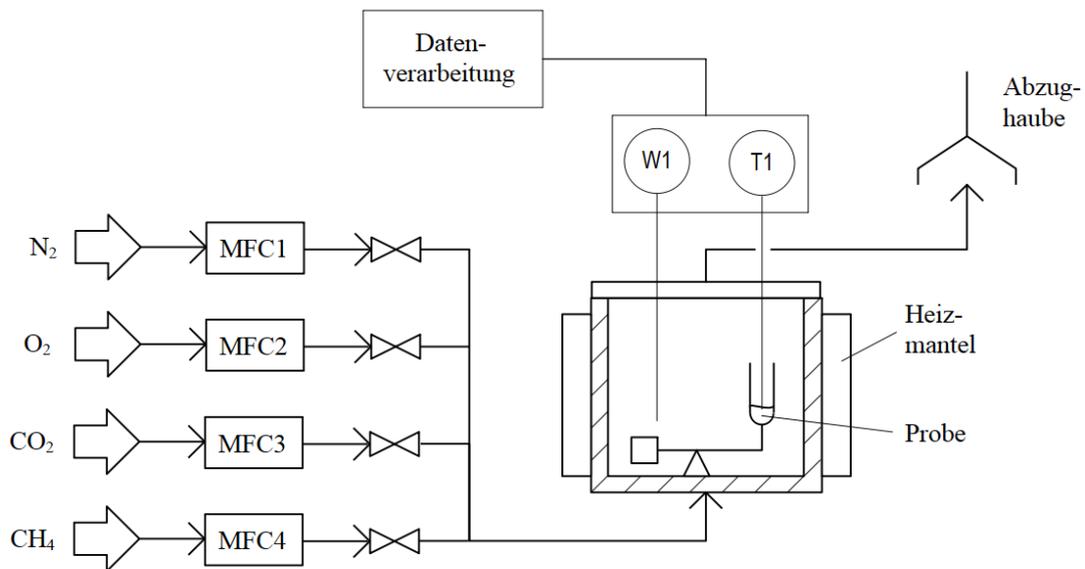


Abbildung 4.10 Messaufbau der TGA-Versuche.

Tabelle 4.7 Eingesetzte Geräte der TGA-Versuche.

Gerät	Hersteller	Typ	Messbereich	Fehlergrenze	Wiederholgenauigkeit
TGA	Netzsch	STA 409 PC „Luxx“	0 – 18 g [46]	30µg (Linearität) [46]	2 µg [46]
MFC-Kalibrier-normal	Agilent	Flowmeter ADM1000	0.5 – 1000 ml/min	3% v.M. oder ±0.2 ml/min [47]	-
MFC CH ₄ , CO ₂ , N ₂	MKS	1179AX	100 sccm 200sccm, 50sccm	±1% v. E. [48]	±0.2% v. E. [48]
MFC O ₂	MKS	MF1	200 ml/min	±0.5% v. M. + ±0.2% v. E. [49]	±0.2% v. E. [49]
MFC N ₂	Bronkhorst	F-201	500 sccm	±0.5% v. M. + ±0.1% v. E. [42]	<0.2% v. E. [42]

v.M. . . . vom Messwert; v.E. . . . vom Endwert

4.3.1 Auswertung des TGA-Massensignals

Das Ergebnis eines thermogravimetrischen Versuchs ist ein Massensignal als Funktion von Temperatur und Gaskonzentration. Abbildung 4.11 zeigt das Kräftegleichgewicht von Probenträger und Probe im Gasstrom.

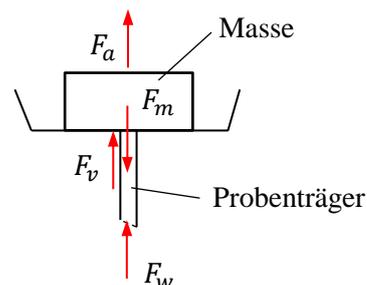


Abbildung 4.11 Kräftegleichgewicht Analysewaage.

Das Kräftegleichgewicht einer auf einer Waage (F_w) liegenden Masse (F_m), die von einer Atmosphäre der Dichte ρ_g umgeben bzw. umströmt ist, lautet (vgl. Abbildung 4.11):

$$F_m = F_w + F_a + F_v \quad (4.17)$$

mit der Auftriebskraft $F_a = \rho_g g V_m$ (Gesetz von Archimedes) und einer Kraft F_v zufolge Strömungswiderstand. Die Reaktion des Systems auf Änderungen von Temperatur und Konzentration kann als systematische Messabweichung (vgl. Abschnitt 3.4) betrachtet werden, um die die Messung korrigiert werden muss. Dies geschieht rechnerisch durch eine im Zuge der Messungen durchzuführende Leermessung ohne Probe (resp. ohne Reaktion). Das dabei aufgezeichnete Massensignal wird, Gl. (4.17) folgend, vom Signal der Messung mit Probe subtrahiert, sodass $F_w = F_m$. Die Bilanzgleichung lautet dann:

$$m_{ads}(t) = m_{Probe}(t) - m_{leer}(t) \quad (4.18)$$

4.3.2 Messunsicherheit der gravimetrischen Methode

Aus thermogravimetrischen Messungen resultiert ein quantitatives Signal, dem sich prinzipiell eine hohe Genauigkeit zuschreiben lässt (vgl. Tabelle 4.7). Dennoch kann es auch bei TGA-Versuchen zu Messabweichungen kommen, die vor allem mit der Reaktion des Systems auf Konzentrations- und Temperaturänderungen zu tun hat.

Eine mögliche *Unsicherheit des Partialdrucks* resultiert aus dem Mischungsverhältnis des Gasgemischs, das durch die MFC hergestellt wird, denn es gilt bei Umgebungsdruck das Dalton'sche Partialdruckgesetz: $x_i = p_i/p_{ges} = \dot{V}_i/\sum_j \dot{V}_j$. Die MFC wurden mit einem Volumenstromzähler auf die angeschlossenen Gase kalibriert. Die Fehlergrenzen der MFC liegen bei etwa 0.5 % bis 1 %, die Wiederholgenauigkeiten betragen 0.2 % (vgl. Tabelle 4.7).

Die *Unsicherheit der Masse* kann qualitativ aus der Variation der durchgeführten Leermessungen abgeleitet werden. Das Massensignal wies immer eine gewisse variierende Drift auf. Bis zum Ende des Konditionierungsschritts ergaben sich daraus eine untere und obere Grenze von resp. 0.23 mg und 0.45 mg. Diese Variation des Massensignals von 0.22 mg bis zum Ende des Konditionierungsschritts ist im Vergleich mit einer Bezugsmasse von 100 mg sehr gering. Die Drift während den Konzentrationsschritten war hingegen immer etwa gleich (vgl. Abbildung 4.12), womit angenommen werden kann, dass aus dieser Versuchsphase keine weitere Messabweichung resultiert. Die besten Messresultate werden wohl erzielt, wenn die Leermessung in möglichst enger zeitlicher Abfolge mit der

eigentlichen Messung erfolgt, da sich die Waagendrift über die Zeit verändern kann. Bei den Versuchen wurde dies nach Möglichkeit auch so gehandhabt.

Bei allen Zeolith-Untersuchungen wurde auf der TGA ein kontinuierlicher Signalanstieg verzeichnet, der von den CO₂-Uptake-Phasen überlagert wurde. Dieser trat mit gewissen Varianzen in allen Temperaturphasen auf und war in einer Größenordnung von 0.0008 g/g_{Ads}/h (vgl. Abbildung 4.13). Der N₂-Partialdruck war bei den Versuchen über die meiste

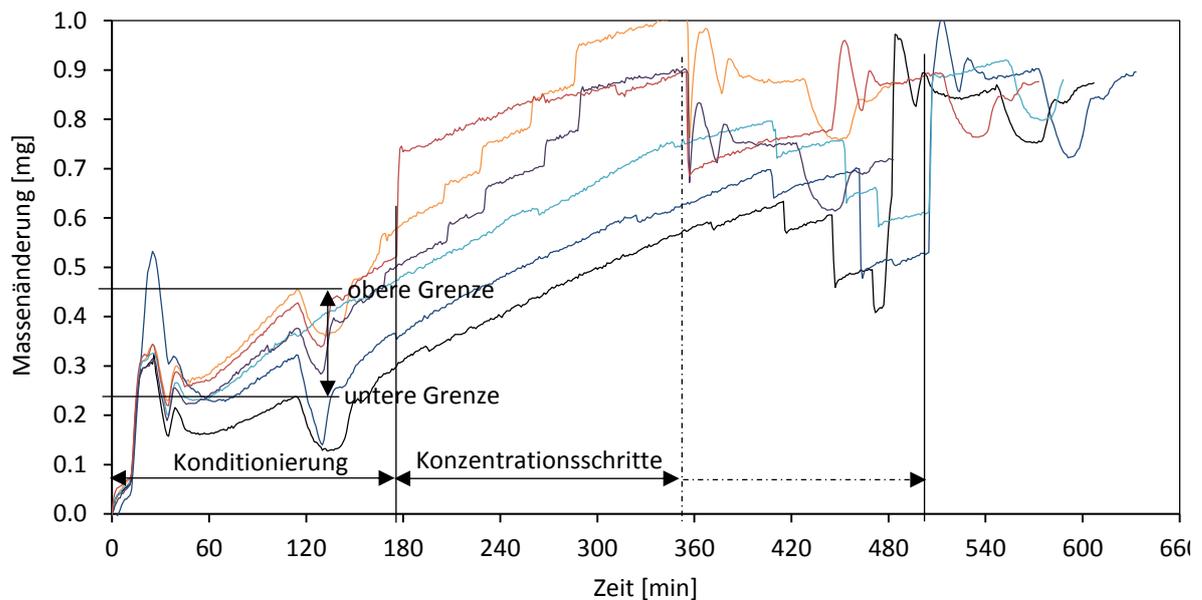


Abbildung 4.12 Massensignale einiger TGA-Leermessungen.

Versuchszeit nahe 1 bar (Konditionierung, Konzentrationschritte des Adsorptivs im niedrigen Bereich, abschließend Desorption). Bei der typischen Versuchszeit von 9 h (dieser Wert wurde nie überschritten) würde sich bei dem genannten Mittelwert des Signalanstiegs eine Massenzunahme von 0.007 g/g_{Ads} ergeben. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie Literaturwerte für N₂-Kapazitäten von 13X-Zeolithe bei 1 bar, wie Tabelle 4.8 zeigt. Angenommen, es handelte sich bei dem beschriebenen Signalanstieg um N₂-Adsorption, so würde die Probe über die Versuchszeit von 9 h dementsprechend nicht in ein Beladungsgleichgewicht gelangen (allenfalls gegen Ende der Versuchszeit). Bei den verzeichneten Anstiegen könnte es sich daher um N₂-Adsorption handeln.

Tabelle 4.8 Literaturwerte für N₂-Kapazität von 13X-Zeolithen bei 1 bar.

Messreihe + Temperatur	[g/g _{Ads}]	Messreihe + Temperatur	[g/g _{Ads}]
Wang et al. (2012) 30°C [45]	0.0077	Park et al. (2016) 20°C [44]	0.0098
Wang et al. (2012) 60°C [45]	0.0044	Park et al. (2016) 35°C [44]	0.0069
Wang et al. (2012) 90°C [45]	0.0026	Park et al. (2016) 50°C [44]	0.0050
Gibson et al. (2017) 25°C [43]	0.0091		
Gibson et al. (2017) 35°C [43]	0.0066		
Gibson et al. (2017) 50°C [43]	0.0035		

Um die Zeolith-Messungen $Z_{40_CO2_TGA}$ und $Z_{40_CO2/CH4_TGA}$ auswerten zu können, wurde deren Massensignal um die beschriebenen Rest-Steigraten korrigiert. Zum Ausgleich der unterschiedlichen Anstiege wurde dafür jeweils angenommen, dass das Ende jeder Versuchsphase erreicht war, wenn sich der Signalanstieg nicht mehr änderte. Um diesen Anstieg wurde die jeweilige Phase korrigiert. Der Korrektions-Vorgang ist in Abbildung 4.13 beispielhaft dargestellt. Es handelt sich hierbei zweifellos um eine sehr unvollkommene Methode, die ein beträchtliches Maß an Unsicherheit für die betreffenden Messreihen bedeutet. Die Vorgangsweise ist nur deshalb einigermaßen vertretbar, weil mit den FB-Versuchen vergleichbare Messreihen vorliegen und von den Lewatit-Versuchen bekannt ist (welche von dem beschriebenen Phänomen nicht betroffen sind), dass mit den beiden Messmethoden prinzipiell gute Übereinstimmungen erzielt wurden. Für die Messreihen $Z_{40_CH4_TGA}$ und $Z_{60_CH4_TGA}$, mit der mit einem CH_4/N_2 -Gasgemisch CH_4 -Isothermen erstellt werden sollten, wurde diese Auswertungsmethode nicht angewandt. Bei dieser Messreihe wird lediglich der Verlauf der Massenänderung dargestellt und besprochen werden.

