Hochschule Merseburg Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

in Zusammenarbeit mit: **Institut für Nichtklassische Chemie e.V.** an der Universität Leipzig





# Bachelorarbeit

## Untersuchungen zur adsorptiven Reinigung von Rohgas aus der Biomassevergasung

Eingereicht von:	Catharina Arloth
	geboren am 30.07.1989 in Leipzig
	Studiengang Chemie- und Umwelttechnik
Zur Erlangung des Grades	Bachelor of Engineering (B. Eng.)
unter Betreuung von:	Prof. DrIng. Mathias Seitz Dr. Jens Möllmer

Merseburg, 23. November 2015

## Inhaltsverzeichnis

Ver	zeic	hnis o	der Formelzeichen	4
Ver	zeic	hnis o	der Abkürzungen	5
0	Eiı	nleitu	ng und Zielstellung	6
1	Lit	eratu	rübersicht	7
1	.1	Gru	ndlagen zur Biomassevergasung	7
1	.2	Kor	nzept der Gasreinigung	9
1	.3	Allg	gemeine Definition und Grundbegriffe der Adsorption	. 10
1	.4	Isot	hermenmodell nach Dubinin und Astakhov	.11
1	.5	Ads	orptionsenthalpie	.11
1	.6	Boh	art-Adams-Gleichung zur Beschreibung von Durchbruchskurven	.12
1	.7	The	orie der ideal adsorbierten Lösung	.12
2	Ex	perin	nenteller Teil	. 13
2	.1	Ver	wendete Adsorptive	. 13
2	.2	Bes	chreibung der verwendeten Aktivkohlen	. 13
2	.3	Erm	nittlung der Adsorptionsisothermen	.14
2	.4	Bes	timmung der Durchbruchskurven	. 15
	2.4	.1	Labormaßstab	. 15
	2.4	.2	Kleintechnikumsmaßstab	.16
2	.5	Kor	nzentrationsfrontverschiebung in einem stehenden Adsorber	.18
3	Erg	gebni	sse und Diskussion	. 19
3	.1	Rei	nstoffsorption	. 19
3	.2	Ana	lyse der Durchbruchskurven	.21
	3.2	2.1	Reinstoffdurchbruchskurven im Labormaßstab	.21
	3.2	2.2	Gemischdurchbruchskurven im Labormaßstab	. 25
	3.2	.3	Reinstoffdurchbruchskurven im Kleintechnikumsmaßstab	. 31
3	.3	Unt	ersuchungen der Konzentrationsfrontverschiebung im stehenden Adsorber	. 32
4	Zu	samn	nenfassung	. 35
5	Au	sblic	k	. 37
6	Lit	eratu	rverzeichnis	. 38
7	Fre	emdw	ortverzeichnis	. 39
8	Ab	bildu	ngsverzeichnis	.40
9	Fo	rmelv	verzeichnis	. 40
10	Ta	beller	nverzeichnis	.41
11	An	lager	verzeichnis	.41

#### Verzeichnis der Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Erklärung
A <sub>DBK</sub>	min	Fläche über der Durchbruchskurve
С	g m <sup>-3</sup>	Adsorptivkonzentration
<i>C</i> <sub>0</sub>	g m <sup>-3</sup>	Eingangsadsorptivkonzentration
$E_0$	J mol <sup>-1</sup>	Standardadsorptionsenergie
Н	m	Höhe des Adsorberbettes
k <sub>BA</sub>	$m^{3} (g min)^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Bohart-Adams-Gleichung
m <sub>Adsorbens</sub>	g	Masse an Adsorbens
n	mmol g <sup>-1</sup>	Stoffmengenbeladung
<i>n<sub>DA</sub></i>	-	Heterogenitätsparameter der Dubinin-Astakhov Gleichung
p	Pa	Druck
$p_0$	Ра	Sättigungsdampfdruck
$q_{BA}$	g m <sup>-3</sup>	maximale Adsorptkapazität
R	J (K mol) <sup>-1</sup>	universelle Gaskonstante ( $R = 8,31451 \text{ J} (\text{K mol})^{-1}$ )
S	cm	Weg
S	-	Selektivität
t	min	Zeit
Т	K; °C	Temperatur
и	m min <sup>-1</sup>	Strömungsgeschwindigkeit
V <sub>Ads</sub>	$m^{3} g^{-1}$	adsorbiertes Volumen
V <sub>Bett</sub>	m <sup>3</sup>	Bettvolumen
$\dot{V}_{Ges}$	ml min⁻¹	gesamter Volumenstrom
$V_M$	$m^3 mol^{-1}$	molares Volumen
V <sub>Pore</sub>	$m^{3} g^{-1}$	Mikroporenvolumen bei Sättigungsdampfdruck
x	mol mol <sup>-1</sup>	Molanteil in der Adsorptphase
X	mg g <sup>-1</sup>	Massenbeladung
X <sub>BA</sub>	mg g <sup>-1</sup>	Beladung nach Bohard-Adams-Modell
X <sub>max</sub>	mg g <sup>-1</sup>	Maximalbeladung
у	mol mol <sup>-1</sup>	Molanteil in der Gasphase
β	-	Affinitätskoeffizient
$\Delta h_{Ads}$	J mol <sup>-1</sup>	Adsorptionsenthalpie
$\Delta h_{Bind}$	J mol <sup>-1</sup>	Bindungsenthalpie
$\Delta h_{Kond}$	J mol <sup>-1</sup>	Kondensationsenthalpie

## Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
С	Kohlenstoffatom
C8	Kohlenwassersoff mit acht Kohlenstoffatomen
CH <sub>4</sub>	Methan
СО	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
$C_{x}H_{2x+y} \\$	Kohlenwasserstoff
DBK	Durchbruchskurve
Exp	Experiment
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
Н	Wasserstoffatom
HCl	Chlorwasserstoff
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
$H_2S$	Schwefelwasserstoff
IAST	ideal adsorbed solution theory $\rightarrow$ Theorie der ideal adsorbierten Lösung
K43; K47 FII	Artikelbezeichnungen der verwendeten Aktivkohlen
LM	Lösemittel
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektrometer
MSW	Magnetschwebewaage
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
P1, P2, P3	Drucksensoren
Т	Temperatursensor
TD	Thermodesorber
V1, V2, V3	Ventile
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

#### 0 Einleitung und Zielstellung

Durch den Einsatz fossiler Brennstoffe wie Kohle und Erdöl erlangte unsere Gesellschaft in den letzten beiden Jahrhunderten einen enormen Aufschwung. Die damit verbundene Industrialisierung hat jedoch starke Auswirkungen auf die Umwelt. Die Erschöpfung fossiler Lagerstätten sowie das Auftreten des Treibhauseffektes erfordern ein Umdenken und somit in der Zukunft effizientere Energiewandlungsverfahren bzw. regenerative Energiequellen. Eine Möglichkeit ist neben der Nutzung von Wind- oder Sonnenenergie die Verwendung von Biomasse als Energieträger. Dabei kann die Biomasse direkt verbrannt werden, um Turbinen oder Motoren zur Stromerzeugung anzutreiben oder um die freiwerdende Wärme zu nutzen. Des Weiteren können z.B. aus pflanzlichen Ölen oder Zucker Bio- und synthetische Kraftstoffe erhalten werden. Zudem wird die Gewinnung von Biogas aus Abfällen wie Gülle oder Pflanzenresten erforscht. Eine neue Methode stellt die Biomassevergasung dar. Dabei wird aus der Biomasse in einem thermochemischen Prozess ein brennbares Gas gewonnen. Dieses wird derzeit in einem Motor verstromt oder mittels Fernwärmekessel zur Bereitstellung von Wärme genutzt. Jedoch besteht es zu einem großen Teil aus Synthesegasbestandteilen, wodurch es mittels Fischer-Tropsch-Synthese oder Methanisierung in flüssige oder gasförmige Sekundärenergieträger umgewandelt werden könnte. Allerdings enthält das Gas eine Vielzahl an Nebenkomponenten wie z.B. Teere und andere Kohlenwasserstoffe sowie HCl und H<sub>2</sub>S, die den Rohrleitungen zusetzen oder Katalysatorgifte darstellen. Aus diesem Grund wird eine leistungsfähige Gasreinigung benötigt, die speziell auf die nachgeschalteten katalytischen stoffwandelnden Prozesse zugeschnitten ist. Eine Möglichkeit besteht in der adsorptiven Reinigung. Für einen Reinigungsteilschritt soll im Rahmen dieser Arbeit die Aktivkohle Desorex K43 der Firma Donau Carbon sowohl statisch als auch dynamisch untersucht werden, um Kenntnisse über deren adsorptiven Eigenschaften zu erhalten. Als statische Methode werden die Reinstoffisothermen für die Verbindungen Benzol, Toluol, Cyclohexan und n-Hexan bei Temperaturen von 25 °C, 35 °C sowie 45 °C bestimmt. Mithilfe dieser kann die Aufnahmekapazität der Aktivkohle gegenüber den jeweiligen Komponenten beschrieben werden. Durch Anwendung des Toth-Modells an die Isothermen lassen sich isostere Adsorptionswärmen berechnen, aus denen sich Aussagen über Festkörper-Adsorbat-Wechselwirkungen treffen lassen. Eine dynamische Untersuchungsmethode stellt die Ermittlung von Durchbruchskurven dar. Es sollen unter Variation der Eingangskonzentration und des Gesamtstroms zum einen Reinstoffdurchbruchskurven und zum anderen Gemischdurchbruchskurven aus jeweils zwei Komponenten ermittelt werden. Somit ist es möglich Kenntnisse über Selektivität und eventuelle Verdrängungsvorgänge zu gewinnen. Zusätzlich sollen anhand einer Einzelpartikelschicht Kenntnisse über das Diffusionsverhalten in einem ruhenden Adsorber gewonnen werden.

