

Diplomarbeit

Gasaufbereitung für die Fischer- Tropsch-Synthese

Peter Klaus Pölzl

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplomingenieurs unter der Leitung von

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

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

Krems, im Mai 2012

Peter Pölzl

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Hermann Hofbauer, Vorstand des Instituts für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, für die interessante Themenstellung und die Ermöglichung dieser Arbeit recht herzlich bedanken.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Dr. Reinhard Rauch, der mir jederzeit mit wissenschaftlichem Rat zur Verfügung stand, für die Betreuung und Anregungen zum Thema.

Danken möchte ich auch dem ganzen Team der Firma Bioenergy2020+ GmbH am Standort Güssing, das zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen hat. Namentlich erwähnen möchte ich an dieser Stelle Herrn Dipl.Ing. Gerald Weber, der jederzeit für Hilfestellungen und Gespräche zum Thema zur Verfügung stand.

In besonderer Weise möchte ich mich bei meiner Familie bedanken: Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung dieser Ausbildungslaufbahn mit Universitätsabschluss und für die liebevolle Unterstützung während dieser Zeit. Bei meinen Brüdern Martin und Andreas bedanke ich mich für alle Ratschläge und Hilfestellungen und auch für Ihre Vorbildwirkung in Bezug auf den universitären Bildungsweg. Einen letzten dankbaren Gruß möchte ich auch auf diese Weise noch einmal an meinen Vater richten, der uns während dieser Arbeit krankheitsbedingt verlassen hat müssen.

Kurzfassung

Die Firma Bioenergy 2020+ GmbH arbeitet an der Entwicklung der Fischer-Tropsch Synthese zur Herstellung von BtL-Kraftstoffen (Biomass to Liquid). In der Stadt Güssing ist hierfür eine Pilotanlage in Betrieb, welche als Rohstoff einen Teil des Produktgases des Biomassekraftwerks vor Ort zur Synthese verwendet.

Einen wichtigen Bestandteil der Fischer-Tropsch-Anlage stellt die Gasreinigung dar, vor allem auch auf dem Weg zur Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Ein Prozessabschnitt der Gasreinigung ist ein Aktivkohle Filter, der zur Abscheidung von Teeren und Schwefelverbindungen dient. Bisherige Erfahrungen mit der Aktivkohle haben gezeigt, dass diese nach längstens sechs Tagen Betrieb ersetzt werden muss, da die maximale Beladung erreicht wird und erste Gaskomponenten durchzubrechen beginnen.

Im Zuge dieser Arbeit werden verschiedene mögliche Regenerationsverfahren für den Aktivkohlefilter untersucht. Zuerst wurden die klassischen Verfahrensweisen, die Temperaturwechsel-Desorption und die Druckwechsel-Desorption untersucht. Dazu wurden Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen beziehungsweise Drücken durchgeführt. Anschließend sollten diese beiden Verfahren auch kombiniert werden, um den Einfluss auf den Regenerationserfolg beurteilen zu können. Eine Erkenntnis die bei beiden Verfahrensvarianten deutlich wurde, war die Notwendigkeit eines Fluidstromes, um das Desorbat aus der Schüttung abtransportieren zu können. Auch dazu wurden verschiedene Versuchskonfigurationen untersucht.

Schlussfolgernd von den erarbeiteten Ergebnissen wurde in die bestehende Gasreinigung der FT-Pilotanlage eine Regenerationsmöglichkeit der Aktivkohle auf Basis des Temperaturwechseldesorptionsverfahrens, kombiniert mit Inertgas-Spülung, integriert.

Abstract

The company Bioenergy 2020+ GmbH is working on the development of the Fischer-Tropsch synthesis for the production of BtL-Fuels (Biomass to Liquid). In the town of Güssing a pilot plant is in operation, which uses a part of the product gas of the biomass power plant as a raw material for the synthesis.

An important part of the Fischer-Tropsch plant is the gas cleaning, especially on the way to get economically profitable. A section of the gas cleaning process is an activated carbon filter that is used for the deposition of tar and sulfur compounds. Previous experiences with the activated carbon have shown that it has to be replaced after a maximum of six days of operation, since the maximum concentration is achieved and breakthrough of the first gas components occurs.

In progress of this work, several possible regeneration methods are examined for the activated carbon filter. First, the classical procedures, the Temperature Swing Desorption and the Pressure Swing Desorption were investigated. With a view to this experiments at different temperatures or pressures were performed. Subsequently, these two methods were combined to assess the impact on the regeneration success. In both process variants the need for a fluid stream to carry away the desorbate from the bed turned out. Therefore different experimental configurations were investigated as well.

In conclusion of these results a regeneration ability based on the Temperature Swing Adsorption process, combined with an inert gas purge, was integrated in the existing gas cleaning of the FT pilot plant.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Theoretische Grundlagen.....	6
2.1. Aktivkohle	6
2.1.1. Sorten von Aktivkohlen und deren Verwendung	7
2.1.2. Adsorption von Schwefelverbindungen und Aromaten.....	8
2.2. Regenerierung	10
2.2.1. Temperaturwechseldesorption	11
2.2.2. Druckwechseldesorption	12
3. Versuchsdurchführungen	13
3.1. Aktivkohle Proben	13
3.1.1. Bestimmung der Schüttdichte der Aktivkohle Proben	14
3.1.2. Rückschlüsse auf die Beladung - Adsorptionskapazität	17
3.2. Regeneration durch Temperatur.....	18
3.2.1. Desorption bei 140, 160 und 180 Grad Celsius	20
3.2.2. Desorption bei 70 Grad Celsius	22
3.2.3. Desorption bei 130 Grad Celsius	23
3.2.4. Desorption einer Schüttung	24
3.2.5. Zwei Versuche bei gleichem Temperaturniveau	25
3.3. Regeneration durch Vakuum.....	26
3.3.1. Desorption bei 100 Millibar	28
3.3.2. Desorption bei 40 Millibar	31

3.4.	Regeneration durch Temperatur und Vakuum	31
3.4.1.	Desorption bei 70 Grad Celsius und 100 Millibar mit Leckluftstrom	32
3.4.2.	Desorption bei 70 Grad Celsius und 700 Millibar mit Leckluftstrom (siehe Tabelle A-25)	33
3.4.3.	Desorption bei 70 Grad Celsius und 500 Millibar mit Leckluftstrom – größere Probenmenge (siehe Tabelle A-26)	34
3.5.	Regeneration durch Temperatur und Spülgas	35
3.5.1.	Gewählte Volumenströme	37
3.5.2.	Desorption bei 70 °C mit 100 Liter pro Stunde i.N. Stickstoff (siehe Tabelle A-27)	39
3.5.3.	Desorption bei 70 °C mit 3 Liter pro Stunde i.N. Stickstoff (siehe Tabelle A-28)	39
3.5.4.	Vergleich der weiteren Desorptionsversuche (siehe Tabelle A-29 bis Tabelle A-36)	39
4.	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1.	Ungenauigkeitsabschätzung der Versuche	41
4.2.	Notwendigkeit von Langzeitversuchen	42
4.3.	Integration in die Pilotanlage	43
4.4.	Abschätzung der Regenerationszeit	45
5.	Zusammenfassung und Ausblick	47
6.	Literaturverzeichnis	49
7.	Abbildungsverzeichnis	51
8.	Tabellenverzeichnis	53

A. Anhang	55
A.1. Fließbilder	55
A.2. Versuchsergebnisse	58
A.2.1. Schüttdichte:.....	58
A.2.2. Desorption nach Temperaturwechselverfahren:	60
A.2.3. Desorption nach Druckwechselverfahren	64
A.2.4. Desorptionsversuche durch Temperatur und Vakuum.....	65
A.2.5. Desorptionsversuche durch Temperatur und Spülgas	66

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Fischer-Tropsch-(FT-)Synthese hat bereits eine lange Geschichte. Erste Entwicklungen entstanden zwischen 1910 und 1926. Die Industrialisierung des Prozesses fand von 1927 bis 1945 statt. In früheren Zeiten waren vor allem die Synthesegasproduktion aus Methan und Kohle, und die anschließende Umwandlung in Treibstoffe und Chemikalien als Ersatz für Rohöl von Interesse. In heutigen Entwicklungsarbeiten soll Biomasse in flüssige und gasförmige Bioenergieträger umgewandelt werden, da diese im Vergleich zu anderen neuen Energieträgern in die vorhandene Infrastruktur integriert werden können. [7],[10],[14]

In Güssing wurde eine FT-Pilotanlage mit einer Produktionskapazität von 2,5 kg pro Tag realisiert. Als Feed-Gas wird das vor Ort produzierte Produktgas der Biomassevergasungsanlage, welche auf Basis der Wirbelschicht-Dampfvergasung arbeitet, verwendet. Mit dieser Demonstrationsanlage mit einer Leistung von 8 MW wird Öko-Strom (Elektrische Leistung 2 MWel) und Wärme (4,5 MWth) erzeugt und in das öffentliche Stromnetz bzw. in ein Fernwärmenetz eingespeist. Das Fließbild der Anlage ist in Abbildung 1-1 dargestellt. Da das produzierte Synthesegas praktisch keinen Stickstoff enthält, ist dieses gut geeignet zur Herstellung von verschiedenen Syntheseprodukten, wie unter anderem von Fischer-Tropsch-Kraftstoff (BioFit). [13]

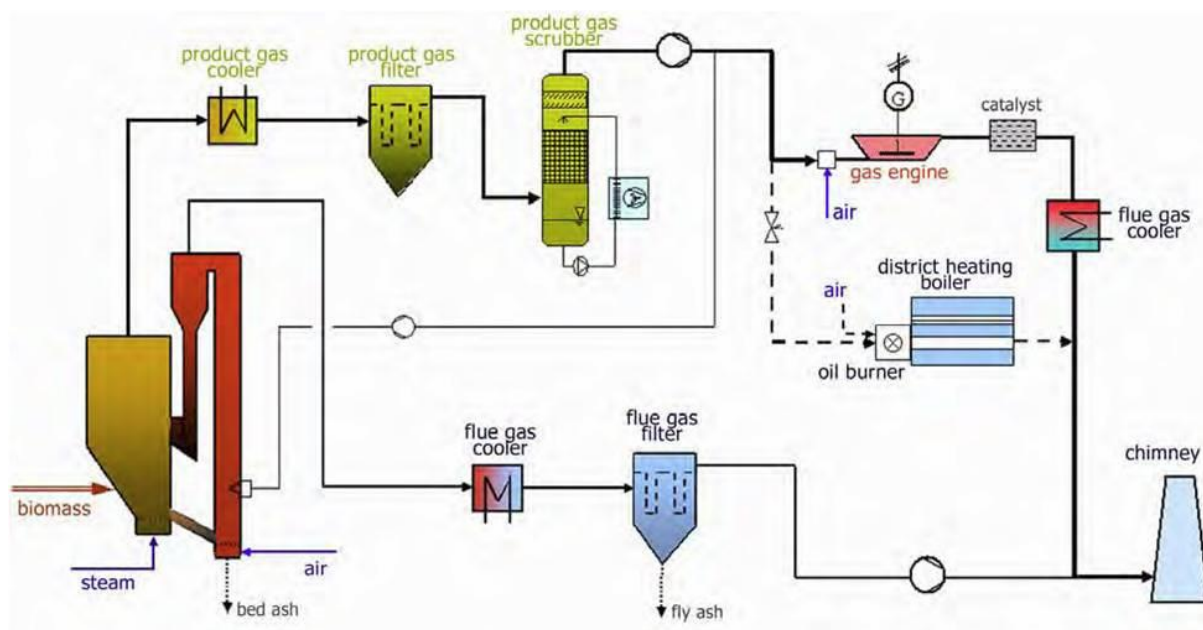


Abbildung 1-1 Fließschema der Biomassevergasungsanlage in Güssing [13]

Ein wesentlicher Bestandteil der FT-Pilotanlage ist die dazu benötigte Gasreinigung, da für die FT Synthese ein annähernd Schwefel- sowie Benzol-, Toluol-, Xylol- und Naphthalin- (BTXN-) freies Gas benötigt wird [14], [17]. Es können zwar keine allgemein gültigen Grenzwerte für Verunreinigungen in FT-Feedgas angegeben werden, in Tabelle 1-1 aus [5] wird allerdings versucht, einen Anhaltspunkt für benötigte Reinheitsanforderungen zur FT-Synthese zusammenzustellen.

Verunreinigung	Reinheitsniveau
H ₂ S + COS + CS ₂	< 1 ppmV
NH ₃ + HCN	< 1 ppmV
HCl + HBr + HF	< 10 ppbV
Alkalimetalle	< 10 ppbV
Feststoffe	Im wesentlichen vollständig
Organische Verbindungen (Teere)	Unter den Taupunkt
- Class 2 (Heteroatome)	< 1 ppmV

Tabelle 1-1 Benötigte Reinheitsniveaus für Fischer-Tropsch Feed-Gas aus [5]

Im Vergleich dazu sind in Tabelle 1-2 aus [3] typische Verunreinigungen von Rohgasen aus Biomassevergasungsanlagen angegeben. Daraus resultiert, dass die Gasreinigung einen komplexen und vor allem auch kostenintensiven Anlagenteil darstellt.

Partikel	g/Nm ³	10-100
Teere (inkl. BTX)	g/Nm ³	2-20
Ammoniak	ppm	200-2.000
HCN	ppm	10-100
H ₂ S	ppm	50-100
COS	ppm	2-10
Halogene	ppm	0-300
Alkalimetalle	ppm	0,5-5

Tabelle 1-2 Typische Verunreinigungen in einem Rohgas aus der Biomassevergasung [3]

Die Gasreinigung der Biomassevergasungsanlage in Güssing besteht aus einem Produktgasfilter, in dem die Entstaubung erfolgt, und einem Gaswäscher, in dem kondensierende Teere abgeschieden werden. Für den Gasmotor kann so die geforderte Gasqualität erreicht werden. Das Feed-Gas für die FT-Pilotanlage wird nach diesen Reinigungsschritten entnommen. Zur weiteren Gasreinigung sind aktuell ein RME-Wäscher, ein Adsorber mit Aktivkohle, ein Zinkoxid und zwei Kupferoxid Reaktoren in die FT-Anlage integriert. In Abbildung 1-2 ist ein vereinfachtes Schema der Pilotanlage dargestellt, zusätzlich ist im Anhang in Abbildung A-2 das Fließschema der Pilotanlage zu finden.

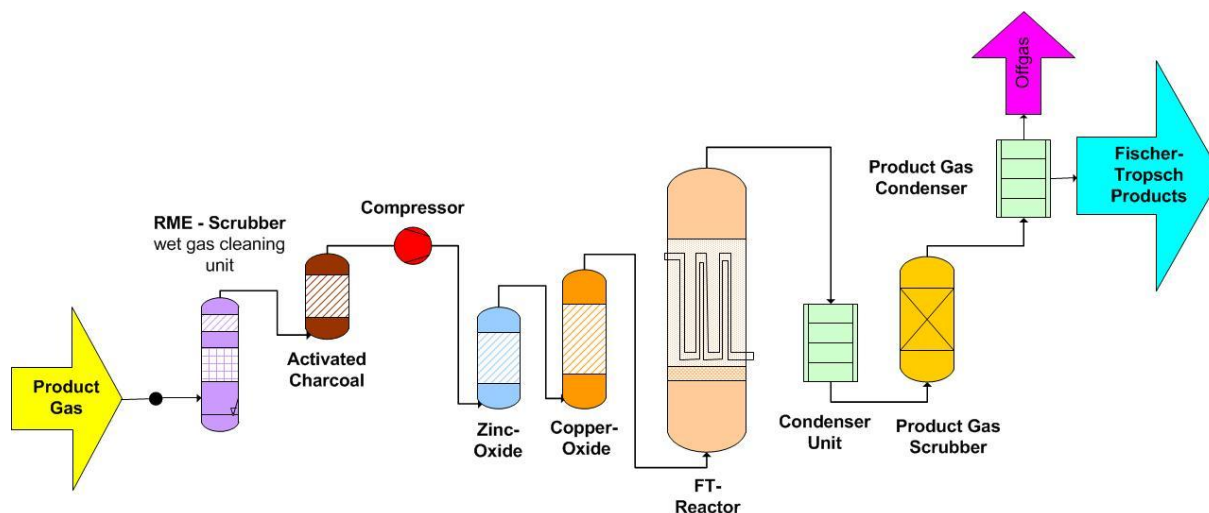


Abbildung 1-2 Vereinfachtes Fließschema der FT-Pilotanlage

Der Aktivkohle-Adsorber stellt aktuell den einzigen Anlagenteil dar, welcher nicht kontinuierlich betrieben werden kann, da die Aktivkohle derzeit nach längstens sechs Tagen Betrieb bei einem Volumenstrom von $5 \text{ m}^3/\text{h}$ i. N. gewechselt werden muss. Nach diesem

Zeitraum beginnen erste Verunreinigungsbestandteile durch das Festbett durchzubrechen. Dies führt einerseits dazu, dass das ständige Wechseln und Entsorgen der Aktivkohle klarerweise die Betriebskosten einer solchen Anlage deutlich beeinflusst. Andererseits muss aufgrund dessen die Produktion der Anlage für den Zeitraum des Aktivkohlewechsels angehalten werden.

In dem Bericht zur Gasreinigung der FT-Pilotanlage Güssing [17] sind Angaben über die Effektivität der einzelnen Gasreinigungskomponenten zu finden. Die rot markierten Zahlen weisen auf jenen Anlagenteil hin, wo die maßgebliche Abscheidung der jeweiligen Komponente stattfindet. Für diese Arbeit von Interesse sind vor allem die Daten über die Schwefelabscheidung (siehe Tabelle 1-3) und die BTXN-Abscheidung (siehe Tabelle 1-4) jeweils über den Aktivkohle-Adsorber. Die fett gedruckten Zahlen deuten darauf hin, dass diese Komponente entstanden ist oder emittiert wurde. Daraus wird ersichtlich, dass das Aktivkohlefestbett bei den zugrunde liegenden Messungen bereits so weit beladen war, dass Thiophen, Benzothiophen sowie Benzol durchzubrechen begannen.

Messstelle	(HDS-ZnO bei 230°)	vor AK	nach AK	nach HDS-ZnO	nach	nach
					CuO 1	CuO 2
Schwefel gesamt	[ppm]	109,752	2,807	2,675	0,032	0,003
Schwefel-wasserstoff	[ppm]	107,399	0,037	0	0,017	0
Carbonyl-sulfid	[ppm]	1,391	1,321	0	0,007	0
Methyl-mercaptan	[ppm]	0,023	0	0	0	0
Ethyl-mercaptan	[ppm]	0	0	0,993	0	0
Schwefelkohlenstoff	[ppm]	0	0,021	0	0	0
Thiophen	[ppm]	0,932	1,415	1,644	0	0
Diethylsulfid	[ppm]	0	0	0,036	0	0
Benzothiophen	[ppm]	0,007	0,013	0,003	0,007	0,003

Tabelle 1-3 Schwefelabscheidung der Gasreinigung der FT-Pilotanlage in Güssing [17]

Messstelle	Benzol	Toloul	Xylol	Naphthalin
(HDS-ZnO bei 230°C)	[g/Nm3]	[g/Nm3]	[g/Nm3]	[g/Nm3]
Rohgas	8,05	1,41	0,42	0,88
vor AK (nach RME-Wäscher)	1,61	0,04	0	0,02
nach AK	3,06	0,01	0	0,01
nach HDS-ZnO	3,12	0	0	0

Tabelle 1-4 BTXN-Abscheidung der Gasreinigung der FT-Pilotanlage in Güssing [17]

Im Vergleich dazu sind in Tabelle 1-5 Messungen der Schwefelkomponenten nach dem Aktivkohlefilter nach einem, zwei und 3 Tagen Betriebszeit der Aktivkohle angegeben. Daraus erkennt man, dass mit Aktivkohle alle gemessenen Schwefelkomponenten, außer Carbonylsulfid, bis unter die Nachweisgrenze des Messgerätes abgeschieden werden können.

Betriebszeit AK in Tagen	H2S ppm	COS ppm	Methylmercaptan ppm	Ethylmercaptan ppm	CS2 ppm	Propylmercaptan ppm	Thiophen ppm	Butylmercatan ppm	Tetrahydrothiophen ppm
1	na	0,2884	na	na	na	na	na	na	na
2	na	0,186	na	na	na	na	na	na	na
3	na	0,2787	na	na	na	na	na	na	na
na...not available									

Tabelle 1-5 Messungen der Schwefelkomponenten nach 1, 2 und 3 Tagen Betriebszeit

In dieser Arbeit soll nun eine erste Abschätzung über die Möglichkeit der Regeneration der Aktivkohle getroffen werden. Dazu sollen die grundsätzlichen Möglichkeiten zur Desorption eines Aktivkohlefestbettes eruiert und im Labormaßstab untersucht werden. In weiterer Folge wird ein kontinuierlicher Betrieb der FT-Pilotanlage angestrebt. Dadurch soll schließlich ein wesentlicher Fortschritt in Richtung Wirtschaftlichkeit der Herstellung von BioFit erzielt werden.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen Literaturangaben über Aktivkohle, über die Schwefelwasserstoffadsorption und die Adsorption von Aromaten an Aktivkohlen zusammengefasst dargestellt werden. Ferner werden die grundsätzlich möglichen Regenerationsverfahren von Adsorbentien erörtert.