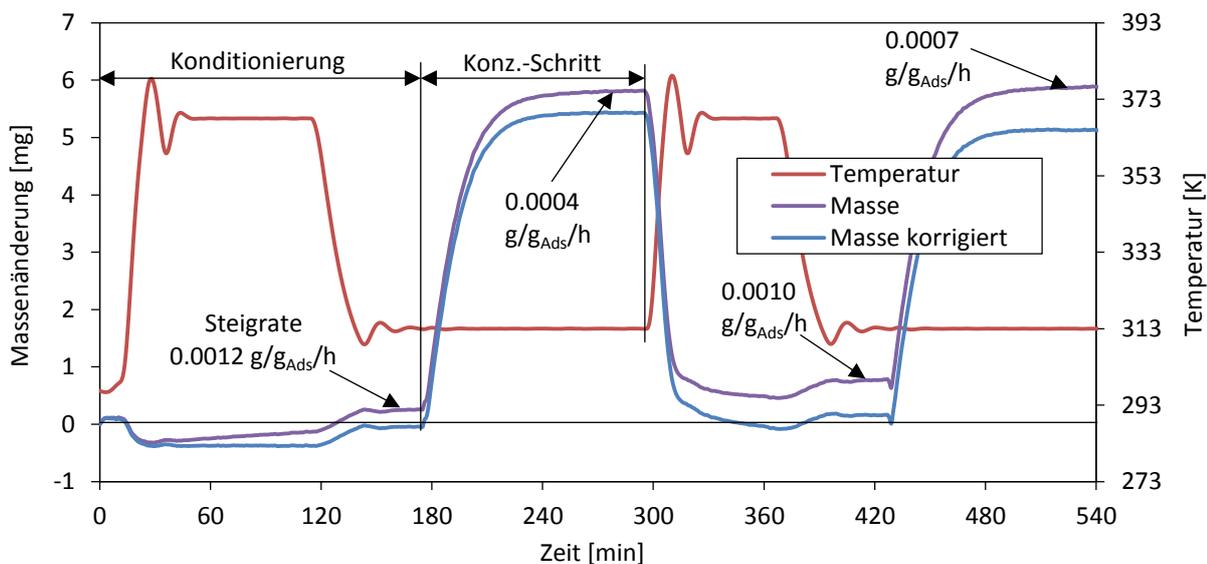


Abbildung 4.13 Messung der CH_4 -Beladung von Zeolith mit TGA, Beispiel des Korrektionsvorgangs zur Elimination der Rest-Steigraten des Massensignals.

4.3.3 Messablauf

Bei den TGA-Messungen wurden für die Untersuchungen des Adsorbensmaterials Lewatit Proben aus der Trocknungscharge 1 der FB-Messungen verwendet; beim Zeolith wurden die Proben wie angeliefert verwendet, da der Zeolith trocken war (vgl. Tabelle 4.4). Eine genau abgewogene Probenmenge von etwa 50 – 150 mg (in einigen Fällen auch mehr) wurde für die Messungen jeweils in den Probentiegel der TGA eingebracht. Die TGA wurde geschlossen und mit N_2 als inertem Spülgas für etwa 10 min gespült. Gleichzeitig wurde die

Datenaufzeichnung begonnen, um Masseverluste während des Spülvorganges in die Auswertung mit einzubeziehen. Der Volumenstrom betrug bei allen TGA-Versuchen 100 ml/min. Vor Beginn der eigentlichen Messung wurde die Probe einer Konditionierungsphase von 1.5 h unterzogen, was zum Erreichen von Gewichtskonstanz hinreichend war. Dabei wurde eine Temperatur von 95 °C eingestellt, die mit einer Heizrate von 5 K/min erreicht wurde. Während Spülvorgang und Konditionierungsschritt trat vor allem bei Lewatit durch Vervollständigung von Desorption und Trocknung ein Masseverlust auf (vgl. Abbildung 4.14).

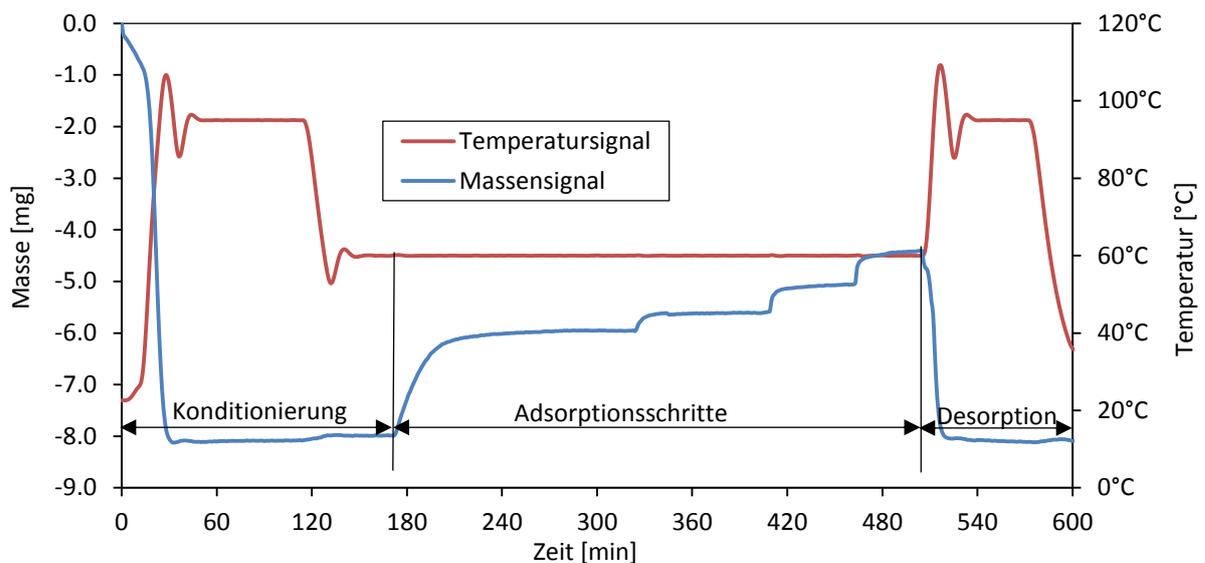


Abbildung 4.14 Ergebnis eines typischen TGA-Versuchs; hier: CO₂-Isotherme bei Lewatit, 60 °C.

Als Bezugsmasse wurde die eingewogene Probenmasse um den Masseverlust bis zum Beginn des ersten Adsorptionsschritts korrigiert. Nach Abschluss der Konditionierungsphase wurde die Temperatur auf die gewünschte Isothermen-Temperatur abgesenkt, was bei der TGA mit einer längeren Einschwingzeit verbunden war, da es keine aktive Kühlung gab (die Kühlung erfolgte im Wesentlichen über den Spülgasstrom). Danach folgte das Durchlaufen aller Adsorptionsschritte ähnlich den FB-Messungen (vgl. 4.2.3) oder als Zwischenschritt erneutes Desorbieren bei 95 °C, wobei als Orientierung für die verbleibende Steigrate am Ende des jeweiligen Konzentrationsschritts der Wert von < 0.01 mol/kg/h von Venemann et al. (2015) [24] diente. Nach Beendigung der Adsorptionsschritte wurde wiederum desorbiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Masse nach dem Versuch mit der ursprünglichen Masse zu vergleichen.

Wie bereits weiter oben im Kapitel erläutert, mussten auch bei den TGA-Versuchen Leermessungen durchgeführt werden, um die Charakteristik der Messapparatur bei Versuchsbedingungen berücksichtigen zu können. Es wurde dafür das gesamte Temperatur-

und Konzentrationsprogramm des jeweiligen Versuchs ohne Probe mit der TGA durchgeführt und bei der Auswertung das Massensignal der Leermessung von jenem der Messung mit Probe abgezogen (entsprechend Gl. (4.18)). Es wurde zumeist so vorgegangen, dass zuerst die eigentliche Messung mit Probe und erst danach die Leermessung erfolgte. Dies deshalb, weil vor dem Versuch die Dauer der einzelnen Konzentrationsschritte nicht genau bekannt war und die Leermessung an den zeitlichen Verlauf des jeweiligen Versuchs angepasst werden musste.

Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 enthalten alle mit der TGA-Methode durchgeführten Messreihen außer jenen zur thermischen Stabilität. Die Kodierung in der jeweils rechten Spalte dient der Identifizierung der Messreihen im Ergebnisteil.

Tabelle 4.9 Mit TGA durchgeführte Messreihen zu Adsorption und Desorption, Lewatit.

Gasgemisch	Konz.-Abfolge [%]	T [°C]	Proben- m ¹⁾ [mg]	Kodierung ²⁾
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 30 – 40 – 0	Ads.: 40 Des.: 95	106.5	L_40_CO2_TGA_1
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 40 – 0	Ads.: 60 Des.: 95	48.2	L_60_CO2_TGA
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 2 – 4 – 12 – 30 – 40 – 0	Ads.: 95 Des.: 95	85.2	L_95_CO2_TGA
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 5 – 10 – 20 – 30 – 45 – 0	Ads.: 40 Des.: 95	58.0	L_40_CH4_TGA
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 5 – 10 – 20 – 30 – 45 – 0	Ads.: 60 Des.: 95	93.0	L_60_CH4_TGA
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: synth. Luft	CO ₂ : 0 – 12 – 0 – 12 – 0	Ads.: 40 Des.: 95	126.4	L_40_CO2_TGA_2
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: synth. Luft	CO ₂ : 0 – 12 – 0 – 12 – 0	Ads.: 40 Des.: 80/40	95.4	L_40_CO2_TGA_3
Ads.: CH ₄ /CO ₂ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 41 – 41 – 0 – 0 CO ₂ : 0 – 0 – 41 – 41 – 0	Ads.: 60 Des.: 95	338.9	L_60_CH4/CO2_ TGA
Ads.: CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 0 – 41 – 41 – 0 CO ₂ : 0 – 41 – 41 – 0 – 0	Ads.: 60 Des.: 95	142.6	L_60_CO2/CH4_ TGA
Ads.: CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 4 – 0 – 4 CH ₄ : 0 – 41 – 0 – 41	Ads.: 40 Des.: 95	131.1	L_40_CO2/CH4_ TGA

¹⁾ Eingewogene Probenmasse (Bezugsmasse ist durch Nachtrocknung während Konditionierung geringer)

²⁾ Kodierung der Messreihen: Material_Temperatur_Adsorbat_Messprinzip_fortlaufende Nr.

Tabelle 4.10 Mit TGA durchgeführte Messreihen zu Adsorption und Desorption, Zeolith.

Gasgemisch	Konz.-Abfolge [%]	T [°C]	Proben- m [mg]	Kodierung
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 5 – 10 – 20 – 30 – 45 – 0	Ads.: 40 Des.: 95	217.3	Z_40_CH4_TGA
Ads.: CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CH ₄ : 0 – 5 – 10 – 20 – 30 – 45 – 0	Ads.: 60 Des.: 95	216.1	Z_60_CH4_TGA
Ads.: CO ₂ /N ₂ Des.: synth. Luft	CO ₂ : 0 – 12 – 0 – 12 – 0	Ads.: 40 Des.: 95	139.1	Z_40_CO2_TGA
Ads.: CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0 – 4 – 0 – 4 CH ₄ : 0 – 41 – 0 – 41	Ads.: 40 Des.: 95	106.2	Z_40_CO2/CH4_TGA

5 Darstellung der Messergebnisse

5.1 CO₂-Adsorption

5.1.1 Messergebnisse

In Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 sind die in CO₂/N₂-Versuchen mit FB und TGA ermittelten CO₂-Beladungen der Adsorbensmaterialien Lewatit resp. Zeolith aufgetragen. Die Isothermen-Temperaturen betragen dabei 40 °C, 60 °C und 95 °C (resp. 101.5 °C bei Zeolith). Messreihen, in denen Isothermen Punkt für Punkt erstellt wurden und solche, in denen lediglich einzelne Punkte gemessen wurden, sind gemeinsam dargestellt.

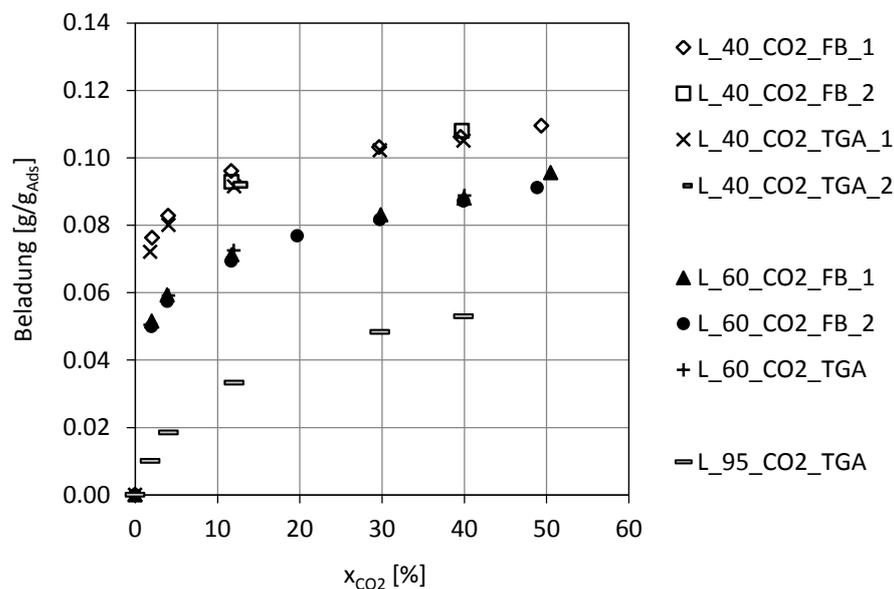


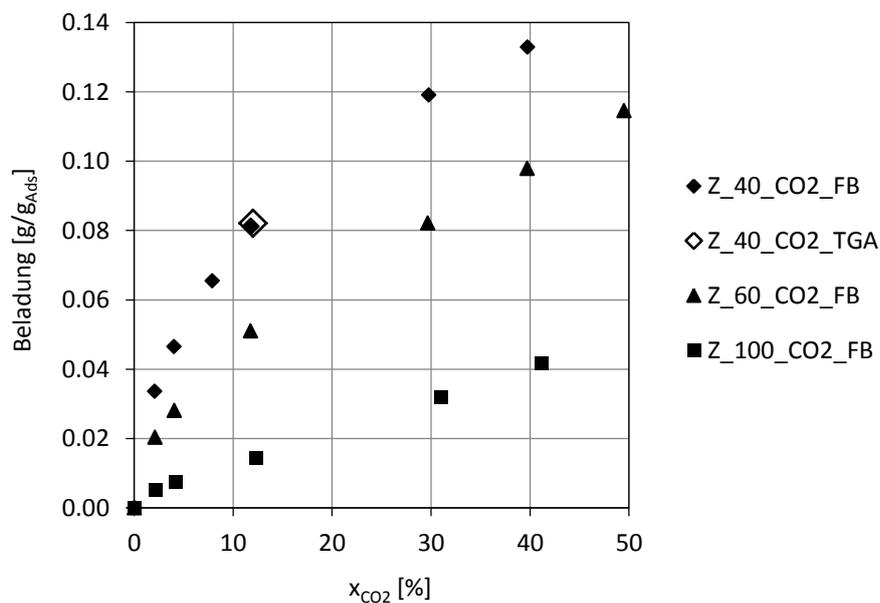
Abbildung 5.1 CO₂-Adsorption von Lewatit aus FB- und TGA-Versuchen.

