

Hochschule Merseburg

Fachbereich Ingenieur- und

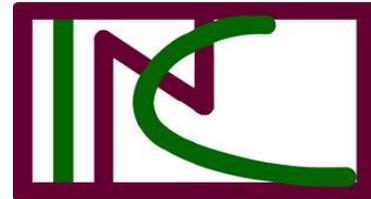
Naturwissenschaften



In Zusammenarbeit mit:

Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

an der Universität Leipzig



Bachelorarbeit

Untersuchung zur Sorption von Kohlendioxid in neuartigen porösen Materialien

Vorgelegt von: Yosef Benedikt Awan Arifian

Studiengang Green Engineering

Vertiefungsrichtung: Prozess- und Verfahrenstechnik

Zur Erlangung des Grades Bachelor Engineering (B.Eng)

Unter Betreuung von Prof. Dr. -Ing. Mathias Seitz

Dr. Jens Möllmer

Merseburg, 15. 09. 2020

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die zum Erfolg dieser Bachelorarbeit beigetragen haben. Vor allem bedanke ich mich bei meinem betreuenden Hochschullehrer Herr Prof. Dr. -Ing. Mathias Seitz, der ermöglicht hat, meine Bachelorarbeit zu schreiben. Darüber hinaus danke ich besonders Herrn Dr. Jens Möllmer, Herrn Dr. Marcus Lange, Frau Dr. Haike Mäurer und Herrn Dipl. -Ing. Jörg Nitzsche für die freundliche Betreuung, Einweisung und Austausch von Wissen während meiner praktischen Tätigkeiten.

Des Weiteren gilt mein größter Dank meiner Familie besonders meiner Eltern, die am Gelingen dieser Arbeit durch seelische Unterstützung beteiligt waren und mir die große Freude bereitet haben.

Ich danke auch dem gesamten Kollegium des INC an der Universität Leipzig für die interessante und lustige Zeit und Freundlichkeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Einführung.....	1
1.1	Reduzierung der CO ₂ Emission	1
1.2	Zielstellung der Arbeit	7
2	Einführung in den aktuellen Stand der Forschung und Technik.....	10
2.1	Allgemeine Grundlage der Adsorption	10
2.2	Adsorbentien	13
2.2.1	Allgemeines	13
2.2.2	Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS)	14
2.3	Thermodynamik der Sorption.....	15
2.3.1	Darstellung des Sorptionsgleichgewichts	15
2.3.2	Isostere Sorptionsenthalpie	16
2.4	Modelle der Sorptionsisotherme und empirische isotherme Gleichungen	17
2.4.1	Adsorptionsisotherme nach Henry	18
2.4.2	Adsorptionsmodell nach Langmuir - Monomolekulare Bedeckung	18
2.4.3	Adsorptionsmodell nach TOTH	19
2.5	Der Stofftransportmechanismus in porösen Materialien	20
3	Experimenteller Teil	23
3.1	Verwendetes Adsorbens.....	23
3.2	Verwendete Adsorptive.....	23
3.3	Untersuchung des Sorptionsgleichgewichts	24
3.4	Untersuchung der Sorptionskinetik	27
3.5	Dynamische Sorption.....	30
3.6	Zero-Length-Coulomb-Technik	31
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Ergebnisse der Untersuchung des Sorptionsgleichgewichts	33
4.2	Bestimmung der Sorptionsenthalpie	39
4.3	Ergebnisse zur Untersuchung der Sorptionskinetik	41
4.3.1	Qualitative Bewertung der Uptake-Kurve.....	41

4.3.2	Untersuchung der Qualität und Plausibilität der Uptakekurve.....	50
4.4	Ergebnisse zur dynamischen Sorption-Messung	50
4.5	Bewertung der Selektivität α_{CO_2/CH_4}	53
5	Zusammenfassung	57
6	Literaturverzeichnis.....	59
7	Abbildungsverzeichnis	69
8	Tabellenverzeichnis.....	71
9	Anlagenverzeichnis.....	71