2.1. Aktivkohle

Adsorbentien sind Stoffe, die aufgrund großer innerer Oberflächen, welche durch ein Porensystems im Nanometerbereich erzielt werden, im wesentlichen drei Effekte erzielen, um Gasgemische auftrennen zu können. Diese sind der Gleichgewichtseffekt, bei dem eine Komponente stärker an das Adsorbens gebunden wird als andere, der sterische Effekt, bei dem Moleküle aufgrund ihrer Größe die Poren nicht passieren können, und der kinetische Effekt, bei dem Moleküle unterschiedlich schnell in das Porensystem diffundieren. [18]

Bereits 1785 wurde die adsorbierende Wirkung von Holzkohle, dem Vorläufer der Aktivkohle, erkannt [2]. Heute ist Aktivkohle ein häufig verwendetes technisches Adsorbens, welches sich durch eine besonders große spezifische Oberfläche von bis zu 1500 Quadratmeter pro Gramm auszeichnet. Diese Werte werden durch ein verzweigtes Porensystem, welches von sogenannten Makroporen über Meso-, Mikro- und letztendlich Submikroporen führt, erreicht. In Abbildung 2-1 ist das Porensystem mit den zugehörigen Porenklassen dargestellt. Die Oberflächen enthalten nicht abgesättigte Kohlenstoffatome, die die aktiven Zentren darstellen. Aktivkohlen werden aus kohlenstoffhaltigen Materialien (Holz, Steinkohle, Petrolkoks, etc.) hergestellt und haben einen Kohlenstoffgehalt von über 95 Prozent, der Rest sind Asche, anorganische Salze, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff. Der Kohlenstoff ist in Form von Graphitkristallen vorhanden, im Gegensatz zu Graphit weisen die Sechsring-Flächen mit einem Durchmesser von 2 bis 3 Nanometer allerdings keine Raumordnung auf. [4],[11],[19]

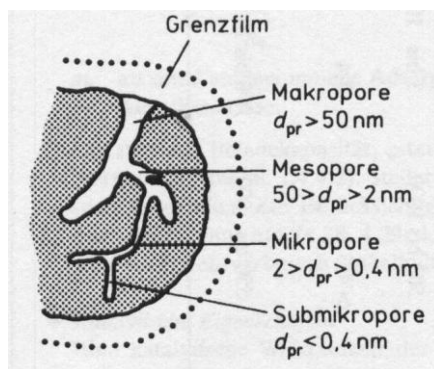


Abbildung 2-1 Einteilung der Porenklassen [18]

Eine generelle Charakterisierung von Adsorbentien erfolgt nach der Partikelgrößenverteilung, der Dichte, der Porosität, der inneren Oberfläche und der Porenradienverteilung. Für die Partikelgröße findet man als Angaben den Modalwert, den mittleren Partikeldurchmesser oder Partikelgrößenbereiche. Bei der Dichte muss zwischen Dichte-Werten für Einzelpartikel, wie der Materialdichte, der Partikeldichte und der Korndichte und Dichte-Angaben über die Schüttung, wie der Schüttdichte, der Filterschüttdichte und der Rütteldichte unterschieden werden. Bei der Porosität gibt es partikelspezifisch die innere Porosität und schüttungsspezifisch den Lückengrad des Festbetts. Genaue Beschreibungen und Definitionen zu diesen Werten sind in [4] zu finden.

2.1.1. Sorten von Aktivkohlen und deren Verwendung

Verwendet werden Aktivkohlen pulverförmig als Pulverkohle (DIN EN 12903), körnig als Granulat, als Formkohle (DIN EN 12915) und in neueren Verfahren auch als Aktivkohlefasern und -matten. Pulverkohlen werden chemisch aktiviert, wobei Chemikalien Wasserstoff- und Sauerstoffatome entfernen. Aktivkohlegranulate werden durch Gasaktivierung hergestellt. Hier wird durch partielle Vergasung die innere Oberfläche vergrößert und aktiviert. [4],[11],[19]

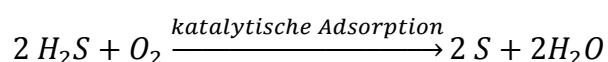
Eingesetzt werden Aktivkohlen sowohl für Flüssigkeiten, als auch für Gase und Dämpfe. Sie sind besonders geeignet zur Adsorption von unpolaren organischen Adsorptiven. Daraus resultieren als Anwendungsbereiche die Abluft- und Gasreinigung, die Lösemittelrückgewinnung, die Anwendung als Atemschutzfilter und Filter für Belüftungsanlagen, sowie die Trennung von Gasmischen. In der Wasseraufbereitung

werden sie zur Entölung, Entfettung, Entfärbung, Entfernung von organischen Substanzen sowie zur Chlor- und Ozonentfernung verwendet. Bei höheren Temperaturen sind Aktivkohlen aufgrund der Gefahr der Selbstentzündung nur begrenzt einsetzbar. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität und Abriebfestigkeit werden Aktivkohlen hauptsächlich in Festbett-Anwendungen verwendet. [2],[4],[19]

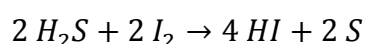
Für weitere Anwendungsmöglichkeiten werden imprägnierte Aktivkohlen hergestellt. Dazu werden meist anorganische Substanzen wie Ag, Cu, S, Zn oder I als Imprägnierung verwendet. Dadurch werden beispielsweise in der Abgasreinigung Schadstoffe durch chemische beziehungsweise katalytische Umwandlung adsorbiert. Im Gegensatz dazu lassen sich durch Maskierung der aktiven Zentren auf der inneren Oberfläche die adsorptiven Bindungskräfte reduzieren, um eine bessere Desorbierbarkeit zu ermöglichen. [4]

2.1.2. Adsorption von Schwefelverbindungen und Aromaten

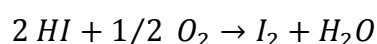
Für das Entfernen von Schwefelwasserstoff werden entweder engporige Aktivkohlen mit geringer katalytischer Aktivität, oder weitporige Produkte mit großem Gesamtporenvolumen und hoher katalytischer Wirksamkeit zur Schwefelwasserstoff-Oxidation verwendet. Technisch am häufigsten angewendet wird das Prinzip der Adsorptionskatalyse [12]. In [19] ist die Oxidation von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff angegeben:



Durch Imprägnierung der Aktivkohle mit Jod (I_2) beziehungsweise auch mit Kaliumjodid ($KI \cdot I_2$) kann folgende Reaktion erzielt werden, um die Abtrennung von Schwefelwasserstoff zu verbessern:



Um die Imprägnierungskomponente I_2 wieder zu aktivieren wird ebenfalls Sauerstoff benötigt. Die Oxidation erfolgt nach folgender Reaktion:



Nach dem Prinzip der Adsorptionskatalyse können Schwefelbeladungen von bis zu 120 Prozent erzielt werden. Die Eigenschaften des Aktivkohle-Katalysators werden durch den gebildeten Schwefel verändert, das Gesamtporenvolumen wird mit zunehmender Beladung verringert, wobei das Porenvolumen mit Porenradien kleiner 10 Nanometer am stärksten reduziert wird. Nur bei sehr hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 1 bis 4 Volumenprozent wurde im Gegensatz dazu eine bevorzugte Schwefelbeladung in den Makroporen ermittelt. Unterhalb von 120 Grad Celsius wird auch eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Schwefelbeladung erwähnt. [12]

Es wird angegeben, dass auch unter Abwesenheit von Sauerstoff, durch Wechselwirkungen zwischen dem adsorbierten Schwefelwasserstoff und Oberflächengruppen der Aktivkohlen, schon bei Raumtemperatur irreversible Restbeladungen verursacht werden können. Der Schwefelwasserstoff wird dabei auf der Oberfläche des Adsorbens zumindest teilweise in Schwefel umgewandelt. Als Grund dafür werden Oberflächenoxide vermutet. Bei höheren Temperaturen von über 300 Grad Celsius reagiert Schwefelwasserstoff mit dem Kohlenstoffgerüst der Aktivkohle, wobei Schwefel-Kohlenstoff-Komplexe und Schwefelkohlenstoff gebildet werden. [12]

Für die Regeneration von mit Schwefelwasserstoff beladener Aktivkohle reicht eine leicht erhöhte Temperatur oder ein Druckwechselprozess, wenn dieser adsorptiv gebunden ist. Findet der Prozess der katalytischen Schwefelwasserstoff-Oxidation statt ist eine Desorption bei höheren Temperaturen von etwa 400 bis 500 Grad Celsius, oder eine Extraktion mit Lösungsmitteln notwendig [12]. In [19] wird allerdings angegeben, dass die Desorption der chemisorbierten Substanzen an imprägnierter Aktivkohle unmöglich oder nicht sinnvoll ist, und diese daher nach ihrer Verwendung meist thermisch entsorgt werden.

Für organische Substanzen weist Aktivkohle bereits bei niedrigen Fluidkonzentrationen hohe Beladungen auf, da durch die Polarität der Oberfläche hohe Bindungsenergien gegenüber organischen Verbindungen erzielt werden. Aromaten werden besser adsorbiert als Aliphaten mit vergleichbarer molarer Masse, da Wechselwirkungen zwischen dem π -Elektronensystem des Adsorptivs und der graphitähnlichen Struktur des Adsorbens auftreten. [4]

2.2. Regenerierung

Die Regeneration eines Adsorbens kann grundsätzlich durch Temperaturerhöhung, Druckerniedrigung oder durch Änderung der Zusammensetzung der fluiden Phase erfolgen. Allen Desorptionsverfahren liegt das Prinzip des kleinsten Zwanges von LeChatelier zugrunde: Durch Aufprägen eines äußeren Zwanges wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Beladung des Adsorbens und Konzentration des Adsorptivs in der Gasphase in die gewünschte Richtung verschoben. [20]

Wird die Adsorption batchweise, also mit einem batch-Betrieb bezüglich des Adsorbens und einem kontinuierlichen Betrieb bezüglich der Abgeberphase, wie dies in dieser Arbeit geplant ist, betrieben, so sind zur Desorption das Temperaturwechsel-Verfahren, das Druckwechsel-Verfahren, das Konzentrationswechsel-Verfahren und Kombinationen dieser Verfahren möglich. In der Praxis wird das Adsorptiv grundsätzlich nicht vollständig entfernt, sondern man nimmt eine gewisse Restbeladung in Kauf, um den Desorptionsaufwand zu begrenzen. In Prozessen realisiert findet man dynamische Kapazitäten die zwischen 20 und 70 Prozent der Gleichgewichtsbeladung entsprechen. [11], [19]

Im Folgenden sollen das Druckwechsel-Verfahren und das Temperaturwechsel-Verfahren näher betrachtet werden, da in der Gasphasen-Adsorption fast ausschließlich diese beiden Verfahren eingesetzt werden und Konzentrationswechsel nur als Begleiterscheinung auftreten. Konzentrationswechselverfahren dominieren bei Anwendungen in der flüssigen Phase, da hier der Druckeinfluss minimal ist und thermische Verfahren auf Grund der großen Wärmekapazität nachteilig sind. Die unterschiedlichen Mechanismen werden in Abbildung 2-2 deutlich: Bei der Druckwechseldesorption wird der Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase möglichst isotherm reduziert und damit das Adsorptionsgleichgewicht in Richtung Desorption verschoben. Bei der Temperaturwechseldesorption wird diese Gleichgewichtsverschiebung mit einer Verringerung der Beladung durch einen Sprung auf eine andere Isotherme erreicht. [4], [20]

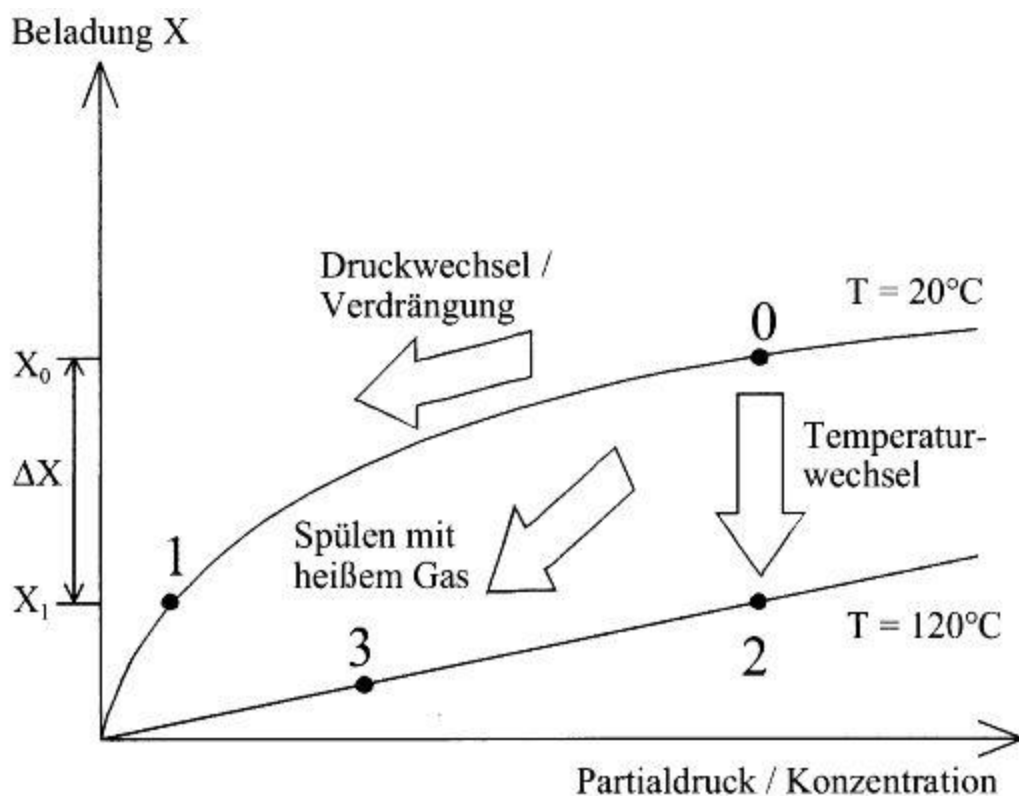


Abbildung 2-2 Prinzip der Desorptionsverfahren in der Isothermendarstellung [4]

2.2.1. Temperaturwechseldesorption

Bei dem Temperaturwechselverfahren wird die Temperatur des beladenen Adsorbens erhöht, um seine Beladefähigkeit für das Adsorptiv herabzusetzen. Die dafür nötige Energiezufuhr kann indirekt über Heizflächen wie einer Wandheizung oder eingebauten Wärmetauschern erfolgen, oder direkt durch spülen mit einem heißen Inertgas oder Wasserdampf. Die typische Zykluszeit dieser Verfahren liegt in der Größenordnung von Stunden.

Bei der direkten Wärmezufuhr, welche in der Praxis überwiegend eingesetzt werden, dient das Heizmedium gleichzeitig als Transportmittel, um die desorbierten Dämpfe auszutragen und den Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase herabzusetzen. Ein Problem der Heißgasdesorption stellt die geringe Wärmekapazität der Spülgase dar, was zu großen Spülgasmengen führt. Durch möglichst hohe Temperaturen wird dieser Tatsache entgegengewirkt.

Die indirekte Wärmezufuhr hat im Vergleich dazu den Vorteil, dass dadurch der Spülgasverbrauch wesentlich verringert werden kann. Große Adsorber lassen sich allerdings auf diese Weise nicht regenerieren, da die meisten Adsorbentien, wie auch Aktivkohle, schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Der Einbau von Heizelementen im Inneren der Schüttung wird kaum als Alternative gesehen, da dies zu Problemen mit lokalen Überhitzungen, unerwünschten Kurzschlussströmungen sowie zu Schwierigkeiten beim Befüllen der Adsorber führt. Alternative Beheizungsmöglichkeiten sind durch Einleitung von elektrischem Strom bei leitfähigen Adsorbentien, wie eigens dafür modifizierte Aktivkohlen, oder durch Bestrahlung mit Mikrowellen oder Infrarotstrahlen gegeben. Durch diese Methoden lässt sich ein volumetrischer Energieeintrag realisieren. [4], [18], [19], [20]

2.2.2. Druckwechseldesorption

Bei dem Druckwechselverfahren wird durch Absenken des Drucks die Aufnahmefähigkeit des Adsorbens für Adsorptiv herabgesetzt. Gegebenenfalls muss das freigesetzte Desorbat durch Spülgas beziehungsweise Leckluft abgeführt werden. Dieses Verfahren kann nur bei schwach gebundenen Adsorptiven angewendet werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass teure elektrische Energie als Antriebsarbeit für die Kompression des Gases eingesetzt werden muss. [18]

Ein Zyklus eines Druckwechseladsorbers besteht aus den vier Teilschritten Adsorption, Entspannung, Evakuierung oder Spülen und Druckaufbau. Um einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen kann die freigesetzte Adsorptionswärme genutzt werden. Dies kann durch kurze Umschaltzeiten erzielt werden, wodurch die entstehende Adsorptionswärme im Behälter gespeichert bleibt. Außerdem stellt die Endothermie der Desorption, also die Abkühlung bei einer durch Druckabsenkung ausgelösten Desorption, ein Problem dar, da dadurch das Gleichgewicht in Richtung Adsorption verschoben wird. Dies ist ein weiterer Grund, warum Druckwechseladsorber meist sehr schnell getaktet, und mit geringen Durchsätzen pro Zyklus beaufschlagt werden. Typische Zykluszeiten liegen zwischen 30 Sekunden und wenigen Minuten. Druckwechseladsorptionsanlagen werden daher meist als Viel-Adsorbersysteme mit komplexen Verschaltungen und hohem Aufwand an Ventilen und Leitungen ausgeführt. [11], [19]

3. Versuchsdurchführungen

In diesem Teil der Arbeit werden die durchgeführten Versuche beschrieben und die daraus resultierenden Ergebnisse dargestellt. Um die Beladung der entnommenen Aktivkohle Proben abschätzen zu können, wurde deren Schüttdichte bestimmt. Es wurden Laborversuche zur Regeneration nach dem Temperaturwechselverfahren und nach dem Druckwechselverfahren durchgeführt. In weiteren Versuchen sind diese beiden Verfahren auch kombiniert.

Zur Beurteilung und zum Vergleich des Regenerationserfolges wurde der Massenverlust der jeweiligen Probe herangezogen. Regenerationsversuche wurden ausschließlich mit der Aktivkohle Oxorbon K20J durchgeführt. Vergleiche mit Desorex K47 waren angedacht, diese konnte aber aufgrund von Verzögerungen mit der FT-Pilotanlage während dieser Arbeit nicht mehr beladen werden.

3.1. Aktivkohle Proben

Für die Versuche wurden mehrere Aktivkohle-Proben der beladenen Aktivkohle aus dem Behälter entnommen. Die längste Betriebszeit eines Batches während dieser Arbeit beträgt rund 112 Stunden. Aus bisherigen Erfahrungen mit dem Aktivkohlefilter weiß man, dass die Aktivkohle spätestens nach einem Betrieb von etwa 6 Tagen ersetzt werden muss, bevor erste Verunreinigungen durchzubrechen beginnen. Als Probenbezeichnung wurden das Datum der Probenentnahme und eine fortlaufende Nummer des Probengefäßes gewählt (JJ_MM_TT_i). Damit ergaben sich die Proben 11_11_25_i, 11_12_01_i, 11_12_06_i und 11_12_13_i. Wurden mehrere Versuche mit einer entnommenen Probe durchgeführt, so wurde eine weitere fortlaufende Nummer, durch Punkt getrennt, an die Probenbezeichnung angefügt (JJ_MM_TT_i.j).

Aus jedem Batch wurden Proben aus unterschiedlichen Schütthöhen des Adsorberfestbetts entnommen, um daraus schließen zu können, wie weit die Adsorption fortgeschritten war. Für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Regenerationsversuche wurden ausschließlich Proben aus dem unteren Bereich des Aktivkohle-Festbetts verwendet, also auf Seiten des Produktgas-Eintritts, sodass davon ausgegangen werden konnte, dass die Aktivkohle dieser Proben ihre Adsorptionskapazität bereits erreicht hat.

3.1.1. Bestimmung der Schüttdichte der Aktivkohle Proben

Das normgerechte Verfahren zur Ermittlung der Schüttdichte für alle in Pulver- oder Granulatform vorliegenden Substanzen ist in DIN ISO 697 beschrieben. [8]

Die Schüttdichten der Proben 11_11_25_i, 11_12_01_i und 11_12_06_i wurden mit einer 250 Milliliter Mensur mit einer Teilung von 5 Milliliter bestimmt. Die Ergebnisse können den Tabellen im Anhang (Tabelle A-1, Tabelle A-2 und Tabelle A-3) entnommen werden. Genauere Werte konnten mit einer 250 Milliliter Mensur mit einer Teilung von 2 Milliliter und einer Genauigkeitsangabe von ± 2 Milliliter ermittelt werden. Die Daten der Schüttdichte-Bestimmung der Proben 11_12_13_10 bis 28, welche mit dieser bestimmt wurden, können der Tabelle A-4 entnommen werden. Für die weiteren Berechnungen wurden ausschließlich Daten aus diesen Proben verwendet.

Um Messschwankungen für weitere Berechnungen zu berücksichtigen, wurde die Schüttdichte von unbeladener Aktivkohle Oxorbon K20J und von Probe 11_12_13_28 mehrmals bestimmt und anschließend der Mittelwert aus den Ergebnissen gebildet. Die Daten können aus Tabelle A-5 bzw. Tabelle A-6 entnommen werden. Für Oxorbon K20J ergibt sich so eine mittlere Schüttdichte von 443 kg/m^3 . Hierfür wurden vier Proben gezogen und von diesen jeweils zweimal die Schüttdichte bestimmt. Vom Hersteller konnte zum Vergleich eine Angabe der Rütteldichte dieser Aktivkohle gefunden werden, welche mit $390 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ beziffert ist. Eine Differenz von 33 bis 73 kg/m^3 zwischen Schütt- und Rütteldichte erscheint plausibel. [9]

Zur Ermittlung der Schüttdichte von Oxorbon K20J an ihrer Adsorptionskapazitätsgrenze wurde Probe 11_12_13_28 herangezogen. Es muss dafür angenommen werden, dass die Aktivkohle dieser Probe ihre Adsorptionskapazität erreicht hat. Die Bestimmung wurde zehn Mal durchgeführt. Daraus ergab sich eine mittlere Schüttdichte von 564 kg/m^3 .

Die Schüttdichte der Aktivkohle Desorex K47 wurde ebenfalls bestimmt und ergab sich zu 582 kg/m^3 . Der größere Korndurchmesser von 4 Millimeter im Vergleich zur Oxorbon K20J (2 Millimeter) führte zu einer deutlich größeren Standardabweichung, weshalb hier von 8 Proben jeweils 4-mal die Schüttdichte bestimmt wurde. Die einzelnen Daten können der Tabelle A-7 entnommen werden.

Zusätzlich ist in den zuvor genannten Tabellen (Tabelle A-1, Tabelle A-2, Tabelle A-3 und Tabelle A-4) die jeweilige Höhe, von der die Probe entnommen wurde, angegeben. Diese Höhenangaben der Probenentnahme sind die Abstände des Probenentnahmebereiches vom Düsenboden, auf dem die Aktivkohle aufgeschüttet ist. Dadurch wurde überprüft, ob es möglich ist eine Adsorptionsfront im Festbett zu erkennen. In Abbildung 3-1 ist die Verteilung der Schüttdichte über der Schütthöhe des Batches mit den Proben 11_11_25_i dargestellt. Diese wurden nach einer Betriebszeit von 3 Tagen ermittelt. Zusätzlich sind die zuvor angegebenen Werte von unbeladener Aktivkohle, sowie die angenommene Adsorptionskapazität in die Grafik eingetragen. Stellt man die Beladung über der Schütthöhe grafisch dar, ergibt sich naturgemäß ein ähnlicher Kurvenverlauf (siehe Abbildung 3-2).