#### 1 Literaturübersicht

#### 1.1 Grundlagen zur Biomassevergasung

Zur Schonung der Umwelt sowie fossiler Brennstoffe kann Energie aus Biomasse bereitgestellt werden. Eine Möglichkeit eines thermochemischen Umwandlungsprozesses stellt die Vergasung von Holz und fester Lignin-haltiger Biomasse dar. Durch wärmeinduzierte chemische Prozesse unter Sauerstoffmangel (d.h. Luftüberschusszahl kleiner als eins und größer als null) erfolgt eine Umwandlung der organischen Stoffe in ein Gas. Dabei erfolgt keine vollständige Oxidation zu Kohlenstoffdioxid und Wasser, sondern eine teilweise zu brennbaren Gasen wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Methan und anderen Kohlenwasserstoffen. Das entstandene Gas kann unter anderen zur Stromerzeugung in einem Gasmotor oder in einer Gasturbine weiter zu Kohlenstoffdioxid und anderen Oxidationsprodukten oxidiert werden [1, p. 348f]. Die Vergasung der Biomasse verläuft in drei Schritten [1, p. 350]:

- Die Biomasse wird bis ca. 200 °C aufgeheizt, wodurch enthaltenes Wasser verdampft.
   Bei der Trocknung wird die organische Masse selbst kaum zersetzt.
- Ab ca. 200 °C erfolgt eine pyrolytische Zersetzung der Makromoleküle der Biomasse. Dabei entstehen flüchtige Gase (z.B. Wasserdampf, Kohlenstoffoxide CO und CO<sub>2</sub>, Wasserstoff, Methan) und dampfförmige sowie flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. Teere). Aufgrund des Sauerstoffgehalts der Biomasse können ab ca. 500 bis 600 °C die Gasbestandteile untereinander bzw. mit den restlichen Biomassekomponenten reagieren, wodurch weiteres Gas entsteht.
- Bei der eigentlichen Vergasung reagieren die zuvor gebildeten flüssigen und festen Verbindungen bei über 500 °C mittels unterstöchiometrischer Zufuhr von Sauerstoff. Dabei entsteht u.a. Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff, Methan

Im Biomasse-Kraftwerk Güssing (vgl. Abbildung 1.1) erfolgt die Vergasug bei ca. 850 °C in einem zirkulierenden Wirbelbett. Das mit dem Gasstrom ausgetragene Bettmaterial wird mittels Zyklon abgetrennt und darin enthaltene, bei der Vergasung entstandene Teere werden verbrannt. Die Verbrennungswärme wird mittels des Bettmaterials in den Vergaser geführt und dient somit der Aufrechterhaltung der Vergasungsreaktionen [2].

Bei der Vergasung entstehen u.a. Schadstoffkomponenten wie Staub und Teere. Letztere können bei einer Abkühlung des Produktgases auskondensieren und die Leitungen zusetzen. Des Weiteren sind Stickstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen sowie Alkalien enthalten. Diese würden nachgeschalteten Motoren, Turbinen oder Katalysatoren schaden. Somit muss eine Gasreinigung erfolgen, die an die Anforderungen der Gasnutzung angepasst ist. Dabei wird das Produktgas auf unter 100 °C abgekühlt und über einen Gewebefilter von Partikeln wie Staub befreit. Anschließend erfolgt durch einen Biodieselwäscher eine weitere Partikelentfernung sowie eine Grobreinigung von Teeren und weiteren Schadstoffen (u.a. NH<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S).

Das gereinigte Gas wird als Kraftstoff für einen Gasmotor und somit zur Stromerzeugung verwendet. Dieser besitzt einen hohen Wirkungsgrad im kleinen und mittleren Leistungsbereich (unter 5 MW Brennstoffwärmeleistung). Jedoch muss eine Reinigung der Abgase erfolgen [1, p. 401]. Bei geringer Nachfrage an elektrischer Energie bzw. hoher Nachfrage an Wärme kann alternativ ein Fernwärmekessel betrieben werden. Zudem wird im gesamten Prozess anfallende Abwärme ebenfalls als Fernwärme genutzt [2].



Abbildung 1.1: Fließbild des Biomasse-Kraftwerks in Güssing, entnommen aus [2].

Aufgrund der hohen Anteile an Synthesegas könnte das gereinigte Gas auch zur Kraftstoffherstellung verwendet werden. Somit könnte u.a. eine Methanol-, eine Fischer-Tropsch-Synthese oder eine Methanisierung erfolgen. Durch die Verwendung von Wasserdampf bei der Vergasung beinhaltet das Gas keinen Stickstoff und es wird ein geeignetes C/H-Verhältnis geschaffen. Jedoch sind im Gas Katalysatorgifte enthalten, die eine weitgehende und ergebnissichere Gasreinigung erfordern [1, p. 401f]. Ein Teilschritt dieser ist Bestandteil der Arbeit.

Die anschließende Methanisierung erfolgt an einem Nickel-Katalysatorbett bei 300 bis 450 °C und Drücken zwischen 1 und 5 bar. Das entstandene biologische, synthetische Erdgas bzw. Biomethan wird anschließend in das Erdgasnetz eingespeist oder an eine Erdgastankstelle abgegeben [1, p. 402f].

#### 1.2 Konzept der Gasreinigung

Nach der Grobreinigung des Produktes der Biomassevergasung durch einen Gewebefilter und einen Biodieselwäscher besteht die Notwendigkeit der adsorptiven Reinigung. Der Reinigungsablauf ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Aufgrund der starken Bindung hochsiedender Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle erfolgt eine adsorptive Vorreinigung des Rohgases mittels preisgünstiger Aktivkohle in einem Wanderbettadsorber. Da keine Regeneration der auszuwählenden Adsorbenzien erfolgt, könnte die Aktivkohle energetisch verwertet werden. Evtl. könnte die beladene Aktivkohle auch vergast werden. Anschließend soll der Gasstrom von niederen Kohlenwasserstoffen gereinigt werden. Da der Adsorptionsprozess reversibel ist, soll ein regenerierbarer Adsorber eingesetzt werden. Dafür ist eine hochwertige und leistungsfähige Aktivkohle einzusetzen. Anschließend werden in der Feinreinigung saure Gase an einem speziellen Filter entfernt.

Für den zweiten Adsorptionsschritt (in Abbildung 1.2 rot dargestellt) soll eine geeignete Aktivkohle ermittelt werden. Dafür wurden in dieser Arbeit die adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle Desorex K43 untersucht.

V + G1	ergasung obreinigung	1. Adsor	ption	2. Adso	rption Fein	reir	nigung Ka	tal	yse
$\sim$	BB					_			
Holz	$CH_4$	9-11 %	CH	I <sub>4</sub>	$CH_4$		CH <sub>4</sub>		CH <sub>4</sub>
Halme	CO <sub>2</sub>	20-25 %	CC	$\mathbf{D}_2$	CO <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		(CO <sub>2</sub> )
	CO	19-25 %	CC	)	CO		CO		
	H <sub>2</sub>	35-45%	H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>		
	C <sub>x</sub> H <sub>2x+y</sub>	3-4%	Cx	H <sub>2x+y</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>2x+y</sub>		$C_xH_{2x+y}$		$C_xH_{2x+2}$
	Toluol		(Te	oluol)			-		
	Benzol		Be	nzol					
	Teere								
	Aromate	en>C8							
	$H_2S$		$H_2$	s	$H_2S$				
	HC1		HC	1	HC1				
	NH <sub>3</sub>		NF	I3	NH <sub>3</sub>				
1	1				1	1			

Abbildung 1.2: Ablaufende Prozesse von der Biomasse zum Methan.

#### 1.3 Allgemeine Definition und Grundbegriffe der Adsorption

Der Prozess der Anlagerung einer oder mehrerer Komponenten einer fluiden Phase (flüssig oder gasförmig) an die Oberfläche einer festen Phase wird als Adsorption bezeichnet [3, p. 6]. Der gegenläufige Prozess wird Desorption genannt. In Abbildung 1.3 sind die Grundbegriffe der Adsorption dargestellt. Das Adsorptiv bindet sich an das Adsorbens an und wird daraufhin als Adsorpt definiert. Das Adsorbat bildet den Komplex aus Adsorpt und Adsorbens.



Abbildung 1.3: Grundbegriffe der Adsorption, entnommen aus [4, p. 2].

Aufgrund der Bindungsenthalpie wird die Adsorption unterteilt in

- Chemisorption,
- Physisorption und
- Kapillarkondensation [5, p. 9].

Das Adsorpt ist bei der Chemisorption unter Ausbildung einer chemischen Bindung an die Oberfläche des Adsorbens gebunden. Aufgrund der hohen Bindungsenthalpie von mehr als dem Zwei- bis Dreifachen der Kondensationsenthalpie des Adsorptivs ist die Chemisorption irreversibel. Somit kann das Adsorbens nicht regeneriert werden. Da die Chemisorption eine chemische Bindung des Adsorpts an das Adsorbens voraussetzt, ist nur die Bildung einer Monoschicht (engl. Monolayer) möglich [3, p. 11].

Bei der Physisorption beruht die Bindung des Adsorpts auf Van-der-Waals-Kräfte wie Dipol-Dipol-, Dispersions- oder Induktionskräfte zwischen Adsorpt und Adsorbens und zwischen den Adsorptmolekülen. Somit ist die Ausbildung von mehreren Adsorptschichten (engl. Multilayern) möglich. Aufgrund des geringen Energiegehalts einer solchen Bindung (im Bereich der Kondensationsenthalpie) ist die Physisorption reversibel. So kann ein Adsorbens regeneriert und zyklisch in einem Prozess geführt werden.

Bei mittelgroßen Poren (Mesoporen) kann zusätzlich Kapillarkondensation auftreten. Sobald sich eine spezifisch dicke Adsorptschicht gebildet hat, sind die Wechselwirkungen der Adsorptmoleküle untereinander bestimmend. Folglich trägt nur die Kondensationsenthalpie zur Adsorptionsenthalpie bei.

#### 1.4 Isothermenmodell nach Dubinin und Astakhov

Bei der Adsorption entsteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorptiv und Adsorpt. Adsorptionsisothermen beschreiben bei konstanter Temperatur das adsorbierte Volumen bzw. die Beladung in Abhängigkeit des Druckes des Adsorptivs. Mit deren Hilfe kann die Maximalbeladung eines Adsorbens bestimmt werden. Im Bereich hoher Drücke sowie im linearen Anfangsbereich einer Isotherme (Henry-Bereich) können Information über die Wechselwirkungen des Fluids mit der Oberfläche enthalten sein.

Das Modell von Dubinin und Astakhov hat sich für das System Benzol bzw. Cyclohexan und Desorex K43 bewährt [6, p. 18f]. Es ist für mikroporöse Adsorbenssysteme definiert [7, p. 159], in denen nicht die Porenoberfläche sondern das gesamte Porenvolumen über die adsorbierte Menge bestimmend wirkt [8, p. 15f]. Die Dubinin-Astakhov-Gleichung kann folgendermaßen angegeben werden:

$$\frac{X}{X_{max}} \approx \frac{V_{Ads}}{V_{Pore}} = \exp\left(-\left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)^{n_{DA}}\right)$$
(1.1)

Dabei ist X die Beladung,  $X_{max}$  die Maximalbeladung,  $V_{Ads}$  das Adsorptvolumen,  $V_{Pore}$  das Porenvolumen, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur,  $\beta$  der Affinitätskoeffizient,  $E_0$  die charakteristische Standardadsorptionsenergie,  $p_0$  der Sättigungsdampfdruck, p der Druck und  $n_{DA}$  der Heterogenitätsparameter.

#### 1.5 Adsorptionsenthalpie

Adsorptionsisothermen können in Adsorptionsisosteren umgewandelt werden. Diese beschreiben bei konstanter Beladung den Partialdruck des Adsorptivs in Abhängigkeit der Temperatur. Mit ihnen ist es möglich die isosteren Adsorptionsenthalien zu berechnen.