Verzeichnis der Formelzeichen

Formelregister

Lateinische Symbole

<i>Symbole</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
a_{BET}	$[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	Spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmett und Teller
a_{L}	$[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	Spezifische Oberfläche nach Langmuir
$b(T)$	$[\text{bar}^{-1}]$	Temperatur-abhängige Affinitätskonstante
$b(T_0)$	$[\text{bar}^{-1}]$	Temperatur-abhängige Affinitätskonstante der Referenztemperatur
D_{μ}	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	Diffusionskoeffizient
$\frac{D_{\mu}}{r^2}$	$[\text{s}^{-1}]$	Mobilitätsparameter / Mikroporöse Diffusions-Zeitkonstante
f_{s}	$[\text{bar}]$	Fugazität am Sättigungspunkt
K_{H}	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}]$	Henry-Konstante
m_{s}	$[\text{g}]$	Adsorbensmasse
m^{σ}	$[\text{g}]$	Exzess-masse
n_{GL}	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	Stoffmengenbezogenen Beladung im Gleichgewicht
n_{max}	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	Parameter der stoffmengenbezogenen maximale Beladung nach Toth
n^{σ}	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	Stoffmengenbezogene Exzessbeladung
$P_{\text{A,GL}}$	$[\text{bar}]$	Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewichtszustand
P_{s}	$[\text{bar}]$	Sättigungsdampfdruck
P_{k}	$[\text{bar}]$	Druck am kritischen Punkt

P_{total}	[bar]	Gesamtsystemdruck bei der dynamischen Sorption
r	[mm]	Partikelradius
t_n	[s]; [min]	Normierte Zeit
$t_{0,5}$	[s]; [min]	Zeit bis zum Erreichen einer 50-%igen Beladung während eines Uptake- oder Release-Experimentes
T	[K]	Temperatur
T_0	[K]	Referenztemperatur
V_{Cu}	[cm ³]	Ausgleichsvolumen (Kupfer)
V_{PH}	[cm ³]	Probenhaltervolumen
V_s	[cm ³]	Adsorbensvolumen
v_{pore}	[cm ³ · g ⁻¹]	Spezifisches Porenvolumen
x_{CO_2}	-	Molanteil von CO ₂ in der adsorbierten Phase
x_{CH_4}	-	Molanteil von CH ₄ in der adsorbierten Phase
y_{CO_2}	-	Molanteil von CO ₂ in der Gasphase
y_{CH_4}	-	Molanteil von CH ₄ in der Gasphase

Griechische Symbole

<i>Symbole</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
$\alpha_{\text{Gl.}(\text{CO}_2/\text{CH}_4)}$	-	Gleichgewichtsselektivität von CO ₂ über CH ₄
$\alpha_{\text{k.}(\text{CO}_2/\text{CH}_4)}$	-	Kombinierte Selektivität von CO ₂ über CH ₄
$\alpha_{(\text{CO}_2/\text{CH}_4)}$	-	Selektivität anhand der dynamischen Sorptionsmessung
Δh_{Ads}	[kJ · mol ⁻¹]	Sorptionsenthalpie

Δm_G	[g]	Gravimetrische Masseänderung
ρ_{Gas}	[g · cm ⁻³]	Gasdichte
τ	-	Heterogenitätsparameter
μ	[kJ · mol ⁻¹]	Chemisches Potential
θ	-	Bedeckungsgrad
ψ	-	Relativer Uptake

1 Motivation und Einführung

1.1 Reduzierung der CO₂ Emission

Der Anstieg der globalen Temperatur kann auf einen erhöhten Anteil der Treibhausgase in der Atmosphäre seit Beginn der industriellen Zeit aufgrund von anthropogenen Aktivitäten zurückgeführt werden. Die bekanntesten Treibhausgase sind Methan (CH₄), Kohlendioxid (CO₂) und Distickstoffmonoxid (N₂O). Um die Wirkung der Treibhausgase (Treibhauspotential) vergleichen zu können, wird die sogenannte GWP-Zahl (GWP: Global warming potential) eingeführt. Die GWP-Zahl wird in CO₂-äq (CO₂ äquivalente Menge) angegeben. Im Jahr 2018 lag die GWP-Zahl im Verkehrs- und Gewerbesektor bei 164 und 130 Millionen Tonnen CO₂-äq. Im Vergleich dazu war die GWP-Zahl im Haushalts- und Dienstleistungssektor geringer und lag bei 84 und 32 Millionen Tonnen CO₂-äq. In sonstigen Sektoren hat diese nur 0,8 Millionen Tonnen CO₂-äq betragen. Im Sektor der Energiewirtschaft hat die GWP-Zahl 259 Millionen Tonnen CO₂-äq betragen, und somit war der Sektor Energiewirtschaft der Hauptverursacher des Ausstoßes von energiebedingten Treibhausgasen [1]. Die energiebedingten Treibhausgase geben in diesem Kontext die Menge von Luftschadstoffen und Treibhausgasen als Folge der Umwandlung der zumeist fossilen Energieträger an.