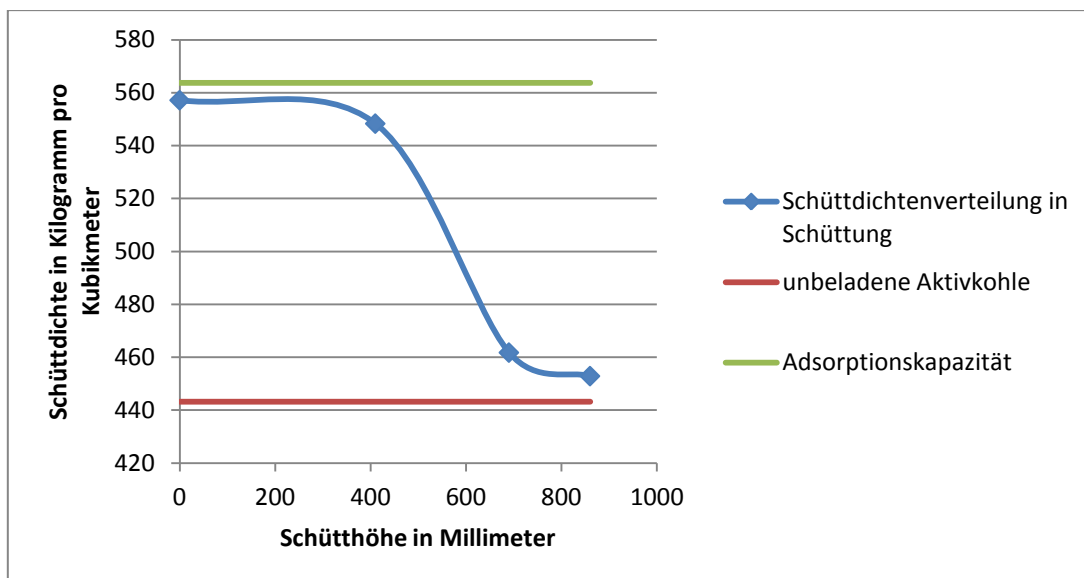


Abbildung 3-1 Schüttdichtenverteilung im Adsorberfestbett der Proben 11_11_25_i

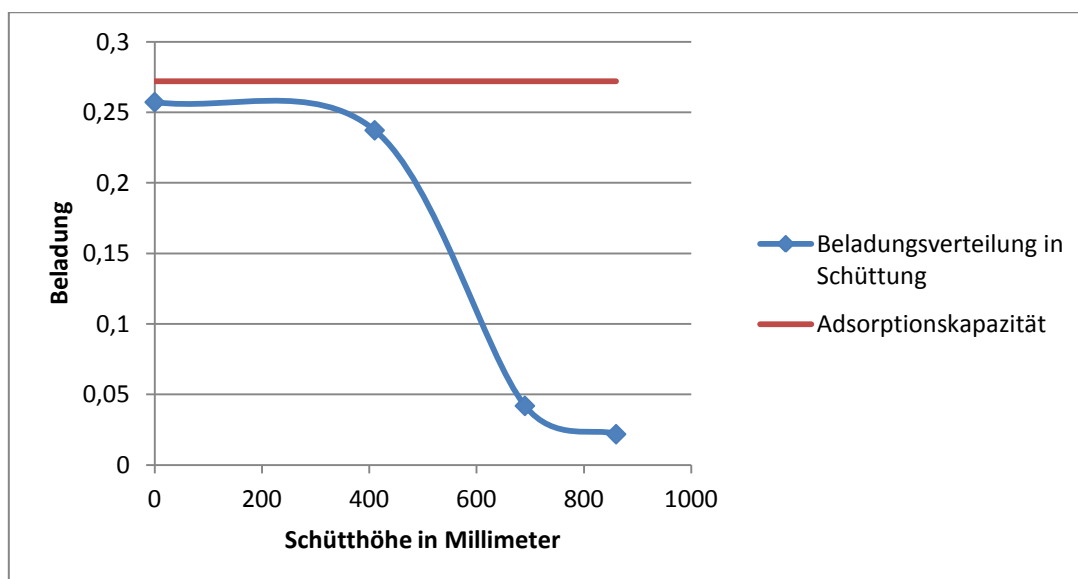


Abbildung 3-2 Beladung im Adsorberfestbett der Proben 11_11_25_i

Aus den beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass sich die Adsorptionszone über 50 Prozent des gesamten Festbettes erstreckt, was aufgrund der in diesem Fall vorliegenden Mehrkomponentenadsorption nicht weiter überraschend ist.

In Abbildung 3-3 ist zum Vergleich die Verteilung der Schüttdichte über der Schütthöhe der Proben 11_12_13_i dargestellt, welche nach einer Betriebszeit von 4 Tagen und 12 Stunden ermittelt wurde.

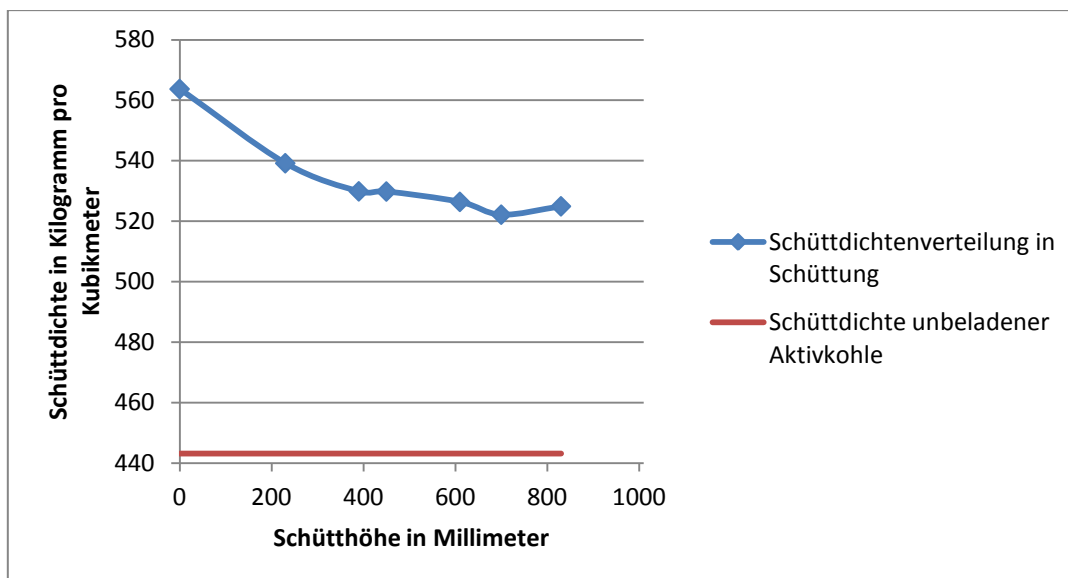


Abbildung 3-3 Verteilung der Schüttdichte über der Schütthöhe der Proben 11_12_13_i

Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die Adsorptionszone bereits das Ende der Festbettschüttung erreicht hat. Aufgrund dieser Daten wird ein längerer Betrieb eines Aktivkohle Batches als 5 Tage nur mit regelmäßiger Überprüfung der Schwefel- und BTXN-Konzentration nach dem Aktivkohlebehälter empfohlen.

3.1.2. Rückschlüsse auf die Beladung - Adsorptionskapazität

Aus den Schüttdichte-Werten von unbelasteter und vollständig beladener Aktivkohle lässt sich nun die Beladung der Aktivkohleschüttung im Bereich ihrer Adsorptionskapazität abschätzen:

$$X = \frac{564 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - 443 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{443 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \approx 0,27 \frac{\text{kg Adsorpt}}{\text{kg Adsorbens}}$$

Dieser Wert von $0,27 \text{ kg Adsorpt/kg Adsorbens}$ wird im Folgenden für alle weiteren Berechnungen als Adsorptbeladung bei eingestelltem dynamischem Gleichgewicht betrachtet und als gegeben angenommen.

3.2. Regeneration durch Temperatur

Die Temperatur-Desorptions-Versuche wurden zum größten Teil in einem Kammerofen der Type ELF 11/6B der Firma Carbolite durchgeführt. Dazu wurden rund 30 g beladene Aktivkohle auf einer Aluschale oder auf einer Petrischale bei verschiedenen Temperaturen regeneriert und nach gewisser Regenerationszeit der Massenverlust bestimmt. Anzumerken ist, dass dieser Kammerofen für Maximaltemperaturen bis 1100 Grad Celsius ausgelegt ist [6]. In dieser Arbeit wurden allerdings Versuchstemperaturen zwischen 70 und maximal 180 Grad Celsius gewählt, was dazu führte, dass der Regler Carbolite E201 ein deutliches Überschwingen der Solltemperatur nicht verhindern konnte.

Infolgedessen wurde die Soll-Temperatur bei den Versuchen so eingestellt, dass die damit erreichte Maximaltemperatur in etwa der geforderten Versuchstemperatur entsprach. Für einen Versuch bei einer Regenerationstemperatur von 70 Grad Celsius musste die Soll-Temperatur des Reglers beispielsweise auf 56 Grad Celsius eingestellt werden. Die zeitliche Änderung der Temperatur ist in Abbildung 3-4 aufgezeichnet. Demgemäß werden bei den folgenden Temperaturangaben zu den Versuchen die jeweiligen Temperaturbereiche angegeben.

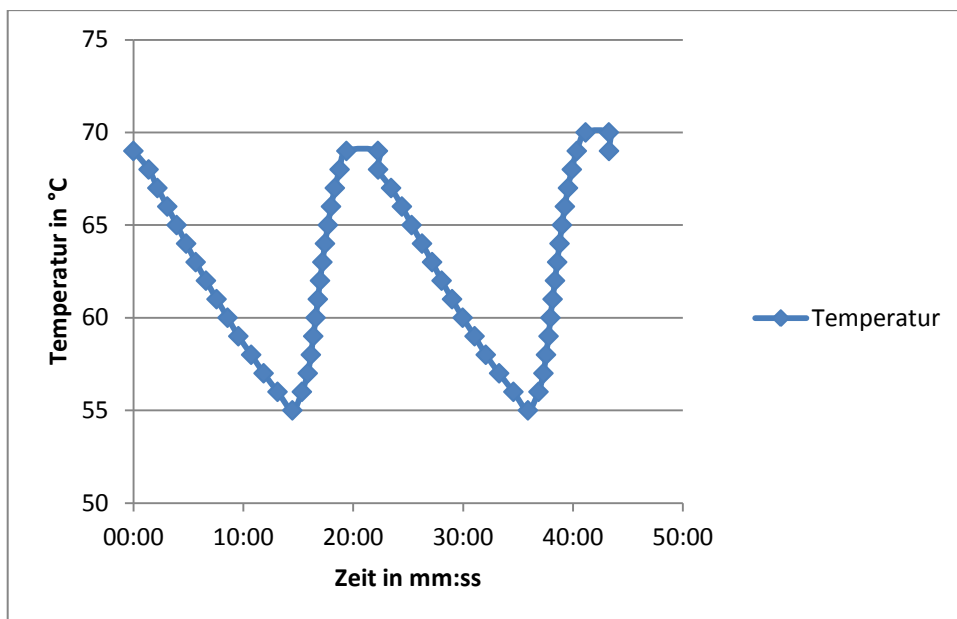


Abbildung 3-4 zeitliche Änderung der Temperatur bei eingestellter Soll-Temperatur von 56°C mit Carbolite ELF 11/6B Kammerofen

Um die Auswirkung der Temperatur-Schwankung beurteilen zu können, konnten 3 Versuche in einem Trockenschrank der TU Wien organisiert werden, welcher die gewünschte Temperatur konstant hielt. Hier wurden zur Regeneration die Temperaturen 70, 80 und 100 Grad Celsius gewählt. Die Versuchsdaten sind den Tabellen im Anhang (Tabelle A-8 bis Tabelle A-10) zu entnehmen. Zum Vergleich sind in Abbildung 3-5 jeweils ein Versuch bei konstant 70 Grad Celsius im Trockenschrank und bei 56 und 64 Grad Celsius eingestellter Soll-Temperatur im Carbolite Kammerofen dargestellt. Die Versuchsdaten zur Abbildung sind im Anhang (Tabelle A-8, Tabelle A-11 sowie Tabelle A-12) zu finden.

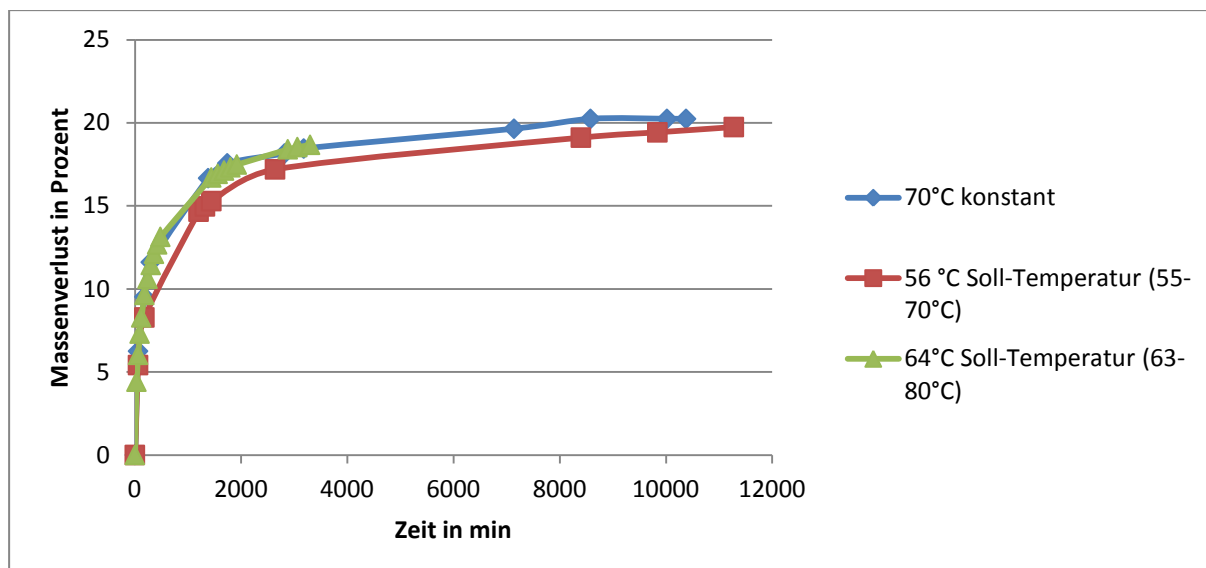


Abbildung 3-5 Vergleich von Desorptionsversuchen in Trockenschrank und Kammerofen

Aus dem Vergleich geht hervor, dass sich bei konstanten 70 Grad Celsius und bei einer Temperaturschwankung zwischen 55 und 70 Grad Celsius nach 2 Tagen Desorptionszeit der Massenverlust der Proben um etwa 1 Prozent unterscheidet. Die Werte sind in folgender Tabelle dargestellt und wurden durch lineare Interpolation zwischen den bestimmten Datenpunkten ermittelt.

	Massenverlust in Prozent nach 48 Stunden Desorptionszeit
70°C konstant	18,2
56-71°C	17,3
64-80°C	18,4

Tabelle 3-1 Massenverlust nach 2 Tagen Desorption bei verschiedenen Temperaturen

3.2.1. Desorption bei 140, 160 und 180 Grad Celsius

Bei den ersten Versuchen wurden die Temperaturen 140, 160 und 180 Grad Celsius gewählt. In folgender Abbildung ist der Massenverlust in Prozent in Abhängigkeit der Regenerationszeit dargestellt. Die Daten zu den Versuchen können aus Tabelle A-13 bis Tabelle A-15 entnommen werden.

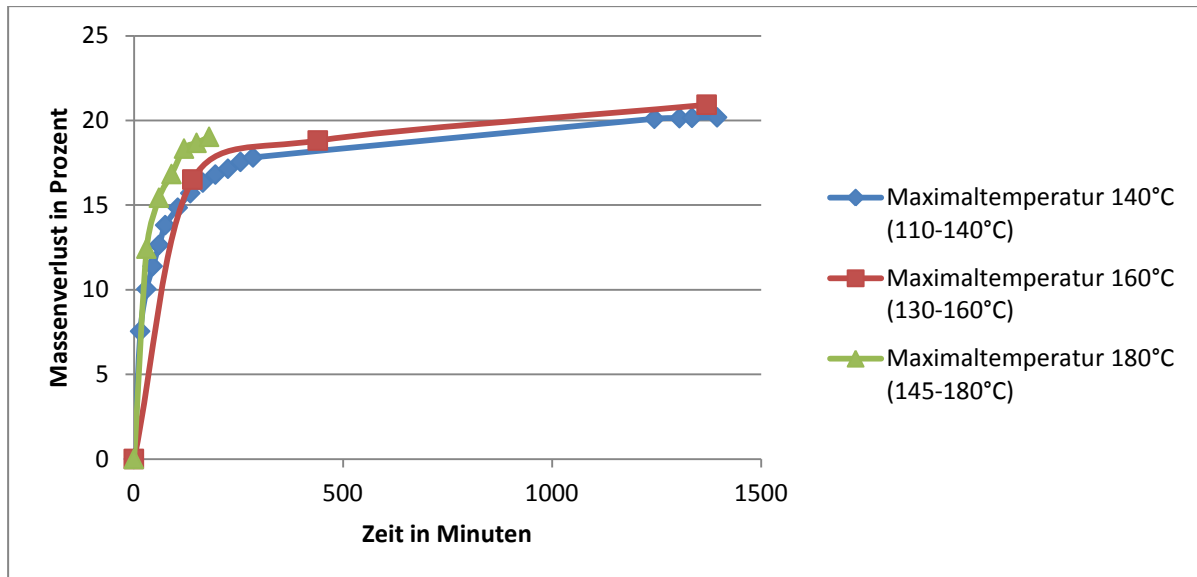


Abbildung 3-6 Massenverlust bei Temperaturdesorption mit 140°C, 160°C und 180°C

Geht man von der unter Punkt 3.1.2 errechneten Beladung der Aktivkohle von $0,27 \text{ kg Adsorpt/kg Adsorbens}$ aus, lässt sich eine prozentuelle Regeneration angeben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-7 dargestellt.

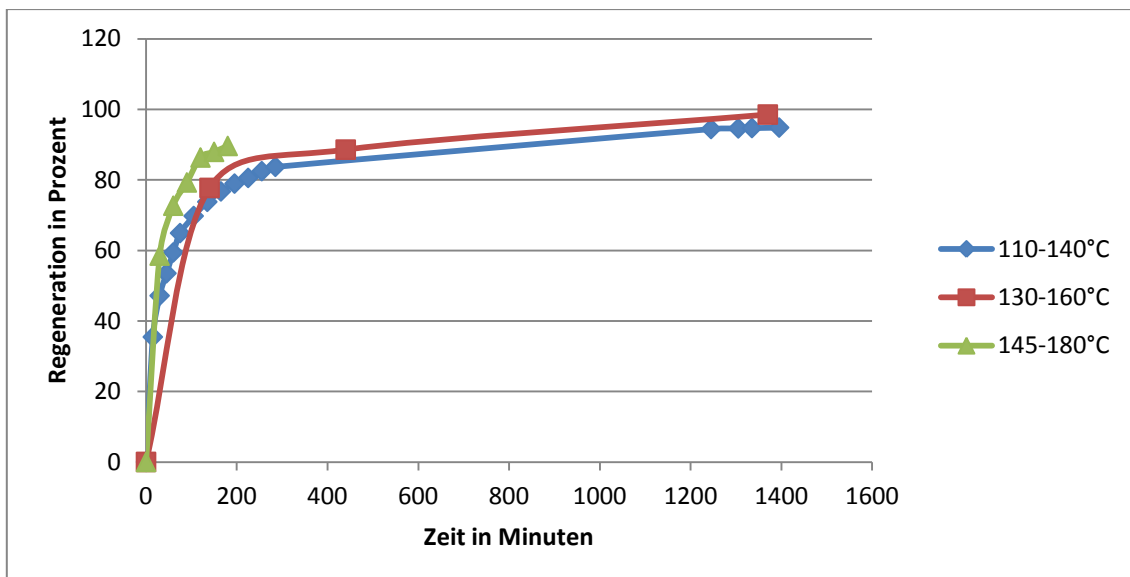


Abbildung 3-7 Darstellung der Regeneration in Prozent

Bei diesen Temperaturen errechnet sich nach einem Tag Desorption eine Regeneration der Aktivkohle von über 95 Prozent. Bei den weiteren Versuchen wird nur noch diese Darstellungsform, bei der die Regeneration in Prozent in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen ist, angeführt.

3.2.2. Desorption bei 70 Grad Celsius

Die Ergebnisse bei höheren Temperaturen führten zu der Überlegung, ob eine Desorptionstemperatur von 70 Grad Celsius bereits ausreichen könnte, um die Aktivkohle ausreichend zu regenerieren, oder ob das Gleichgewicht des Desorptionsprozesses bei dieser Temperatur, zumindest für einzelne Komponenten, noch hauptsächlich auf Seiten des Adsorbates liegt. Dieses Temperaturniveau würde bei einer Biomassevergasungsanlage mit installiertem Fernwärmenetz, wie beispielsweise in Güssing realisiert wurde, stetig zur Verfügung stehen.

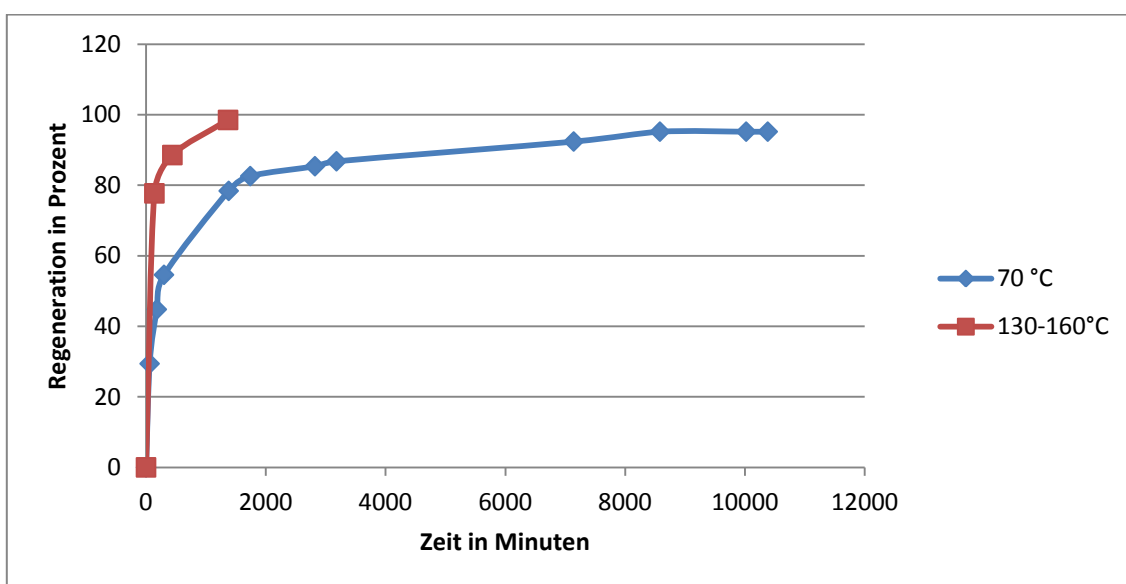


Abbildung 3-8 Vergleich der Regeneration bei 70°C und 130-160°C

Aus Abbildung 3-8 wird ersichtlich, dass bei einer Desorptionstemperatur von 70 Grad Celsius grundsätzlich ein ähnliches Regenerationsvermögen besteht, die Regenerationszeit sich aber notwendigerweise deutlich verlängert. Nach sechs Tagen wird eine Regeneration der Aktivkohle Oxorbon K20J von über 95 Prozent erreicht. Bei dem Versuch mit einer Maximaltemperatur von 160 Grad Celsius werden im Vergleich dazu nach einem Tag bereits über 98 Prozent ermittelt. Die Versuchsdaten können Tabelle A-8 entnommen werden.