Die Adsorptionsenthalpie ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen sowie zur Auslegung technischer Adsorber. Ihre Berechnung beruht auf der Clausius-Clapeyron-Gleichung [5, p. 74f]. Werden die Isosteren als Logarithmus des Druckes über den Kehrwert der Temperatur aufgetragen, kann aus ihren Anstiegen die jeweilige Adsorptionsenthalpie berechnet werden. Dabei gelten diese Beziehungen [7, p. 18]:

$$\frac{\mathrm{d}(\mathrm{ln}p)}{\mathrm{d}(1/T)} = \frac{\Delta h_{Ads}}{R} \tag{1.2}$$

$$\frac{\mathrm{d}(\mathrm{ln}p_0)}{\mathrm{d}(1/T)} = \frac{\Delta h_{Kond}}{R} \tag{1.3}$$

$$\frac{\Delta h_{Bind}}{R} = \frac{\Delta h_{Ads} - \Delta h_{Kond}}{R} = \frac{\mathrm{d}(\ln(p/p_0))}{\mathrm{d}(1/T)} \tag{1.4}$$

Dabei ist  $\Delta h_{Ads}$  die Adsorptions-,  $\Delta h_{Kond}$  die Kondensations- und  $\Delta h_{Bind}$  die Bindungsenthalpie.

#### 1.6 Bohart-Adams-Gleichung zur Beschreibung von Durchbruchskurven

Das Modell nach Bohart und Adams wurde speziell für kohlenstoffbasierte Adsorbenzien wie Aktivkohle entwickelt. Aussagen über die Beladungskapazität und die Geschwindigkeit in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie z.B. dem Fluss können mittels Anpassung des Modells an experimentell ermittelte Durchbruchskurven getroffen werden. Dabei sind die Menge unbeladenen Adsorbens sowie die Konzentration des Adsorptivs Ahängigkeitsfaktoren der Adsorptionsgeschwindigkeit. Die Anfangsphase einer Durchbruchskurve wird dabei nach folgender Gleichung beschrieben [9, p. 124]:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(\frac{k_{BA} \cdot q_{BA} \cdot H}{u}\right) - 1\right) - k_{BA} \cdot c_0 \cdot t \tag{1.5}$$

Dabei ist  $c_0$  die Eingangskonzentration des Adsorptivs in g m<sup>-3</sup>, c dessen Konzentration am Ausgang des Adsorbers in g m<sup>-3</sup>,  $k_{BA}$  die Geschwindigkeitskonstante in m<sup>3</sup> (g min)<sup>-1</sup>,  $q_{BA}$  die maximale Adsorptkapazität in g m<sup>-3</sup>, H die Höhe des Adsorberbettes in m, u die Strömungsgeschwindigkeit in m min<sup>-1</sup> und t die Zeit in min.

#### 1.7 Theorie der ideal adsorbierten Lösung

Die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (engl. ideal adsorbed solution theory, kurz IAST) nach Myers und Prausnitz [10] findet ihre Anwendung in der Vorhersage des Adsorptionsverhaltens von Adsorptivgemischen. Es wird angenommen, dass die Adsorptphase eine zweidimensionale Schicht darstellt, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase befindet. Dadurch sind für die Gemischisotherme die Reinstoffisothermen der im Gemisch enthaltenen Adsorptive nötig. Es wird vorausgesetzt, dass sich das Adsorpt wie eine ideale Lösung verhält und somit die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorpt wesentlich stärker sind als die zwischen den Adsorptmolekülen. Für die Berechnungsgleichungen wird auf die Literatur verwiesen [10]. Dabei wurde die Selektivität für die Adsorption definiert als

$$S_{1,2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad . \tag{1.6}$$

wobei ist x der Molanteil in der Adsorptphase und y der Molanteil in der Gasphase darstellt.

#### 2 Experimenteller Teil

#### 2.1 Verwendete Adsorptive

Zur Nachvollziehbarkeit der aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind die verwendeten Adsorptive sowie deren Chemikalienlieferant und Reinheit in Tabelle 2.1 aufgeführt. Des Weiteren sind die Sättigungsdampfdrücke sowie die Kondensationsenthalpien der Literatur [11] entnommen.

Adsorptiv	Benzol	Cyclohexan	Toluol	n-Hexan	
Dainhait	reinst,	glassdistilled	zur Synthese,	for UDI C	
Kennen	≥99,5 %	grade	$\geq$ 99,5 %		
Chamiltalianliaforant	Merck	Rathburn	POTU	VWD	
Chemikanenneierani	KGaA	Chemicals Ltd	KUIT	V VV K	
Sättigungsdampfdruck 25 °C	12,689 kPa	13,017 kPa	3,799 kPa	20,192 kPa	
Sättigungsdampfdruck 35 °C	19,765 kPa	20,074 kPa	6,244 kPa	30,635 kPa	
Sättigungsdampfdruck 45 °C	29,788 kPa	29,983 kPa	9,889 kPa	45,066 kPa	
Kondensationsenthalpie	33,9 kJ mol <sup>-1</sup>	33,1 kJ mol <sup>-1</sup>	31,0 kJ mol <sup>-1</sup>	31,4 kJ mol <sup>-1</sup>	

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Adsorptive.

#### 2.2 Beschreibung der verwendeten Aktivkohlen

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich die Aktivkohle Desorex K43 von Donau Carbon verwendet, da sie eine große innere Oberfläche besitzt und somit sich sehr gut zur Adsorption hochsiedender organischer Verbindungen eignet. Sie wurde in einer kleintechnischen Anlage mit der Aktivkohle Desorex K47 FII verglichen. Diese besitzt weniger Poren und wäre für den ersten Adsorptionsschritt geeignet. Die Angaben zum Partikeldurchmesser sowie zum Ausgangsmaterial in Tabelle 2.2 stammen von der Firma Donau Carbon. Mittels des Gerätes BELSORP-max der Firma BEL Japan Inc. wurden Stickstoffsorptionsisothermen bei 77 K bestimmt, aus denen die Oberfläche sowie Porenvolumina berechnet wurden.

Tabelle 2.2: Charakterislerung der Aktivkollien.	Tabelle	2.2:	Charakterisierung	der	Aktivkohlen.
--	---------	------	-------------------	-----	--------------

Aktivkohle	Desorex K43	Desorex K47 FII		
Partikelform	zylindrisches Pellet			
Partikeldurchmesser [12]	4 mm			
Ausgangsmaterial [12]	Steinkohle, Kokosnussschalen			
Benzoladsorption aus Luft bei 20 °C	21-38 Gew -%			
mit relativer Sättigung $p/p_0 = 0.9$ [12]	21-38 Gew%			
Oberfläche (Brunauer-Emmet-Teller)	$1245 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$845 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$		
Gesamtporenvolumen (Gurvich)	$0,493 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$0,323 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$		
Mikroporenvolumen (Dubinin-Astakhov)	$0,482 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$0,315 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$		

#### 2.3 Ermittlung der Adsorptionsisothermen

Zur Ermittlung der Reinstoffisothermen wurde eine Magnetschwebewaage (kurz: MSW) der Firma Rubotherm GmbH verwendet. Die Messanordnung ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Das Lösemittel bzw. Adsorptiv befand sich in dem mit "LM" bezeichneten Behälter. Mittels einer Vakuumpumpe konnte sowohl der Probenraum der Waage als auch die Gasphase über dem mit Stickstoff eingefrohrenen Adsorptiv evakuiert werden. War das eingewogene Adsorbens (Aktivkohle) in die Waage eingebracht, wurde es unter Vakuum bei 120 °C aktiviert d.h. von evtl. anhaftenden Wasser oder anderen Verbindung befreit. Anschließend erfolgte die Temperierung des Probenraums der Waage auf die gewünschte Messtemperatur. Nach Zudosierung einer gewissen Menge Adsorptiv war infolge dessen Adsorption eine Abnahme des Druckes sowie eine Zunahme der Adsorbatmasse zu beobachten. Bei einer Masseänderung kleiner 10 µg sowie einer Druckvariation um weniger als 0,5 % war der Gleichgewichtspunkt erreicht. Die Masseänderungen wurden in Beladungen umgeformt, wodurch eine Funktion der Beladung über den Adsorptivdruck und somit eine Isotherme erhalten wurde.



Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Messung mittels MSW.

Anlagenkomponente	Hersteller und Parameter
Magnetschwebewaage	MSW Rubotherm, Metallausführung für Hochvakuum bis 3 bar
Drucksensor P1	MKS Instruments Baratron 0 - 1 mbar
Drucksensor P2	MKS Instruments Baratron 0 - 10 mbar
Drucksensor P3	MKS Instruments Baratron 0 - 1000 mbar

Tabelle 2.3: Daten zur Magnetschwebewaage.

Adsorptiv	Temperatur $T / ^{\circ}C$	
Benzol	25	
Toluol	35	
Cyclohexan	45	
n-Hexan	4.5	

Tabelle 2.4: Übersicht der gemessenen Isothermen.

#### 2.4 Bestimmung der Durchbruchskurven

#### 2.4.1 Labormaßstab

Die Anlage zur Ermittlung der Durchbruchskurven (kurz: DBK) war nach dem Schema in Abbildung 2.2 aufgebaut. Mittels Massendurchflussregler (engl.: Mass Flow Controller; kurz: MFC) wurden ein bzw. zwei definierte Stickstoff-Vorlageströme auf 15 °C temperiert und mithilfe je eines Sättigers (Aufbau ähnlich einer Gaswaschflasche) mit Adsorptiv angereichert. Mittels eines definierten Stickstoff-Trägergasstroms wurden die Vorlageströme verdünnt. Somit konnten sowohl die Adsorptivkonzentrationen als auch der Gesamtstrom geregelt werden (vgl. Tabelle 2.6). Der vereinigte Gasstrom wurde auf 35 °C temperiert und in den mit 6 g Desorex K43 gefüllten Adsorber geleitet. Der gereinigte Gasstrom wurde anschließend untersucht. Bei Reinstoffdurchbruchskurven erfolgte dies mittels eines Flammenionisationsdetektors (kurz: FID), bei Stoffgemischen mittels eines Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (kurz: GC/WLD). Erreichten die Detektorsignale einen konstanten Wert, war das Adsorbens maximal beladen und die Adsorptivkonzentration am Ausgang des Adsorbers entsprach der am Eingang. Zur Ermittlung der Totzeit wurden Glasperlen vergleichbarer Größe anstelle der Aktivkohle verwendet. Dafür wurde das gleiche Volumen an Glasperlen verwendet, wie die Aktivkohlepellets einnehmen, um für ein gleiches durchströmtes Volumen zu sorgen.



Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der DBK-Anlage im Labormaßstab.