Wie in den Abschnitten 4.2.3 und 4.3.3 bereits erläutert, wurde für die Lewatit-Untersuchungen mittels FB Proben aus Trocknungscharge 1 und 2 verwendet, während bei den TGA-Messungen Charge 1 zum Einsatz kam. Während der Konditionierungsphase auf der TGA wurde festgestellt, dass sich bei diesen Proben bei allen Messungen mit geringer Streuung ein Masseverlust von 16.84 % einstellte. Aus den Rohdaten der Messreihen war eine signifikante Abweichung der Beladungskapazitäten von Proben aus Charge 1 und 2 abzulesen. Nach Korrektur der Bezugsmasse der FB-Messwerte um den mit der TGA festgestellten Masseverlust von -16.84 % stimmten die Messwerte von FB und TGA unter Vergleichsbedingungen überein, vgl. Tabelle 5.1. Möglicherweise weist dies auf einen geringeren Trocknungsgrad von Charge 1 gegenüber Charge 2 hin. Die FB-Messungen mit Trocknungscharge 2 stimmten auch ohne Korrektur mit den TGA-Messungen überein. Aufgrund der hohen Übereinstimmung der Messreihen aus den beiden Chargen (vgl. Abbildung 5.1) erscheint diese Korrektur gerechtfertigt und wurde deshalb beibehalten.

Tabelle 5.1 Vergleich von FB- und TGA-Messungen (CO₂-Isothermen bei 60 °C).

Konz. CO ₂ [%]	Beladungen [g/g _{Ads}]			
	L_60_CO2_FB_1 (Ch. 1)		L_60_CO2_FB_2 (Ch. 2)	L_60_CO2_TGA (Ch. 1)
	vor Korrr.	nach Korrr.	ohne Korrektur	Bez.-m nach Methode
2	0.043	0.052	0.050	0.050
4	0.049	0.059	0.057	0.059
12	0.059	0.071	0.069	0.072
30	0.069	0.083	0.082	-
40	0.073	0.088	0.087	0.089

Vorausgesetzt die Korrektheit der Annahme, dass der Masseverlust bei der TGA-Konditionierung von einer weiteren Trocknung stammt, so ist dementsprechend kein Unterschied in den CO₂-Kapazitäten bei den zwei verschiedenen Trocknungsgraden festzustellen. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, ist das theoretische CO₂/N-Verhältnis Amin-basierter Adsorbentien bei Anwesenheit von H₂O gleich 1 (Hydrogencarbonat-Route), während es ohne H₂O 0.5 (Carbamat-Route) beträgt. Weiters zeigten Venemann et al. (2015) in FB-Messungen eine starke Abhängigkeit der CO₂-Kapazität von Lewatit von der relativen Feuchtigkeit des zugeführten Gasgemischs [24]. Offenbar muss hier zwischen einer für den Adsorptionsmechanismus „verfügbaren“ und „nicht verfügbaren“ Feuchte unterschieden werden. Der beim zweiten Trocknungsschritt während der TGA-Konditionierung abgeführte Feuchtigkeitsanteil könnte stärker gebunden sein als jener, der bereits im ersten Schritt mittels FB entfernt wurde, weil er in die Struktur des Adsorbensmaterials eingelagert war. Demensprechend könnte dieser Anteil, der bei den FB-Versuchen mit Charge 1 noch vorhanden war, für den chemischen Mechanismus der Adsorption nicht verfügbar sein.

**Abbildung 5.2** CO₂-Adsorption von Zeolith aus FB- und TGA-Versuchen.

Die Adsorptionskapazität des Zeolith wurde vorrangig mittels FB untersucht. Ein einzelner zur Verfügung stehender Datenpunkt mittels TGA verifiziert diese Messungen mit hoher Übereinstimmung, wie man aus Abbildung 5.2 erkennt.

Tabelle 5.2 Ergebnisse FB-Versuche; Adsorption von CO₂.

L_40_CO2_FB_1		L_40_CO2_FB_2		L_60_CO2_FB_1		L_60_CO2_FB_2	
Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]
2.1	0.076	11.7	0.093	2.0	0.052	2.0	0.050
4.0	0.083	39.7	0.108	3.9	0.059	3.9	0.057
11.7	0.096			11.8	0.071	11.7	0.069
29.7	0.103			29.9	0.083	19.7	0.077
39.6	0.106			40.0	0.088	29.7	0.082
49.4	0.110			50.5	0.096	39.9	0.087
						48.9	0.091

Z_40_CO2_FB		Z_60_CO2_FB		Z_100_CO2_FB	
Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]
2.1	0.034	2.1	0.020	2.2	0.005
4.0	0.047	4.0	0.028	4.2	0.007
7.9	0.066	11.7	0.051	12.3	0.014
11.8	0.081	29.7	0.082	31.0	0.032
29.7	0.119	39.7	0.098	41.2	0.042
39.7	0.133	49.5	0.115	50.6	0.047
49.4	0.147				

Tabelle 5.3 Ergebnisse TGA-Versuche; Adsorption von CO₂.

L_40_CO2_TGA_1		L_40_CO2_TGA_2		L_60_CO2_TGA	
Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]
1.8	0.072	12.0	0.092	1.8	0.050
4.0	0.080	0.0	-0.001	4.1	0.059
12.0	0.092	12.0	0.090	12.0	0.072
29.7	0.102			40.0	0.089
39.9	0.105				

L_95_CO2_TGA		Z_40_CO2_TGA	
Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]
1.8	0.010	12.0	0.082
4.0	0.019	0.0	0.001
12.0	0.033	12.0	0.079
29.7	0.048		
39.9	0.053		

5.1.2 Literaturvergleich

Das Adsorbens Lewatit wurde bereits von einer Reihe von Autoren untersucht, deren Messwerte nach Wissensstand des Autors der vorliegenden Arbeit hier alle verwendet wurden. Alesi et al. (2012) arbeiteten mit einer Festbett-Apparatur, wobei sie nur Isobaren bei 10% CO₂-Konzentration erstellten; es konnten nur einzelne Datenpunkte extrahiert werden. Horstmeier et al. (2016) geben keinen Hinweis auf ihre Messmethode, während Venemann et al. (2015) ihre Messungen ebenso mit einer Festbett-Apparatur erstellten. Weitere Messwerte wurden von Sutanto et al. (2017) publiziert, diese wurden mittels TGA (Einkomponenten-Versuche) ermittelt [24][35][50][51]. Abbildung 5.3 zeigt die Daten im Vergleich. Es ist zu beachten, dass nicht alle die exakt selben Temperaturen wie die eigenen Messungen haben. Insgesamt zeigt sich keine klare Tendenz bezüglich systematischer Abweichungen; während bei 40 °C und 95 °C die Literaturdaten fast durchwegs höher als die eigenen Messungen sind, liegen bei 60 °C die eigenen Messungen grob im Mittel der Literaturwerte (insbesondere, wenn man die 55 °C – Messwerte von Horstmeier et al. (2016) gedanklich nach unten korrigiert, um sie mit den eigenen 60 °C – Werten zu vergleichen).

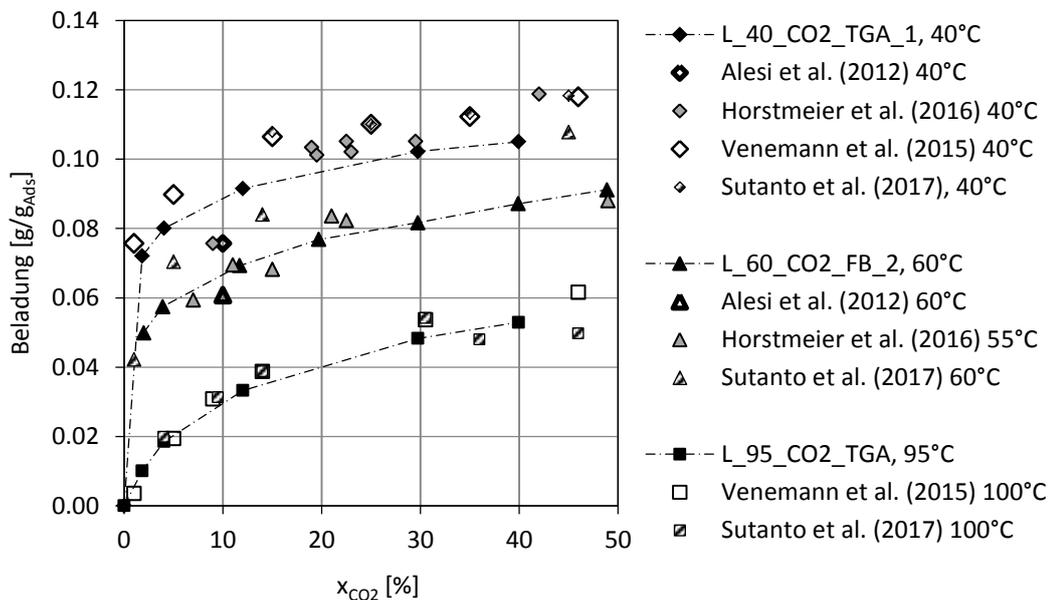


Abbildung 5.3 Lewatit; Vergleich von eigenen Messreihen mit Literaturwerten; Verbindungslinien dienen nur der Orientierung und sind keine Isothermen-Modelle.

Zeolithe können durch in gewissen Grenzen variierende Stoffparameter (Modul, Austausch-Kationen, H₂O-Gehalt; [26] S. 490f.) unterschiedliche Eigenschaften annehmen, was bedeutet, dass 13X-Zeolithe verschiedener Hersteller nicht die exakt selben Adsorptionskapazitäten für ein gegebenes Adsorptiv aufweisen müssen. Weiters kann der Anteil des Bindemittels unterschiedlich sein, mit dem die Zeolith-Kristalle (die Größen im

µm-Bereich haben) häufig zu größeren Granulaten gebunden werden, was einen Vergleich erschwert [44]. Weiters können unterschiedliche Messprinzipien / -methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Für die Untersuchung von Zeolith-Materialien liegen zahllose Publikationen vor. Für die vorliegende Arbeit wurden zweckmäßigerweise jene herausgegriffen, die mit Produkten desselben Herstellers UOP arbeiteten. Allerdings geht aus den Arbeiten nicht zweifelsfrei hervor, um welches UOP-Produkt es sich jeweils handelte. In den eigenen Messungen wurde wie erwähnt das Material mit der Bezeichnung „13X MOLSIV™“ untersucht. Bei Wang et al. (2012) handelt es sich um „Molsiv APG“, die Daten wurden mittels TGA gewonnen [45]. Gibson et al. (2017) und Park et al. (2016) geben nur den Hersteller (UOP) an, die Daten wurden mit sogenannter E-ZLC-Technik (eine Form von Festbett mit sehr kleinen Probenmengen) resp. volumetrischer Methode ermittelt [43][44].

Abbildung 5.4 zeigt die ermittelten CO₂-Beladungen des Zeoliths im Vergleich mit den Literaturdaten. Die Unterschiede sind relativ groß. Möglicherweise handelt es sich um verschiedene Produkte, die jeweils untersucht wurden. Am ehesten lassen sich die Literaturdaten *untereinander* vergleichen. Die Literaturwerte liegen durchwegs über den in den eigenen Versuchen ermittelten Werten.

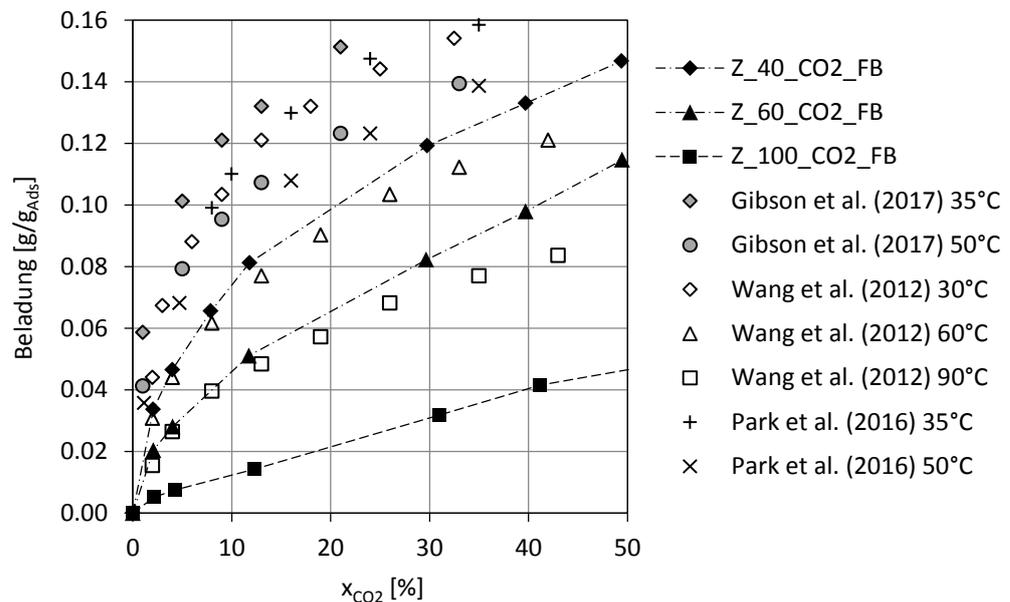


Abbildung 5.4 Zeolith; Vergleich von eigenen Messreihen mit Literaturwerten; Verbindungslinien dienen nur der Orientierung und sind keine Isothermen-Modelle.