In weiterer Folge wird der Desorptionsversuch bei konstant 70 Grad Celsius zu Vergleichszwecken mit anderen Regenerationsversuchen herangezogen. Anhand dieser

Vergleiche sollen erste Abschätzungen ermöglicht werden, welche zusätzlichen Investitionen eine bessere Steigerung des Regenerationsvermögens bzw. der Regenerationszeit bewirken.

3.2.3. Desorption bei 130 Grad Celsius

Im Folgenden sollte der Frage nachgegangen werden, ob grundsätzlich eine vollständige Regeneration durch das Temperaturwechselverfahren bei ähnlichem Temperaturniveau möglich ist. Dazu wurde bei einer Maximaltemperatur von 130 Grad Celsius die Regenerationszeit im Vergleich zu den Versuchen aus Kapitel 3.2.1 deutlich verlängert. In Tabelle A-16 sind die Versuchsdaten dokumentiert und in Abbildung 3-9 ist das Ergebnis wieder im Vergleich zur Regeneration bei 70 Grad Celsius dargestellt.

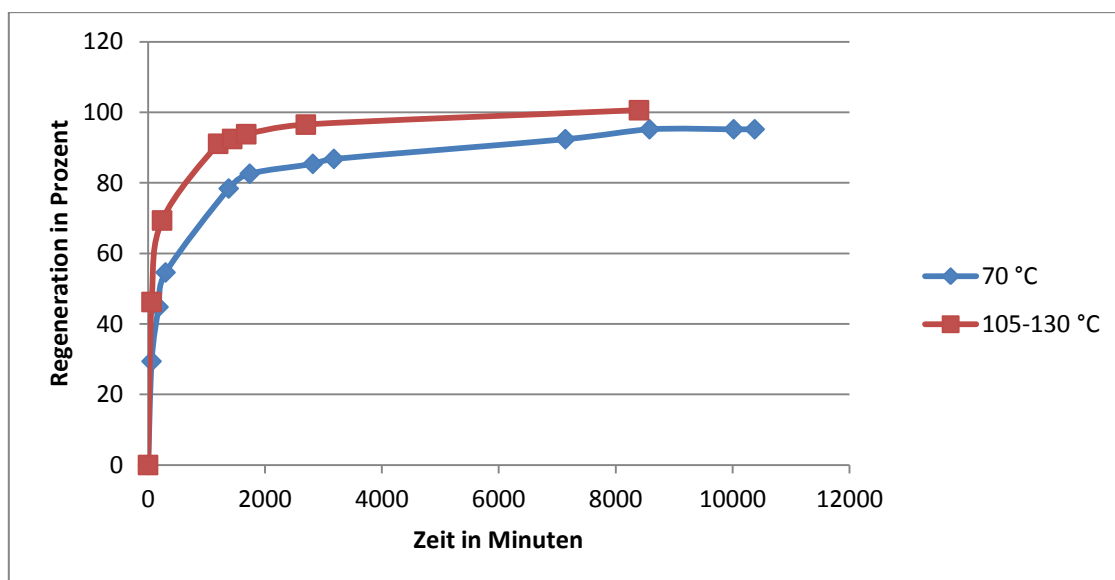


Abbildung 3-9 Vergleich der Regeneration bei 70 °C und 105-130 °C

Mit den zur Verfügung stehenden Versuchsdaten ließe sich somit eine vollständige Regenerierbarkeit durch das Temperaturwechselverfahren prognostizieren. Vor allem aufgrund der relativ großen Standardabweichung bei der Bestimmung der Schüttdichte kann diese Prognose noch nicht abgegeben werden. Genauer bewertet wird dieses Ergebnis in Kapitel 4.1 *Ungenauigkeitsabschätzung der Versuche*. Außerdem wird in Kapitel 4.2 *Notwendigkeit von Langzeitversuchen* erörtert, warum von einer irreversiblen Restbeladung ausgegangen werden muss.

3.2.4. Desorption einer Schüttung

Bei den zuvor dargestellten Untersuchungen war die Aktivkohle-Probe auf einer Schale verteilt. Das führt dazu, dass bei den bisherigen Versuchen hauptsächlich die inneren und äußeren Stoff- und Wärmetransportmechanismen des Einzeladsorbenskorns zu tragen kamen. In einer Schüttung kommt es zu zusätzlichen Transportvorgängen, die die Kinetik der Desorption wesentlich beeinflussen können. Detaillierte Angaben über die Kinetik der Adsorption, welche letztendlich auch für die Desorption gültig sind, sind beispielsweise in Kapitel 10.5 aus [19] zu finden.

Um den Einfluss der zusätzlichen Stoff- und Wärmetransportmechanismen in der Aktivkohle-Schüttung beurteilen zu können, wurden zwei Regenerationsversuche mit rund 55 Gramm beladener Aktivkohle in einem Becherglas durchgeführt.



Abbildung 3-10 **Aktivkohle als Schüttung in Becherglas und verteilt auf Petrischale**

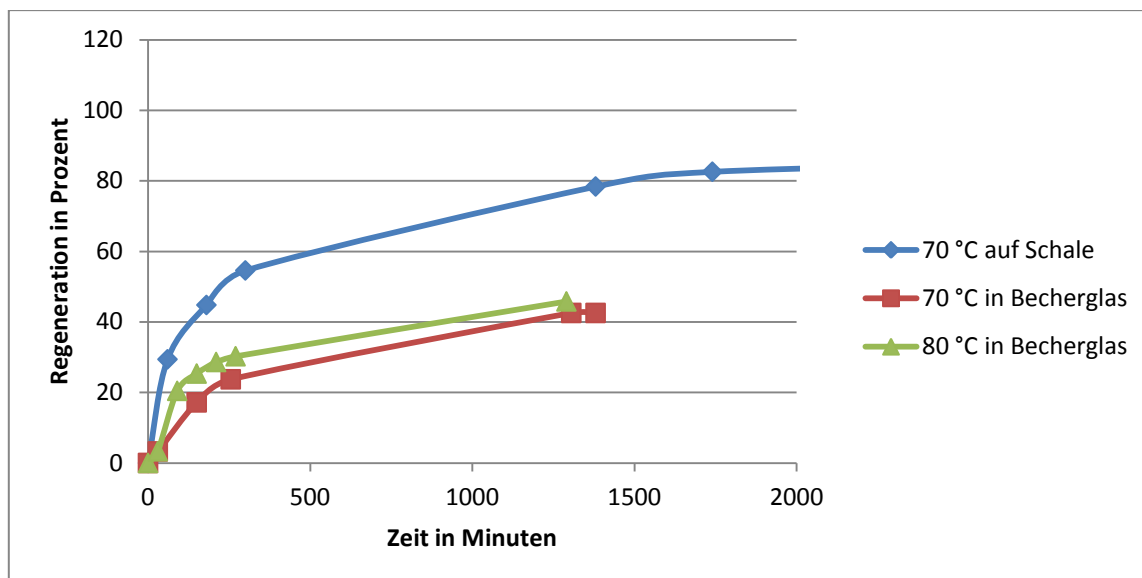


Abbildung 3-11 Einfluss der Schüttung auf die Regenerationszeit

In Abbildung 3-11 wird deutlich, dass die Transportvorgänge in der Schüttung wesentlichen Einfluss auf die Regenerationszeit haben. Die genauen Versuchsdaten sind in Tabelle A-17 und Tabelle A-18 angeführt. Nach einem Tag kann prozentuell nur halb so viel Adsorpt von der Aktivkohle aus der Schüttung, im Vergleich zu den bisherigen Versuchen, desorbiert werden.

Durch Erzeugen von Strömungsgeschwindigkeiten in der Schüttung mittels eines Spülgases, welches als Aufnehmerphase für das Desorbat dient, kann diesem Effekt positiv in Bezug auf die Regenerationsgeschwindigkeit entgegengewirkt werden. Versuche dazu werden in Kapitel 3.5 *Regeneration durch Temperatur und Spülgas* behandelt.

3.2.5. Zwei Versuche bei gleichem Temperaturniveau

Um der Frage der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachzugehen, wurden zwei Versuche bei einer Temperatur von 56 bis 70 Grad Celsius durchgeführt. In beiden Fällen wurde beladene Aktivkohle der Probe 11_12_13_28 verwendet. Die beiden Versuchsergebnisse sind in Abbildung 3-12 dargestellt.

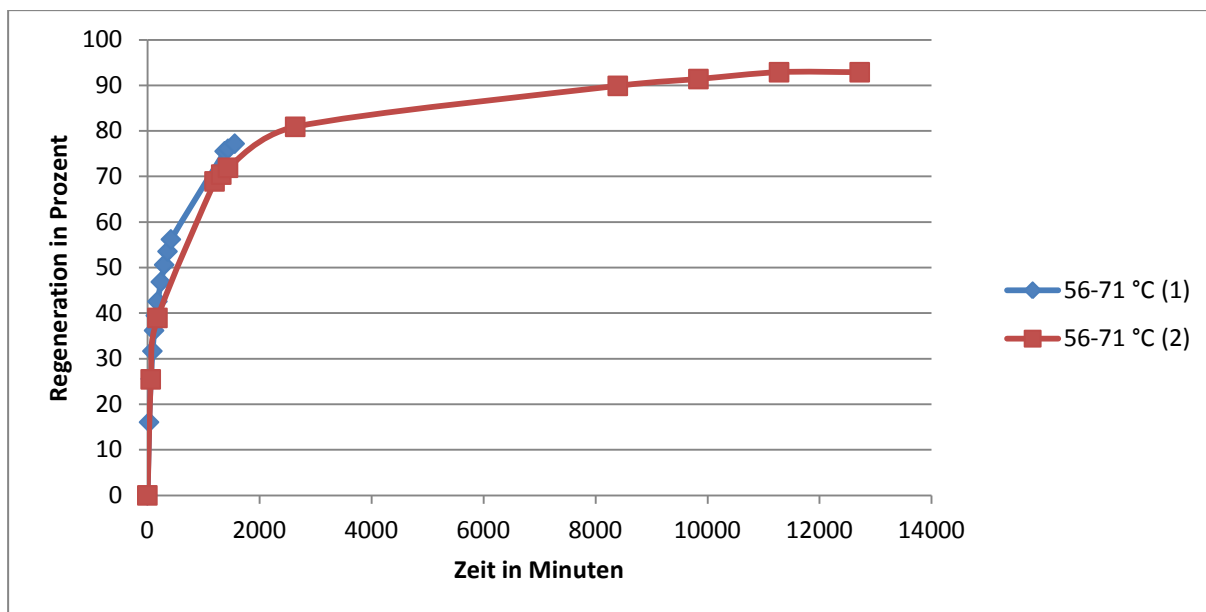


Abbildung 3-12 Vergleich zweier Versuche bei 56-71 °C

Aus den Versuchsdaten in Tabelle A-11 und Tabelle A-19 lässt sich ablesen, dass sich die errechnete prozentuelle Regeneration nach einem Tag Desorptionszeit um über 4 Prozent unterscheidet. Es muss daher eine Ungenauigkeit aller bisherigen Versuchsdaten in mindestens dieser Größenordnung angenommen werden.

Ein weiterer, bisher nicht erwähnter Versuch, wurde bei einem Temperaturniveau von 85-110 Grad Celsius durchgeführt. Die Daten dazu sind in Tabelle A-20 zu finden.

3.3. Regeneration durch Vakuum

Für diese Versuche stand eine Vakuum-Pumpe der Firma KNF Neuberger GmbH der Type SC 920 zu Verfügung [15]. Die jeweilige Probe wurde in einen 500 ml Kolben gefüllt, welcher auf das gewünschte Vakuum evakuiert wurde (siehe Abbildung 3-13).



Abbildung 3-13 Desorptionsversuche mit Vakuum

Die Regeneration durch Vakuum mit dieser Versuchsanordnung stellte sich rasch als zu ineffizient heraus. Selbst bei 20 Millibar konnte nach 2 Tagen Desorption nur ein Massenverlust von unter 5 Prozent erzielt werden. Erst durch gleichzeitiges Aufheizen des Kolbens mittels Heizhaube konnten bessere Regenerationsraten erzielt werden. Die Versuche dazu sind unter Punkt 3.4 *Regeneration durch Temperatur und Vakuum* zu finden. Allerdings kam es hierbei im oberen Bereich des Kolbens zur Kondensatbildung, woraus ersichtlich wurde, dass das Hauptproblem dieser Versuchsanordnung der Abtransport des Desorbats darstellt. Dass bei der Desorption nach dem Druckwechselverfahren gegebenenfalls die Abfuhr des Desorbats durch Leckluft erfolgen kann beziehungsweise muss, ist auch in [18] angegeben.

Folglich wurde für weitere Versuche ein Zweihalskolben verwendet, sodass ein geringer Leckluftstrom über ein Nadelventil zur Probe gelangen konnte (siehe Abbildung 3-14). Dieser konnte nicht gemessen werden, durch Abschalten der Vakuum-Pumpe und Ablesen der Druckzunahme aber zumindest grob abgeschätzt werden.



Abbildung 3-14 Desorptionsversuche mit Vakuum und Leckluftstrom über Nadelventil

3.3.1. Desorption bei 100 Millibar

Für den ersten Versuch wurde ein Vakuum von 100 Millibar gewählt. In Abbildung 3-15 ist dieser dargestellt und in Tabelle A-21 sind die Versuchsdaten zu finden. Der geringe Massenverlust zwischen 60 und 120 Minuten Desorptionszeit resultierte aus einem Leck zwischen Kolben und Vakuumschlauch. Zwischen den folgenden Bestimmungen des Massenverlusts wurde der Leckluftstrom variiert, um einen eventuellen Einfluss zu erkennen. Zwischen 120 und 180 Minuten Versuchszeit war das Nadelventil am geringsten geöffnet. Stetig wurde der Leckluftstrom erhöht, zwischen 300 und 360 Minuten so weit, dass die Vakuum Pumpe gerade noch ein Vakuum von 100 Millibar erreichen konnte. Ein Einfluss dieser Variation auf den Massenverlust der Probe kann nicht erkannt werden.

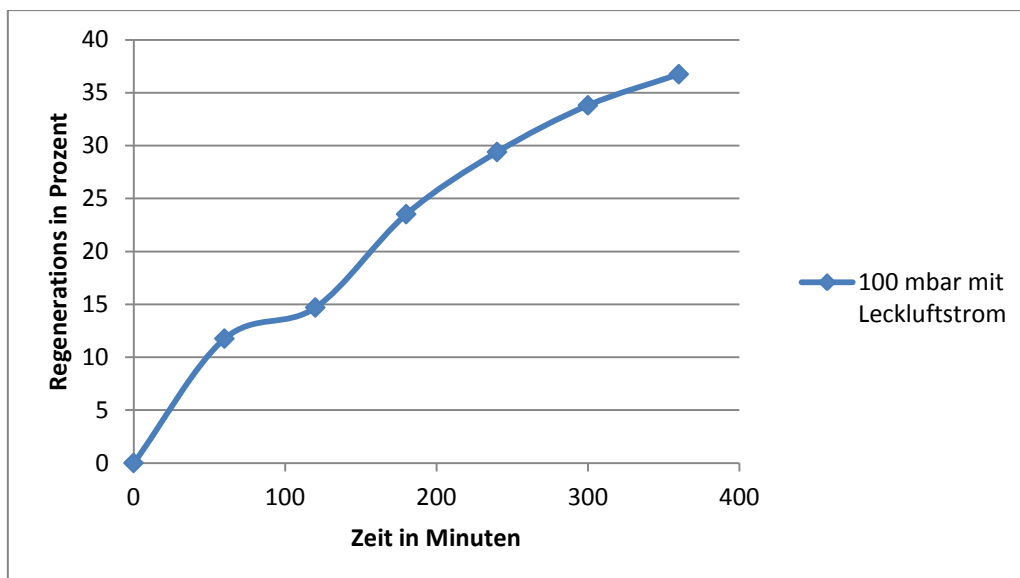


Abbildung 3-15 Desorption bei 100 mbar mit Leckluftstrom; Probe 11_12_13_28.5

Aufgrund des zuvor genannten Lecks zwischen Kolben und Vakuumschlauch wurde der Versuch bei 100 Millibar mit einer weiteren Probe (Probe 11_12_13_28.6) neu gestartet. Die Versuchsdaten sind in Tabelle A-22 angegeben. Zwischen 120 und 180 Minuten Desorptionszeit wurde das Nadelventil so weit geschlossen, dass gerade noch ein Leckluftstrom fühlbar war. Das führte zu einer deutlichen Abnahme des Massenverlusts in der genannten Versuchszeit. In Abbildung 3-16 wird dies wiederum durch eine Änderung des Kurvenverlaufs deutlich. Bei den restlichen Datenpunkten sind beinahe keine Unterschiede zwischen den beiden Versuchen erkennbar. Aus der Variation des Leckluftstromes lässt sich allerdings schließen, dass es einen minimal notwendigen Volumenstrom gibt, eine weitere Erhöhung aber kaum Einfluss zeigt.

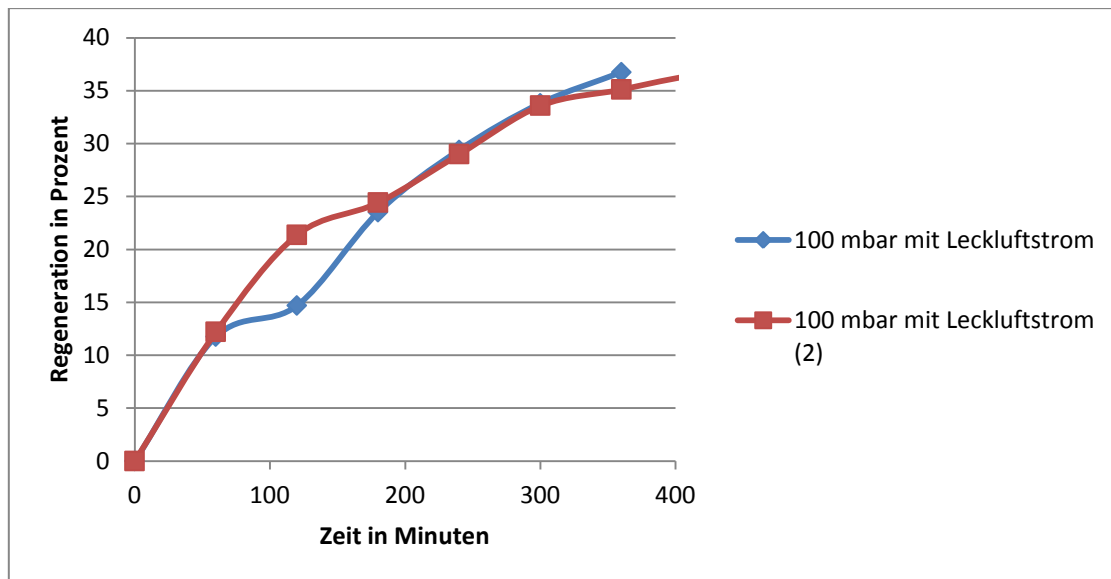


Abbildung 3-16 Vergleich der beiden Desorptionsversuche bei 100 mbar

In Abbildung 3-17 wird der gesamte Versuch mit Probe 11_12_13_28.6 grafisch dargestellt, und mit dem Desorptionsversuch nach dem Temperaturwechselverfahren bei 70 Grad Celsius verglichen. Demzufolge muss davon ausgegangen werden, dass durch ein Vakuum von 100 Millibar, auch bei längerer Desorptionszeit, mit einem geringeren Regenerationserfolg zu rechnen ist, als bei der Desorption nach dem Temperaturwechselverfahren bei 70 Grad Celsius. Für gewisse Adsorptive dürfte das Gleichgewicht demnach noch auf Seiten des Adsorbates liegen.

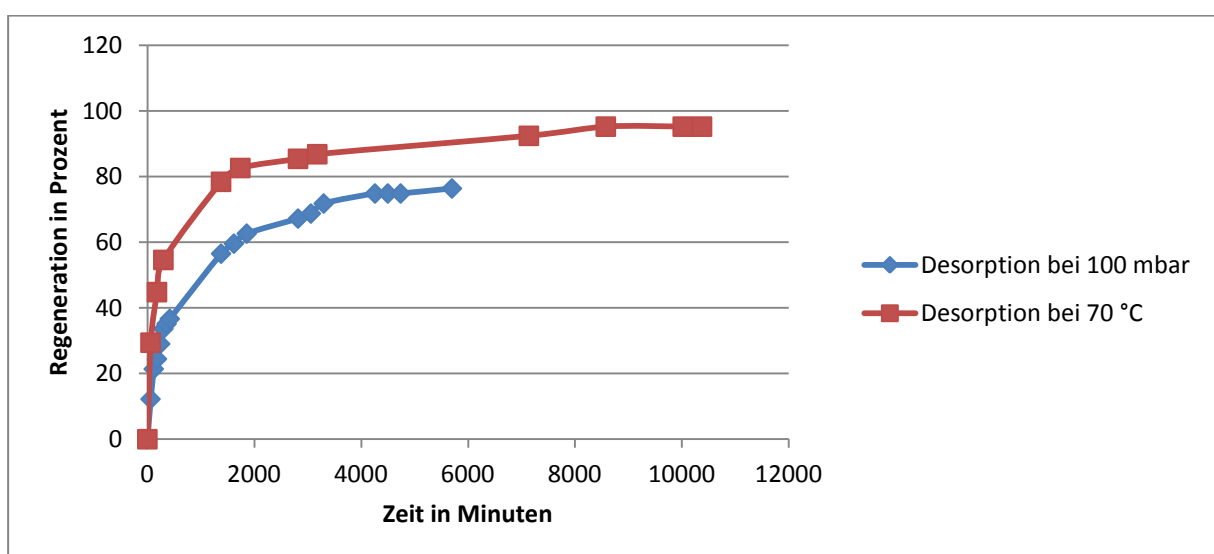


Abbildung 3-17 Vergleich der Regeneration bei 100 mbar mit der Regeneration bei 70 °C

3.3.2. Desorption bei 40 Millibar

Um zu überprüfen, ob durch weiteres Vermindern des Drucks eine kürzere Regenerationszeit beziehungsweise ein verbessertes Regenerationsvermögen zu erwarten ist, wurde ein Versuch bei 40 Millibar durchgeführt. Die Versuchsdaten sind in Tabelle A-23 angegeben, und in Abbildung 3-18 sind die einzelnen Datenpunkte im Vergleich zu jenen aus dem Versuch bei 100 Millibar dargestellt.