Anlagenkomponente	Hersteller und Parameter
MFC Vorlage	OMEGA Engineering GmbH, FMA 5518, 0 - 50 ml min <sup>-1</sup>
MFC Trägergas	OMEGA Engineering GmbH, FMA 5506, 0 - 5 l min <sup>-1</sup>
Thermostat	Julabo GmbH F12-ED
Detektor	FID aus Hewlett Packard 5890 Series Gaschromatograph, $T = 250 ^{\circ}\text{C}$
Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890A Series II
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), $T = 160 ^{\circ}\text{C}$
Trennsäule	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30 m x 0,53 mm)
Temperaturprogramm	isotherm, $T = 180 \ ^{\circ}\text{C}$
Einspritzmenge	20 mL Gasprobe mithilfe einer Probenschleife
Injektor	$T = 160 \ ^{\circ}\mathrm{C}$
Trägergas	Wasserstoff, 30 kPa

#### Tabelle 2.5: Daten zur Labor-DBK-Anlage.

Adacentic	Konzentration	Gesamtvolumenstrom
Adsorptiv	$c / g m^{-3}$	$\dot{V}_{Ges}$ / ml min <sup>-1</sup>
Benzol	3,2	200
Toluol		200
Toluol	16	400
Cyclonexan		600
n-Hexan	32	200
n Hoven - Denzol		200
Toluol : Denzol	3,2:16	400
TOIUOI . DEIIZOI		600
		200
n-Hexan : Benzol	16:16	400
		600

#### 2.4.2 Kleintechnikumsmaßstab

Zur Auslegung einer großtechnischen Anlage zur adsorptiven Reinigung ist es nötig, zu überprüfen, ob die erhaltenen Erkenntnisse aus dem Labormaßstab auch in einem größeren Maßstab ihre Gültigkeit bewahren. Der Aufbau der Anlage ist ähnlich dem des Labormaßstabs (vgl. Abbildung 2.3). Der Stickstoffstrom wurde mittels MFC geregelt, in den auf 10 °C temperierten Sättiger mit Zerstäuber geleitet und mit einem Luftstrom vereinigt. Mithilfe einer Pumpe am Ende der Anlage wurde ein konstanter Gasstrom von 2001 h<sup>-1</sup> realisiert. Dessen Reinigung erfolgte im linken zylindrischen Adsorber durch 100 g Aktivkohle mit anschließender Analyse durch einen MicroGC.



Abbildung 2.3: Kleintechnikumsanlage.

Anlagenkomponente	Hersteller und Parameter
MFC Vorlage	OMEGA Engineering GmbH, FMA 5514, 0 - 1000 ml min <sup>-1</sup>
MicroGC	GCM Micro Box II der Firma SLS Micro Technology GmbH
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Trennsäule	Carbosphere <sup>TM</sup>
Temperaturprogramm	60 °C; 10 s; 4,5 K s <sup>-1</sup> ; 230 °C; 12,2 s
Einspritzmenge	8 μL Gasprobe mithilfe einer Probenschleife
Trägergas	Helium

Tabelle 2.7:	Daten zur	Kleintechnikums	DBK-Anlage.
	2 4001 144		2211

#### Übersicht der DBK-Versuche im Kleintechnikumsmaßstab.

A de orde orde o	Adaamatin	Konzentration	Gesamtvolumenstrom	
Adsorbens Adsorptiv		$c / \mathrm{g m}^{-3}$	$\dot{V}_{Ges}$ / l h <sup>-1</sup>	
Desorex K43	Benzol	10	200	
Desorex K47 FII	Toluol	12	200	

#### 2.5 Konzentrationsfrontverschiebung in einem stehenden Adsorber

Zur Untersuchung der Verschiebung der Konzentrationsfront wurde der stehende Adsorber mittels eines Glasröhrchens simuliert. Die dafür verwendeten beprobten Aktivkohlepellets entstammen aus den DBK-Versuchen. Für jeden Versuch wurden vier Röhrchen verwendet. Jedes wurde mit je einer Einpartikelschicht Adsorptiv 1 und Adsorptiv 2 bestückt. Es wurde wöchentlich ein Röhrchen untersucht. Dafür wurden das Pellet am äußeren und inneren Ende sowie in der Mitte jeder Schicht betrachtet (siehe Abbildung 2.4). Von den jeweils gemörserten Pellets wurden 0,5 mg in ein Probenröhrchen überführt. Dieses wurde anschließend mithilfe eines TD/GC/MS-Systems analysiert (gekoppeltes System aus Thermodesorber, Gaschromatograph und Massenspektrometer). Aus den erhaltenen Peakflächen kann die Beladung der Pellets ermittelt werden.



Abbildung 2.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Verschiebung der Konzentrationsfront.

Anlagenkomponente	Hersteller und Parameter
Gaschromatograph	Shimadzu GC 2010 PLUS
Thermodesorber	TD 20; 300 °C
Trap cool	- 20 °C
Trap heat	300 °C
Interface heat	300 °C
Trennsäule	RXI 5 SIL MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)
Tomporoturnrogramm	40 °C, 2 min, 30 K min <sup>-1</sup> ; 120 °C, 1 min, 7 K min <sup>-1</sup> ; 230 °C,
Temperaturprogramm	30 K min <sup>-1</sup> ; 320 °C, 5 min
Trägergas	Helium; 0,9 ml min <sup>-1</sup>
Injektor	280 °C; Split: 1:10
Massenspektrometer	Shimadzu GC-MS QP 2010 Ultra
Ionisierungsenergie	70 eV
Detektor	Ionenquelle 230 °C ( $m/z = 38 - 500$ ); Interface: 280 °C

Tabelle 2.8: Daten zum TD/GC/MS-System.

Tabelle 2.9: Übersicht der Versuche zur Konzentrationsfrontverschiebung.

Adsorptiv 1	Adsorptiv 2	Konzentration $c / \text{g m}^{-3}$
Benzol		3,2
Benzol		16
Benzol	Toluol	3,2
Benzol	n-Hexan	3,2

#### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Reinstoffsorption

Es erfolgte eine gravimetrische Ermittlung der Reinstoffisothermen von Benzol, Toluol, Cyclohexan sowie n-Hexan bei jeweils 25 °C, 35 °C und 45 °C. Aus vorhergehender Untersuchung ist bekannt, dass sich das Dubinin-Astakhov-Modell sehr gut zur Beschreibung der experimentellen Daten eignet [6, p. 18f]. Es ergeben sich mit diesem Modell die Isothermen, die in Abbildung 3.1 zu sehen sind.



Abbildung 3.1: Isothermen von Benzol, Toluol, Cyclohexan und n-Hexan an Desorex K43.

Im Vergleich der Maximalbeladungen von Desorex K43 bei der Messtemperatur der Durchbruchskurven (35 °C) und in deren Druckbereich (0,1 bis 1 kPa) nimmt diese von Toluol über Benzol und n-Hexan zu Cyclohexan ab. Dies liegt zum einen an der räumlichen Struktur. Je kleiner das Molekül ist, desto kleinere Poren können besetzt werden. Cyclohexan nimmt in der Sessel- oder Wannenkonformation und den daraus herausragenden Wasserstoffatomen viel Raum ein. Dagegen ist n-Hexan eher linear und kann sich der Porenform leicht anpassen. Es besitzt aber ebenso Wasserstoffatome, die in den Raum ragen. Die Wasserstoffatome des planaren Benzols liegen in einer Ebene mit den Kohlenstoffatomen. Toluol nimmt aufgrund der Tetraederstruktur der Methylgruppe mehr Raum ein als Benzol. Ein Grund für die höhere Beladung könnte der geringe Sättigungsdampfdruck des Toluols sein, so dass es an der Oberfläche der Aktivkohlepellets kondensiert.

Bei allen Lösemitteln verläuft die 35 °C-Isotherme nicht mittig zwischen den anderen. Hingegen nähert sie sich einer anderen an. Dies entspricht nicht den theoretischen Verläufen von Isothermen sondern ist mit Inhomogenität der Aktivkohle Desorex K43 begründet.

Mittels der erhaltenen Isothermen wurden nach Abschnitt 1.5 die isosteren Adsorptions-, Bindungs- sowie Kondensationsenthalpien berechnet. In einem idealen System ist die Maximalbeladung von der Temperatur unabhängig. Somit wurden die Beladungen der einzelnen Messpunkte über die aus dem Dubinin-Astakhov-Modell gewonnenen Maximalbeladungen angepasst. Aufgrund der nicht mit der Theorie vereinbaren Isothermenverläufe ergaben sich rechnerisch positive Bindungsenthalpien. Da diese hier nicht zu erwarten waren, wurde bei Cyclohexan ab einer Beladung von 1 mmol g<sup>-1</sup> die 25 °C-Isotherme für die Berechnung der Enthalpien nicht einbezogen.

Die erhaltenen Enthalpien sind in Anhängigkeit von der Beladung in Abbildung 3.2 zu sehen. Die jeweiligen Enthalpien von Toluol sind am höchsten, die von Benzol und Cyclohexan liegen in der gleichen Größenordnung darunter. Am geringsten sind die Enthalpien von n-Hexan. Jedoch sind die Enthalpien von Benzol bei sehr geringen Beladungen (< 2 mmol g<sup>-1</sup>) größer als von Cyclohexan. Dies kann mit den spezifischen Wechselwirkungen der Oberfläche der Aktivkohle mit dem  $\pi$ -System des Benzols erklärt werden.

Des Weiteren stimmen die aus dem Experiment erhaltenen Kondensationsenthalpien aller untersuchten Adsorptive so gut mit den Literaturwerten überein, dass deren Graphen in Abbildung 3.2 teilweise übereinander liegen. Zudem sind die Kondensationsenthalpien der Adsorptive ähnlich groß, so dass diese kaum einen Einfluss auf die Unterschiedlichkeit des Adsorptionsverhaltens dieser besitzt.





#### 3.2 Analyse der Durchbruchskurven

#### 3.2.1 Reinstoffdurchbruchskurven im Labormaßstab

Die Durchbruchskurven an der Aktivkohle Desorex K43 von Benzol, Toluol, Cyclohexan sowie n-Hexan wurden unter Variation der Konzentration und des Gesamtvolumenstroms gemessen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde jeweils die Messung mit circa 16 g m<sup>-3</sup> und 400 ml min<sup>-1</sup> wiederholt. Die Messwerte wurden auf den Wert "1" normiert und um die Totzeit korrigiert. Die Durchbruchskurven von Benzol sind beispielhaft in Abbildung 3.3 dargestellt. Die DBK von Toluol, Cyclohexan und n-Hexan befinden sich in Anlage 1.

Der typische s-förmige Verlauf ist bei allen Durchbruchskurven klar ersichtlich. Bei jedem Adsorptiv zeigt sich ein einheitliches Verhalten. Je höher der Volumenstrom bei konstanter Konzentration ist, desto geringer ist die Durchbruchszeit und desto größer ist der Anstieg der DBK. Gleiches ist bei höherer Konzentration und konstantem Volumenstrom der Fall. Jedoch besitzt das verwendete Adsorptiv starken Einfluss auf die Durchbruchszeit sowie den Anstieg. Bei gleichen Bedingungen erfolgen die Reinstoffdurchbrüche in der Reihenfolge n-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol. Dabei erfolgt der Durchbruchszeit von Toluol sehr viel später als bei den anderen Adsorptiven (nach ca. der doppelten Durchbruchszeit von n-Hexan). Dagegen ist jeweils der Anstieg bei n-Hexan am größten, gefolgt von Toluol. Der Anstieg bei Cyclohexan und Benzol ist ca. gleich groß. Je steiler der Anstieg der Durchbruchskurve ist, desto kleiner ist die Massentransferzone im Adsorber. Dies spricht entweder für eine schnellere Diffusion oder für eine geringere maximale Beladung, so dass die Maximalbeladung eher erreicht ist.