Der Verlauf des weltweiten reinen CO₂-Ausstoßes innerhalb von 58 Jahren zeigt die Abbildung 1.1. Es ist deutlich erkennbar, dass sich der CO₂-Ausstoß in den Jahren 1960 bis 2011 signifikant gesteigert hat. Jedoch hat sich der Kurvenverlauf seit 2011 merklich abgeflacht. Ein kleiner Anstieg des CO₂-Ausstoßes kann aber zwischen 2017 und 2018 wieder beobachtet werden. Nach Angabe von **Global Carbon Project (GCP)** beträgt die Summe des CO₂-Ausstoßes im Jahr 2017 und 2018 ohne Betrachtung von Sektoren 35,8 und 36,6 Milliarden Tonnen [2]. Dagegen beträgt die Summe des CO₂-Ausstoßes im Jahr 2017 nach Angabe von **International Energy Agency (IEA)** mit Berücksichtigung von verschiedenen Sektoren 31,2 Milliarden Tonnen. IEA hat 5 verschiedene Sektoren eingeteilt. Im Jahr 2017 hat der Energiewirtschaftssektor (Elektrizitäts- und Wärmeerzeugung) weltweit einen Betrag des CO₂-Ausstoßes von 13,6 Milliarden Tonnen erreicht. Der CO₂-Ausstoß im Verkehrs- und Gewerbesektor hat rund 8 und 6,2 Milliarden Tonnen CO₂ betragen. Dagegen hat der Wohnsektor einen Wert des CO₂-Ausstoßes von 1,9 Milliarden Tonnen erreicht. Die anderen energieerzeugenden Industrien produzierten einen geringen Ausstoß von 1,5 Milliarden Tonnen CO₂. Es ist erkennbar, dass der Energiewirtschaftssektor im Jahr 2017 zum höchsten CO₂-Ausstoß beigetragen hat.

Nach dem im November 2016 vom deutschen Bundeskabinett beschlossenen Klimaschutzplan 2050 wird Deutschland im Einklang mit dem Pariser Abkommen dazu aufgefordert, die Klimaschutzziele zu konkretisieren und zu präzisieren. Darüber hinaus zielt das Pariser Abkommen darauf ab, den Anstieg der globalen durchschnittlichen Temperatur auf weit unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen, damit die Risiken und Auswirkungen des Klimawandels, dargestellt durch die Vergrößerung der in Abbildung 1.2 dargestellten violetten Fläche verringert werden können. Die Abbildung 1.2 zeigt die globale Erderwärmung gegenüber 1850 und 1900 aufgrund menschlichen Einwirkens und des Einflusses unterschiedlicher Reaktionen hierauf.

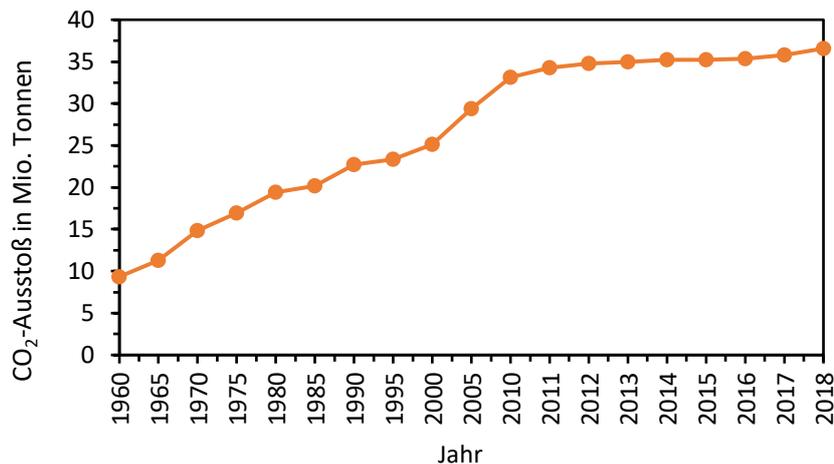


Abbildung 1.1: Der weltweite CO₂-Ausstoß in den Jahren 1960 bis 2018 in Mio. Tonnen. (Quelle: [2]).