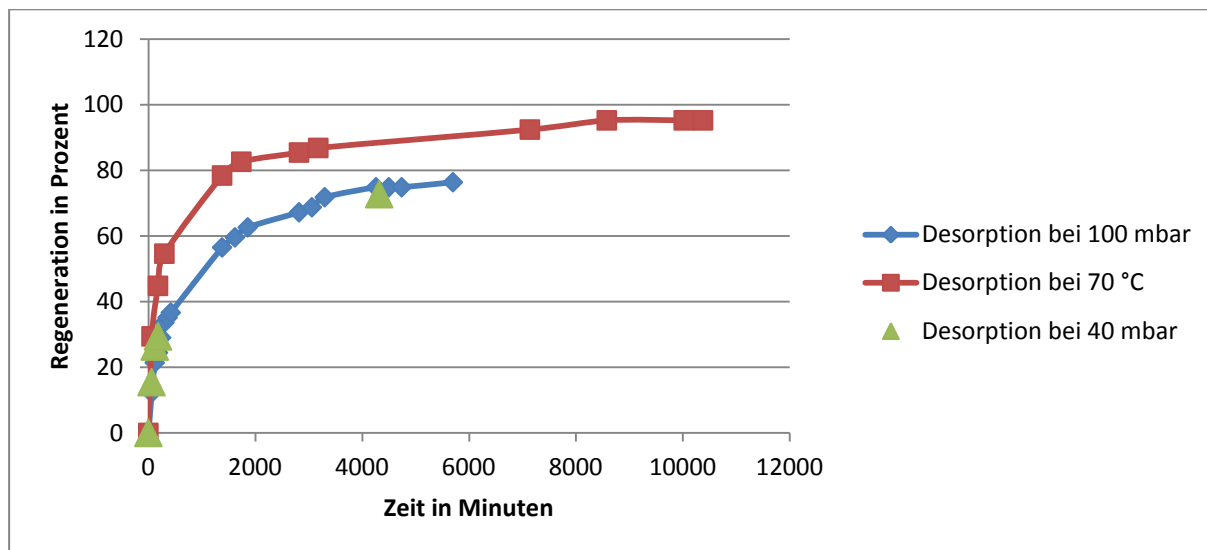


Abbildung 3-18 Vergleich der Regeneration bei 40 mbar und 100 mbar mit der Regeneration bei 70 °C

Nach 4320 Minuten Desorption ergibt sich bei 40 Millibar eine um etwa zwei Prozent geringere Regeneration. Dies entspricht einer Differenz, die in den Ungenauigkeitsbereich der Versuche fällt, eine merkliche Verbesserung durch Verminderung des Druckes von 100 auf 40 Millibar kann dadurch aber ausgeschlossen werden.

3.4. Regeneration durch Temperatur und Vakuum

Ferner sollte auch die Desorption durch Kombination des Druckwechselverfahrens mit dem Temperaturwechselverfahren untersucht werden. Dazu wurde der Versuchsaufbau aus 3.3 *Regeneration durch Vakuum*, Abbildung 3-13 durch eine Heizhaube ergänzt. Ein

Thermoelement zur Temperaturregelung wurde zwischen Heizhaube und Kolben angebracht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-19 zu sehen.



Abbildung 3-19 Desorption mit Vakuum und Temperatur

3.4.1. Desorption bei 70 Grad Celsius und 100 Millibar mit Leckluftstrom

Der erste Versuch wurde bei 70 Grad Celsius und 100 Millibar durchgeführt. Die Versuchsdaten sind in Tabelle A-24 angegeben. Vergleicht man die Daten mit jenen bei der Regeneration nur durch erhöhen der Temperatur bzw. nur durch senken des Drucks, erkennt man eine Steigerung des Regenerationsvermögens. Dies ist in Abbildung 3-20 dargestellt. Durch reduzieren des Unterdrucks auf 700 Millibar beim anschließenden Versuch kann gezeigt werden, dass Vakuum einen noch deutlicheren Einfluss bewirkt, als hier anzunehmen wäre.

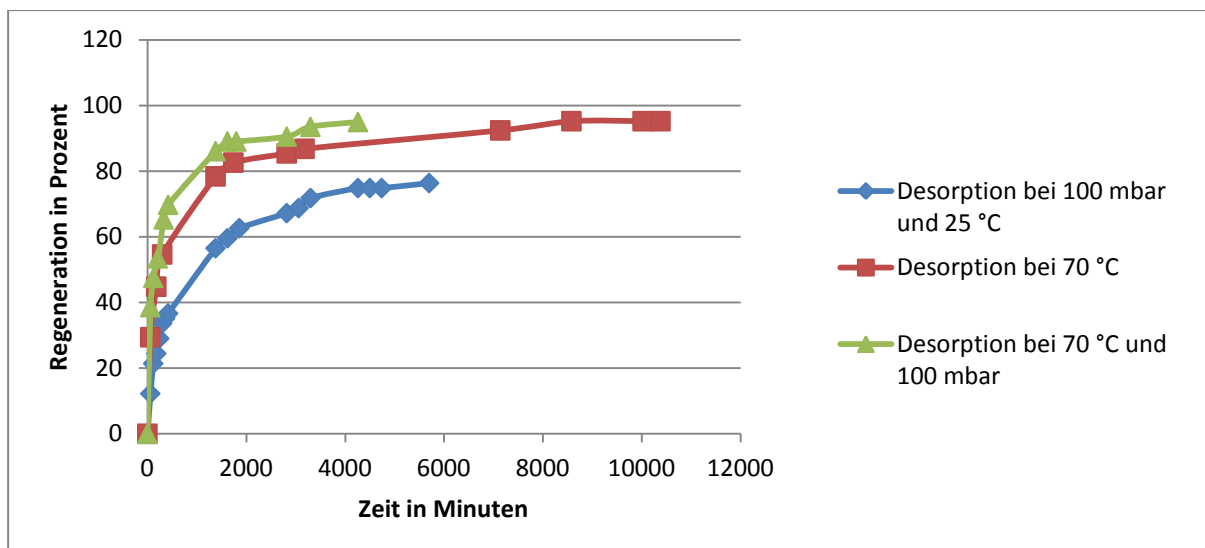


Abbildung 3-20 Vergleich der Regeneration bei 70 °C und 100 mbar mit der Regeneration bei 70 °C und der Regeneration bei 100 mbar und 25 °C

3.4.2. Desorption bei 70 Grad Celsius und 700 Millibar mit Leckluftstrom (siehe Tabelle A-25)

Bei diesem Versuch ergibt sich eine langsamere Regeneration als bei der Desorption bei 70 Grad Celsius im Trockenschrank, was in Abbildung 3-21 verdeutlicht wird. Die Begründung dafür muss eine schlechtere Wärmeübertragung an die Probe bei dieser Versuchsanordnung sein. Durch fehlen einer Isolation und die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Aktivkohle ist anzunehmen, dass die Probe die Temperatur, die außerhalb des Kolbens anliegt, nicht erreicht. Daraus resultiert, dass man von einem noch stärkeren Einfluss des Vakuums ausgehen kann.

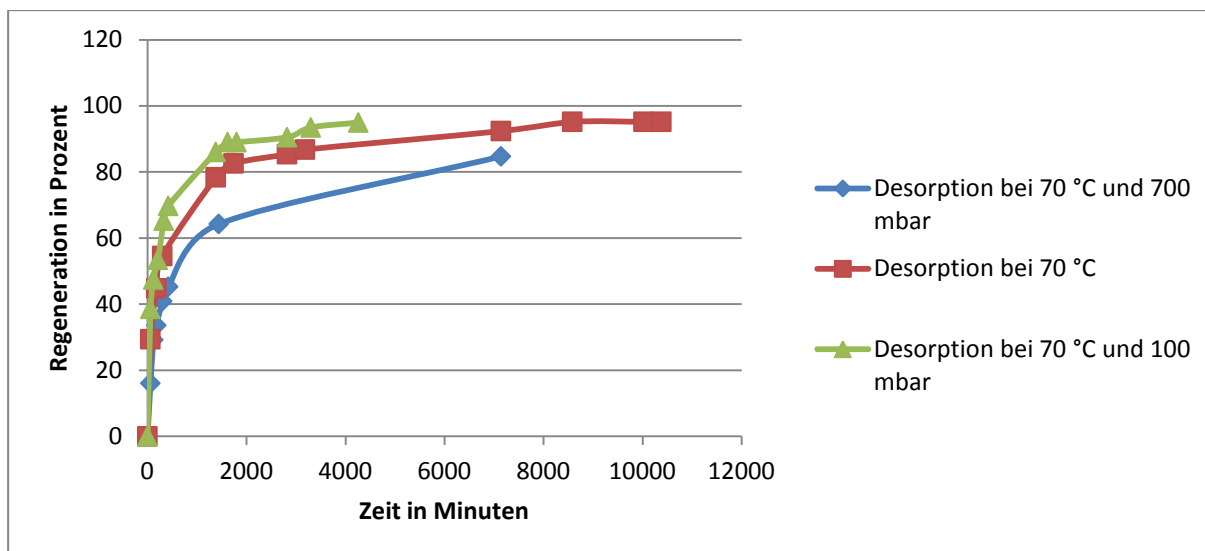


Abbildung 3-21 Vergleich der Regeneration bei 70 °C und 700 mbar mit der Regeneration bei 70 °C und der Regeneration bei 70 °C und 100 mbar

3.4.3. Desorption bei 70 Grad Celsius und 500 Millibar mit Leckluftstrom – größere Probenmenge (siehe Tabelle A-26)

Ein weiterer Versuch wurde mit einer Probenmasse von rund 118 Gramm durchgeführt, im Vergleich dazu wurden bisher rund 30 Gramm eingesetzt. Dennoch kann nach einem Tag Desorptionszeit eine Regeneration von über 50 Prozent erzielt werden, was bei dieser Versuchsanordnung doch beachtlich ist, da der Leckluftstrom nicht gezwungenermaßen durch die Schüttung führt, sondern auch oberhalb der Probe von Kolbeneingang zu Kolbenausgang führen kann.

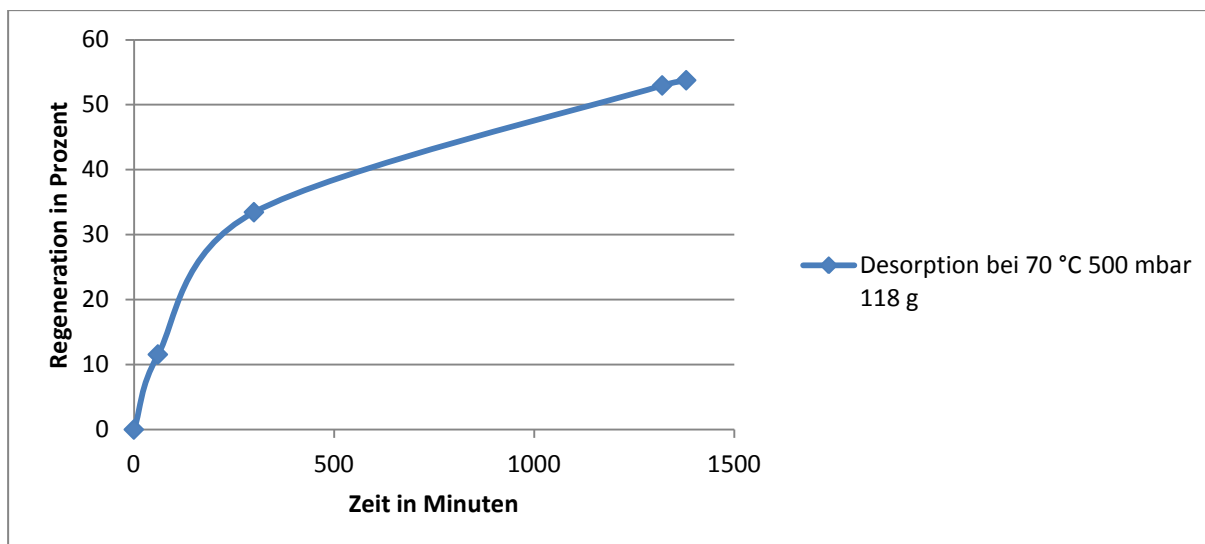


Abbildung 3-22 Desorption bei 70 °C und 500 mbar – größere Probenmenge; Probe 11_12_13_28.10

3.5. Regeneration durch Temperatur und Spülgas

Für diese Versuche stand eine Kinetik-Apparatur an der TU Wien zur Verfügung, dessen Fließschema in Abbildung A-1 dargestellt ist. Um den Regenerationsfortschritt während der Desorption veranschaulichen zu können, wurde versucht mittels Flammenionisationsdetektor (FID) die Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentration im Spülgas aufzuzeichnen. Dazu stand der „Total Hydrocarbon Analyzer Model 3006“ der Firma Analysenmesstechnik Bernath Atomic GmbH & Co KG zur Verfügung [1]. Der Glasreaktor, in dem die Probe als Schüttung aufgebracht wurde, hatte einen Durchmesser von 10 Millimeter. Der Aufbau der Apparatur lies eine maximale Schütthöhe der Aktivkohle von rund 150 Millimeter zu, woraus eine Probenmasse je Versuch von ungefähr 4 Gramm resultierte. Als Spülgase konnten Stickstoff und Kohlendioxid verwendet werden. Beheizt wurde der Glasreaktor mittels eines Heizmantels, der für wesentlich höhere Temperaturen ausgelegt ist, was Schwierigkeiten bei der Temperaturregelung verursachte. Bei den Versuchsangaben werden die verlangten Versuchstemperaturen angegeben. Beispielhaft ist der Temperaturverlauf eines Versuches bei geforderten 100 Grad Celsius in Abbildung 3-23 dargestellt. Gemessen konnte die Temperatur über ein Thermoelement werden, welches direkt über der Probe positioniert war.

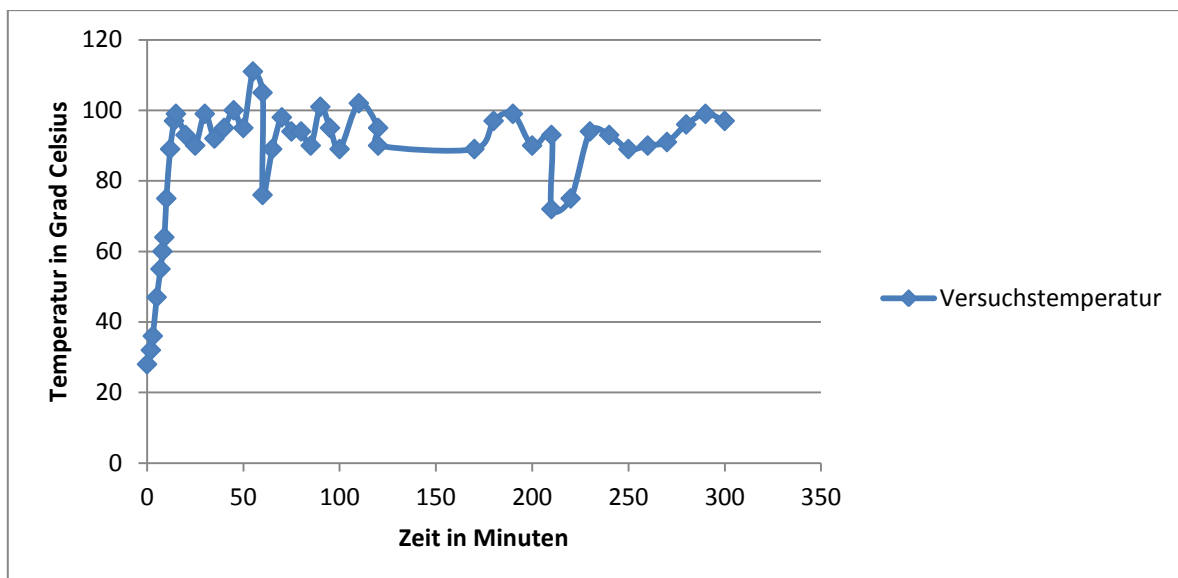


Abbildung 3-23 Temperaturverlauf bei verlangter Versuchstemperatur von 100 Grad Celsius

Bei den meisten Versuchen wurde die jeweilige Aktivkohle-Probe nach 60, 120, 210 und 300 Minuten Versuchszeit aus dem Glasreaktor entnommen, um den Massenverlust bestimmen zu können. Dadurch wurde die Schüttung nach jeder Auswaage neu durchmischt.

Die Messwerte des FID sind in den Tabellen zu den folgenden Versuchen der Vollständigkeit halber zwar angegeben, aber anschließend nicht weiter erwähnt, da die Ergebnisse zu ungenau sind, um Schlüsse daraus ziehen zu können. Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung 3-24 die Messwerte dreier Versuche dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Ausgabewerte des FID zu nahe beisammen sind, um den Regenerationserfolg anhand dieser Daten vergleichen zu können.

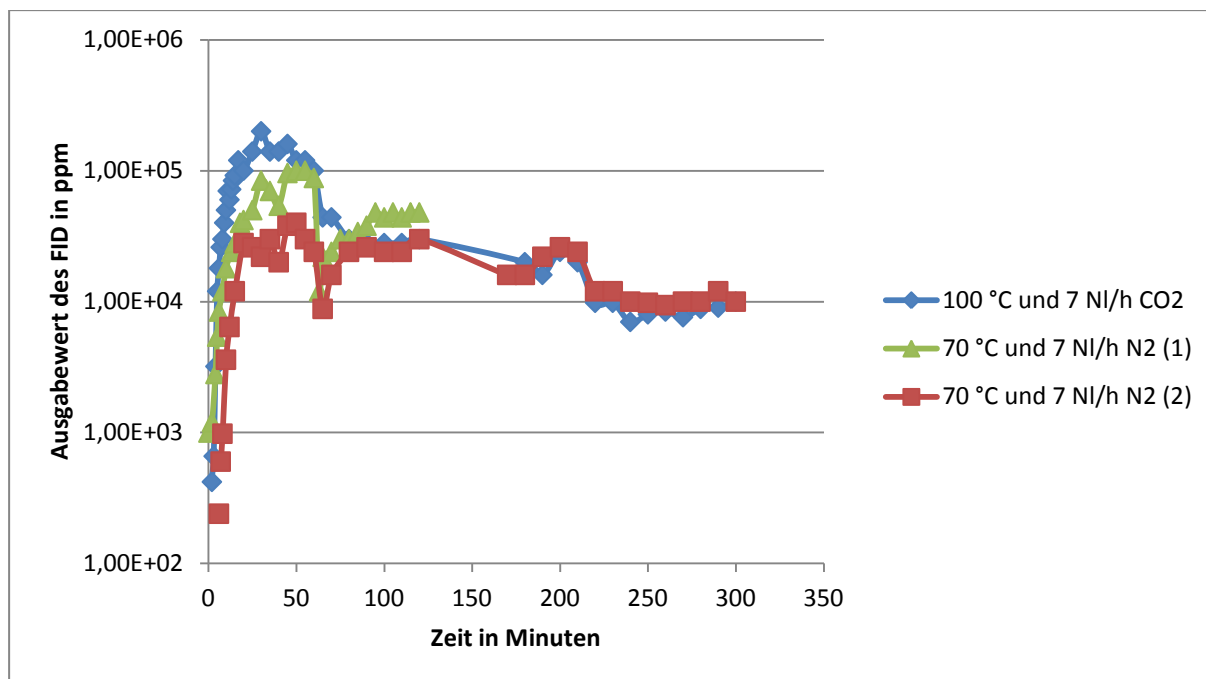


Abbildung 3-24 FID-Ausgabewerte drei verschiedener Versuche

3.5.1. Gewählte Volumenströme

In den Angaben zum Flammenionisationsdetektor ist ein Proben - Volumenstrom von 1,5 Liter pro Minute genannt (90 Liter pro Stunde). Aus diesem Grund wurde für einen ersten Versuch ein Volumenstrom von 100 Liter pro Stunde i.N. gewählt, um ausreichend Probengas für das Messgerät bereitzustellen. Später wurden aus unten angegebenen Überlegungen geringere Volumenströme gewählt. Damit es zu keinem Unterdruck im Messgerät kommen konnte wurde in die Probenzuleitung des FID ein T-Stück integriert, sodass dessen Förderpumpe zusätzlich zum Probengas Umgebungsluft ansaugen konnte.

In [4] wird zur Heißgasdesorption ein Anströmgeschwindigkeitsbereich von 0,3 bis 1 Meter pro Sekunde angegeben. Dies entspricht, für diesen Versuch mit einem Reaktordurchmesser von 10 Millimeter, einem Volumenstrombereich von rund 85 bis 283 Liter pro Stunde. Um diese Anströmgeschwindigkeiten auch im Aktivkohlebehälter der FT-Pilotanlage zu erreichen, wären Volumenströme zwischen 62 und 206 Kubikmeter pro Stunde erforderlich, was einem enormen Spülgasbedarf bedeuten würde. Allerdings wird bei reiner Heißgasdesorption, die gesamte Energiezufuhr in das Adsorbensfestbett durch das heiße Inertgas eingebracht. Aus den geringen spezifischen Wärmekapazitäten von Gasen resultieren diese großen Spülgasmengenströme [11].

Da bei den bisherigen Versuchen zur Desorption nach dem Temperaturwechselverfahren (siehe 3.2 *Regeneration durch Temperatur*) bereits akzeptable Regenerationsraten erzielt werden konnten, wird davon ausgegangen, dass in diesem Fall bereits ein geringerer Volumenstrom reichen müsste. Durch die Wärmezufuhr über Heizelemente dient das Spülgas nur noch zum Abtransport des Desorbats, wofür wesentlich geringere Mengenströme ausreichen sollten. An dieser Stelle muss allerdings erwähnt werden, dass dies für die Desorption im größeren Maßstab problematisch werden könnte, da die Wärmeleitfähigkeit von Aktivkohle relativ gering ist. In [4] wird ein Bereich von 0,65 – 0,85 Watt pro Meter und Kelvin angegeben. Diese Problematik wird in Kapitel 4.3 *Integration in die Pilotanlage* näher diskutiert.

Für die Versuche wurden letztendlich 3, 7 und 20 Liter pro Stunde i.N. gewählt. Die Volumenströme bei gleicher Leerrohrgeschwindigkeit im Reaktor der Kinetikapparatur und im Aktivkohlebehälter der FT-Pilotanlage sind in Tabelle 3-2 zur Übersicht dargestellt.