Abbildung 3.3: DBK von Benzol unterschiedlicher Konzentrationen und Gesamtströme an Desorex K43.

Aus den Flächen über den Durchbruchskurven  $A_{DBK}$  können mittels Gleichung (3.1) die Beladungen der Aktivkohle *X* berechnet werden. Diese sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

$$X = \frac{A_{DBK} \cdot c_0 \cdot \dot{V}_{Ges}}{m_{Adsorbens}} \tag{3.1}$$

Dabei ist  $c_0$  die Eingangskonzentration des Adsorptivs,  $\dot{V}_{Ges}$  der gesamte Volumenstrom von Vorlage- und Trägergasstrom und  $m_{Adsorbens}$  die Masse an Adsorbens.

Versuchsparameter	Benzol	Toluol	Cyclohexan	n-Hexan
(gerundete Angaben)		Beladung	$X / \text{mg g}^{-1}$	
3,2 g m <sup>-3</sup> ; 200 ml min <sup>-1</sup>	176,9	273,1	171,5	178,9
16 g m <sup>-3</sup> ; 200 ml min <sup>-1</sup>	266,8	366,6	254,8	224,2
16 g m <sup>-3</sup> ; 400 ml min <sup>-1</sup>	297,5	399,6	269,3	222,0
16 g m <sup>-3</sup> ; 400 ml min <sup>-1</sup>	309,3	319,7*	266,1	215,3
16 g m <sup>-3</sup> ; 600 ml min <sup>-1</sup>	309,6	390,5	295,7	213,7
32 g m <sup>-3</sup> ; 200 ml min <sup>-1</sup>	331,7	420,8	298,3	259,9

Tabelle 3.1: Übersicht über die Beladung von Desorex K43 nach DBK-Versuch.

\* geringere Konzentration von 14,3 g m<sup>-3</sup>

Die mittels dynamischer Methode erhaltenen Beladungen bestätigen die Erkenntnisse der statischen. Demnach nimmt die erreichte Beladung der Aktivkohle Desorex K43 von Toluol über Benzol und n-Hexan zu Cyclohexan ab. Mit steigender Konzentration nimmt bei jedem Adsorptiv die Beladung zu. Die Beladung zeigt jedoch keine Abhängigkeit vom Gesamt-volumenstrom, da diese vom Relativdruck abhängig ist und nicht vom Massenstrom des Adsorptivs. Den gleichen Massenstrom besitzen jeweils die Versuche mit circa 16 g m<sup>-3</sup> und 400 ml min<sup>-1</sup> sowie circa 32 g m<sup>-3</sup> und 200 ml min<sup>-1</sup>. Jedoch erfolgt der Durchbruch bei circa 16 g m<sup>-3</sup> und 400 ml min<sup>-1</sup> eher, da die erreichbare Beladung bei diesem sich ergebenden Relativdruck geringer ist.

Die erhaltenen Durchbruchkurven können mithilfe der Bohart-Adams-Gleichung (vgl. Gleichung (1.5)) beschrieben werden. Anhand des Beispiels in Abbildung 3.4 ist zu sehen, dass das Modell den Anfangsbereich der Durchbruchskurven sehr gut beschreibt. Im oberen Bereich weicht es jedoch leicht von den experimentellen Werten ab. Grund dafür können Rückvermischung sowie Wärmeeffekte sein, die in diesem Modell nicht berücksichtigt wurden. Aber das Modell eignet sich prinzipiell zur Beschreibung des Erstdurchbruchs sowie der Steilheit. Somit sind Aussagen über den globalen Stofftransport möglich.



Abbildung 3.4: Bohart-Adams-Modell der Benzol-DBK bei 16,48 g m<sup>-3</sup> und 200 ml min<sup>-1</sup>.

Weitere Anpassungen des Bohart-Adams-Modells befinden sich gemeinsam mit den Durchbruchskurven im Anlage 1.

Aus dem Bohart-Adams-Modell werden die Geschwindigkeitskonstante  $k_{BA}$  sowie die maximale Adsorptkapazität  $q_{BA}$  gewonnen. Diese sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass mit steigender Konzentration an Adsorptiv die maximale Adsorptkapazität zunimmt. Sie stellt die maximale Beladung bezogen auf das Bettvolumen dar und ist somit vom Partialdruck bzw. von der Konzentration abhängig.

$$X_{BA} = \frac{q_{BA} \cdot V_{Bett}}{m_{Adsorbens}} \tag{3.2}$$

Die nach Gleichung (3.2) erhaltenen Beladungen sind ebenfalls in Tabelle 3.2 dargestellt. Der Vergleich dieser mit den aus der Durchbruchkurve erhaltenen Beladungen in Tabelle 3.1 zeigt, dass diese nahezu übereinstimmen. Folglich ist das Bohart-Adams-Modell sehr gut zur Beschreibung der Durchbruchskurven geeignet. Da bei höheren Volumenströmen der Grenzfilm zwischen Gasphase und Aktivkohlepellet dünner ist, diffundiert das Adsorptiv schneller durch diesen Film. Dadurch, dass die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Adsorption ist, erfolgt diese schneller und die Geschwindigkeitskonstante nimmt zu. Dagegen nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Adsorptivkonzentration ab.

Varsuchsparamator	В	enzol		Toluol		
(commutate An ashan)	k <sub>BA</sub>	$q_{BA}$	$X_{BA}$	k <sub>BA</sub>	$q_{BA}$	$X_{BA}$
(gerundete Angaben)	$/ m^3 (g min)^{-1}$	/ g m <sup>-3</sup>	$/ \text{mg g}^{-1}$	$/ m^3 (g min)^{-1}$	/ g m <sup>-3</sup>	$/ \text{mg g}^{-1}$
$3,2 \text{ g m}^{-3}$ ; 200 ml min <sup>-1</sup>	0,00325	62220	177,8	0,00328	111763	273,2
16 g m <sup>-3</sup> ; 200 ml min <sup>-1</sup>	0,00158	99717	264,3	0,00174	140820	360,8
16 g m <sup>-3</sup> ; 400 ml min <sup>-1</sup>	0,00236	117294	286,7	0,00196	154623	373,4
16 g m <sup>-3</sup> ; 400 ml min <sup>-1</sup>	0,00229	117209	283,1	0,00232	128649	306,9
16 g m <sup>-3</sup> ; 600 ml min <sup>-1</sup>	0,00264	120938	292,1	0,00229	151805	366,6
32 g m <sup>-3</sup> ; 200 ml min <sup>-1</sup>	0,00142	112134	313,8	0,00129	158736	402,1
Varsuchsparamator	Cyclohexan			n-Hexan		
(comundate Angehan)	k <sub>BA</sub>	$q_{BA}$	$X_{BA}$	k <sub>BA</sub>	$q_{BA}$	$X_{BA}$
(gerundete Angaben)	$/ m^3 (g min)^{-1}$	/ g m <sup>-3</sup>	/ mg g <sup>-1</sup>	$/ m^3 (g min)^{-1}$	/ g m <sup>-3</sup>	$/ \text{mg g}^{-1}$
3,2 g m <sup>-3</sup> ; 200 ml min <sup>-1</sup>	0,00363	70696	172,8	0,00812	71282	178,5
16 g m <sup>-3</sup> ; 200 ml min <sup>-1</sup>	0,00160	102044	249,5	0,00324	88987	220,2
16 g m <sup>-3</sup> ; 400 ml min <sup>-1</sup>	0,00253	101587	251,3	0,00316	89409	221,2
16 g m <sup>-3</sup> ; 400 ml min <sup>-1</sup>	0,00230	102431	250,4	0,00358	84528	211,6
16 g m <sup>-3</sup> ; 600 ml min <sup>-1</sup>	0,00256	107988	260,8	0,00448	85090	210,5
$32 \text{ g m}^{-3}$ : 200 ml min <sup>-1</sup>	0.00126	109684	271.4	0.00200	99253	251.4

Tabelle 3.2: Ermittelte Bohart-Adams-Parameter aus den Reinstoff-DBK.

#### 3.2.2 Gemischdurchbruchskurven im Labormaßstab

Da bei der Biomassevergasung keine Reinstoffe freigesetzt werden, muss untersucht werden, ob und inwieweit sich die Verbindungen gegenseitig beim Adsorptionsvorgang beeinflussen. In Abbildung 3.5 sind die auf den Wert "1" normierten Durchbruchskurven des Versuchs mit ca. 3,2 g m<sup>-3</sup> Toluol und ca. 16 g m<sup>-3</sup> Benzol bei 200 ml min<sup>-1</sup> zu sehen. Weitere Gemischdurchbruchskurven befinden sich in Anlage 2 bis Anlage 4. Da zur Analyse der Adsorptive diese mittels eines Gaschromatographen aufgetrennt werden musste, war eine Messung nur im Intervall von fünf Minuten möglich. Zusätzlich konnten aufgrund des starken Rauschens der Grundlinie im Chromatogramm Peakflächen kleiner als 250 min<sup>-1</sup> nicht bestimmt werden. Dadurch entstehen Nachweisgrenzen von ca. 0,33 g m<sup>-3</sup> Benzol, 0,38 g m<sup>-3</sup> Toluol und 0,30 g m<sup>-3</sup> n-Hexan. Werte unterhalb der Nachweisgrenze entstanden durch das Glätten der Durchbruchskurven.

Die Gemisch-DBK besitzen wie die Reinstoff-DBK einen s-förmigen Verlauf. Aber die Durchbrüche jeder Komponente erfolgt eher, als bei den Reinstoffen, da die Poren der Aktivkohle zum Teil mit jeweils der anderen gefüllt sind.

#### 3.2.2.1 Toluol-Benzol-Durchbruchskurven

Bei den Toluol-Benzol-Durchbruchskurven steigen die Messdaten des Benzols deutlich über den Wert "1". Das bedeutet, dass die Benzolkonzentration am Ausgang des Adsorbers höher ist als am Eingang. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die kleineren Benzol-Moleküle zunächst schneller in das Porensystem diffundiert. Demnach ist zunächst die Beladung mit Benzol höher als im Gleichgewichtzustand am Ende der Messung. Dieses wird im weiteren Verlauf von Toluol verdrängt. Sobald sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und keine Verdrängungsvorgänge stattfinden, beträgt die Ausgangskonzentration sowohl von Benzol als auch von Toluol der Eingangskonzentration.



Abbildung 3.5: DBK bei 3,29 g m<sup>-3</sup> Toluol, 17,50 g m<sup>-3</sup> Benzol und 200 ml min<sup>-1</sup>.