5.1.3 Vergleich Lewatit/Zeolith, Toth-Modell, Adsorptionenthalpie

In Abbildung 5.5 sind die Isothermen von Lewatit und Zeolith gemeinsam dargestellt. Dafür wurden jeweils repräsentative Messreihen herangezogen. Die beiden Adsorbentien zeigen Isothermen vom Typ I nach IUPAC. Es sind dennoch klare Unterschiede zwischen den beiden

Materialien zu erkennen. Bei Lewatit sind ein schneller Anstieg der Beladung bei sehr niedrigen Adsorptiv-Konzentrationen und ein ebenso schnelles Abflachen der Isotherme hin zu höheren Konzentrationen erkennbar. Demgegenüber weist der Zeolith eine andere Charakteristik auf. Bei niedrigen Konzentrationen ist der Anstieg der Isothermen des Zeolith flacher als bei Lewatit. Eine monomolekulare Maximalbedeckung tritt bei Zeolithen als physisorbierenden Adsorbentien nicht auf. Die Zeolith-Isothermen bei 40 °C und 60 °C zeigen am Ende des untersuchten Partialdruckbereichs von 50 % weiterhin große Anstiege. Bei einer CO₂-Konzentration von 2 % beträgt das Verhältnis der Beladungen zwischen Zeolith und Lewatit etwa 1/2 (40 °C) bzw. 1/3 (60 °C). Beladungsparität zwischen Zeolith und Lewatit wird bei einer CO₂-Konzentration von ca. 18 % (40 °C) bzw. 30 % (60 °C) erreicht. Bei 50 % ist schließlich die Beladung des Zeolith wesentlich größer als jene von Lewatit, die Verhältnisse lauten hier etwa 1.35 (40 °C) bzw. 1.26 (60 °C). Bei Lewatit ist klar die Eignung zur Reinigung eines Gases mit kleinen CO₂-Konzentrationen hervorzuheben. Dies ist im Hinblick auf die TSA-Wirbelschicht-Prozessführung als eines der entscheidenden Kriterien anzusehen, da in dem Prozess, wie in Abschnitt 2.5.1 erläutert, das Adsorbensmaterial im Gegenstrom zu dem zu reinigenden Gasstrom geführt wird und dementsprechend regeneriertes Bettmaterial auf einen Gasstrom mit sehr kleiner Restbeladung trifft. Andererseits können mit dem Zeolith offenbar wesentlich höhere Gesamtbeladungen erreicht werden.

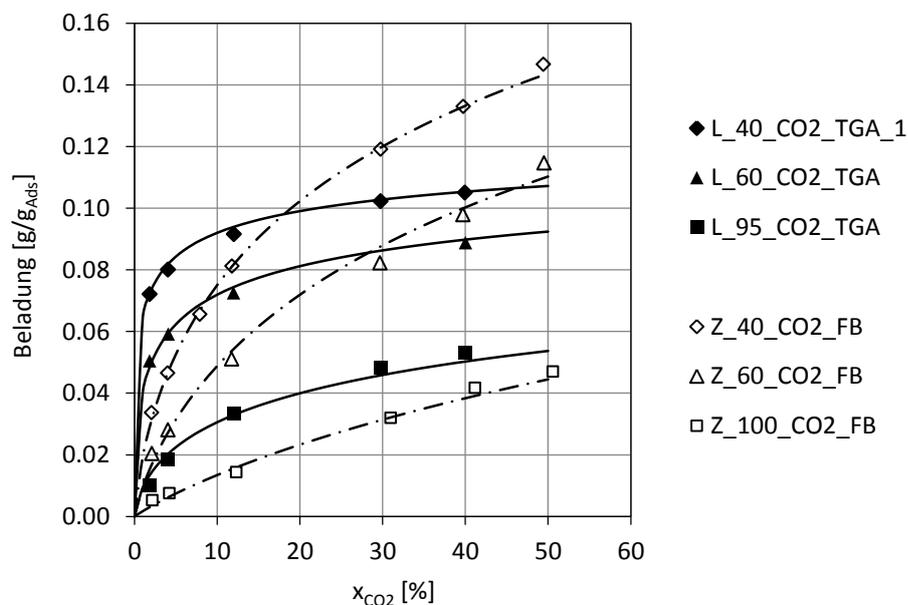


Abbildung 5.5 Vergleich der CO₂-Adsorption von Lewatit und Zeolith; die Linien stellen die Isothermen nach dem Toth-Modell dar.

Die erläuterten Unterschiede stehen im Einklang mit der Theorie der Adsorption. Lewatit als Amin-basiertes Adsorbens bindet CO₂ im Wesentlichen durch Chemisorption. Serna-Guerrero et al. (2010) zeigten, dass Amin-basierte Adsorbentien CO₂ neben der chemischen Bindung auch physikalisch adsorbieren können, wenn das Trägermaterial dafür geeignet ist und Anteile der inneren Oberfläche dafür zur Verfügung stehen [29] (vgl. 3.1.1). Möglicherweise ist dies auch bei Lewatit der Fall. Im untersuchten Konzentrationsbereich bis 50 % kann noch keine eindeutige Plateaubildung festgestellt werden, aber auch von den im Literaturvergleich angeführten Autoren (vgl. 5.1.2) war eine solche nicht gezeigt worden. Alesi et al. (2012) beschreiben die CO₂-Bindung an Lewatit als ein Zusammenwirken von Chemisorption und *Absorption* durch das Strukturmaterial. Sie zeigten dies durch stufenweises Desorbieren, bei dem sie die Änderung des Partialdrucks und den Temperaturwechsel voneinander trennten. Dabei desorbierten beträchtliche Anteile des CO₂ allein durch den Partialdruckwechsel, was laut den Autoren auf eine rein physikalische Bindung dieses Anteils hindeutete [35]. Möglicherweise sind Physisorption und eine mögliche Absorption von CO₂ oder anderen Gasen durch das Strukturmaterial im Fall von Lewatit phänomenologisch gar nicht voneinander zu trennen. Allerdings berichten auch Khot et al. (2014) von Absorption von CO₂ als auch CH₄ durch die Polystyren-Matrix von untersuchten Amin-funktionalisierten Adsorbentien. Sie stellten dies durch Berechnungen fest, wonach die CO₂-Beladung bei hohen Drücken die Beladung durch (i) eine mögliche monomolekulare Bedeckung und (ii) durch angenommene vollständige Porenfüllung (d.h. Kapillarkondensation) um ein Vielfaches überstieg. Daraus folgerten die Autoren, dass CO₂ und CH₄ teilweise durch Strukturabsorption gebunden worden war [27].

Die für Lewatit und Zeolith gewonnenen Messwerte wurden mittels Least-Squares-Methode (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) manuell an das Toth-Parameter-Modell nach Gl. (3.6) bis Gl. (3.9) angepasst; die Ergebnisse sind als durchgezogene Isothermen in den beiden Abbildungen zu sehen. Wie man erkennt, ist das Toth-Modell offenbar für beide Adsorbentien geeignet, die Messergebnisse im untersuchten Temperatur- und Partialdruckbereich relativ genau wiederzugeben. Die mittlere Abweichung zwischen Messwert und Prädiktionwert beträgt sowohl bei Lewatit als auch bei Zeolith etwa 0.002 g/g_{Ads}. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.4 aufgelistet, diese zeigt zum Vergleich auch Literaturwerte für die Lewatit-Modellierung. Vermutlich könnten mittels automatisiertem Daten-Fit noch bessere Übereinstimmungen gegenüber der hier angewendeten manuellen Anpassung gefunden werden. Aufgrund der Unvollkommenheit der

Messwerte und der damit verbundenen Daten-Unsicherheit erscheint die Prädiktionsgüte jedoch vorläufig als hinreichend.

Das Modell ist stark abhängig von der gewählten Bezugstemperatur und reagiert sehr sensitiv auf Änderungen der Parameter. Es erscheint daher möglich, dass für eine gegebene Datenmenge verschiedene Parameter-Kombinationen mit vergleichbaren Wiedergabegenauigkeiten gefunden werden. Insgesamt kann die Interpretation der einzelnen Toth-Parameter, wie sie in Abschnitt 3.1.3 wiedergegeben wurde, in den vorliegenden Parametern im Wesentlichen wiedererkannt werden. Die ermittelte Enthalpie bei Beladung nahe 0 ist für Lewatit mit 107 kJ/mol wesentlich größer als beim Zeolith mit 46 kJ/mol, was mit der Eigenschaft von Lewatit als chemisorbierendem und jener des Zeoliths als physisorbierendem Adsorbens in Einklang steht. Gleiches gilt für die Temperaturabhängigkeit χ der maximalen Kapazität, diese beträgt bei Lewatit 0 und bei Zeolith 2.45. Die maximale Kapazität $X_{CO_2,max,0}$ bei Bezugstemperatur $T_0 = 340$ K (67 °C) ist beim Zeolith laut Parameter-Anpassung mehr als doppelt so groß als bei Lewatit. Es wurden Werte von 7.5 mmol/g_{Ads} resp. 3.22 mmol/g_{Ads} (0.33 g/g_{Ads} resp. 0.14 g/g_{Ads}) gefunden. Der Parameter b (bzw. b_0) als Maß für die Stärke der Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen ist bei Lewatit um Größenordnungen größer als beim Zeolith (470 vs. 3), hier ist also offenbar kein linearer physikalisch-chemischer Zusammenhang gegeben. Für t (bzw. t_0) als Maß für die Heterogenität der Adsorbensoberfläche (mit $t = 1$ für homogene Oberflächen) ist aus der Modellierung keine klare Tendenz herauszulesen. Bei beiden Adsorbentien wurden Werte deutlich kleiner als 1 gefunden.

Tabelle 5.4 Parameter der Toth-Modelle für Lewatit und Zeolith, vgl. Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2.

Toth-Parameter	Lewatit			Zeolith (eigene Parameter)
	eigene Parameter	Sutanto et al. (2017)	Venemann et al. (2015)	
T_0 [K]	340	353.2	353	340
$X_{CO_2,max,0}$ [mmol/g]	3.22	3.7	3.4	7.5
ΔH [kJ/mol]	107	111.2	86.7	46
b_0	470	188.6	408.84	3
t_0	0.32	0.3	0.3	0.49
α	0.4	0.5	0.14	1.15
χ	0	0	0	2.45

Abbildung 5.6 zeigt die isothermischen Adsorptionenthalpien für die Adsorption von CO₂ an Lewatit resp. Zeolith. Für die Auswertung wurden alle Paare von Messpunkten von jeweils zwei Isothermen unterschiedlicher Temperatur verwendet, die eine Abweichung der Beladung

voneinander von 0.002 g/g_{Ads} nicht überschritten. Diese Punktpaare wurden nach Gl. (3.3) ausgewertet.

Zwischen Lewatit und Zeolith sind klar die Unterschiede zu erkennen. Die Adsorptionsenthalpie liegt bei Lewatit mit 87 kJ/mol im Mittel über jener von Zeolith mit 41 kJ/mol, worin sich der unterschiedliche Reaktionsmechanismus mit (vorrangig) Chemisorption bei Lewatit und Physisorption bei Zeolith widerspiegelt.

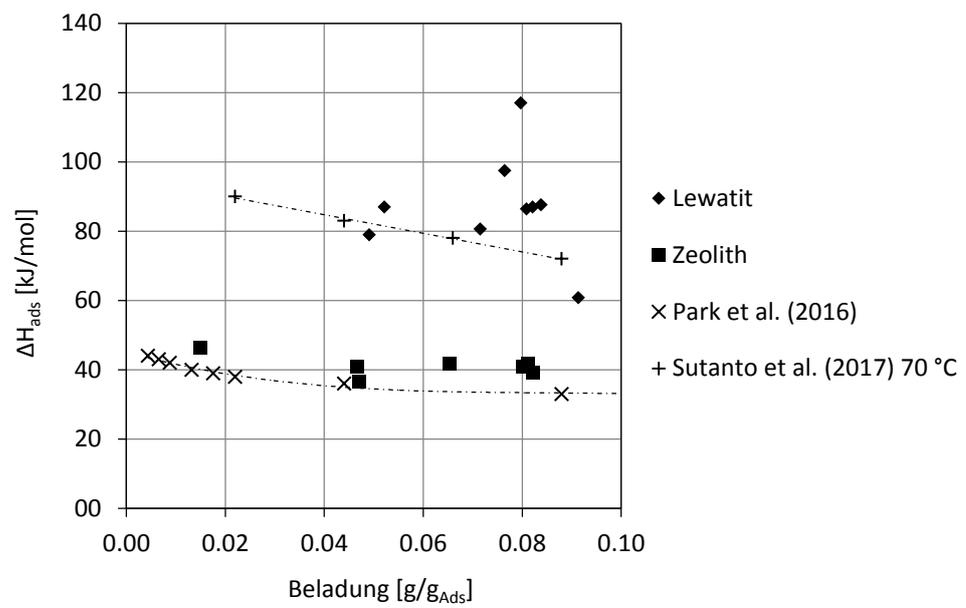


Abbildung 5.6 Isosterische Adsorptionsenthalpien für CO₂ bei Lewatit und Zeolith im Temperaturbereich 40 °C bis etwa 100 °C; Literaturwerte mit Trendlinien.