Kinetik-Apparatur		Aktivkohlebehälter
Volumenstrom	Leerrohrgeschwindigkeit	Volumenstrom
in l/h	in m/s	in m ³ /h
84,82	0,3	61,84
282,74	1	206,12
1,37	0,005	1
6,86	0,024	5
3	0,011	2,19
7	0,025	5,10
20	0,071	14,58

Tabelle 3-2 Vergleich der Volumenströme bei gleicher Leerrohrgeschwindigkeit in Reaktor der Kinetik-Apparatur und in Aktivkohlebehälter der FT-Pilotanlage

Zu erwähnen ist, dass bei diesen Überlegungen nicht auf die Volumenströme bei Versuchsbedingungen eingegangen wurde, sondern nur die Angaben im Normzustand (i.N.) umgerechnet wurden. Da diese Versuche nur für erste Abschätzungen verwendet werden können, wird diese Vernachlässigung als zulässig erachtet.

3.5.2. Desorption bei 70 °C mit 100 Liter pro Stunde i.N. Stickstoff (siehe Tabelle A-27)

Bei diesem Versuch ergab sich der größte Massenverlust von 19 Prozent. Wichtig zu erwähnen ist allerdings, dass die Soll-Temperatur des Reglers für die Heizschale auf 67 Grad Celsius gestellt werden musste. Bei einem Versuch bei ebenfalls 70 °C und einem Volumenstrom von 3 Liter pro Stunden i.N. reichte eine Soll-Temperatur von 46 Grad Celsius. Daraus wird ersichtlich, dass durch das Aufheizen des größeren Stickstoffstromes eine deutlich höhere Energiezufuhr in die Schüttung resultiert.

3.5.3. Desorption bei 70 °C mit 3 Liter pro Stunde i.N. Stickstoff (siehe Tabelle A-28)

Dieser Versuch sollte als Vergleichsversuch für alle weiteren herangezogen werden. Während des Versuchs sammelte sich Flüssigkeit nach der Probe in der Reaktorröhre an, welche schon vor dem Versuch in das System der Kinetik-Apparatur gelangt sein muss. Aus diesem Grund müssen die Ergebnisse verworfen werden, denn der geringe Regenerationserfolg von nur 40 Prozent nach 300 Minuten Desorptionszeit stellt keinen realistischen Wert dar und wird durch die angesammelte Flüssigkeit verursacht.

3.5.4. Vergleich der weiteren Desorptionsversuche (siehe Tabelle A-29 bis Tabelle A-36)

In Tabelle 3-3 sind die Desorptionsversuche, geordnet nach dem Regenerationserfolg dargestellt. In den unteren beiden Tabellen sind die Versuche getrennt nach dem jeweiligem Spülgas aufgelistet. Die Desorptionszeit all dieser Versuche beträgt 300 Minuten. Dass bei 130 Grad Celsius ein geringerer Massenverlust erzielt wird als bei 100 Grad Celsius kann nur aus der Messungenauigkeit, beziehungsweise aus der Inhomogenität der Aktivkohle resultieren. Durch die geringe Probenmasse von nur 4 Gramm bei diesen Versuchen muss von einem starken Einfluss dessen ausgegangen werden. Folglich sind auch die weiteren Ergebnisse unter diesem Gesichtspunkt zu betrachten. Dennoch lässt sich aus den Versuchen schließen, dass eine Erhöhung der Desorptionstemperatur das Regenerationsvermögen am Stärksten beeinflusst.

Versuchsbeschreibung				
Volumenstrom	Spülgas	Temperatur	Massenverlust	Regeneration
in l/h i.N.		in °C	in %	in %
7	CO ₂	100	18,3	86,3
3	CO ₂	100	16,2	76,2
3	N ₂	100	15,8	74,5
3	N ₂	130	14,7	69,3
7	CO ₂	70	14,4	67,7
20	N ₂	70	14,3	67,4
3	CO ₂	70	12,8	60,1
7	N ₂	70	11,9	56,1
3	N ₂	70	8,6	40,4

CO ₂				N ₂			
Versuchsbeschreibung				Versuchsbeschreibung			
Volumenstrom	Temperatur	Massenverlust	Regeneration	Volumenstrom	Temperatur	Massenverlust	Regeneration
in l/h i.N.	in °C	in %	in %	in l/h i.N.	in °C	in %	in %
7	100	18,3	86,3	3	100	15,8	74,5
3	100	16,2	76,2	3	130	14,7	69,3
7	70	14,4	67,7	20	70	14,3	67,4
3	70	12,8	60,1	7	70	11,9	56,1
				3	70	8,6	40,4

Tabelle 3-3 Vergleich der Regenerationsversuche durch Temperatur und Spülgas

Beim Vergleich der beiden Spülgase erkennt man, dass mit Kohlendioxid eine bessere Regeneration erzielt werden konnte. Ein Vergleich der eingestellten Soll-Temperaturen des Reglers der Heizschale ergab deutlich höhere Soll-Werte bei den Versuchen mit Stickstoff und jenen mit Kohlendioxid. Bei einer Versuchstemperatur von 70 Grad Celsius und einem Volumenstrom von 3 Liter pro Stunde i.N. beträgt die Differenz 9 Grad Celsius, und bei der Versuchstemperatur von 100 Grad Celsius beträgt sie 11 Grad Celsius. Als mögliche Erklärung dafür ist die höhere molare Wärmekapazität von Kohlendioxid zu nennen, welche $37,4 \text{ kJ}/(\text{kmol} * \text{K})$ beträgt, im Vergleich zu jener von Stickstoff, die mit $29,1 \text{ kJ}/(\text{kmol} * \text{K})$ angegeben ist. Die Werte wurden den Datenblättern der Firma Messer entnommen [16].

4. Ergebnisse und Diskussion

Aus den durchgeführten Versuchen lässt sich schließen, dass die Desorption nach dem Temperaturwechselverfahren die effektivste Regenerierung zu erzielen scheint. Auch aus den Versuchsergebnissen, bei denen dieses Verfahren mit Vakuum beziehungsweise mit Spülgasen kombiniert wurde geht hervor, dass eine Erhöhung der Temperatur den größten Einfluss auf den Massenverlust pro Zeit bewirkt. Aus den Angaben in der Literatur zum Thema lässt sich bereits auf Grund der relativen langen Adsorptionszeit von einigen Tagen auf Vorteile des Temperaturwechselverfahrens schließen, da Druckwechseldesorptionsverfahren meist sehr kurz, im Bereich von Sekunden bis Minuten, getaktet werden.

4.1. Ungenauigkeitsabschätzung der Versuche

Mit den Ergebnissen der Versuche dieser Arbeit kann die Frage, ob die Aktivkohle vollständig regenerierbar ist, nicht beantwortet werden. Vor allem durch die variierende Schüttdichte der Proben ergeben sich Schwankungsbreiten in der Berechnung. Verwendet man in Kapitel 3.1.2 *Rückschlüsse auf die Beladung - Adsorptionskapazität* den niedrigsten Bestimmten Wert der Schüttdichte von unbeladener Aktivkohle anstatt des Mittelwertes für die Berechnung der Adsorptionskapazität, so ergibt sich eine Adsorptbeladung bei eingestelltem Gleichgewicht von $0,29 \text{ kg Adsorpt/kg Adsorbens}$. Verwendet man diesen Wert nun beispielsweise zur Berechnung der Regeneration in Prozent bei den Versuchsdaten aus Kapitel 3.2.3 *Desorption bei 130 Grad Celsius*, so ergibt sich statt einer Regeneration von *100 Prozent*, nur noch ein Wert von *95 Prozent*.

4.2. Notwendigkeit von Langzeitversuchen

Vor allem durch die Tatsache, dass die Aktivkohle Oxorbon K20J mit Kaliumjodid imprägniert ist, muss davon ausgegangen werden, dass zumindest ein Anteil der Schwefelverunreinigungen durch Chemisorption an die Adsorbensoberfläche gebunden wird. Nach einer Bestimmung der Gaszusammensetzung in [17] enthält das Produktgas 0,06 Volumenprozent Sauerstoff vor dem Aktivkohleadsorber, wodurch zu erwarten ist, dass die in Kapitel 2.1.2 *Adsorption von Schwefelverbindungen und Aromaten* genannten Reaktionen der katalytischen Adsorption von Schwefelwasserstoff ablaufen, und Schwefel somit elementar an die Aktivkohleoberfläche gebunden wird. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Herstellerangaben zur Aktivkohle Oxorbon K20J, wo einerseits das 1,7 fache der Stöchiometrie für den Sauerstoffbedarf zur Schwefelwasserstoff- und Mercaptanabscheidung, und andererseits eine irreversible Schädigung des Aktivkohlebettes bei Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr angegeben wird [9].

In [17] wurde bereits berichtet, dass das Aktivkohlefestbett zuerst mit Benzol voll beladen ist, und Schwefelkomponenten durch Verdrängung des Benzols weiterhin adsorbiert werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nur durch Desorption der BTXN-Komponenten eine ausreichende Regenerierung der Aktivkohle erzielt werden kann, selbst wenn man davon ausgeht, dass Schwefel irreversibel durch Chemisorption elementar an die Aktivkohle gebunden wird. Eine Verwendung eines Aktivkohle-Batches über ein vielfaches der bisherigen Betriebsstunden sollte auch unter dieser Annahme möglich sein, vor allem auch auf Grund dessen, dass für die Adsorptionskatalyse Schwefelbeladungen von bis zu 120 Prozent angegeben werden [12]. Für die Aktivkohle Oxorbon K20J gibt der Hersteller für elementaren Schwefel eine maximale Beladung von 60 w% an. In wie weit Beladungen in dieser Größenordnung der wahrscheinlichen Schwefelablagerungen erreicht werden, und vor allem wie stark die BTXN-Abscheidung dadurch beeinflusst wird, muss durch Langzeitversuche nach mehreren Adsorptions- und Desorptionszyklen geklärt werden.

4.3. Integration in die Pilotanlage

Aufbauend auf die Erkenntnisse in dieser Arbeit wurde zur Integration in die bestehende Gasreinigung der FT-Pilotanlage das Temperaturwechselverfahren gewählt. Ein aktualisiertes Fließbild ist im Anhang in Abbildung A-3 angefügt, die Prozesseinheit der Aktivkohle ist zusätzlich in Abbildung 4-1 dargestellt. Die Energiezufuhr wurde durch eine Wandheizung realisiert. Um das Desorbat aus der Schüttung zu transportieren, wird als Spülgas Stickstoff verwendet, wobei etwa 2 Meter der Stickstoffleitungen zu den Aktivkohlebehältern als Aufheizstrecke mit beheizt sind. Dadurch soll zusätzlich Energie durch das aufgeheizte Inertgas in die Aktivkohle-Schüttung gebracht werden, um ein rascheres Aufheizen trotz der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Aktivkohle zu ermöglichen. Die Temperatur wird über die Wandtemperatur der Behälter geregelt. Um überprüfen zu können, welche Temperatur in der Schüttung erreicht wird, besteht bei einem Aktivkohlebehälter die Möglichkeit, über ein Thermoelement diese zu messen. Das Desorbat wird in die Offgas-Leitung geleitet, welche zurück zur Biomassevergasungsanlage führt. In Abbildung 4-2 sind die Aktivkohlebehälter, wie sie nun in die Anlage integriert sind, zu sehen.

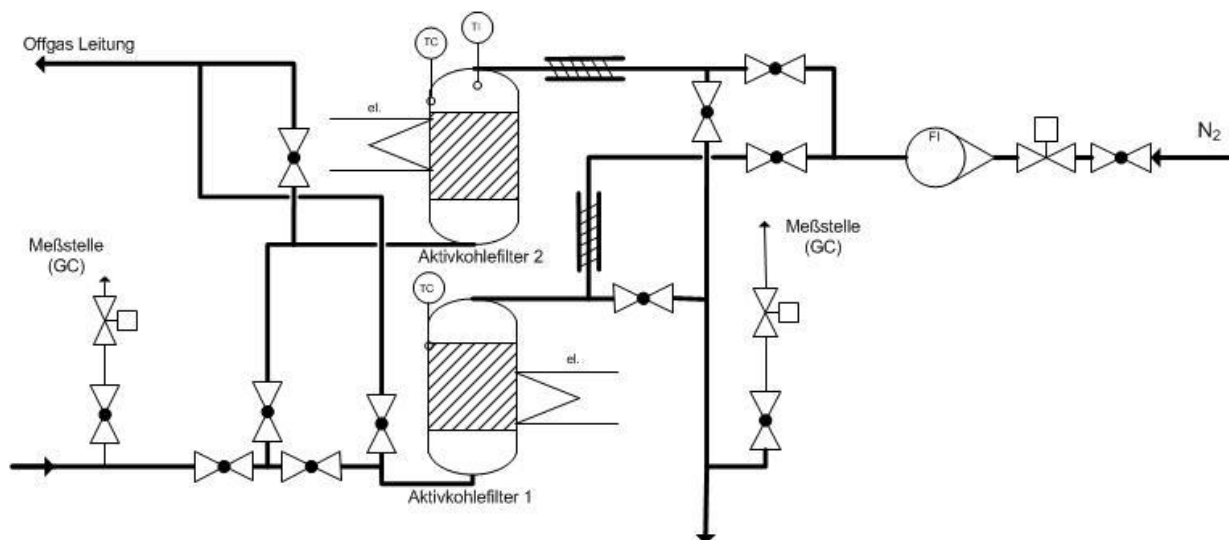


Abbildung 4-1 Fließbild der Aktivkohleeinheit

Bei einem weiteren Upscale der Anlage ist unbedingt darauf Acht zu nehmen, dass im größeren Maßstab durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Aktivkohle, welche im Bereich

von $0,65 - 0,85 \text{ W}/(m * K)$ liegt, Probleme bei der Wärmezufuhr auf diese Weise entstehen können. Durch die relativ lange Adsorptionszeit steht grundsätzlich auch genügend Zeit für die Desorption zur Verfügung, wodurch davon ausgegangen wird, dass in diesem Maßstab der Pilotanlage diese Problematik durch längere Desorptionszeiten umgangen werden kann. Im größeren Maßstab könnten höhere Wandtemperaturen notwendig werden. In der Literatur wird dabei die Gefahr der Reaktionen der Adsorptive durch die Überhitzung der Wände angegeben [11]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturen dürften diesbezüglich aber noch Temperaturreerven nach oben vorhanden sein.

Erste Betriebsstunden konnten bereits erfolgreich mit der integrierten Aktivkohleregenerierung gefahren werden. Auch erste Regenerationszyklen wurden durchgeführt.



Abbildung 4-2 Aktivkohlebehälter

4.4. Abschätzung der Regenerationszeit

Um für erste Regenerationszyklen die Regenerationszeit eines Aktivkohlebehälters abschätzen zu können, wurde ein Versuch aus Kapitel 3.5 *Regeneration durch Temperatur und Spülgas* zum upscalen herangezogen. Hierfür werden die Daten, welche bei 100 Grad Celsius Desorptionstemperatur mit 3 Liter pro Stunde i.N. Stickstoff ermittelt wurden, verwendet. Die genauen Versuchsdaten sind in Tabelle A-31 zu finden.

Bei diesen Versuchsbedingungen ergab sich nach 300 Minuten Desorptionszeit eine Regeneration der Aktivkohle von *75 Prozent*. Die Probenmasse betrug *3,98 Gramm*.

Geht man von einer Beladung von *0,27 kg Adsorpt/kg Adsorbens* aus, wie unter Punkt *3.1.2 Rückschlüsse auf die Beladung - Adsorptionskapazität* ermittelt wurde, so teilt sich die Probenmasse in *3,13 Gramm Adsorbens* und *0,85 Gramm Adsorpt* auf. Im Aktivkohlebehälter befinden sich etwa *18 Kilogramm* unbeladene Aktivkohle, sodass sich bei Annahme einer vollständigen Beladung des Festbettes *4,86 Kilogramm Adsorpt* in der Schüttung befinden.

Der innerer Durchmesser des Versuchsreaktors betrug *0,01 Meter*, jener des Aktivkohlebehälters der FT-Pilotanlage beträgt *0,27 Meter*. Fordert man die gleiche Leerrohrgeschwindigkeit, so ist für die Regeneration in Pilotmaßstab ein Volumenstrom von *2 Kubikmeter pro Stunde i. N.* notwendig.

Im Labormaßstab werden nach 300 Minuten *75 Prozent* von *0,85 Gramm Adsorpt*, also *0,64 Gramm* bei einem Volumenstrom von *3 Liter pro Stunde i. N.* desorbiert. Hochgerechnet auf *2 Kubikmeter pro Stunde i. N.* werden *427 Gramm Adsorpt* nach 300 Minuten ausgespült.

Im Pilotmaßstab entsprechen *75 Prozent* Regeneration einer Desorbatmasse von *3,6 Kilogramm*. Geht man von dem zuvor berechneten Austrag von *427 Gramm* nach 300 Minuten aus, so ergibt sich für *3,6 Kilogramm* eine Regenerationszeit für *75 Prozent* Regeneration von *42 Stunden*.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der kontinuierliche Betrieb des Aktivkohlefilters stellt den letzten notwendigen Schritt dar, um die FT-Pilotanlage in Güssing kontinuierlich fahren zu können. Außerdem bedeutet die Regeneration der Aktivkohle einen weiteren Fortschritt in Richtung Wirtschaftlichkeit des Prozesses.

Mit Versuchen im Labormaßstab wurde die Regenerierbarkeit nach dem Temperaturwechselverfahren und dem Druckwechselverfahren untersucht. Zusätzlich wurden diese beiden Verfahren kombiniert, und die Notwendigkeit eines Spülgases zum Abtransport des Desorbates aus der Schüttung eruiert.

Das Temperaturwechselverfahren, kombiniert mit Stickstoff als Spülgas, ergab sich als bestes Verfahren zur Integration einer Regenerationsmöglichkeit der Aktivkohle in die bestehende Gasreinigung der FT-Pilotanlage. Einerseits, da die Temperaturerhöhung aus den Versuchsergebnissen die effektivste Möglichkeit zur Regeneration zu sein scheint. Andererseits war dieses Verfahren auch apparativ leicht in die bestehende Gasreinigung zu integrieren. Schließlich wurde dieses durch Einbau eines zweiten Aktivkohlebehälters und durch Installation von Wandheizungen und Stickstoff Zu- und Ableitungen realisiert. Die Leitungen werden ebenfalls beheizt, um eventuell auch Vorteile der direkten Wärmezufuhr nutzen zu können und um der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Aktivkohle entgegen zu wirken. Die Betriebsparameter der Aktivkohleeinheit sollen in Tabelle 4-1 dargestellt werden, wobei die Angaben zur Desorption nur als Richtwerte für erste Regenerationsversuche im Pilotmaßstab zu betrachten sind.

	Adsorption	Desorption
Volumenstrom gereinigtes Produktgas	5 m ³ /h i.N.	
Menge Aktivkohle	18 kg	
Volumenstrom Stickstoff		1 - 5 m ³ /h i.N.
Temperatur	10 °C	70 - 130 °C
Druck	atmosphärisch	atmosphärisch
Betriebszeit	5 Tage	2 - 3 Tage

Tabelle 4-1 Betriebsparameter der Aktivkohleeinheit

Zur weiteren Überprüfung des Regenerationserfolges müssen Langzeitversuche mit wiederholten Be- und Entladezyklen durchgeführt werden. Vor allem muss geklärt werden, in wie weit die katalytische Oxidation von Schwefelwasserstoff auftritt, und wie stark der Einfluss dessen auf die erneute Beladefähigkeit ist. Dazu muss vor allem auf den Zeitpunkt des Durchbruchs von Benzol durch regelmäßige Analysen geachtet werden. Bei zu schneller Verkürzung der Adsorptionszeiten kann die Desorptionstemperatur und der Stickstoffvolumenstrom erhöht werden. Bei in etwa gleichbleibenden Beladezeiten können diese Parameter wieder reduziert werden, sodass durch Aufzeichnung der Betriebsparameter durch Langzeitversuche eine Optimierung möglich sein sollte.

Ferner wären Tests mit anderen Aktivkohlen von Interesse, wie beispielsweise der Desorex K47 der Firma Donau Carbon GmbH und Co. KG. Dabei handelt es sich um eine nicht-imprägnierte Aktivkohle, die dadurch auch wesentlich billiger ist, und hauptsächlich für die Abscheidung organischer Dämpfe gedacht ist. Auch eine Kombination verschiedener Aktivkohlen ist denkbar. Anzumerken ist, dass der Hersteller diese Aktivkohlen grundsätzlich als Einwegkohlen anbietet. Für die Regeneration optimiert sind die Aktivkohlen der Linie Supersorbon, welche daher die Lösemittelrückgewinnung als hauptsächlichlichen Einsatzbereich haben.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Analysenmesstechnik Bernath Atomic GmbH & Co KG: *Total Hydrocarbon Analyzer Model 3006*. http://www.quantitech.co.uk/images/M_3006_GB.pdf, Stand 03.04.2012.
- [2] Bailleul G., Herbert W., Reisemann E.: *Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1937.
- [3] Bandi A.: *Verfahrensübersicht Gasreinigungsverfahren, Regenerative Kraftstoffe, Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven*, Fachtagung, Stuttgart 2003.
- [4] Bathen D., Breitbach M.: *Adsorptionstechnik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2001.
- [5] Boerrigter H., den Uil H., Calis H.-P.: *Green Diesel from Biomass via Fischer–Tropsch synthesis: New Insights in Gas Cleaning and Process Design*. Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Expert Meeting. Strassburg, Frankreich 2002.
- [6] Carbolite GmbH: *1100°C Economy Kammeröfen*. http://www.carbolite.com/de_products.asp?id=23&doc=94, Stand 19.03.2012.
- [7] Davis B.H., Ocelli M.L.: *Fischer Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis*, Elsevier B.V., 2007.
- [8] Deutsches Institut für Normung: DIN ISO 697 – Bestimmung der Schüttdichte, 1984.
- [9] Donau Carbon: *Aktivkohlen in der Erdgasindustrie, Oxorbon und Desorex*. <http://www.donau-carbon.com/Downloads/Erdgas.aspx>, Stand 10.04.2012.
- [10] Dry M.E.: *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000*, Elsevier, *Catalysis Today* 71 (2002) 227-241.
- [11] Goedecke R.: *Fluidverfahrenstechnik – Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis. Band 1*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006.
- [12] Henning K.-D., Klein J., Jüntgen H.: *Aktivkohle-Verfahren zur Schwefelwasserstoff-Entfernung*. VDI-Verlag, Düsseldorf 1983.
- [13] Hofbauer H.: *Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, SNG und flüssige Kraftstoffe II*. Berichte aus Energie- und Umweltforschung, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien 2009.