Wie bei den Reinstoff-DBK wurde anhand der Flächen eine Beladung der Aktivkohle berechnet. Bei einem zuvor beschriebenen Überschwinger musste dafür die Differenz aus der Fläche vor der Durchbruchskurve bis zum Wert "1" (A) und der Fläche zwischen dem Überschwinger und dem Wert "1" (B) gebildet werden. Die ermittelten Beladungen X, die Molanteile an Adsorptiv in der Gasphase y und in der Adsorbatphase x sowie die Selektivität der Adsorption S sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Das Molverhältnis zwischen Toluol und Benzol ändert sich bei der Adsorption von ca. 1:6 in der Gasphase auf ca. 1:1 in der Adsorbatphase. Das bedeutet, dass Toluol bevorzugt adsorbiert wird und es zu einer Anreicherung von Toluol in der Adsorbatphase kommt. Dies wird anhand der Selektivitätswerte von Toluol bezogen auf Benzol, die größer als "1" sind, ersichtlich.

Toluol : Benzol ca. 3,2 : 16	200 ml min <sup>-1</sup>	400 ml min <sup>-1</sup>	600 ml min <sup>-1</sup>
<i>y<sub>Toluol</sub></i> / mol mol <sup>-1</sup>	0,140	0,144	0,151
<i>y<sub>Benzol</sub></i> / mol mol <sup>-1</sup>	0,860	0,856	0,849
$n_{Toluol}$ / mmol g <sup>-1</sup>	2,326	2,004	2,094
$n_{Benzol}$ / mmol g <sup>-1</sup>	1,984	2,059	2,099
$x_{Toluol}$ / mol mol <sup>-1</sup>	0,540	0,493	0,499
$x_{Benzol}$ / mol mol <sup>-1</sup>	0,460	0,507	0,501
S <sub>Toluol/Benzol</sub>	5,24	6,12	5,65

Tabelle 3.3: Ermittelte Parameter aus den Toluol-Benzol-DBK.

Es ist zu beobachten, dass in Analogie zu den Reinstoffdurchbruchskurven der Durchbruch der Komponenten im Gemisch bei steigendem Volumenstrom eher erfolgt. Ebenfalls ist bei höherem Volumenstrom der Anstieg der Durchbruchskurve steiler.

Ein weiterer Nachweis zur Verdrängung des Benzols durch Toluol wird bei der Anpassung des Bohart-Adams-Modells an die Toluoldurchbruchskurven gegeben. Wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, kann der Anfangsbereich der DBK mit dem Modell nicht wiedergegeben werden, da dieser unterhalb der Nachweisgrenze liegt und somit keine repräsentativen Werte vorliegen. Deshalb wurden die Werte unterhalb von 0,2 nicht in die Anpassung des Modells einbezogen.



Abbildung 3.6: DBK von Toluol bei ca. 3,2 g m<sup>-3</sup> Toluol und 16 g m<sup>-3</sup> Benzol.

Bei der Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten des Bohart-Adams-Modells  $k_{BA}$  in Tabelle 3.4 ist zu sehen, dass diese genau wie der Anstieg der Durchbruchskurven mit Zunahme des Gesamtstroms zunehmen. Dabei fällt auf, dass bei der Gemisch-DBK bei 200 ml min<sup>-1</sup> der  $k_{BA}$ -Wert mit 0,00116 m<sup>3</sup> (g min)<sup>-1</sup> kleiner ist als bei der vergleichbaren Toluol-Reinstoff-DBK (bei 3,2 g m<sup>-3</sup> und 200 ml min<sup>-1</sup>) mit 0,00325 m<sup>3</sup> (g min)<sup>-1</sup>. Der Grund dafür ist, dass bei dem Gemisch bereits adsorbiertes Benzol wieder desorbiert und anschließend weiteres Toluol adsorbiert werden muss. Diese beiden Sorptionsprozesse bedingen sich gegenseitig, so dass der Gesamtprozess der Adsorption von Toluol deutlich langsamer verläuft als im Vergleich zum Experiment ohne Anwesenheit von Benzol. Somit ist die Massentransferzone im Adsorber deutlich größer, wodurch die Durchbruchskurve einen flacheren Anstieg besitzt und der  $k_{BA}$ -Wert deutlich kleiner ist.

Versuchsparameter	k <sub>BA</sub>	$q_{BA}$	$X_{BA}$
(gerundete Angaben)	$/ m^3 (g min)^{-1}$	/ g m <sup>-3</sup>	/ mg g <sup>-1</sup>
$3,2 \text{ g m}^{-3}$ Toluol : 16 g m <sup>-3</sup> Benzol; 200 ml min <sup>-1</sup>	0,00116	72364	179,03
$3,2 \text{ g m}^{-3}$ Toluol : 16 g m <sup>-3</sup> Benzol; 400 ml min <sup>-1</sup>	0,00198	74152	183,45
$3,2 \text{ g m}^{-3}$ Toluol : 16 g m <sup>-3</sup> Benzol; 600 ml min <sup>-1</sup>	0,00217	76569	182,67

 Tabelle 3.4: Bohart-Adams-Parameter der Toluol-DBK des Toluol-Benzol-Gemisches.

Mithilfe der IAST-Methode wurden aus den gemessenen Reinstoffisothermen Gemischisothermen vorrausberechnet. Diese wurden mit den Ergebnissen der Gemischdurchbruchskurven verglichen. Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, zeigen die experimentell ermittelten Beladungen der Durchbruchskurven keine gute Übereinstimmung mit den theoretisch ermittelten Beladungen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Annahme, dass die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorpt wesentlich stärker sind als die zwischen den Adsorptmolekülen, nicht zutrifft. Die IAST scheint somit nicht für das teilweise polare System aus Benzol, Toluol und Aktivkohle geeignet zu sein. Der grundsätzliche Trend einer Anreicherung von Toluol aus einem Gemisch mit Benzol (Selektivität > 1) wird jedoch beschrieben.



Abbildung 3.7: Beladungsverlauf von Desorex K43 bei ca. 3,2 g m<sup>-3</sup> Toluol und 16 g m<sup>-3</sup> Benzol.

#### 3.2.2.2 N-Hexan-Benzol-Durchbruchskurven

Die n-Hexan-Durchbruchskurven der n-Hexan-Benzol-Gemische folgen ebenfalls der Theorie, dass mit steigendem Volumenstrom sowie steigender Konzentration der Durchbruch eher erfolgt und der Anstieg steiler ist (vgl. Anlage 5). Auch sind bei den n-Hexan-Benzol-DBK leichte Überschwinger zu sehen, welche stark von der Gasphasenzusammensetzung abhängen. Bei jeweils ca. 16 g m<sup>-3</sup> überschwingt das n-Hexan, so dass dieses von Benzol verdrängt wird. Dies ist plausibel, da durch den kleineren kinetischen Moleküldurchmesser n-Hexan deutlich schneller in das Porensystem der Aktivkohle diffundiert. Anschließend wird es von Benzol verdrängt. Bei circa 3,2 g m<sup>-3</sup> n-Hexan und 16 g m<sup>-3</sup> Benzol liegt der Überschwinger bei der Durchbruchskurve von Benzol vor. Dies kann durch die höhere Gasphasenkonzentration von Benzol im Vergleich zu n-Hexan resultieren. Dabei ist anzunehmen, dass Benzol-Moleküle die Porenzugänge für n-Hexan partiell blockieren und diese erst nach längerer Zeit zugänglich sind. Die n-Hexan-Moleküle müssen an den Benzol-Molekülen vorbei, was sich im Verdrängen von Benzol durch n-Hexan im gezeigten Verlauf (vgl. Anlage 4) äußert.

Die aus den Durchbruchskurven erhaltenen Beladungen, Molanteile sowie Selektivitäten sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass bei geringerer Konzentration an n-Hexan in der Gasphase dieses bevorzugt adsorbiert wird, während bei höherer n-Hexan-Konzentration die Sorption von Benzol begünstigt ist. Jedoch ist die berechnete Selektivität so nah an "1", dass von keinerlei Bevorzugung ausgegangen werden kann.

Gemisch	n-Hexan : Benzol $\approx 3,2$ : 16			n-Hexan : Benzol $\approx 16$ : 16		
$\dot{V}_{Ges}$ / ml min <sup>-1</sup>	200	400	600	200	400	600
$y_{n-Hexan}$ / mol mol <sup>-1</sup>	0,139	0,174	0,171	0,454	0,464	0,466
$y_{Benzol}$ / mol mol <sup>-1</sup>	0,861	0,826	0,829	0,546	0,536	0,534
$n_{n-Hexan}$ / mmol g <sup>-1</sup>	0,552	0,786	0,688	1,634	1,428	1,483
$n_{Benzol}$ / mmol g <sup>-1</sup>	3,052	3,060	3,153	2,500	2,138	2,044
$x_{n-Hexan}$ / mol mol <sup>-1</sup>	0,153	0,204	0,179	0,395	0,401	0,420
$x_{Benzol}$ / mol mol <sup>-1</sup>	0,847	0,796	0,821	0,605	0,599	0,580
S <sub>Benzol/n-Hexan</sub>	0,893	0,822	0,945	1,270	1,297	1,203

Tabelle 3.5: Ermittelte Parameter aus den n-Hexan-Benzol-DBK.

Wie in Tabelle 3.6 zu sehen ist, nimmt auch bei den Gemisch-DBK von n-Hexan die Geschwindigkeitskonstante mit steigendem Volumenstrom zu und mit steigender Konzentration ab. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten des n-Hexans sind im Gemisch größer als beim Reinstoff (vgl. Tabelle 3.2). Die Diffusion erfolgt jedoch nicht schneller. Doch da gleichzeitig und ca. im gleichen Verhältnis Benzol adsorbiert wird, wird die Maximalbeladung schneller erreicht und die Massentransferzone ist schmaler. Somit ist der Anstieg der DBK steiler.

Tabelle 3.6: Bohart-Adams-Parameter der n-Hexan-DBK des n-Hexan-Benzol-Gemisches.

Versuchsparameter	k <sub>BA</sub>	$q_{BA}$	$X_{BA}$
(gerundete Angaben)	$/ m^3 (g min)^{-1}$	/ g m <sup>-3</sup>	/ mg g <sup>-1</sup>
$3,2 \text{ g m}^{-3} \text{ n-Hexan} : 16 \text{ g m}^{-3} \text{ Benzol}; 200 \text{ ml min}^{-1}$	0,01284	17624	43,08
$3,2 \text{ g m}^{-3} \text{ n-Hexan} : 16 \text{ g m}^{-3} \text{ Benzol}; 400 \text{ ml min}^{-1}$	0,01127	23423	57,26
$3,2 \text{ g m}^{-3} \text{ n-Hexan} : 16 \text{ g m}^{-3} \text{ Benzol}; 600 \text{ ml min}^{-1}$	0,01269	22246	54,386
$16 \text{ g m}^{-3} \text{ n-Hexan} : 16 \text{ g m}^{-3} \text{ Benzol}; 200 \text{ ml min}^{-1}$	0,00533	52280	127,806
$16 \text{ g m}^{-3} \text{ n-Hexan} : 16 \text{ g m}^{-3} \text{ Benzol}; 400 \text{ ml min}^{-1}$	0,00675	53666	131,19
$16 \text{ g m}^{-3} \text{ n-Hexan} : 16 \text{ g m}^{-3} \text{ Benzol}; 600 \text{ ml min}^{-1}$	0,00757	59389	145,18

Die IAST-Methode wurde ebenfalls für die Vorausberechnung der n-Hexan-Benzol-Gemische angewandt. Die erhaltenen Diagramme sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Darin ist zu beobachten, dass die ermittelten Werte sehr gut mit denen der IAST-Berechnung übereinstimmen. Dies zeigt, dass sich die IAST gut zur Beschreibung des Sorptionsgleichgewichtes von n-Hexan und Benzol eignet.