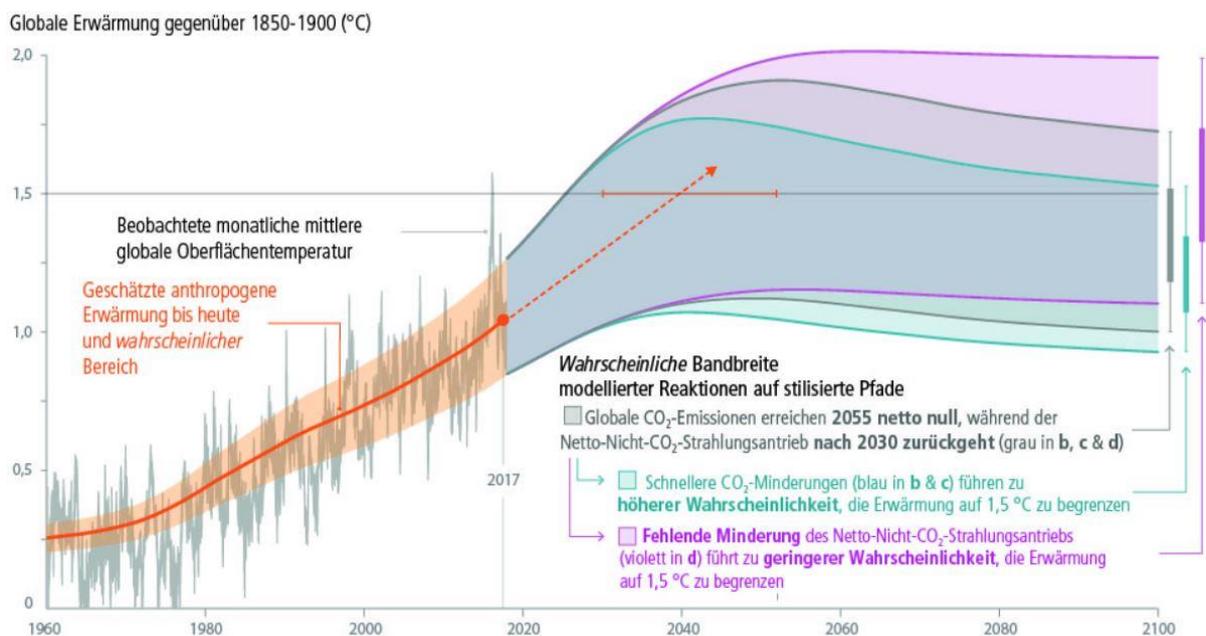


Abbildung 1.2: Beobachtete globale Temperaturänderung und modellierte Reaktionen auf stilisierte anthropogene Emissions- und Strahlungsantriebspfade (entnommen aus [3], mit Genehmigung von Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC).

Zum Erreichen dieses Ziels muss eine schnellere unmittelbare Minderung von CO₂ ab 2020 realisiert werden. Dazu müssen unterschiedliche CO₂-Minderungsmaßnahmen im Rahmen der Verringerung der globalen Erwärmung durchgeführt werden.

Die Frage nach der Suche einer Lösung für diese anspruchsvolle Herausforderung betrifft deswegen nicht nur die politische Absicht, sondern alle Handlungssektoren im Bereich der Industrie und Technik (bei der Elektrizitäts- und Wärmeerzeugung und bei der chemisch-physikalischen stoffwandelnden Industrie), des Gebäudewesens und Verkehrs sowie der Land- und Forstwirtschaft.

Die deutsche Bundesregierung hat als Zwischenziel für 2030 beschlossen, dass die gesamten Treibhausgasemissionen gegenüber 1990 mit dem Ausgangswert von 1248 Mio. Tonnen CO₂-äq mindestens auf 562 Mio. Tonnen CO₂-äq reduziert werden sollen. Dies entspricht dem um 55 % reduzierten Ausgangswert des Jahres 1990 [4]. Die Minderungsziele in den betrachteten Handlungsfeldern sind im Balkendiagramm der Abbildung 1.3 dargestellt. Im Energiewirtschaftssektor und besonders in den Industrieprozessen fällt CO₂ in hohen Mengen an. Im Zentrum dieser Arbeit steht die CO₂-Minderungsstrategie im Bereich der Industrie und Energiewirtschaft.