-
- [14] Kaltschmitt M., Hartmann H., Hofbauer H. (Hrsg.): Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2009.
- [15] KNF Neuberger: *Technische Daten des Vakuumpumpsystems SC 920*.
http://www.knf.de/fileadmin/user_upload/PDF/DE/LAB/Vakuumsysteme/SC_920/d400_092.pdf, Stand 29.03.2012.
- [16] Messer Austria GmbH: Gasdatenblätter.
http://www.messer.at/datenblaetter_broschueren/datenblaetter/index.html, Stand 06.04.2012.
- [17] Rauch R.: *Reforming und Reinigung von Produktgas aus Biomasse. Bericht zur Gasreinigung der FT-Pilotanlage Güssing*. Techn. Ber., Technische Universität Wien 2010.
- [18] Sattler K.: *Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2001.
- [19] Schönbacher A.: *Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2002.
- [20] VDI (Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL): *VDI-Richtlinie 3674 Entwurf - Abgasreinigung durch Adsorption – Prozessgas- und Abgasreinigung*. Entwurf, VDI Verlag, Düsseldorf 2012.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1	Fließschema der Biomassevergasungsanlage in Güssing [13].....	2
Abbildung 1-2	Vereinfachtes Fließschema der FT-Pilotanlage.....	3
Abbildung 2-1	Einteilung der Porenklassen [18]	7
Abbildung 2-2	Prinzip der Desorptionsverfahren in der Isothermendarstellung [4].....	11
Abbildung 3-1	Schüttdichtenverteilung im Adsorberfestbett der Proben 11_11_25_i.....	16
Abbildung 3-2	Beladung im Adsorberfestbett der Proben 11_11_25_i.....	16
Abbildung 3-3	Verteilung der Schüttdichte über der Schütthöhe der Proben 11_12_13_i	17
Abbildung 3-4	zeitliche Änderung der Temperatur bei eingestellter Soll-Temperatur von 56°C mit Carbolite ELF 11/6B Kammerofen.....	19
Abbildung 3-5	Vergleich von Desorptionsversuchen in Trockenschrank und Kammerofen	20
Abbildung 3-6	Massenverlust bei Temperaturdesorption mit 140°C, 160°C und 180°C.....	21
Abbildung 3-7	Darstellung der Regeneration in Prozent	21
Abbildung 3-8	Vergleich der Regeneration bei 70°C und 130-160°C.....	22
Abbildung 3-9	Vergleich der Regeneration bei 70 °C und 105-130 °C.....	23
Abbildung 3-10	Aktivkohle als Schüttung in Becherglas und verteilt auf Petrischale	24
Abbildung 3-11	Einfluss der Schüttung auf die Regenerationszeit	25
Abbildung 3-12	Vergleich zweier Versuche bei 56-71 °C	26
Abbildung 3-13	Desorptionsversuche mit Vakuum.....	27
Abbildung 3-14	Desorptionsversuche mit Vakuum und Leckluftstrom über Nadelventil.....	28
Abbildung 3-15	Desorption bei 100 mbar mit Leckluftstrom; Probe 11_12_13_28.5.....	29
Abbildung 3-16	Vergleich der beiden Desorptionsversuche bei 100 mbar	30
Abbildung 3-17	Vergleich der Regeneration bei 100 mbar mit der Regeneration bei 70 °C.....	30
Abbildung 3-18	Vergleich der Regeneration bei 40 mbar und 100 mbar mit der Regeneration bei 70 °C	31

Abbildung 3-19	Desorption mit Vakuum und Temperatur	32
Abbildung 3-20	Vergleich der Regeneration bei 70 °C und 100 mbar mit der Regeneration bei 70 °C und der Regeneration bei 100 mbar und 25 °C.....	33
Abbildung 3-21	Vergleich der Regeneration bei 70 °C und 700 mbar mit der Regeneration bei 70 °C und der Regeneration bei 70 °C und 100 mbar	34
Abbildung 3-22	Desorption bei 70 °C und 500 mbar – größere Probenmenge; Probe 11_12_13_28.10	35
Abbildung 3-23	Temperaturverlauf bei verlangter Versuchstemperatur von 100 Grad Celsius	36
Abbildung 3-24	FID-Ausgabewerte drei verschiedener Versuche	37
Abbildung 4-1	Fließbild der Aktivkohleeinheit	43
Abbildung 4-2	Aktivkohlebehälter	45
Abbildung A-1	Fließschema der Kinetik-Apparatur	55
Abbildung A-2	Fließschema der FT-Pilotanlage	56
Abbildung A-3	Fließschema der FT-Pilotanlage mit integrierter Aktivkohleregenerierung	57

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1	Benötigte Reinheitsniveaus für Fischer-Tropsch Feed-Gas aus [5]	2
Tabelle 1-2	Typische Verunreinigungen in einem Rohgas aus der Biomassevergasung [3]	3
Tabelle 1-3	Schwefelabscheidung der Gasreinigung der FT-Pilotanlage in Güssing [17]	4
Tabelle 1-4	BTXN-Abscheidung der Gasreinigung der FT-Pilotanlage in Güssing [17]	4
Tabelle 1-5	Messungen der Schwefelkomponenten nach 1, 2 und 3 Tagen Betriebszeit	5
Tabelle 3-1	Massenverlust nach 2 Tagen Desorption bei verschiedenen Temperaturen	20
Tabelle 3-2	Vergleich der Volumenströme bei gleicher Leerrohrgeschwindigkeit in Reaktor der Kinetik-Apparatur und in Aktivkohlebehälter der FT-Pilotanlage	38
Tabelle 3-3	Vergleich der Regenerationsversuche durch Temperatur und Spülgas	40
Tabelle 4-1	Betriebsparameter der Aktivkohleeinheit	48
Tabelle A-1	Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_11_25_i	58
Tabelle A-2	Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_12_01_i	58
Tabelle A-3	Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_12_06_i	58
Tabelle A-4	Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_12_13_i	59
Tabelle A-5	Bestimmung der Schüttdichte von vier Proben unbeladener Aktivkohle Oxorbon K20J	59
Tabelle A-6	Bestimmung der Schüttdichte von beladener Aktivkohle Oxorbon K20J; Probe 11_12_13_28	59
Tabelle A-7	Bestimmung der Schüttdichte von 8 Proben unbeladener Aktivkohle Desorex K47	60
Tabelle A-8	Desorptionsversuch bei 70 °C; Probe 11_12_13_24.2	60
Tabelle A-9	Desorption bei 80 °C; Probe 11_12_13_22	61
Tabelle A-10	Desorption bei 100 °C; Probe 11_12_13_24	61

Tabelle A-11	Desorptionsversuch bei 56-71 °C; Probe 11_12_13_28.4.....	61
Tabelle A-12	Desorptionsversuch bei 64-80 °C; Probe 11_12_13_28.2.....	62
Tabelle A-13	Desorptionsversuch bei 110-140 °C; Probe 11_12_01_8.....	62
Tabelle A-14	Desorptionsversuch bei 130-160 °C; Probe 11_12_01_7.....	62
Tabelle A-15	Desorptionsversuch bei 145-180 °C; Probe 11_12_01_7.2.....	63
Tabelle A-16	Desorptionsversuch bei 105-131 °C; Probe 11_12_13_28.3.....	63
Tabelle A-17	Desorption einer Schüttung bei 70 °C; Probe 11_12_13_21.....	63
Tabelle A-18	Desorption einer Schüttung bei 80 °C; Probe 11_12_13_21.2.....	63
Tabelle A-19	Desorption bei 56-71 °C; Probe 11_12_13_28.....	64
Tabelle A-20	Desorption bei 85-110 °C; Probe 11_12_01_6.....	64
Tabelle A-21	Desorption bei 100 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.5.....	64
Tabelle A-22	Desorption bei 100 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.6.....	65
Tabelle A-23	Desorption bei 40 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.7.....	65
Tabelle A-24	Desorption bei 70 °C und 100 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.8.....	65
Tabelle A-25	Desorption bei 70 °C und 700 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.9.....	66
Tabelle A-26	Desorption bei 70 °C und 500 mbar mit Leckluftstrom und größerer Probenmasse; Probe 11_12_13_28.10.....	66
Tabelle A-27	Desorption bei 70°C mit 100 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_21.3.....	66
Tabelle A-28	Desorption bei 70 °C mit 3l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.4.....	67
Tabelle A-29	Desorption bei 100 °C mit 7 l/h i.N. Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.6.....	67
Tabelle A-30	Desorption bei 100 °C mit 3 l/h i.N. Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.9.....	68
Tabelle A-31	Desorption bei 100 °C mit 3 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.5.....	68
Tabelle A-32	Desorption bei 130 °C mit 3 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_24.3.....	69
Tabelle A-33	Desorption bei 70 °C mit 7 l/h Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.5.....	69
Tabelle A-34	Desorption bei 70 °C mit 20 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.6.....	70
Tabelle A-35	Desorption bei 70 °C mit 3 l/h Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.4.....	70
Tabelle A-36	Desorption bei 70 °C mit 7 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.7.....	70

A. Anhang

A.1. Fließbilder

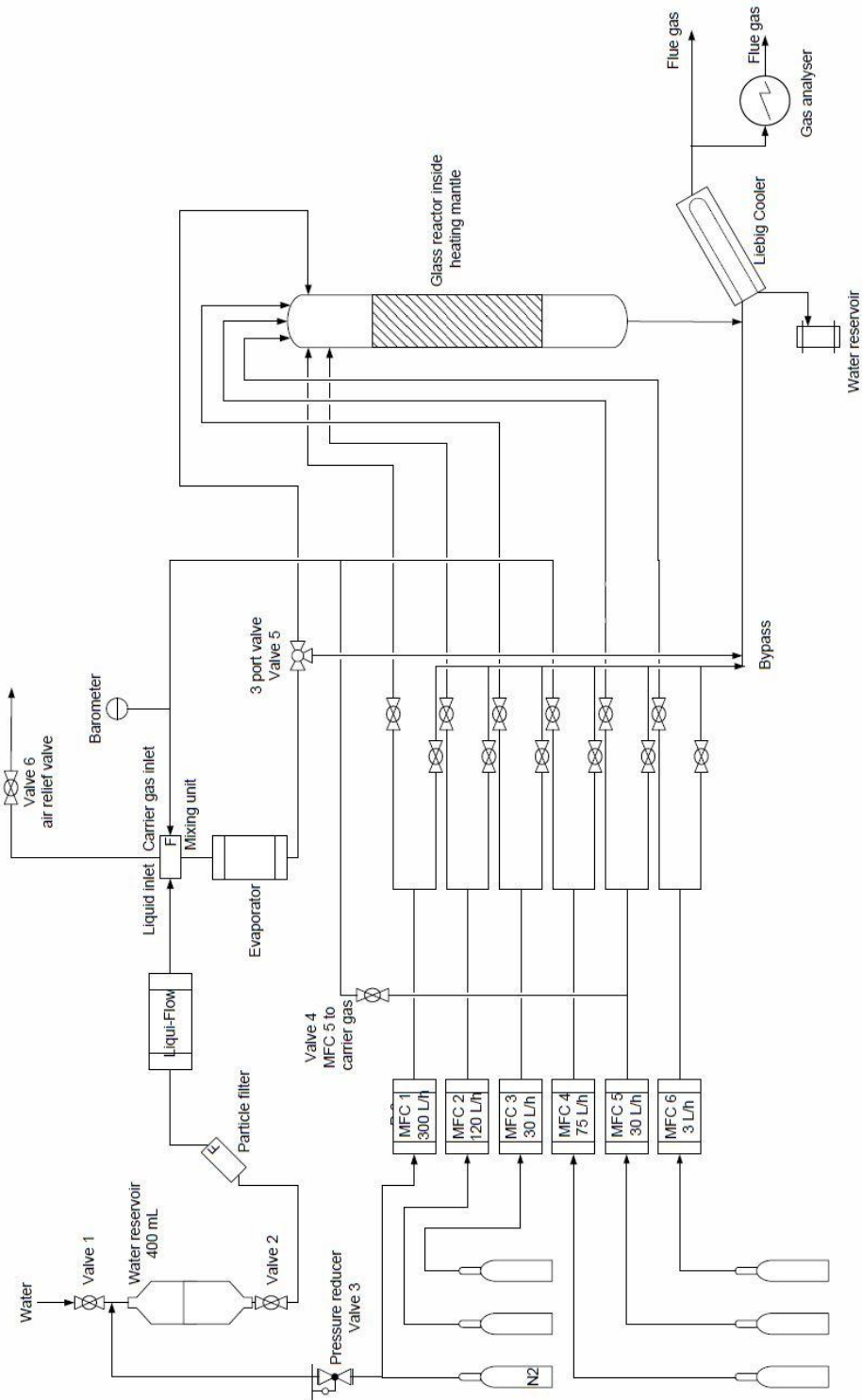


Abbildung A-1 Fließschema der Kinetik-Apparatur

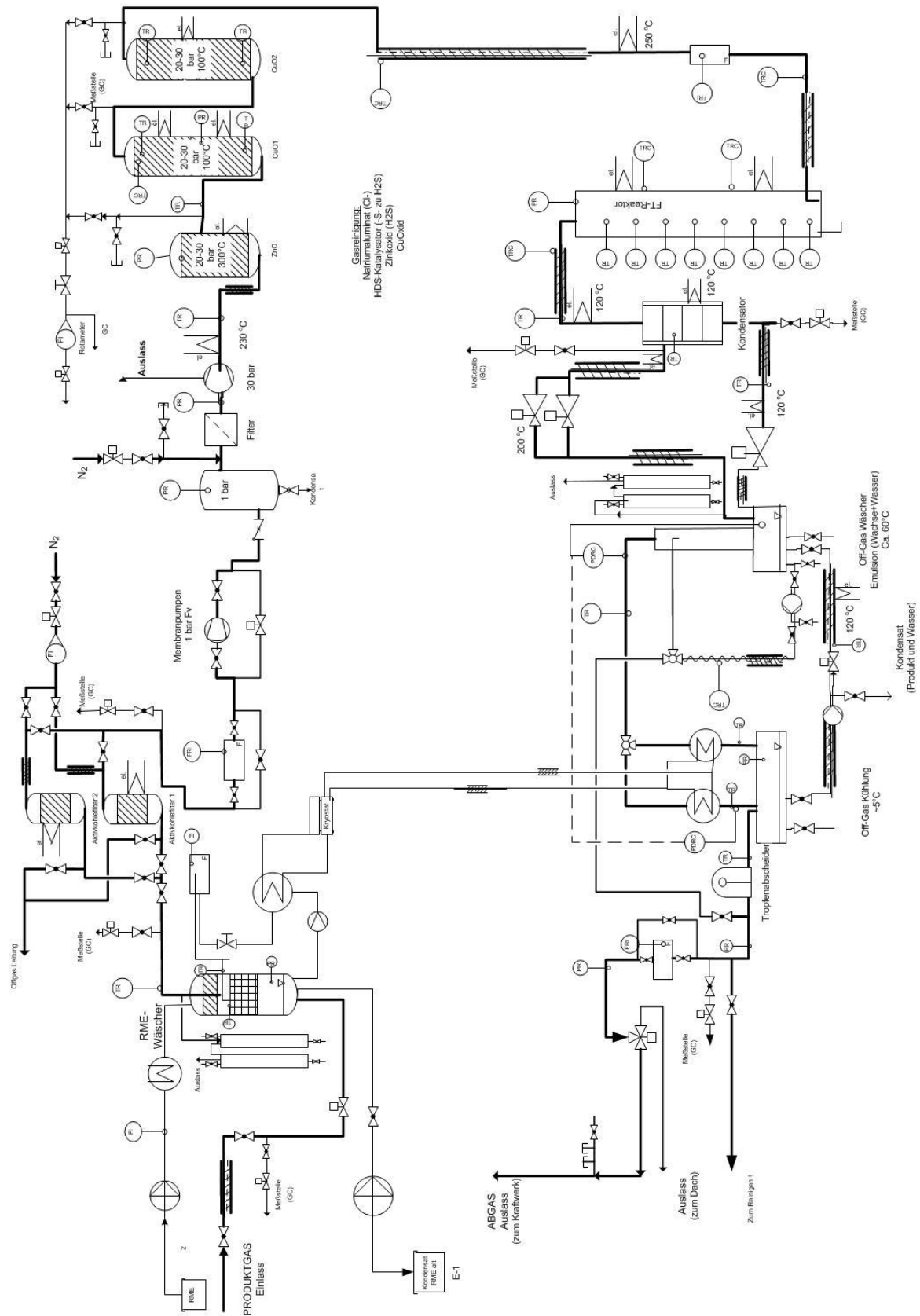


Abbildung A-3 Fließschema der FT-Pilotanlage mit integrierter Aktivkohleregenerierung

A.2. Versuchsergebnisse

A.2.1. Schüttdichte:

Proben AK vom 25.11.2011						
Betriebszeit: 2 T 23h 59min						
Probenbezeichnung	Masse Mensur	Masse Probe + Mensur	Masse Probe	Volumen	Schüttdichte	Höhe der Probenentnahme
	in g	in g	in g	in ml	in kg/m ³	in mm
11_11_25_1	58,869	195,368	136,499	245	557,1387755	Bodennähe
11_11_25_2	58,871	182,238	123,367	225	548,2977778	410
11_11_25_3	58,773	174,205	115,432	250	461,728	690
11_11_25_4	58,735	160,623	101,888	225	452,8355556	860

Tabelle A-1 Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_11_25_i

Proben AK vom 01.12.2011						
Betriebszeit: 4T 16h 3min						
Probenbezeichnung	Masse Mensur	Masse Probe + Mensur	Masse Probe	Volumen	Schüttdichte	Höhe der Probenentnahme
	in g	in g	in g	in ml	in kg/m ³	in mm
11_12_01_1	58,601	203,74	145,139	245	592,4040816	760
11_12_01_2	58,621	194,59	135,969	235	578,5914894	570
11_12_01_3	58,616	198,271	139,655	240	581,8958333	450
11_12_01_4	58,61	197,878	139,268	240	580,2833333	330
11_12_01_5	58,61	201,172	142,562	245	581,8857143	190
11_12_01_6	58,607	200,9	142,293	240	592,8875	Bodennähe
11_12_01_7	58,593	196,14	137,547	245	561,4163265	Bodennähe
11_12_01_8	58,592	201,603	143,011	245	583,7183673	Bodennähe

Tabelle A-2 Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_12_01_i

Proben AK vom 06.12.2011						
Betriebszeit: 4 T 2 h 1 min 21s						
Probenbezeichnung	Masse Mensur	Masse Probe + Mensur	Masse Probe	Volumen	Schüttdichte	Höhe der Probenentnahme
	in g	in g	in g	in ml	in kg/m ³	in mm
11_12_06_1	58,57	171,757	113,187	240	471,6125	820
11_12_06_2	58,58	184,116	125,536	235	534,1957447	630
11_12_06_3	58,586	191,044	132,458	240	551,9083333	470
11_12_06_4	58,724	185,096	126,372	240	526,55	290
11_12_06_8	58,62	197,589	138,969	240	579,0375	Bodennähe
11_12_06_9	58,602	204,8	146,198	240	609,1583333	Bodennähe

Tabelle A-3 Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_12_06_i

Proben AK vom 13.12.2011						
Betriebszeit: 4T 12h 16min 41s						
Probenbezeichnung	Masse Mensur in g	Masse Probe + Mensur in g	Masse Probe in g	Volumen in ml	Schüttdichte in kg/m ³	Höhe der Probenentnahme in mm
11_12_13_10	105,549	231,524	125,975	240	524,8958333	830
11_12_13_11	105,548	230,861	125,313	240	522,1375	700
11_12_13_12	105,546	234,507	128,961	245	526,3714286	610
11_12_13_13	105,545	232,697	127,152	240	529,8	450
11_12_13_14	105,544	232,707	127,163	240	529,8458333	390
11_12_13_15	105,544	237,636	132,092	245	539,1510204	230
11_12_13_16	105,542	237,752	132,21	240	550,875	Bodennähe
11_12_13_17	105,541	237,058	131,517	240	547,9875	Bodennähe
11_12_13_18	105,547	239,196	133,649	240	556,8708333	Bodennähe
11_12_13_19	105,549	242,384	136,835	240	570,1458333	Bodennähe
11_12_13_20	105,543	240,786	135,243	240	563,5125	Bodennähe
11_12_13_21	105,546	243,989	138,443	240	576,8458333	Bodennähe
11_12_13_22	105,546	239,414	133,868	240	557,7833333	Bodennähe
11_12_13_23	105,55	234,665	129,115	240	537,9791667	Bodennähe
11_12_13_24	105,549	243,637	138,088	240	575,3666667	Bodennähe
11_12_13_25	105,548	245,617	140,069	250	560,276	Bodennähe
11_12_13_26	105,547	239,404	133,857	245	546,355102	Bodennähe
11_12_13_27	105,549	238,217	132,668	240	552,7833333	Bodennähe
11_12_13_28	105,552	240,357	134,805	245	550,2244898	Bodennähe

Tabelle A-4 Bestimmung der Schüttdichte der Proben 11_12_13_i

Probenbezeichnung	Masse Mensur [g]	Masse Probe + Mensur [g]	Masse Probe [g]	Volumen [ml]	Schüttdichte [kg/m ³]
1	105,6	214,8	109,2	244	447,5409836
	105,5	215,7	110,2	245	449,7959184
2	105,6	214,7	109,1	246	443,495935
	105,5	215,3	109,8	250	439,2
3	105,5	215	109,5	250	438
	105,5	214,8	109,3	248	440,7258065
4	105,5	214,5	109	246	443,0894309
	105,5	214,1	108,6	245	443,2653061
					443,1391726

Tabelle A-5 Bestimmung der Schüttdichte von vier Proben unbeladener Aktivkohle Oxorbon K20J

Probenbezeichnung	Masse Mensur [g]	Masse Probe + Mensur [g]	Masse Probe [g]	Volumen [ml]	Schüttdichte [kg/m ³]
11_12_13_28	105,5	242,9	137,4	244	563,1147541
	105,6	243,8	138,2	246	561,7886179
	105,5	244,3	138,8	246	564,2276423
	105,6	241,5	135,9	242	561,5702479
	105,5	244,9	139,4	246	566,6666667
	105,6	243,9	138,3	246	562,195122
	105,5	244,1	138,6	246	563,4146341
	105,5	245,8	140,3	248	565,7258065
	105,6	244,1	138,5	244	567,6229508
	105,5	242,3	136,8	244	560,6557377
					563,698218

Tabelle A-6 Bestimmung der Schüttdichte von beladener Aktivkohle Oxorbon K20J; Probe 11_12_13_28