Abbildung 3.8: Beladungsverlauf von Desorex K43 der n-Hexan-Benzol-Gemische.

#### 3.2.3 Reinstoffdurchbruchskurven im Kleintechnikumsmaßstab

Anhand der Kleintechnikumsanlage sollte zum einen überprüft werden, ob die Ergebnisse aus dem Labormaßstab auf einen größeren übertragbar sind, und zum anderen, wie gut sich eine preisgünstige Kohle im Vergleich zu einer preisintensiveren zur adsorptiven Vorreinigung (1. Adsorption in Abbildung 1.2) eignet.

Dafür wurden die Durchbruchskurven von Toluol an Desorex K43 und Desorex K47 FII in der Kleintechnikumsanlage ermittelt. Beide Aktivkohlen unterscheiden sich maßgeblich in ihren Textureigenschaften (vgl. Tabelle 2.2). Zu erkennen ist, dass die Toluol-Beladungen von der Aktivkohle Desorex K43 im Labor- (Tabelle 3.1) und Kleintechnikumsmaßstab (Tabelle 3.7) ähnlich sind. Dementsprechend erfolgen bei einem gleichen Adsorptivmassenstrom bezogen auf die Adsorbensmasse die Durchbrüche zur gleichen Zeit (halber Durchbruch bei ca. 700 min; vgl. Abbildung 3.9 und Anlage 1, Toluol ca. 16 g m<sup>-3</sup>, 200 ml min<sup>-1</sup>). In Abbildung 3.9 ist zu sehen, dass der Durchbruch bei der Aktivkohle Desorex K47 FII signifikant eher erfolgte als bei der Aktivkohle Desorex K43. Dementsprechend ist die ermittelte Beladung aufgrund einer größeren Oberfläche sowie einem größeren Mikroporenvolumen bei Desorex K43 höher. Weiterführende Untersuchungen müssten zum Regenerierverhalten beider Aktivkohlen durchgeführt werden, um den Gesamtprozess als solchen unter ökonomischen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkten zu beschreiben und die Unterschiede beider Aktivkohlen zu beleuchten.



Abbildung 3.9: Durchbruchskurven von Toluol im Kleintechnikumsmaßstab.

Aktivkohle	Desorex K43	Desorex K47 FII
Beladung $X / \text{mg g}^{-1}$	289,6	180,7
Beladungsverhälnis	289,6:180,7 = 1,60	
Oberflächenverhältnis	1245:845 = 1,47	
Mikroporenvolumenverhältnis	0,482:0,315 = 1,53	

#### 3.3 Untersuchungen der Konzentrationsfrontverschiebung im stehenden Adsorber

Untersuchungen zur Verschiebung einer Konzentrationsfront spielen unter anderem bei längerem Stillstand und anschließendem Wiederanfahren eines Adsorbers eine wichtige Rolle. Ist die Konzentrationsverteilung im Adsorber bekannt, kann zum Beispiel ein Wanderbett so weit vor der Gasreinigung gestartet werden, dass kein ungewünschtes Adsorptiv durchbricht jedoch auch nicht ein Großteil der Aktivkohle ungenutzt bleibt.

Die Versuche wurden in einer Einzelpartikelschicht unter Verwendung von beladenen Aktivkohlepellets aus den Reinstoff-DBK-Experimenten durchgeführt. Aufgrund des inhomogenen Adsorptionsverhaltens der einzelnen Pellets kann keine genaue Quantifizierung der Messdaten erfolgen, jedoch sind tendenzielle Aussagen möglich.

In Abbildung 3.10 ist zu sehen, dass bei einem halbseitig mit Benzol beladenen Adsorber bei geringerer Ausgangsbeladung (links) der Konzentrationsausgleich im Adsorber langsamer erfolgt als bei höherer (rechts). Dies ist zum einen mit der Adsorptionsenthalpie begründet. Zur Desorption eines Adsorptmoleküls ist bei einem stark beladenen Pellet wenig Energie nötig. Adsorbiert es anschließend an einem wenig- bis unbeladenen Pellet wird mehr Energie frei. Dadurch ist der Konzentrationsausgleich bei einer hohen Ausgangsbeladung energetisch eher begünstigt als bei einer geringen. Demnach erfolgt die Verschiebung der Konzentrationsfront im geringer beladenen Adsorber so langsam, dass nach vier Wochen ein Zuwachs an Beladung am Pellet mit der größten Entfernung zu beladenen Pellets kaum zu beobachten war. Ein Konzentrationsausgleich würde demzufolge erst nach sehr langer Zeit erfolgen.



Abbildung 3.10: Benzol durch Desorex K43 aus DBK-Versuch 3,52 und 16,48 g m<sup>-3</sup>.

Die Ergebnisse des zur einen Hälfte mit Benzol und zur anderen mit n-Hexan beladenen Adsorbers sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Es zeigt sich ein symmetrischer Gesamtverlauf der Konzentrationsfronten. Die Trends nach vier Wochen ähneln denen des halbseitig mit Benzol beladenen Adsorbers höherer Konzentration (Abbildung 3.10 rechts). Das bedeutet, dass die Verschiebungen der Konzentrationsfronten ähnlich schnell vollzogen wurden. Grund dafür ist, dass der zuvor beschriebene Effekt der Energieabgabe aufgrund des Unterschiedes in der Adsorptionsenthalpie nun von beiden Seiten wirkt.

Ein ähnlicher Verlauf für Benzol entsteht, wenn anstelle von n-Hexan Toluol vorliegt. Anhand des flacheren Anstieges der Gerade in Abbildung 3.12 zeigt sich jedoch eine deutlich schnellere Diffusion von Benzol über einen Zeitraum von vier Wochen. Bei der Betrachtung des Verlaufs von Toluol fällt auf, dass nach vier Wochen nur eine geringe Abnahme der Beladung in der mit Toluol beladenen Zone zu verzeichnen war. Somit desorbierte Toluol weniger stark, wodurch die Diffusion entlang der abnehmenden Toluol-Konzentration geringer ist. Nach vier Wochen ist dadurch noch keine Toluol-Beladung am Anfang der mit Benzol beladenen Zone detektierbar.



Abbildung 3.11: Benzol und n-Hexan durch Desorex K43 aus DBK-Versuchen 3,2 g m<sup>-3</sup>.



Abbildung 3.12: Benzol und Toluol durch Desorex K43 aus DBK-Versuchen 3,2 g m<sup>-3</sup>.

#### 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle Desorex K43 der Firma Donau Carbon in Hinblick auf ihre Kapazität, der selektiven Sorption sowie energetischer Parameter untersucht. Dazu wurden Reinstoffisothermen von Benzol, Toluol, Cyclohexan und n-Hexan im Temperaturbereich von 25 °C bis 45 °C gravimetrisch ermittelt. Es zeigt sich, dass im Arbeitsbereich der Durchbruchskurven (Temperatur von 35°C; Partialdruck von 0,1 bis 1 kPa) im Vergleich der Adsorptive an Desorex K43 die Maximalbeladung an Toluol am höchsten ist. Die Maximalbeladung der Adsorptive nimmt anschließend über Benzol und n-Hexan nach Cyclohexan ab.

Mittels der Isothermen wurden die isosteren Adsorptions-, Bindungs- sowie Kondensationsenthalpien berechnet. Dabei sind die jeweiligen Enthalpien von Toluol am höchsten, die von Benzol und Cyclohexan liegen in der gleichen Größenordnung darunter. Am geringsten sind die Enthalpien von n-Hexan. Bei sehr geringen Beladungen  $(< 2 \text{ mmol g}^{-1})$  sind die Enthalpien von Benzol größer als von Cyclohexan.

Die Untersuchungen der Reinstoffe an einer Durchbruchskurvenanlage führten zu der Beobachtung, dass bei jedem Adsorptiv bei konstantem Volumenstrom mit steigender Adsorptivkonzentration der Durchbruch eher erfolgt. Ebenfalls erfolgt der Durchbruch bei konstanter Konzentration und steigendem Volumenstrom eher. Dabei erfolgen unter gleichen Bedingungen die Reinstoffdurchbrüche in der Reihenfolge n-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol. Dementsprechend nimmt die erreichte Beladung in dieser Reihenfolge ebenfalls zu. Zusätzlich nimmt die Beladung bei jedem Adsorptiv mit Erhöhung der Konzentration zu und ist unabhängig vom Volumenstrom. Der steilere Verlauf der Durchbruchskurven von n-Hexan zeigt, dass die Massentransferzone bei n-Hexan geringer ist.

Es wurden weiterhin Durchbruchskurven der Gasgemische Benzol-n-Hexan und Benzol-Toluol experimentell bestimmt. Die ermittelten Verläufe der Durchbruchskurven von Zwei-Komponenten-Gemischen waren geprägt von Konkurrenzeffekten der Moleküle untereinander. So traten vor allem für Toluol-Benzol-Gemische Verdrängungseffekte auf, die sich als Überschwinger in der Durchbruchskurve des Benzols zeigte. Dies führte zu einer deutlich größeren Massentransferzone für Toluol aufgrund der behinderten Diffusion. Die experimentell ermittelten Beladungen zeigen keine gute Übereinstimmung mit der mittels der IAST erhaltenen Isotherme. Somit scheint die IAST nicht für das teilweise polare System aus Toluol, Benzol und Aktivkohle geeignet zu sein.

Bei den n-Hexan-Benzol-Gemischen wird bei einer geringeren n-Hexan-Konzentration etwas Benzol durch n-Hexan verdrängt. Bei gleicher Konzentration von n-Hexan und Benzol verdrängt Benzol ein wenig bereits adsorbiertes n-Hexan. Aufgrund der gleichzeitig und ca. im gleichen Verhältnis ablaufenden Adsorption von Benzol ist die Maximalbeladung des n-Hexans schneller erreicht und somit die Massentransferzone schmaler. Die theoretischen Werte der IAST-Methode zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus den DBK ermittelten Werten. Somit kann die IAST für das unpolare System aus n-Hexan, Benzol und Aktivkohle angewandt werden.