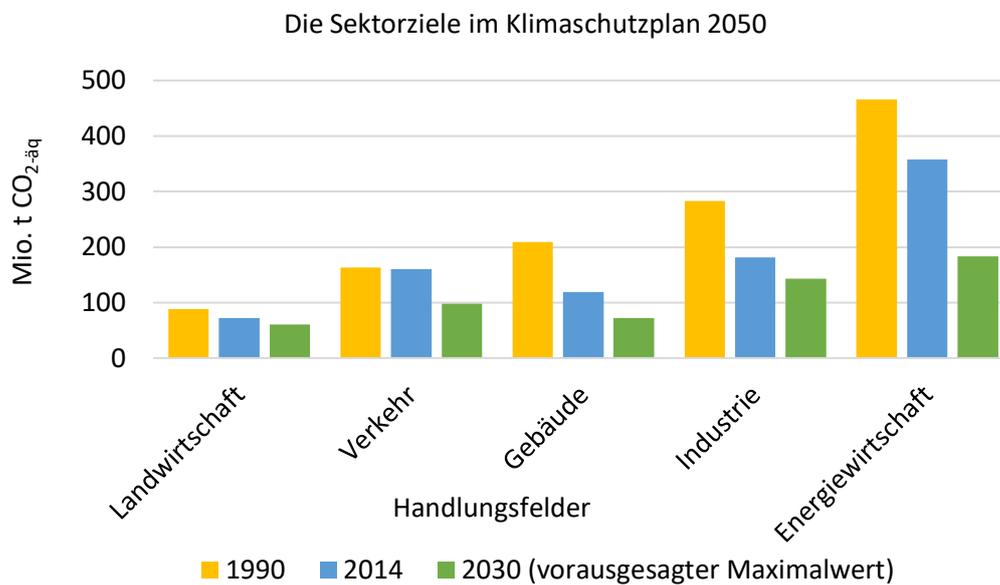


Abbildung 1.3: CO₂-Emissionen der in die Zieldefinition einbezogenen Handlungsfelder (Quelle: [5]).

Die Nutzung von erneuerbarer Energie kann als Alternative zur Reduzierung des CO₂-Ausstoßes angesehen werden. Die Anstrengungen zur Nutzung erneuerbarer Energie werden aber nicht ausreichend sein, dass sich das Ziel eines Temperaturanstiegs von maximal 1,5 °C im gegebenen Zeitraum erreichen lässt. Außerdem ist es unwahrscheinlich, dass alle Energieformen bei allen Handlungsfeldern in erneuerbare Energie umgestellt werden können. Die sofortige Umstellung von fossilen Energieträgern auf erneuerbare Energieträger im gegebenen Zeitraum ist für manche Entwicklungsländer (Bsp.: Indonesien) wahrscheinlich unmöglich. Außerdem ist die 100 %ige Dekarbonisierung und Defossilisierung für manche chemische Industrie unwahrscheinlich. Diese Tatsache hat gezeigt, wie die chemische Industrie und das gesellschaftliche Leben von kohlenstoffbasierten Chemikalien stark abhängig sind. Eine bessere Variante wäre die Kombination der Nutzung der erneuerbaren Energie und einer Technologie zur Abscheidung der CO₂-Emissionen aus verschiedenen Sektoren.

Neben der Nutzung von erneuerbaren Energien werden derzeit in der Politik und in der Technik über die sogenannte **Carbon Capture and Storage Methode (CCS)** und **Carbon Capture and Utilization Methode (CCU)** diskutiert. CCS und CCU sind Methode zur Abscheidung und zur Vermeidung von CO₂-Emissionen. Bei der CCS-Methode wird CO₂ z.B. aus einem Kraftwerk abgetrennt, transportiert und in Lagerstätten gespeichert. Dagegen steht bei der CCU-Methode die stoffliche Verwertung des abgeschiedenen CO₂ im Vordergrund.