Beim Zeolith ist die Enthalpie über den untersuchten Beladungsbereich hinweg mit geringer Streuung relativ konstant. Lediglich bei der Beladung von 0.015 g/g_{Ads} ist der Wert mit 46.3 kJ/mol höher. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Park et al. (2016), die ein leichtes Abfallen der Adsorptionsenthalpie mit steigender Beladung dokumentieren (vgl. Abbildung 5.6). Es lässt sich daraus eine laterale Wechselwirkung zwischen Adsorbat-Molekülen ableiten, die die Adsorptionsenthalpie herabsetzen [44]. Bei Lewatit liegen eigene Enthalpiewerte nur für höhere Beladungen ab 0.05 g/g_{Ads} vor. Auf dem untersuchten Beladungsbereich ist keine Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie erkennbar, allerdings ist die Streuung in den Daten deutlich größer als beim Zeolith. Diese Streuung dürfte ihren Grund zum Teil in Abweichungen der Messdaten und zum Teil in einer beladungsabhängigen Adsorptions-Enthalpie haben. In Abbildung 5.6 sind zum Vergleich die isosterischen Enthalpien für Lewatit von Sutanto et al. (2017) aufgetragen [51]. Der Zusammenhang ist auch hier von einem Abfall der Enthalpie mit steigender Beladung gekennzeichnet. Der Grund könnte im Unterschied zum Zeolith bei Lewatit jedoch in einem Zusammenwirken von Chemisorption und Physisorption bei der CO₂-Bindung liegen, wie

dies von Knöfel et al. (2009) für Amin-funktionalisierte Adsorbentien gezeigt wurde [30] (vgl. Abschnitt 3.1.1).

5.2 CH₄-Adsorption

In Abbildung 5.7 sind die Messergebnisse der CH₄/N₂-Adsorptionsversuche mit FB und TGA bei Lewatit dargestellt. CH₄-Adsorption wurde bei Lewatit nach Wissensstand des Autors bisher nur von Sutanto et al. (2017) untersucht, dabei wurden mittels FB-Methode von den genannten Autoren keine CH₄-Beladungen festgestellt. Sie arbeiteten dabei mit verschiedenen Gasmischungen, die sich aus typischen Biogas-Komponenten zusammensetzten, außer CO₂ und CH₄ vor allem H₂O und H₂S. Offenbar hatte dies großen Einfluss auf die Messergebnisse, denn die dabei gefundenen CO₂-Beladungen wichen stark von den Einkomponenten-

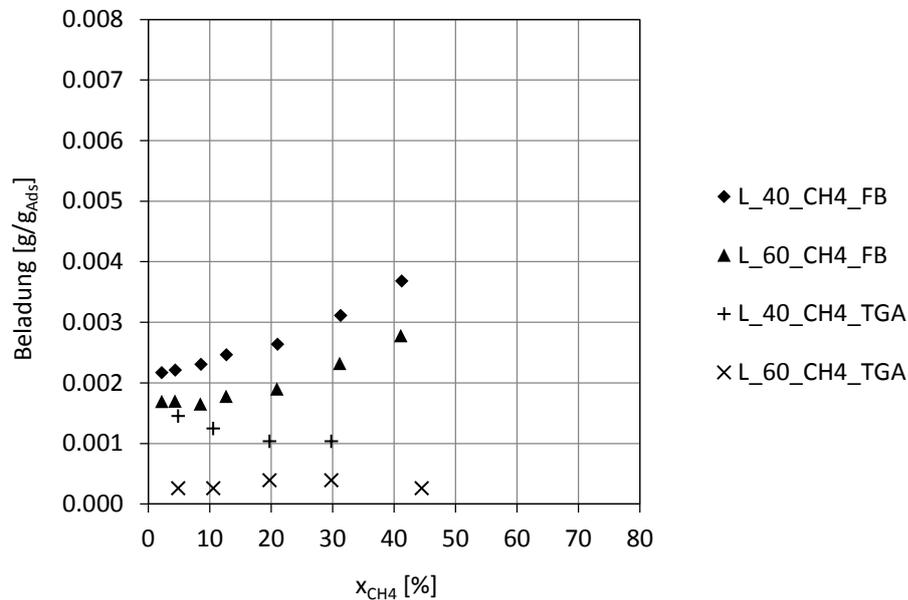


Abbildung 5.7 CH₄-Adsorption von Lewatit aus FB- und TGA-Versuchen.

Versuchen mittels TGA derselben Autoren ab (sie waren um 2/3 kleiner) [51]. Mit den zwei verschiedenen Messmethoden werden sehr ambivalente Daten zur CH₄-Adsorption gewonnen. Bei den TGA-Versuchen wurden keine oder nur sehr geringe Massenänderungen registriert. Diesen Ergebnissen stehen die FB-Versuche gegenüber, die eine geringe CH₄-Adsorption ergeben. Es ist zu beachten, dass sowohl bei den FB- als auch bei den TGA-Messungen die erforderlichen Leermessungs-Korrekturen bei derart niedrigen Messwerten in derselben Größenordnung liegen wie die Rohdaten der Messreihen. Bei den FB-Messungen lag das Verhältnis der jeweiligen Massen gemäß Gl. (4.14) und (4.15) bei Leermessung resp. Messung mit Probe für Lewatit bei etwa 1.3 (ohne den ersten Isothermen-Punkten, bei denen wesentlich größere Verhältnisse erreicht wurden). Eine mögliche CH₄-Adsorption würde bei Lewatit durch Physisorption stattfinden, da die funktionellen Amin-Gruppen nur von CO₂

besetzt werden können. Wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert, ist gleichzeitige Chemisorption und Physisorption an demselben Adsorbens prinzipiell möglich. Die mit FB gemessenen Lewatit-Isothermen scheinen einen leicht progressiven Verlauf zu nehmen. Bemerkenswert sind weiters die im Vergleich großen Werte bei den 2 % - Punkten der Isothermen-Verläufe sowohl bei Lewatit als auch beim weiter unten besprochenen Zeolith, die die Isothermen aus einem linearen Isothermen-Verlauf mit Schnittpunkt im Ursprung hinaus nach oben verschieben. Die dazugehörigen Durchbruchkurven zeigen einen unerwarteten Verlauf mit abrupten, zum Teil nichtstetigen Steigungsänderungen. In einem Fall (Lewatit 40 °C) ist sogar ein Zwischenplateau erkennbar. Möglicherweise hat man es hier, wie bei Alesi et al. (2012) [35] für CO₂ beschrieben, mit einer Gas-Absorption des Strukturmaterials von Lewatit zu tun. Auch Khot et al. (2014) dokumentierten CO₂- als auch CH₄-Sorption bei Amin-funktionalisierten Adsorbentien auf PS-Basis, die sie teilweise durch Adsorption durch das Strukturmaterial erklärten. Bei niedrigen Drücken stellten sie bei TGA-Versuchen keine CH₄-Sorption fest, bei höheren Drücken bis 10 atm geringe CH₄-Beladungen [27].

Die FB- und TGA-Versuche mit CH₄/N₂-Gasgemischen am Zeolith werden im Folgenden in zwei getrennten Abbildungen diskutiert. Für 13X-Zeolithe ist anders als bei Lewatit eine mögliche CH₄- als auch N₂-Adsorption aus der Literatur bekannt. Literaturwerte sind in Abbildung 5.8 gemeinsam mit den FB-Messreihen dargestellt, einerseits von Silva et al. (2012), die ebenso mit FB-Methode arbeiteten [52], und andererseits von Park et al. (2016), deren Messwerte bereits beim Literaturvergleich für CO₂- und N₂-Adsorption verwendet wurden [44]. CH₄- und N₂-Isothermen wurden von diesen Autoren an einem UOP-13X-Zeolith in echten Einkomponenten-Versuchen mit vorheriger Adsorbens-Regeneration mittels He und Vakuum gewonnen. Es sind auch die gemessenen CH₄-Beladungen aus den Mehrkomponenten-Adsorptionsversuchen mit CO₂/CH₄/N₂ eingetragen. Beim Zeolith ist eine gute Übereinstimmung der mit FB ermittelten CH₄-Beladungen mit Literaturwerten zu erkennen. Die eigenen Werte liegen etwas über den Literaturdaten, jedoch in derselben

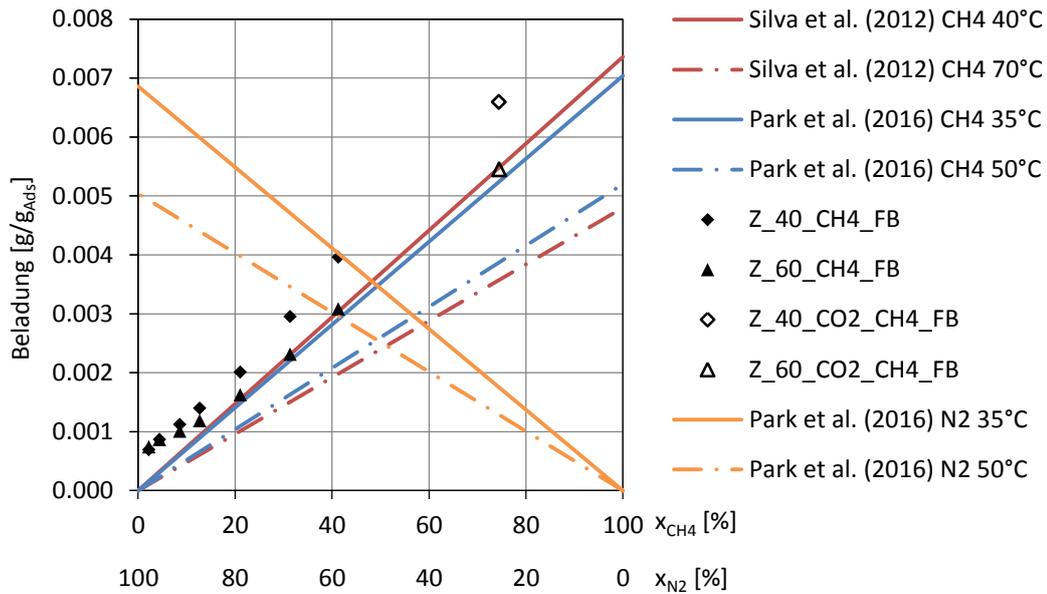


Abbildung 5.8 CH₄-Adsorption von Zeolith aus FB-Versuchen; nicht ausgefüllte Markierungen sind CH₄-Kapazitäten der Mehrkomponenten-Versuche; die Linien sind Literaturwerte für CH₄- und N₂-Beladungen von 13X-Zeolithen, im niedrigen Konzentrationsbereich sind die CH₄- und N₂-Isothermen linear.

Größenordnung. Die Anstiege sind weiters in großer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Mehrkomponenten-Adsorptionsversuche (die nicht ausgefüllten Markierungen in Abbildung 5.8). Die Ergebnisse der CH₄-Adsorptionsversuche mittels FB am Adsorbens Zeolith könnten daher im Wesentlichen richtig sein.

Abbildung 5.9b zeigt die bezogene Massenänderung während des CH₄/N₂-Versuchs mittels TGA der Messreihe Z_60_CH4_TGA. Es fällt etwas schwer, das Ergebnis zu interpretieren. Es wurde zu keinem Zeitpunkt des Versuchs Massenkonstanz resp. eine

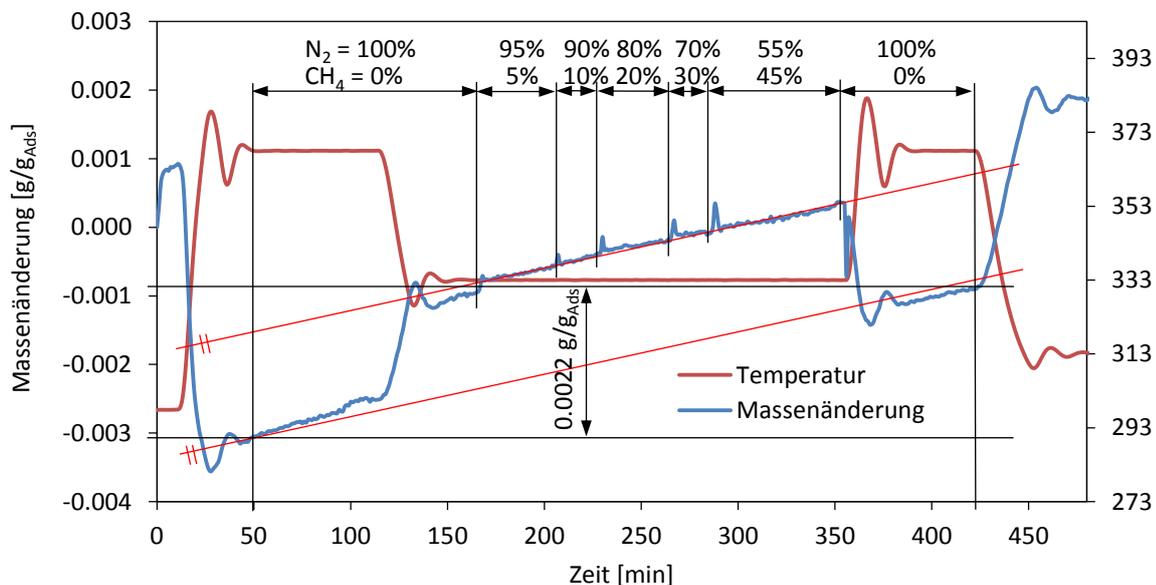


Abbildung 5.9 Massenänderung der Messreihe Z_60_CH4_TGA mit CH₄/N₂-Gemisch.