Mittels einer Kleintechnikumsanlage wurde überprüft, ob die Ergebnisse aus dem Labormaßstab auf einen größeren übertragbar sind und inwieweit sich eine preisgünstige Kohle im Vergleich zu einer preisintensiveren zur adsorptiven Vorreinigung eignet. Es zeigt sich, dass bei gleichem Massenstrom an Toluol bezogen auf die Masse an Desorex K43 der halbe Durchbruch zur gleichen Zeit erfolgte. Entsprechend der größeren Oberfläche sowie dem größeren Mikroporenvolumen ist die erreichte Beladung an Toluol bei der Aktivkohle Desorex K43 größer als bei Desorex K47 FII.

Zum Wiederanfahren nach längeren Standzeiten einer adsorptiven Reinigungsanlage ist es wichtig, Kenntnisse über die Verschiebung der Konzentrationsfronten in einem ruhenden Adsorber zu besitzen. Ist der Adsorber halbseitig mit Benzol beladen, erfolgt die Konzentrationsfrontverschiebung schneller mit einer höheren Aktivkohlebeladung. Ist der Adsorber zur einen Hälfte mit Benzol und zur anderen mit n-Hexan gering beladen, erfolgt die Verschiebung der Konzentrationsfronten derart, wie sie auch bei einer hohen Benzolbeladung erfolgte, da die Differenz der Adsorber geringer Beladung erfolgte die Konzentrationsfrontverschiebung des Benzols sogar noch schneller, die des Toluols so langsam, dass kein Toluol am Anfang der mit Benzol beladenen Zone detektierbar war.

#### 5 Ausblick

Da bisher die Aktivkohle Desorex K43 nur mit maximal zwei Adsorptiven betrachtet wurde, ist es nötig die Untersuchungen auf mehrere Biomassevergasungsprodukte gleichzeitig zu erweitern bzw. mit Proben aus der Biomassevergasung zu arbeiten. Somit könnten weitere Verdrängungseffekte der verschiedenen Produkte untereinander identifiziert werden. Dabei sollte auch auf Konzentrationsschwankungen der Komponenten im Produktgas eingegangen werden, da bei der Vergasung Biomasse verwendet wird, deren Zusammensetzung variiert.

Zusätzlich sollte ein geeignetes Detektionssystem entwickelt werden, welches die Komponenten gerade in der Anfangsphase der Gemischdurchbruchskurven besser analysiert.

Ebenfalls könnte überprüft werden, ob sich ein System aus Toluol, Benzol und Aktivkohle durch die IAST unter Verwendung von Aktivitätskoeffizienten darstellen lässt.

Zudem sollte die Aktivkohle Desorex K43 auf ihre Regenerierbarkeit geprüft werden und ob sich bei wiederholter Regeneration eine Komponente ansammelt. Dafür könnte eine zyklische Verfahrensweise von Adsorption und Desorption und somit ein kontinuierlicher Betrieb untersucht werden.

Für die Entwicklung einer großtechnischen Anlage ist es ebenfalls wichtig die anderen Teilschritte der Gasreinigung miteinzubeziehen. So könnten die zwei adsorptiven Reinigungsschritte zusammenhängend betrachtet werden.

#### 6 Literaturverzeichnis

- [1] W. S. Martin Kaltschmitt, Hrsg., Regenerative Energien in Österreich, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009.
- [2] "BIOMASSE KRAFTWERK GÜSSING," [Online]. Available: www.solarzentrum.at/guessing.pdf. [Zugriff am 16. September 2015].
- [3] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, Adsorption by Powders and Porous Solids, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Sydney, Tokyo: Academic Press, 2014.
- [4] A. Brehm, "Vorlesungsskript Adsorption," [Online]. Available: http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/download/Adsorption.pdf. [Zugriff am 11. März 2015].
- [5] D. Bathen und M. Breitbach, Adsorptionstechnik, Dortmund: vorläufige Ausgabe, Sommer 2001; vgl. VDI-Buch, Springer, 2001.
- [6] C. Arloth, "Untersuchungen zur adsorptiven Reinigung von methanreichem Gas aus der Biomassevergasung," Hochschule Merseburg Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften, Institut für Nichtklassische Chemie an der Universität Leipzig e.V., Merseburg, Leipzig, 2015.
- [7] D. D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Vol. 2, Imperial College Press, 1998.
- [8] J. Möllmer, Adsorption niederer Kohlenwasserstoffe an nanoporösen Feststoffen, Masterarbeit, 2008.
- [9] M. Trgo, N. V. Medvidović und J. Perić, "Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column," *Indian Journal of Chemical Technology*, pp. 123-131, Vol.18 March 2011.
- [10] J. M. P. A. L. MYERS, "Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption," AIChE Journal, Nr. Vol. 11, No. 1, pp. 121-127, 1965.
- [11] "NIST Chemistry WebBook," [Online]. Available: http://webbook.nist.gov/chemistry/.[Zugriff am 10. Juni 2015].
- [12] "Donau Carbon," [Online]. Available: http://www.donau-carbon.com/. [Zugriff am 10. Juni 2015].
- [13] "Helmholtz Berlin," [Online]. Available: https://www.helmholtzberlin.de/forschung/oe/ee/solare-brennstoffe/analytischemethoden/gassorptionsmessungen\_de.html. [Zugriff am 15. Juni 2015].

#### 7 Fremdwortverzeichnis

Fremdwort	Bedeutung
Adsorbat	Komplex aus Adsorbens und Adsorpt
Adsorbens	Festkörper, an dem adsorbiert wird
Adsorpt	adsorbierte Komponente
Adsorption	Anlagerungsvorgang
Adsorptiv	zu adsorbierende Komponente
Interface	Schnittstelle zwischen Gaschromatograph und Massenspektrometer
Desorption	Abspaltungsvorgang
Mass Flow Controller	Massendurchflussregler
Mesoporen	mittelgroße Poren (2,0 nm – 50 nm [5, p. 18])
Monolayer	Einzelschicht
Multilayer	Mehrschicht
Sättiger	Gefäß ähnlich einer Gaswaschflasche zur Anreicherung von Adsorptiv in
	inertem Gasstrom
trap	Kühlfalle

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Fließbild des Biomasse-Kraftwerks in Güssing, entnommen aus [2]
Abbildung 1.2: Ablaufende Prozesse von der Biomasse zum Methan
Abbildung 1.3: Grundbegriffe der Adsorption, entnommen aus [4, p. 2]10
Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Messung mittels MSW
Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der DBK-Anlage im Labormaßstab
Abbildung 2.3: Kleintechnikumsanlage17
Abbildung 2.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Verschiebung der Konzentrationsfront. 18
Abbildung 3.1: Isothermen von Benzol, Toluol, Cyclohexan und n-Hexan an Desorex K43. 19
Abbildung 3.2: Enthalpien von Benzol, Toluol, Cyclohexan und n-Hexan an Desorex K43. 21
Abbildung 3.3: DBK von Benzol unterschiedlicher Konzentrationen und Gesamtströme an
Desorex K43
Abbildung 3.4: Bohart-Adams-Modell der Benzol-DBK bei 16,48 g m <sup>-3</sup> und 200 ml min <sup>-1</sup> . 24
Abbildung 3.5: DBK bei 3,29 g m <sup>-3</sup> Toluol, 17,50 g m <sup>-3</sup> Benzol und 200 ml min <sup>-1</sup> 26
Abbildung 3.6: DBK von Toluol bei ca. 3,2 g m <sup>-3</sup> Toluol und 16 g m <sup>-3</sup> Benzol
Abbildung 3.7: Beladungsverlauf von Desorex K43 bei ca. 3,2 g m <sup>-3</sup> Toluol und 16 g m <sup>-3</sup>
Benzol
Abbildung 3.8: Beladungsverlauf von Desorex K43 der n-Hexan-Benzol-Gemische
Abbildung 3.9: Durchbruchskurven von Toluol im Kleintechnikumsmaßstab
Abbildung 3.10: Benzol durch Desorex K43 aus DBK-Versuch 3,52 und 16,48 g m <sup>-3</sup>
Abbildung 3.11: Benzol und n-Hexan durch Desorex K43 aus DBK-Versuchen 3,2 g m <sup>-3</sup> 34

## 9 Formelverzeichnis

Gleichung (1.1): Dubinin-Astakhov-Gleichung	11
Gleichung (1.2): Adsorptionsenthalpie	11
Gleichung (1.3): Kondensationsenthalpie	11
Gleichung (1.4): Bindungsenthalpie	12
Gleichung (1.5): Bohart-Adams- Gleichung	12
Gleichung ( 1.6 ): Selektivität	12
Gleichung ( 3.1 ): Berechnung der Beladung aus DBK	22
Gleichung ( 3.2 ): Umrechnung der Adsorptkapazität in eine Beladung	24

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Adsorptive.	13
Tabelle 2.2: Charakterisierung der Aktivkohlen.	13
Tabelle 2.3: Daten zur Magnetschwebewaage.	14
Tabelle 2.4: Übersicht der gemessenen Isothermen	15
Tabelle 2.5: Daten zur Labor-DBK-Anlage	16
Tabelle 2.6: Übersicht der DBK-Versuche im Labormaßstab	16
Tabelle 2.7: Daten zur Kleintechnikums-DBK-Anlage	17
Tabelle 2.8: Daten zum TD/GC/MS-System.	18
Tabelle 2.9: Übersicht der Versuche zur Konzentrationsfrontverschiebung	18
Tabelle 3.1: Übersicht über die Beladung von Desorex K43 nach DBK-Versuch	23
Tabelle 3.2: Ermittelte Bohart-Adams-Parameter aus den Reinstoff-DBK.	25
Tabelle 3.3: Ermittelte Parameter aus den Toluol-Benzol-DBK.	27
Tabelle 3.4: Bohart-Adams-Parameter der Toluol-DBK des Toluol-Benzol-Gemisches	28
Tabelle 3.5: Ermittelte Parameter aus den n-Hexan-Benzol-DBK.	30
Tabelle 3.6: Bohart-Adams-Parameter der n-Hexan-DBK des n-Hexan-Benzol-Gemisches	. 30
Tabelle 3.7: Beladungen von Toluol im Kleintechnikumsmaßstab	32

## 11 Anlagenverzeichnis

Anlage 1: Reinstoffdurchbruchskurven
Anlage 2: Durchbruchskurven 3,2 g m <sup>-3</sup> Toluol : 16 g m <sup>-3</sup> Benzol
Anlage 3: Durchbruchskurven 3,2 g m <sup>-3</sup> n-Hexan : 16 g m <sup>-3</sup> Benzol
Anlage 4: Durchbruchskurven 16 g m <sup>-3</sup> n-Hexan : 16 g m <sup>-3</sup> Benzol
Anlage 5: Gemischdurchbruchskurven von Toluol und n-Hexan

#### Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Merseburg, 23. November 2015

Unterschrift





















## Anlage 3: Durchbruchskurven 3,2 g m<sup>-3</sup> n-Hexan : 16 g m<sup>-3</sup> Benzol







## Anlage 4: Durchbruchskurven 16 g m<sup>-3</sup> n-Hexan : 16 g m<sup>-3</sup> Benzol