Probenbezeichnung	Masse Mensur [g]	Masse Probe + Mensur [g]	Masse Probe [g]	Volumen [ml]	Schüttdichte [kg/m ³]	Mittelwerte
1	105,5	241	135,5	240	564,5833333	
	105,6	243,8	138,2	242	571,0743802	
	105,5	245,6	140,1	244	574,1803279	
	105,6	248,3	142,7	250	570,8	570,15951
2	105,5	244,5	139	242	574,3801653	
	105,5	247,2	141,7	246	576,0162602	
	105,5	245,2	139,7	242	577,2727273	
	105,6	245	139,4	242	576,0330579	575,925553
3	105,6	244,8	139,2	245	568,1632653	
	105,6	244,3	138,7	244	568,442623	
	105,5	245,3	139,8	244	572,9508197	
	105,5	244,5	139	244	569,6721311	569,80721
4	105,5	245,8	140,3	244	575	
	105,5	246,7	141,2	246	573,9837398	
	105,5	248,2	142,7	246	580,0813008	
	105,5	247,1	141,6	248	570,9677419	575,008196
5	105,6	245,8	140,2	240	584,1666667	
	105,5	250,6	145,1	248	585,0806452	
	105,5	249,9	144,4	246	586,9918699	
	105,6	250,4	144,8	246	588,6178862	586,214267
6	105,6	245,1	139,5	240	581,25	
	105,6	245	139,4	238	585,7142857	
	105,6	247	141,4	240	589,1666667	
	105,5	248,5	143	246	581,300813	584,357941
7	105,5	246,7	141,2	240	588,3333333	
	105,5	251,3	145,8	248	587,9032258	
	105,5	250,3	144,8	244	593,442623	
	105,6	249,1	143,5	246	583,3333333	588,253129
8	105,6	251,5	145,9	240	607,9166667	
	105,6	253,1	147,5	246	599,5934959	
	105,5	253,4	147,9	246	601,2195122	
	105,6	252,3	146,7	242	606,1983471	603,732005
					581,6822264	

Tabelle A-7 Bestimmung der Schüttdichte von 8 Proben unbeladener Aktivkohle Desorex K47

A.2.2. Desorption nach Temperaturwechselfahren:

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min
Probe 11_12_13_24.2	0,27	33,6	0	0	0	0
bei 70 °C			2,1	6,25	29,39814815	60
			3,2	9,52381	44,79717813	180
			3,9	11,60714	54,59656085	300
			5,6	16,66667	78,39506173	1380
			5,9	17,55952	82,59479718	1740
			6,1	18,15476	85,39462081	2820
			6,2	18,45238	86,79453263	3180
			6,6	19,64286	92,39417989	7140
			6,8	20,2381	95,19400353	8580
			6,8	20,2381	95,19400353	10020
			6,8	20,2381	95,19400353	10380

Tabelle A-8 Desorptionsversuch bei 70 °C; Probe 11_12_13_24.2

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_13_22 bei 80 °C	0,27	31,3	0	0	0	0
			2,8	8,945687	42,07786061	90
			3,5	11,18211	52,59732576	150
			3,9	12,46006	58,6084487	210
			5,6	17,89137	84,15572122	1290
			5,7	18,21086	85,65850195	1410
			5,7	18,21086	85,65850195	1650
			6,1	19,48882	91,6696249	2730
			6,2	19,80831	93,17240563	3090

Tabelle A-9 Desorption bei 80 °C; Probe 11_12_13_22

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_13_24 bei 100 °C	0,27	34	0	0	0	0
			3,4	10	47,03703704	60
			4,9	14,41176	67,78867102	180
			5,4	15,88235	74,70588235	300
			6,6	19,41176	91,30718954	1380
			6,8	20	94,07407407	1590
			6,9	20,29412	95,45751634	1740
			6,9	20,29412	95,45751634	2820

Tabelle A-10 Desorption bei 100 °C; Probe 11_12_13_24

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_13_28.4 56-71 °C	0,27	31,4	0	0	0	0
			1,7	5,414013	25,46591177	60
			2,6	8,280255	38,94786506	180
			4,6	14,64968	68,90776126	1200
			4,7	14,96815	70,40575607	1320
			4,8	15,28662	71,90375088	1440
			5,4	17,19745	80,89171975	2640
			6	19,10828	89,87968861	8400
			6,1	19,42675	91,37768342	9840
			6,2	19,74522	92,87567823	11280
			6,2	19,74522	92,87567823	12720

Tabelle A-11 Desorptionsversuch bei 56-71 °C; Probe 11_12_13_28.4

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_13_28.2 bei 64-80 °C	0,27	30,1	0	0	0	0
			1,328	4,412547	20,75255322	30
			1,815	6,030702	28,36286453	60
			2,2	7,309942	34,37922973	90
			2,493	8,283493	38,95791805	120
			2,901	9,639155	45,33370247	180
			3,194	10,61271	49,9123908	240
			3,444	11,44338	53,81912145	300
			3,646	12,11457	56,97575981	360
			3,817	12,68275	59,64796358	420
			3,953	13,13464	61,77322505	480
			5,029	16,70986	78,58779377	1440
			5,095	16,92916	79,61917067	1560
			5,155	17,12852	80,55678602	1680
			5,214	17,32456	81,47877446	1800
			5,264	17,4907	82,26012059	1920
			5,54	18,40776	86,57315122	2880
			5,58	18,54067	87,19822813	3060
			5,621	18,6769	87,83893196	3300

Tabelle A-12 Desorptionsversuch bei 64-80 °C; Probe 11_12_13_28.2

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_01_8 bei 110-140 °C	0,27	17,2	0,0	0	0	0
			1,3	59,66851	35,44186047	15
			1,7	79,37385	47,1464255	30
			2,0	90,05525	53,49095607	45
			2,2	100	59,39793282	60
			2,4	109,2541	64,89470284	75
			2,6	117,4033	69,73514212	105
			2,7	124,1713	73,75516796	135
			2,8	129,1436	76,70865633	165
			2,9	132,8729	78,92377261	195
			2,9	135,5893	80,53725237	225
			3,0	138,8122	82,45155039	255
			3,1	140,884	83,68217054	285
			3,5	158,9319	94,40223945	1245
			3,5	159,2081	94,56632214	1305
			3,5	159,3923	94,67571059	1335
			3,5	159,6225	94,81244617	1395

Tabelle A-13 Desorptionsversuch bei 110-140 °C; Probe 11_12_01_8

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_01_7 bei 130-160 °C	0,27	27,6	0	0	0	0
			4,6	16,50735	77,69632313	140
			5,2	18,81382	88,55233494	440
			5,8	20,92838	98,5050993	1370

Tabelle A-14 Desorptionsversuch bei 130-160 °C; Probe 11_12_01_7

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_01_7.2 bei 145-180 °C	0,27	26,4	0	0	0	0
			3,3	12,42857	58,51122334	30
			4,1	15,43352	72,65796857	60
			4,4	16,83382	79,25028058	90
			4,8	18,3363	86,3236532	120
			4,9	18,67691	87,92718855	150
			5,0	19,03266	89,60199214	180

Tabelle A-15 Desorptionsversuch bei 145-180 °C; Probe 11_12_01_7.2

Versuchstemperatur in °C	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_13_28.3 bei 105-131	0,27	34,6	0	0	0	0
			3,4	9,82659	46,22136587	60
			5,1	14,73988	69,33204881	240
			6,7	19,36416	91,08327981	1200
			6,8	19,65318	92,44273175	1440
			6,9	19,9422	93,80218369	1680
			7,1	20,52023	96,52108756	2700
			7,4	21,38728	100,5994434	8400

Tabelle A-16 Desorptionsversuch bei 105-131 °C; Probe 11_12_13_28.3

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_13_21 bei 70 °C	0,27	57,5	0	0	0	0
			0,4	0,695652	3,272141707	30
in Becherglas			2,1	3,652174	17,17874396	150
			2,9	5,043478	23,72302738	255
			5,2	9,043478	42,53784219	1305
			5,2	9,043478	42,53784219	1380

Tabelle A-17 Desorption einer Schüttung bei 70 °C; Probe 11_12_13_21

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit in min
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %	in %	
Probe 11_12_13_21.2 bei 80 °C	0,27	56,6	0	0	0	0
			0,4	0,706714	3,324172229	30
in Becherglas			2,5	4,416961	20,45088567	90
			3,1	5,477032	25,35909823	150
			3,5	6,183746	28,63123994	210
			3,7	6,537102	30,26731079	270
			5,6	9,893993	45,8099839	1290

Tabelle A-18 Desorption einer Schüttung bei 80 °C; Probe 11_12_13_21.2

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min
Probe 11_12_13_28 bei 56-71 °C	0,27	30,6	0	0	0	0
			1,045	3,413917	16,06330186	30
			1,664	5,436132	25,57831034	60
			2,06	6,729827	31,66545631	90
			2,354	7,690297	36,18470104	120
			2,567	8,386148	39,45884774	150
			2,769	9,046063	42,56390704	180
			3,048	9,95753	46,85257807	240
			3,292	10,75466	50,60324377	300
			3,483	11,37863	53,53921569	360
			3,655	11,94054	56,18312757	420
			4,913	16,05031	75,52057613	1380
			4,949	16,16792	76,07395304	1440
			5,022	16,4064	77,19607843	1560

Tabelle A-19 Desorption bei 56-71 °C; Probe 11_12_13_28

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min
Probe 11_12_01_6 bei 85-110 °C	0,27	32,9	0	0	0	0
			1,817	5,514751	25,97759766	30
			2,65	8,042977	37,88697512	60
			3,058	9,281292	43,72013959	90
			3,333	10,11594	47,65180682	120
			3,613	10,96576	51,65495891	150
			4,269	12,95678	61,03377237	270
			4,804	14,58055	68,68265226	450

Tabelle A-20 Desorption bei 85-110 °C; Probe 11_12_01_6

A.2.3. Desorption nach Druckwechselfahren

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe	Massenverlust		Regeneration	Desorptionszeit
	in kg Adsorpt / kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min
Probe 11_12_13_28.5 bei 100 mbar mit Leckluft	0,27	32	0	0		0
			0,8	2,5	11,75925926	60
			1	3,125	14,69907407	120
			1,6	5	23,51851852	180
			2	6,25	29,39814815	240
			2,3	7,1875	33,80787037	300
			2,5	7,8125	36,74768519	360

Tabelle A-21 Desorption bei 100 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.5

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Desorptionszeit in min
	in kg Adsorpt / kg Adsorbens		in g	in %		
Probe 11_12_13_28.6	0,27	30,8	0	0	0	0
bei 100 mbar			0,8	2,5974026	12,21741222	60
mit Leckluft			1,4	4,5454545	21,38047138	120
			1,6	5,1948052	24,43482443	180
			1,9	6,1688312	29,01635402	240
			2,2	7,1428571	33,5978836	300
			2,3	7,4675325	35,12506013	360
			2,4	7,7922078	36,65223665	420
			3,7	12,012987	56,50553151	1380
			3,9	12,662338	59,55988456	1620
			4,1	13,311688	62,61423761	1860
			4,4	14,285714	67,1957672	2820
			4,5	14,61039	68,72294372	3060
			4,7	15,25974	71,77729678	3300
			4,9	15,909091	74,83164983	4260
			4,9	15,909091	74,83164983	4500
			4,9	15,909091	74,83164983	4740
			5	16,233766	76,35882636	5700

Tabelle A-22 Desorption bei 100 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.6

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Desorptionszeit in min
	in kg Adsorpt / kg Adsorbens		in g	in %		
Probe 11_12_13_28.7	0,27	30,4	0	0	0	0
bei 40 mbar			1	3,2894737	15,47270955	60
mit Leckluft			1,7	5,5921053	26,30360624	120
			1,9	6,25	29,39814815	180
			4,7	15,460526	72,72173489	4320

Tabelle A-23 Desorption bei 40 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.7

A.2.4. Desorptionsversuche durch Temperatur und Vakuum

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Desorptionszeit in min
	in kg Adsorpt / kg Adsorbens		in g	in %		
Probe 11_12_13_28.8	0,27	31,7	0	0	0	0
bei 70 °C			2,6	8,2018927	38,57927328	60
100 mbar			3,2	10,094637	47,4821825	120
mit Leckluft			3,6	11,356467	53,41745531	210
			4,4	13,880126	65,28800093	330
			4,7	14,826498	69,73945554	420
			5,8	18,29653	86,06145578	1380
			6	18,927445	89,02909218	1620
			6	18,927445	89,02909218	1800
			6,1	19,242902	90,51291039	2820
			6,3	19,873817	93,48054679	3300
			6,4	20,189274	94,964365	4260

Tabelle A-24 Desorption bei 70 °C und 100 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.8

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe	Massenverlust		Regeneration	Desorptionszeit
	in kg Adsorpt / kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min
Probe 11_12_13_28.9	0,27	32,2	0	0	0	0
bei 70 °C			1,1	3,4161491	16,06855303	60
700 mbar			2	6,2111801	29,21555095	120
mit Leckluft			2,3	7,1428571	33,5978836	180
			2,8	8,6956522	40,90177134	300
			3,1	9,6273292	45,28410398	420
			4,4	13,664596	64,2742121	1440
			5,8	18,012422	84,72509777	7140

Tabelle A-25 Desorption bei 70 °C und 700 mbar mit Leckluft; Probe 11_12_13_28.9

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe	Massenverlust		Regeneration	Desorptionszeit
	in kg Adsorpt / kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min
Probe 11_12_13_28.10	0,27	118,1	0	0	0	0
bei 70 °C			2,9	2,4555461	11,55016151	60
500 mbar			8,4	7,1126164	33,45564023	300
mit Leckluft			13,3	11,261643	52,97143036	1320
			13,5	11,430991	53,76799323	1380

Tabelle A-26 Desorption bei 70 °C und 500 mbar mit Leckluftstrom und größerer Probenmasse; Probe 11_12_13_28.10

A.2.5. Desorptionsversuche durch Temperatur und Spülgas

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe	Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit	FID Messwert
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min	in ppm
Probe 11_12_13_21.3	0,27	3,62				0	1,8E+05
bei 67 - 75 °C						15	8,2E+04
100 NI/h Stickstoff						20	9,2E+04
						30	6,1E+04
						45	3,4E+04
						105	1,2E+04
						135	9,0E+03
						165	7,2E+03
						180	5,2E+03
						195	4,8E+03
						210	4,5E+03
						225	3,7E+03
						240	4,0E+03
						255	2,8E+03
			0,7	19,3370166	90,95559648	270	2,7E+03

Tabelle A-27 Desorption bei 70°C mit 100 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_21.3

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Regenerationszeit in min	FID Messwert in ppm	Temperatur in °C			
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %							
Probe 11_12_13_22.4 bei 70 °C 3 l/h i.N. Stickstoff	0,27	3,96					0	23			
							5	0	62		
									10	0	67
									20	0	71
									23	1,20E+02	68
									25	8,00E+01	66
									30	8,40E+02	71
									35	1,40E+03	66
									40	3,40E+03	71
									50	2,00E+04	73
						0,19	4,7979798	22,56827535	60	2,80E+04	65
									65	5,20E+03	61
									70	4,00E+03	65
									80	7,60E+03	68
									90	5,40E+03	64
									100	6,20E+03	65
									115	5,20E+03	66
						0,23	5,80808081	27,31949121	120	4,20E+03	66
									190	6,80E+03	69
									205	7,80E+05	69
						0,29	7,32323232	34,446315	210	8,60E+03	70
									225	6,40E+03	69
									240	6,20E+03	68
									255	6,60E+03	70
									270	6,60E+03	68
									285	6,20E+03	70
						0,34	8,58585859	40,38533483	300	7,40E+03	69

Tabelle A-28 Desorption bei 70 °C mit 3l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.4

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Regenerationszeit in min	FID Messwert in ppm	Temperatur in °C			
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %							
Probe 11_12_13_24.6 bei 100 °C 7 l/h i.N. Kohlendioxid	0,27	4,36					0	0,00E+00	45		
							10	5,00E+04	90		
									20	1,00E+05	102
									40	1,40E+05	104
									50	1,20E+05	93
						0,65	14,9082569	70,12402311	60	1,00E+05	105
									70	4,40E+04	90
									100	2,80E+04	101
						0,7	16,0550459	75,51817873	120	3,00E+04	95
									180	2,00E+04	95
									200	2,40E+04	101
						0,75	17,2018349	80,91233435	210	2,00E+04	96
									220	9,80E+03	91
									250	8,00E+03	95
									290	9,00E+03	108
						0,8	18,3486239	86,30648998	300	1,00E+04	94

Tabelle A-29 Desorption bei 100 °C mit 7 l/h i.N. Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.6

Versuchsbeschreibung	Beladung		Masse Probe		Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit	FID Messwert	Temperatur
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min	in ppm	in °C		
Probe 11_12_13_24.9 bei 100 °C	0,27	4,26					0	2,40E+03	28	
							10	3,00E+03	75	
							20	3,80E+04	93	
3 l/h i.N. Kohlendioxid							30	5,00E+04	99	
							50	6,80E+04	95	
				0,49	11,5023474	54,10363415	60	7,80E+04	105	
							70	5,80E+04	98	
							90	3,60E+04	101	
							110	4,20E+04	102	
				0,58	13,6150235	64,04103634	120	5,00E+04	95	
							170	2,00E+04	89	
							190	1,80E+04	99	
				0,65	15,258216	71,77012693	210	2,20E+04	93	
							220	1,40E+04	75	
							240	1,00E+04	93	
							270	6,60E+03	91	
							290	8,80E+03	99	
				0,69	16,1971831	76,18675013	300	8,80E+03	97	

Tabelle A-30 Desorption bei 100 °C mit 3 l/h i.N. Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.9

Versuchsbeschreibung	Beladung		Masse Probe		Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit	FID Messwert	Temperatur
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min	in ppm	in °C		
Probe 11_12_13_22.5 bei 100 °C	0,27	3,98					0	0	24	
							5	6,00E+02	81	
3 l/h i.N. Stickstoff							10	2,80E+04	86	
							15	4,80E+04	100	
							20	6,60E+04	93	
							30	6,60E+04	78	
							50	7,20E+04	100	
				0,47	11,8090452	55,54624977	60	8,80E+04	93	
							65	3,00E+04	84	
							70	3,40E+04	100	
							90	3,40E+04	93	
							110	4,20E+04	94	
				0,56	14,0703518	66,18276568	120	3,60E+04	91	
							180	9,00E+03	78	
							200	1,20E+04	95	
				0,59	14,8241206	69,72827098	210	1,00E+04	95	
							240	1,00E+04	100	
				270	1,00E+04	94				
	0,63	15,8291457	74,45561139	300	1,00E+04	93				

Tabelle A-31 Desorption bei 100 °C mit 3 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.5

Versuchsbeschreibung	Beladung		Masse Probe		Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit	FID Messwert	Temperatur		
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min	in ppm	in °C				
Probe 11_12_13_24.3 bei 130 °C 3 l/h i.N. Stickstoff	0,27	4,48						0	0	11		
								10	0	116		
									15	1,40E+03	136	
									25	1,80E+04	134	
									40	5,00E+04	134	
									50	7,00E+04	128	
						0,55	12,2767857	57,74636243		60	8,00E+04	122
										70	5,20E+04	96
										80	3,80E+04	131
						0,6	13,3928571	62,99603175		120	2,00E+04	120
										180	1,00E+04	128
										190	9,40E+03	130
						0,64	14,2857143	67,1957672		210	9,20E+03	127
										220	7,80E+03	146
										240	5,80E+03	117
										270	4,80E+03	114
										280	4,80E+03	122
			0,66	14,7321429	69,29563492		300	4,40E+03	124			

Tabelle A-32 Desorption bei 130 °C mit 3 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_24.3

Versuchsbeschreibung	Beladung		Masse Probe		Massenverlust		Regeneration	Regenerationszeit	FID Messwert	Temperatur		
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens	in g	in g	in %	in %	in min	in ppm	in °C				
Probe 11_12_13_24.5 bei 70 °C 7 l/h i.N. Kohlendioxid	0,27	4,31						0	3,00E+02	28		
								10	3,80E+04	64		
									20	9,00E+04	68	
									30	6,60E+04	70	
									50	9,20E+04	64	
						0,42	9,74477958	45,83655581		60	9,80E+04	72
										70	3,40E+04	67
										90	3,20E+04	71
										110	4,20E+04	64
						0,51	11,8329466	55,65867492		120	4,80E+04	63
										180	2,20E+04	68
										190	2,80E+04	66
						0,59	13,6890951	64,38944745		210	2,40E+04	65
										220	1,00E+04	69
										240	1,20E+04	71
										280	1,00E+04	64
						0,62	14,3851508	67,66348715		300	1,00E+04	64

Tabelle A-33 Desorption bei 70 °C mit 7 l/h Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.5

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Regenerationszeit in min	FID Messwert in ppm	Temperatur in °C			
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %							
Probe 11_12_13_22.6 bei 70 °C 20 l/h i.N. Stickstoff	0,27	4,26					0	0			
							5	1,20E+04	58		
									10	5,80E+04	76
									20	7,40E+04	65
									40	7,00E+04	67
									50	1,00E+05	65
						0,44	10,3286385	48,58285516	60	8,20E+04	65
									65	3,60E+04	62
									70	3,40E+04	69
									90	3,40E+04	70
									110	3,20E+04	68
						0,51	11,971831	56,31194575	120	3,60E+04	67
									170	2,00E+04	71
						0,57	13,3802817	62,93688054	210	2,20E+04	66
									215	9,40E+03	58
									230	6,40E+03	68
									250	6,00E+03	68
						280	7,80E+03	70			
			0,61	14,3192488	67,35350374	300	1,00E+04	67			

Tabelle A-34 Desorption bei 70 °C mit 20 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.6

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Regenerationszeit in min	FID Messwert in ppm	Temperatur in °C			
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %							
Probe 11_12_13_24.4 bei 70 °C 3 l/h i.N. Kohlendioxid	0,27	4,38					0	0			
							10	5,20E+03	70		
									30	4,60E+04	59
									40	3,20E+04	70
						0,32	7,30593607	34,36495857	60	3,00E+04	64
									70	1,80E+04	74
									80	2,60E+04	66
									110	2,20E+04	68
						0,4	9,13242009	42,95619821	120	3,40E+04	67
									170	2,20E+04	69
									180	2,00E+04	72
						0,5	11,4155251	53,69524776	210	2,40E+04	67
									230	1,00E+04	68
									260	1,40E+04	64
									270	2,20E+04	68
						0,56	12,7853881	60,13867749	300	1,80E+04	63

Tabelle A-35 Desorption bei 70 °C mit 3 l/h Kohlendioxid; Probe 11_12_13_24.4

Versuchsbeschreibung	Beladung	Masse Probe in g	Massenverlust		Regeneration in %	Regenerationszeit in min	FID Messwert in ppm	Temperatur in °C			
	in kg Adsorpt/kg Adsorbens		in g	in %							
Probe 11_12_13_22.7 bei 70 °C 7 l/h i.N. Stickstoff	0,27	4,44					0	0			
							10	3,60E+03	66		
									20	2,80E+04	74
									30	2,20E+04	64
									50	4,00E+04	72
						0,26	5,85585586	27,54421088	60	2,40E+04	68
									70	1,60E+04	80
									90	2,60E+04	57
									110	2,40E+04	70
						0,4	9,00900901	42,37570904	120	3,00E+04	62
									170	1,60E+04	57
									190	2,20E+04	75
						0,5	11,2612613	52,9696363	210	2,40E+04	63
									220	1,20E+04	65
									250	9,80E+03	67
									280	1,00E+04	70
						0,53	11,9369369	56,14781448	300	1,00E+04	65

Tabelle A-36 Desorption bei 70 °C mit 7 l/h i.N. Stickstoff; Probe 11_12_13_22.7