Gleichgewichtsbeladung erreicht. An dem Beladungsvorgang könnten CH₄ und N₂ gleichermaßen beteiligt sein, wie die entsprechenden Isothermen für einen UOP-13X-Zeolith in der vorhergehenden Abbildung 5.8 zeigen. CH₄- und N₂-Partialdruck nehmen bei den Versuchen gemäß der Achsendarstellung in Abbildung 5.8 komplementär zueinander zu bzw. ab. Bei den eigenen Versuchen handelt es sich de facto um Zweikomponenten-Versuche (CH₄/N₂); die zuvor angenommene Inertheit von N₂ könnte in Bezug auf den Zeolith doch nicht in vollem Maße gegeben sein. Warum trotz Leermessungskorrektur nach TGA-Auswertungs-Methode so große temperaturabhängige Massenänderungen während der Konditionierungsphasen zu Beginn und am Ende des Versuchs sichtbar werden, ist unklar. Jedenfalls scheinen diese sich weitgehend auszugleichen, wenn man die zwei eingezeichneten parallelen roten Linien betrachtet. Sie zeigen, dass der Netto-Massenanstieg zwischen den zwei 95 °C – Phasen der Konditionierung im Wesentlichen immer gleich bleibt. Der Anstieg liegt relativ konstant bei 0.0003 g/g_{Ads}/h, unabhängig vom aktuellen CH₄/N₂-Verhältnis. Wie Abbildung 5.8 zeigt, sind die massenbezogenen CH₄- und N₂-Isothermen von Park et al. (2016) über den Druckbereich praktisch exakt gleich und durch den gegenläufig aufgetragenen Partialdruck spiegelverkehrt dargestellt. Somit könnte die weitgehend konstante Beladungsrate durch komplementäre Beiträge von CH₄ und N₂ zustande kommen. Betrachtet man die Massenänderung von Beginn der ersten bis zum Ende der zweiten 95 °C – Phase mit insgesamt 375 min, so ergibt sich ein Wert von 0.0022 g/g_{Ads} (vgl. Abbildung 5.9). Es handelt sich hierbei um eine Gesamtmassenänderung, eine Zuteilung auf CH₄ und N₂ ist bei diesem Versuch nicht möglich. Der Beladungswert liegt unter den Gleichgewichtsbeladungen, die für CH₄ mittels FB ermittelt wurden und unter jenen laut CH₄- und N₂-Isothermen aus der Literatur, wie sie in Abbildung 5.8 zu sehen sind. Bei der Messreihe Z_40_CH4_TGA ist der Verlauf des Massenänderungssignals ganz analog, mit ähnlichen Werten für Momentan- und Gesamtmassenänderung.

Tabelle 5.5 Ergebnisse FB-Versuche Lewatit und Zeolith, Adsorptionsisothermen mit CH₄.

L_40_CH4_FB		L_60_CH4_FB		Z_40_CH4_FB		Z_60_CH4_FB	
Konz. CH ₄ [%]	Beladung [g/g]						
2.2	0.002	2.2	0.002	2.2	0.001	2.2	0.001
4.4	0.002	4.4	0.002	4.4	0.001	4.4	0.001
8.6	0.002	8.5	0.002	8.5	0.001	8.5	0.001
12.8	0.002	12.7	0.002	12.7	0.001	12.7	0.001
21.1	0.003	20.9	0.002	21.1	0.002	21.1	0.002
31.3	0.003	31.2	0.002	31.3	0.003	31.3	0.002
41.3	0.004	41.1	0.003	41.3	0.004	41.3	0.003

Tabelle 5.6 Ergebnisse TGA-Versuche Lewatit, Adsorptionsisothermen mit CH₄.

L_40_CH4_TGA		L_60_CH4_TGA	
Konz. CH ₄ [%]	Beladung [g/g]	Konz. CH ₄ [%]	Beladung [g/g]
4.9	0.0014	4.9	0.0003
10.6	0.0012	10.6	0.0003
19.8	0.0010	19.8	0.0004
29.8	0.0010	29.8	0.0004
44.5	-0.0002	44.5	0.0003

5.3 Mehrkomponenten-Adsorptionsversuche

Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zeigen die Beladung von Lewatit resp. Zeolith mit CO₂ bzw. CH₄ bei einem CO₂/CH₄/N₂-Gasgemisch. Betrachtet man Abbildung 5.10, so zeigt sich für Lewatit eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Ein- und Mehrkomponenten-Versuchen bei der CO₂-Adsorption. Die Unterschiede zwischen den Beladungswerten sind nicht signifikant. Für die CH₄-Adsorption zeigen sich jedoch überraschende Werte. Die Messreihen bei 60 °C und 40 °C wurden in dieser Reihenfolge nacheinander mit derselben

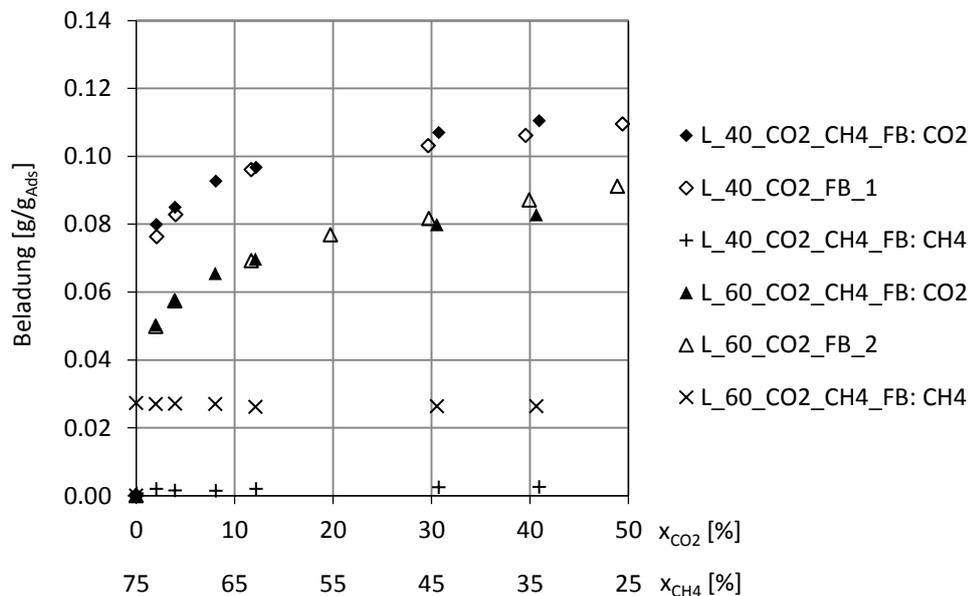


Abbildung 5.10 Mehrkomponenten-Adsorption CO₂/CH₄/N₂ bei Lewatit; CO₂: ausgefüllte Markierungen; CH₄: Kreuze; zum Vergleich sind die Isothermen der Einkomponenten-CO₂-Versuche als nicht ausgefüllte Markierungen dargestellt.

Probe durchgeführt, wobei zwischen den beiden Versuchen ein Desorptionsschritt erfolgte. Beim ersten Versuch bei 60 °C wurde gleich zu Beginn (bei einem CH₄-Anteil von 75 %) eine CH₄-Beladung von 0.027 g/g_{Ads} gemessen. Dieser Wert blieb über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg konstant. Da für die Desorption keine Leermessungen vorliegen, konnte diese nicht genau beobachtet werden. Man kann aber abschätzen, dass die

laut Messergebnis adsorbierte CH_4 -Menge zu maximal 20 % desorbiert wurde (d.h. wenn keine Leermessungs-Korrektur erfolgt). Dies würde im Einklang mit dem Ergebnis des zweiten Versuchs bei 40 °C stehen, hier wurde keine signifikante CH_4 -Beladung gemessen. Möglicherweise handelt es sich bei der 60 °C – Beladung schlicht um einen Messfehler. Die dazugehörige Durchbruchskurve zeigt einen Verlauf mit einem Zwischenplateau, wie sie bereits beim 2 % - Punkt der Messreihe L_40_CH4_FB beobachtet wurde. Weiters sollte die CH_4 -Beladung bei sinkendem Partialdruck wieder fallen, was nicht geschah. Eine Querempfindlichkeit der CH_4 -Messzelle mit CO_2 kann für den ersten Messpunkt ausgeschlossen werden, da CO_2 beim ersten Messpunkt noch nicht Teil der Gasmischung war. Auch für den weiteren Verlauf ist eine Messabweichung zumindest bei CH_4 nicht anzunehmen, da die gemessenen Endkonzentrationen in hoher Übereinstimmung mit den mittels MFC eingestellten Konzentrationen stehen (bei CO_2 gab es moderate Abweichungen nach oben von 3 %). Somit sind (unter anderem) zwei in sich konsistente Interpretationen möglich: (i) Es handelt sich bei der 60 °C – Beladung um einen Messfehler, dann erklärt dies auch die nicht beobachtete Desorption und die Null – Beladung beim zweiten Versuch; (ii) CH_4 wurde in der gemessenen Menge vom Adsorbens gebunden, möglicherweise durch Einlagerung im Polystyren-Strukturmaterial – mit der Konsequenz, dass die CH_4 -Beladung bei Absinken des Partialdrucks weder fiel noch bei der anschließenden Desorption entfernt werden konnte.

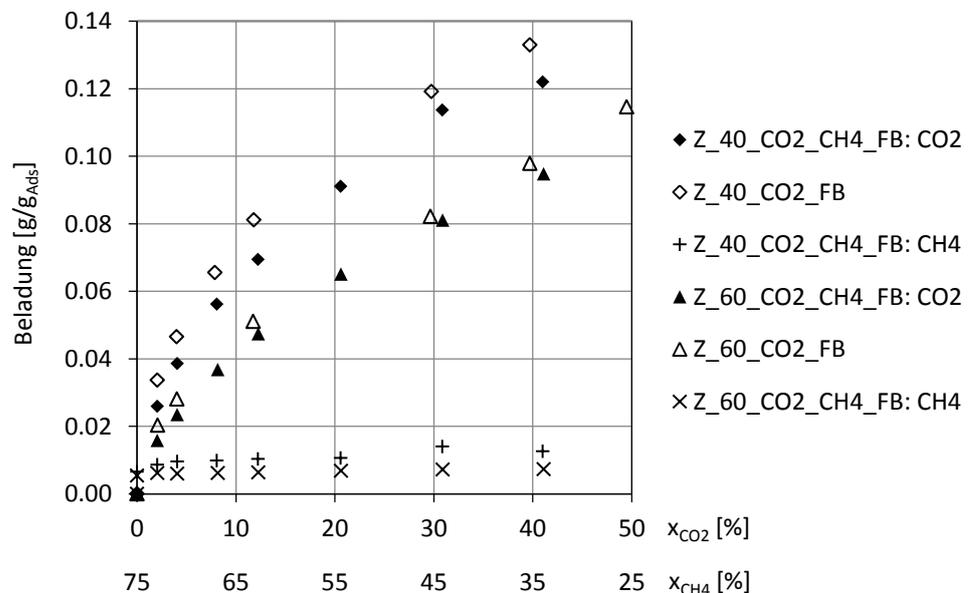


Abbildung 5.11 Mehrkomponenten-Adsorption $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ bei Zeolith; CO_2 : ausgefüllte Markierungen; CH_4 : Kreuze; zum Vergleich sind die Isothermen der Einkomponenten- CO_2 -Versuche als nicht ausgefüllte Markierungen dargestellt.

Die beiden Messreihen mit Zeolith erfolgten wie bei Lewatit ebenso mit derselben Probe, allerdings in der Reihenfolge $40\text{ °C} \rightarrow 60\text{ °C}$. Beim Zeolith sind bezüglich CO_2 -Adsorption moderate Abweichungen erkennbar, hier wurden bei den Mehrkomponenten-Versuchen niedrigere CO_2 -Werte als bei den Einkomponenten-Versuchen registriert. Die Abweichungen sind bei 40 °C im Bereich von 20 % und damit signifikant; bei 60 °C sind sie geringer. Ebenso signifikant sind die gemessenen CH_4 -Beladungen, die $0.007\text{ g/g}_{\text{Ads}}$ (40 °C) resp. $0.005\text{ g/g}_{\text{Ads}}$ (60 °C) betragen und damit in hoher Übereinstimmung mit den Einkomponenten-Versuchen standen, wie in 5.2 bereits gezeigt wurde. Allerdings stiegen die Werte im Verlauf der Messreihen weiter auf bis zu $0.014\text{ g/g}_{\text{Ads}}$ resp. $0.007\text{ g/g}_{\text{Ads}}$, was schwer in Einklang mit den aus der Literatur bekannten linearen Isothermen-Verläufen zu bringen ist. Möglicherweise lagen hier starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Gruppen von Adsorbat-Molekülen vor.

Mit den Versuchen L_60_CH4/CO2_TGA und L_60_CO2/CH4_TGA sollten, wie im Versuchsplan erläutert, an Lewatit eine mögliche Inhibition der Adsorption bzw. Verdrängung von CO_2 durch zuvor adsorbiertes CH_4 und umgekehrt untersucht werden. Gleichzeitig können die Ergebnisse zu einem Vergleich mit den FB-Messungen herangezogen werden. Die Versuche wurden bei 60 °C Adsorptions-Temperatur durchgeführt.

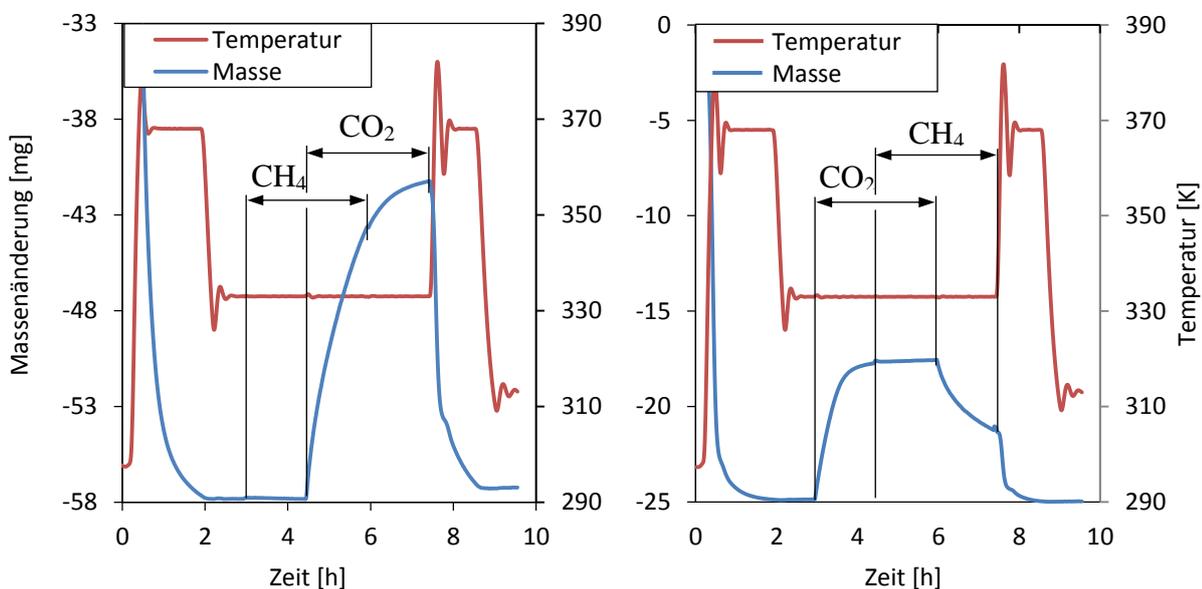


Abbildung 5.12 Ergebnis der Messreihen L_60_CH4/CO2_TGA (links) und L_60_CO2/CH4_TGA (rechts).

Zu Beginn der Versuche in Abbildung 5.12 fielen die Massen während des Konditionierungsschritts durch die Trocknung rasch ab; dieser Effekt ist beim Versuch L_60_CH4/CO2_TGA (links) weit ausgeprägter, da hier eine größere Probenmenge verwendet wurde, um eine mögliche CH_4 -Adsorption besser beobachten zu können.

Dementsprechend war die Probe im Tiegel in dichter Packung und der Massen-Uptake stark vom Stofftransport durch die Gasphase der Probe beeinflusst. Dies hatte allerdings zur Folge, dass keine vollständige Trocknung und auch kein vollständiges Gleichgewicht am Ende der jeweiligen Schritte erreicht wurde, was die Aussagekraft bezüglich der Endbeladungen etwas einschränkt (obgleich sich die beiden Beiträge Masseverlust bei Konditionierung und Massenzunahme bei Adsorption scheinbar ausgleichen). Es ist erkennbar, dass es offenbar keine Beeinflussung zwischen CO₂ und CH₄ bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens an Lewatit gibt. Eine CH₄-Adsorption konnte wie bei den anderen TGA-Versuchen nicht detektiert werden oder war im Vergleich zur CO₂-Beladung vernachlässigbar. Beim Zuschalten von CO₂ ist der typische Anstieg des Massen-Uptakes zu beobachten. Die Uptake-Kurven zeigen jeweils keine signifikante Veränderung im Verlauf durch Zuschalten des zweiten Adsorbats.

In Tabelle 5.7 sind die berechneten Beladungen der beiden Versuche im Vergleich mit dem Einkomponenten-Versuch mit TGA bei 60 °C aufgelistet. Wird der gesamte Massen-Uptake rein der CO₂-Adsorption zugerechnet (wie dies in Tabelle 5.7 der Fall ist), so ergeben sich sehr ähnliche Werte wie bei der Vergleichs-Messreihe L_60_CO2_TGA.

Tabelle 5.7 Ergebnisse der Messreihen L_60_CH4/CO2_TGA und L_60_CO2/CH4_TGA.

L_60_CH4/CO2_TGA			L_60_CO2/CH4_TGA			L_60_CO2_TGA	
Konz. CO ₂ [%]	Konz. CH ₄ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Konz. CH ₄ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g _{Ads}]
0.0	41.2	0.000	4.1	0.0	0.061	1.8	0.050
4.0	41.1	0.050	4.0	41.1	0.062	4.1	0.059
4.1	0.0	0.059	0.0	41.2	0.031	12.0	0.072

5.4 Adsorbens-Regeneration

In Tabelle 5.8 sind die Ergebnisse der Messreihen aufgelistet, mit denen die Eignung von synthetischer Luft zur Desorption der Adsorbentien Lewatit und Zeolith untersucht wurde. Mit Ausnahme der Messreihe L_40_CO2_TGA_3 erfolgte die Desorption bei 95 °C. Wie aus den Daten ersichtlich, war die Desorption mit Luft bei beiden Adsorbentien erfolgreich.

Tabelle 5.8 Ergebnisse der Desorptionsversuche mit synthetischer Luft.

L_40_CO2_TGA_2		L_40_CO2_TGA_3		Z_40_CO2_TGA	
Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g]	Konz. CO ₂ [%]	Beladung [g/g]
12.0	0.092	12.0	0.097	12.0	0.082
0.0	-0.001	0.0 (80°C)	0.004	0.0	0.001
12.0	0.090	12.0	0.097	12.0	0.079
0.0	-0.001	0.0 (40°C)	0.059	0.0	-0.002

Es sollte auch gezeigt werden, wie sich die Änderung der Desorptionstemperatur auf das Desorptionsverhalten auswirkt. Dazu wurden Desorptionsvorgänge bei den Temperaturen 40 °C, 80 °C und 95 °C unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt (vorhergehende Adsorption bei 12 % CO₂-Gaskonzentration und 40 °C, vgl. Tabelle 5.8). Es wurden dazu jene Messreihen verwendet, die für die Untersuchungen zur Luft-Desorption angestellt wurden. Da bei der Luft-Desorption kein anderes Verhalten als bei N₂-Desorption beobachtet wurde, erscheinen die im Folgenden getroffenen Aussagen zur Desorption bei unterschiedlichen Temperaturen auf das N₂-System vollständig übertragbar.

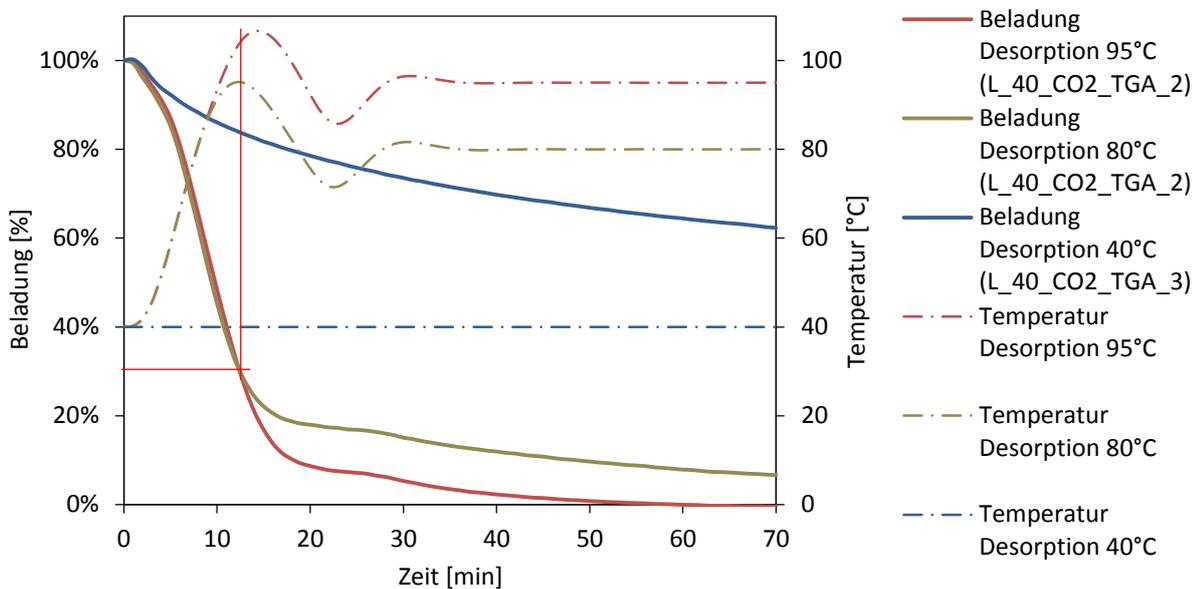


Abbildung 5.13 Vergleich der Desorptionsverläufe von Lewatit bei 40 °C, 80 °C und 95 °C.

Die Anfangsphase des Desorptionsvorgangs läuft bei den Temperaturen 80 °C und 95 °C gleich ab (vgl. Abbildung 5.13), da in diesem Abschnitt die Desorption vom Anstieg der Temperatur abhängig ist, der zunächst gleich ist. Erst ab einer Restbeladung von ca. 30 % verlangsamt sich der Masseverlust bei 80 °C schneller als bei 95 °C. Bei 40 °C verläuft der Massenabfall von Beginn an langsamer, aufgrund der geringeren thermodynamischen Triebkraft des Wärmeeintrags. Bezogen auf 95 °C ist die Restbeladung bei 80 °C nach 30 min. um 10 % geringer, dieser Unterschied bleibt in weiterer Folge relativ konstant. Bei dynamischer Betriebsweise eines Regenerators (begrenzte Verweilzeit) ist daher bei 80 °C mit einer etwa um 10 % geringeren zyklischen Kapazität gegenüber der Regeneration bei 95 °C zu rechnen. Allerdings ist zu beachten, dass die Temperatur bei den TGA-Versuchen um etwa 15 K überschwingt. Das Desorptionsverhalten hängt offenbar auch maßgeblich von der

Dynamik der Erwärmung ab. Die Regeneration bei 40 °C verläuft weitaus langsamer; zu Ende der Desorptionsphase bei 95 °C ist die Desorption bei 40 °C erst zu etwa 40 % abgeschlossen.

5.5 Thermische Stabilität

Abbildung 5.14 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung der thermischen Stabilität der beiden Adsorbentien unter N₂ und synthetischer Luft. Bei Lewatit ist bis zu einer Temperatur von 110 °C kein Masseverlust zu erkennen. Ein leichter Masseverlust ist ab 110 °C sowohl bei Erhitzung unter Luft- als auch N₂-Atmosphäre zu verzeichnen; bei N₂ wird ab 160 °C ein Plateau erreicht (Masseverlust 1 %). Möglicherweise zeigt der Masseverlust den Abbau der funktionellen Amin-Gruppen an der Oberfläche des Adsorbens. Choi et al. (2009) schreiben, dass bei Abbau der kovalenten Bindungen der funktionellen Gruppen mittels TGA-Messung nicht zwangsläufig eine starke Massenänderung verbunden sein muss, da diese im Probeniegel verbleiben könnten (aufgrund der Strömungsverhältnisse, bei denen die Probe nicht direkt durchströmt wird) [21].

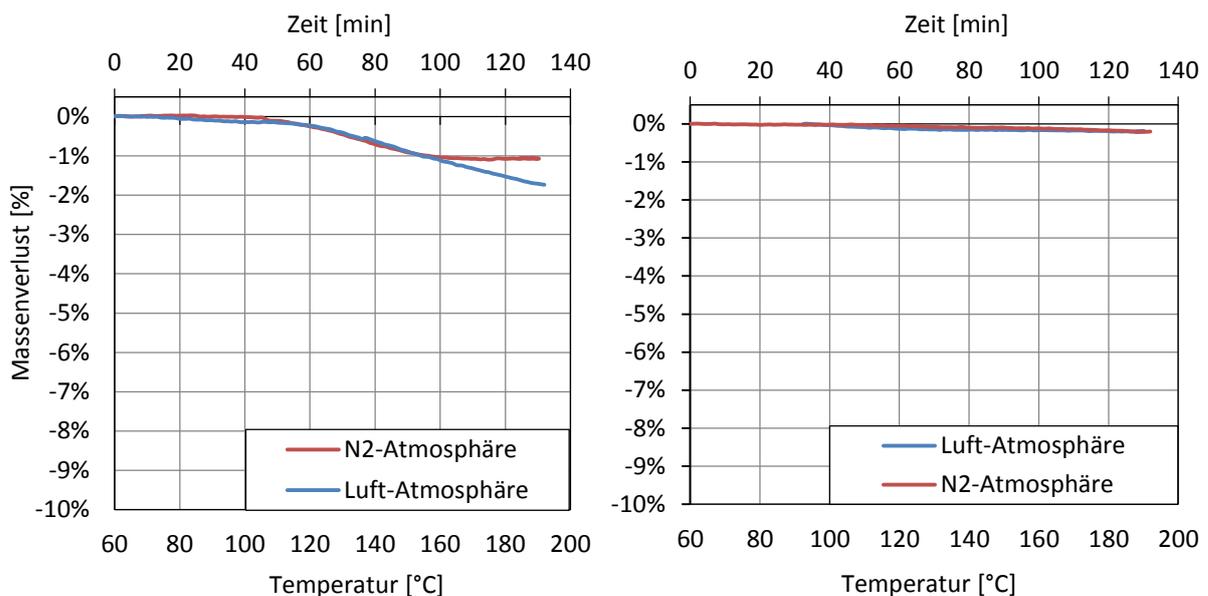


Abbildung 5.14 Ergebnisse der Untersuchungen zur thermischen Stabilität; links: Lewatit, rechts: Zeolith.

Beim Zeolith wurden die beiden Versuche mit N₂ und synthetischer Luft mit zwischenzeitlichem Abkühlen mit derselben Probe in einem Durchgang durchgeführt. Die in Abbildung 5.14 rechts sichtbare Massenänderung von 0.2 % entspricht 0.13 mg (Probenmasse 65 mg). Das Massensignal wurde wie zuvor aus der Differenz einer Leermessung und der eigentlichen Messung gewonnen. Die Massenänderung würde einer Driftdifferenz von 0.06 mg/h entsprechen, was im Bereich der üblichen Abweichungen liegt. Dementsprechend kann der Zeolith unter den gegebenen Testbedingungen als thermisch stabil betrachtet werden.

5.6 Conclusio

Die Messung der CO_2 -Kapazität der untersuchten Adsorbentien lieferte Werte, die bei Lewatit weitgehend im Einklang mit Literaturwerten standen; beim Zeolith wurden unterdurchschnittliche Werte gefunden. Die CH_4 -Kapazität des Zeolith wurde vorrangig mittels FB-Versuchen mit CH_4/N_2 -Gemischen untersucht. Entsprechende TGA-Versuche konnten dazu keine brauchbaren Beiträge leisten, da eine potentielle Mitwirkung von N_2 am Sorptionsprozess evident erschien und bei den Versuchen keine Beladungsgleichgewichte erreicht worden waren. Die bei den FB-Versuchen gefundenen Isothermen setzten sich aus jeweils zwei Messreihen zusammen, die in genauer Übereinstimmung miteinander und relativ gut im Einklang mit CH_4 -Isothermen aus der Literatur standen. Bei Mehrkomponenten-Versuchen mit $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ -Gasgemischen wurden jedoch noch höhere Werte für die CH_4 -Beladung erreicht, die nicht mehr den Literaturwerten entsprachen. Möglicherweise lagen hier starke Wechselwirkungen der beiden Adsorptive CO_2 und CH_4 vor. Bei Lewatit war aufgrund von unterschiedlichen Ergebnissen mit den beiden Messmethoden Festbett und TGA die CH_4 -Kapazität nicht eindeutig. Die TGA-Messungen zeigten bei Lewatit keine oder sehr geringe CH_4 -Beladungen an, während die FB-Ergebnisse auf eine geringe CH_4 -Aufnahme hindeuteten. Hier steht eine mögliche CH_4 -Adsorption bei Atmosphärendruck im Widerspruch zur Literatur. Allerdings wurden Adsorbentien auf PS-Basis bisher diesbezüglich wenig untersucht. Bei höheren Drücken ist eine (geringe) CH_4 -Aufnahme durch solche Adsorbentien aus der Literatur bekannt.

Die Selektivität der Adsorbentien Lewatit und Zeolith könnte unter jeweils unterschiedlichen Gesichtspunkten betrachtet werden. Mechanistisch betrachtet, bindet Zeolith sowohl CO_2 als auch CH_4 durch Physisorption, die Selektivität ist dementsprechend eine rein quantitative Frage. Die jeweiligen Kapazitäten bei den Einkomponenten-Versuchen mit CO_2 und CH_4 waren beim Zeolith sehr unterschiedlich, die CO_2 -Kapazität war bei weitem höher als jene für CH_4 . Beim Mehrkomponenten-Versuch schien die massenbezogene CO_2 -Kapazität im Vergleich zum Einkomponenten-Versuch im selben Ausmaß abzunehmen, wie CH_4 adsorbiert wurde. Insbesondere schien die CH_4 -Kapazität sogar höher als beim Einkomponenten-Versuch zu sein. Bei Lewatit besteht die Selektivität zwischen CO_2 und CH_4 in den qualitativ unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen. Die CO_2 -Bindung erfolgt mittels Chemisorption und jene von CH_4 durch Physisorption. Durch eine mögliche Absorption im Strukturmaterial könnte einmalig eine gewisse Menge CH_4 gebunden worden sein, abgesehen davon könnte zufolge der Einkomponenten-Versuche die Selektivität für CO_2 aber sehr hoch sein.

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency: World Energy Outlook 2016, Executive Summary.
- [2] IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [3] Sun, Qie; Li, Hailong; Yan, Jinying; Liu, Longcheng; Yu, Zhixin; Yu, Xinhai (2015): Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 51, S. 521–532. DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.029.
- [4] Wellinger, Arthur (2013): The biogas handbook. Science, production and application. Oxford [u.a.]: Woodhead Publ. (Woodhead Publishing series in energy, 52).
- [5] Miltner, Martin; Makaruk, Alexander; Harasek, Michael (2017): Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. In: Journal of Cleaner Production. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.045.
- [6] Pröll, Tobias; Schöny, Gerhard; Sprachmann, Gerald; Hofbauer, Hermann (2016): Introduction and evaluation of a double loop staged fluidized bed system for post-combustion CO₂ capture using solid sorbents in a continuous temperature swing adsorption process. In: Chemical Engineering Science 141, S. 166–174. DOI: 10.1016/j.ces.2015.11.005.
- [7] Kennes, Christian; Veiga, María C. (2013): Air Pollution Prevention and Control. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- [8] Novellierung des Ökostromgesetzes 2012 mit Beschluss des Nationalrates vom 29. Juni 2017:
https://www.parlament.gv.at/PAKT/VHG/XXV/BNR/BNR_00552/index.shtml;
abgerufen am 11.07.2017: Nr. 52, Nr. 52a und Nr. 53
- [9] Awe, Olumide Wesley; Zhao, Yaqian; Nzihou, Ange; Minh, Doan Pham; Lyczko, Nathalie (2017): A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. In: Waste Biomass Valor 8 (2), S. 267–283. DOI: 10.1007/s12649-016-9826-4.
- [10] BGBl. I Nr. 75/2011: §16, §17, §23
- [11] Energie-Control Austria: Ökostrombericht 2016, S. 55.
- [12] Saunio, M.; Jackson, R. B.; Bousquet, P.; Poulter, B.; Canadell, J. G. (2016): The growing role of methane in anthropogenic climate change. In: Environ. Res. Lett. 11 (12), S. 120207. DOI: 10.1088/1748-9326/11/12/120207.
- [13] Prather, Michael J.; Holmes, Christopher D. (2017): Overexplaining or underexplaining methane's role in climate change. In: Proc Natl Acad Sci USA 114 (21), S. 5324–5326. DOI: 10.1073/pnas.1704884114.

-
- [14] Shoemaker, Julie K.; Schrag, Daniel P. (2013): The danger of overvaluing methane's influence on future climate change. In: *Climatic Change* 120 (4), S. 903–914. DOI: 10.1007/s10584-013-0861-x.
- [15] Ravina, Marco; Genon, Giuseppe (2015): Global and local emissions of a biogas plant considering the production of biomethane as an alternative end-use solution. In: *Journal of Cleaner Production* 102, S. 115–126. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.04.056.
- [16] Patterson, Tim; Esteves, Sandra; Dinsdale, Richard; Guwy, Alan (2011): Life cycle assessment of biogas infrastructure options on a regional scale. In: *Bioresource Technology* 102 (15), S. 7313–7323. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.04.063.
- [17] Myhre et al. (2013): Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [18] Zhou, Kui; Chaemchuen, Somboon; Verpoort, Francis (2017): Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79, S. 1414–1441. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.198.
- [19] Schöny, Gerhard; Dietrich, Florian; Fuchs, Johannes; Pröll, Tobias; Hofbauer, Hermann (2017): A multi-stage fluidized bed system for continuous CO₂ capture by means of temperature swing adsorption – First results from bench scale experiments. In: *Powder Technology* 316, S. 519–527. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.066.
- [20] Strauß, Karl: *Kraftwerkstechnik. Zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. 7. Auflage (VDI-Buch).
- [21] Choi, Sunho; Drese, Jeffrey H.; Jones, Christopher W. (2009): Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. In: *ChemSusChem* 2 (9), S. 796–854. DOI: 10.1002/cssc.200900036.
- [22] Richner, Gilles; Puxty, Graeme; Carnal, Amanda; Conway, William; Maeder, Marcel; Pearson, Pauline (2015): Thermokinetic properties and performance evaluation of benzylamine-based solvents for CO₂ capture. In: *Chemical Engineering Journal* 264, S. 230–240. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.067.
- [23] Fernandes, Debra; Conway, William; Burns, Robert; Lawrance, Geoffrey; Maeder, Marcel; Puxty, Graeme (2012): Investigations of primary and secondary amine carbamate stability by 1H NMR spectroscopy for post combustion capture of carbon dioxide. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 54, S. 183–191. DOI: 10.1016/j.jct.2012.03.030.
- [24] Veneman, Rens; Frigka, Natalia; Zhao, Wenying; Li, Zhenshan; Kersten, Sascha; Brillman, Wim (2015): Adsorption of H₂O and CO₂ on supported amine sorbents. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 41, S. 268–275. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.07.014.
- [25] Bathen, Dieter; Breitbach, Marc (2001): *Adsorptionstechnik*. Berlin [etc.]: Springer (VDI).
- [26] Rouquérol, Françoise (2014): *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. 2nd ed. Kidlington, Oxford: Academic Press.

-
- [27] Khot, Kalpesh M.; Heer, Parminder Kaur K. S.; Biniwale, Rajesh B.; Gaikar, Vilas G. (2014): Equilibrium Adsorption Studies of CO₂, CH₄, and N₂ on Amine Functionalized Polystyrene. In: Separation Science and Technology 49 (15), S. 2376–2388. DOI: 10.1080/01496395.2014.918145.
- [28] Sutanto, S.; Dijkstra, J. W.; Pieterse, J.A.Z.; Boon, J.; Hauwert, P.; Brilman, D.W.F. (2017): CO₂ removal from biogas with supported amine sorbents: First technical evaluation based on experimental data. In: Separation and Purification Technology 184, S. 12–25. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.04.030.
- [29] Serna-Guerrero, Rodrigo; Belmabkhout, Youssef; Sayari, Abdelhamid (2010): Modeling CO₂ adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1. A semi-empirical equilibrium model. In: Chemical Engineering Journal 161 (1-2), S. 173–181. DOI: 10.1016/j.cej.2010.04.024.
- [30] Knöfel, Christina; Martin, Céline; Hornebecq, Virginie; Llewellyn, Philip L. (2009): Study of Carbon Dioxide Adsorption on Mesoporous Aminopropylsilane-Functionalized Silica and Titania Combining Microcalorimetry and in Situ Infrared Spectroscopy. In: J. Phys. Chem. C 113 (52), S. 21726–21734. DOI: 10.1021/jp907054h.
- [31] DIN 1319-1 : 1999-02.
- [32] DIN 1319-4 : 1999-02.
- [33] Czichos, Horst (op. 2008): Mechatronik. Grundlagen und Anwendungen technischer Systeme. 2., aktualisierte und erweiterte Aufl. Wiesbaden: Vieweg-Teubner (Studium).
- [34] Veneman, R.; Hilbers, T.; Brilman, D.W.F.; Kersten, S.R.A. (2016): CO₂ capture in a continuous gas–solid trickle flow reactor. In: Chemical Engineering Journal 289, S. 191–202. DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.066.
- [35] Alesi, W. Richard; Kitchin, John R. (2012): Evaluation of a Primary Amine-Functionalized Ion-Exchange Resin for CO₂ Capture. In: Ind. Eng. Chem. Res. 51 (19), S. 6907–6915. DOI: 10.1021/ie300452c.
- [36] Baehr, Hans Dieter; Stephan, Karl (2010): Wärme- und Stoffübertragung. Mit zahlreichen Tabellen sowie 62 Beispielen und 94 Aufgaben. 7., neu bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [37] Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R.; Niessner, R. (2013): Instrumentelle Analytik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [38] Elster: Datenblatt Typ BK2,5 und BK2,5T, abgerufen am 11.04.2017 auf: <https://www.elster-instrument.com>
- [39] Siemens: Gerätehandbuch Ultramat 23, C79000-G5200-C216-05, 01/2015.
- [40] Rosemount: Model NGA 2000 NDIR, Instruction Manual, 748332-F, April 2003.
- [41] MKS Instruments: Benutzerhandbuch 1179B/ 1479B/2179B, Ausgabe 08/2004.
- [42] Bronkhorst: Datasheet F-201CS.

- [43] Gibson, J. A. A.; Gromov, A. V.; Brandani, S.; Campbell, E. E. B. (2017): Comparison of amine-impregnated mesoporous carbon with microporous activated carbon and 13X zeolite for biogas purification. In: *J Porous Mater* 101, S. 251. DOI: 10.1007/s10934-017-0387-0.
- [44] Park, Yongha; Ju, Youngsan; Park, Dooyong; Lee, Chang-Ha (2016): Adsorption equilibria and kinetics of six pure gases on pelletized zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂. In: *Chemical Engineering Journal* 292, S. 348–365. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.046.
- [45] Wang, Lu; Liu, Zhen; Li, Ping; Yu, Jianguo; Rodrigues, Alirio E. (2012): Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process. In: *Chemical Engineering Journal* 197, S. 151–161. DOI: 10.1016/j.cej.2012.05.017.
- [46] Netzsch: Gerätehandbuch STA 409 PC „Luxx“.
- [47] Agilent Technologies: Operating Instructions Flowmeter ADM1000, third edition, June 2003.
- [48] MKS Instruments: Product Data Sheet Type 1179A, 11/2015.
- [49] MKS Instruments: Product Data Sheet Type MF1, 5/2016.
- [50] Horstmeier, J. F.; Gomez Lopez, A.; Agar, D. W. (2016): Performance improvement of vacuum swing adsorption processes for CO₂ removal with integrated phase change material. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 47, S. 364–375. DOI: 10.1016/j.ijggc.2016.02.013.
- [51] Sutanto, S.; Dijkstra, J. W.; Pieterse, J.A.Z.; Boon, J.; Hauwert, P.; Brilman, D.W.F. (2017): CO₂ removal from biogas with supported amine sorbents: First technical evaluation based on experimental data. In: *Separation and Purification Technology* 184, S. 12–25. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.04.030.
- [52] Silva, José A.C.; Schumann, Kristin; Rodrigues, Alirio E. (2012): Sorption and kinetics of CO₂ and CH₄ in binderless beads of 13X zeolite. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 158, S. 219–228. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.042.