Derzeit werden große Bemühungen bei der Verwertung von CO_2 über die CCU-Methode für chemische Prozesse unternommen [6]. Ein Überblick über ausgewählte chemische Verwertungswege für CO_2 zeigt Abbildung 1.4. In chemischen Reaktionen spielt CO_2 als chemischer Baustein eine wesentliche Rolle. Die stoffliche Verwertung von CO_2 wird derzeit bei der Methanisierung, Karbonatisierung, Erzeugung von Synthesegas und der Methanol-Herstellung diskutiert, wissenschaftlich untersucht und teilweise angewendet. Die Nutzung von CO_2 als Rohstoff setzt aber voraus, dass eine gewisse Reinheit von CO_2 gewährleistet werden muss. Die stoffliche Verwertung von CO_2 könnte im Gegensatz zu den Speicheroptionen (CCS-Methode) einen Zugang zu Produkten mit hoher Wertschöpf anbieten, wie es bei den Polymeren für die Kunststoffherstellung der Fall ist [7]. Die Methanol-Synthese über die CCU-Methode verbraucht jedoch hohe Energie [8].

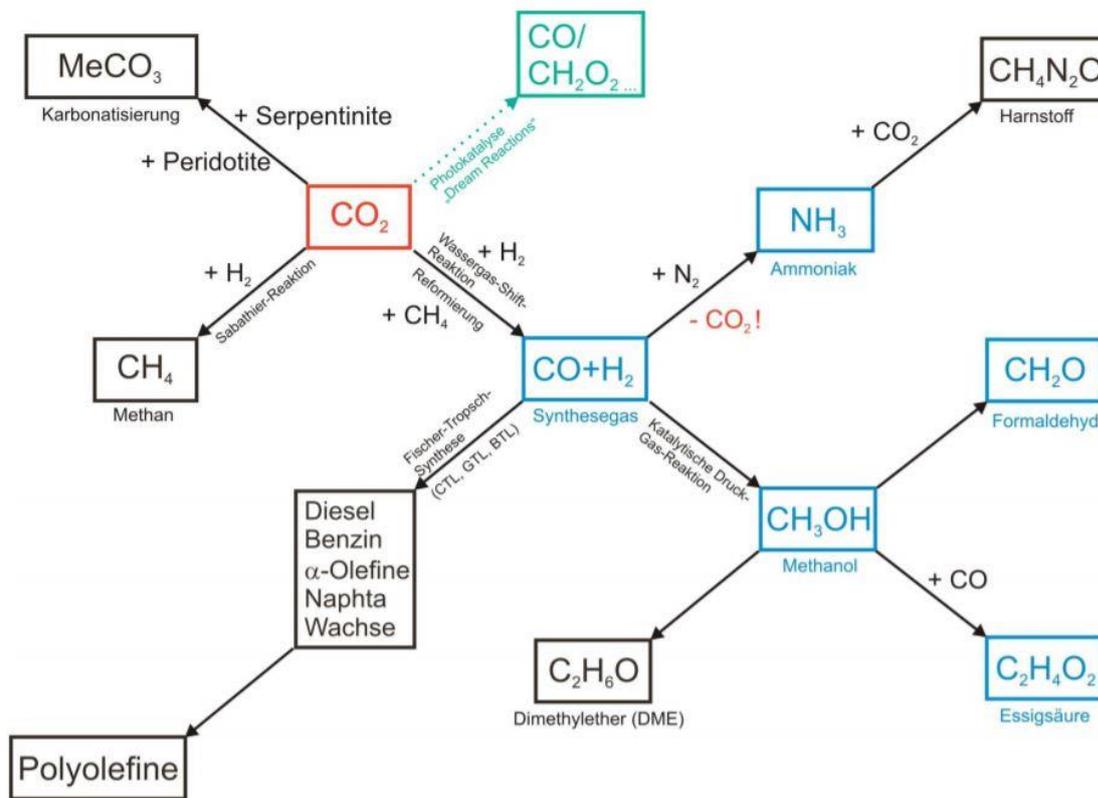


Abbildung 1.4: Überblick über ausgewählte chemische Verwertungsrouen für CO_2 (Nachdruck aus [6]).

Die CO_2 -Verwertung aus dem abgereicherten Gasstrom beim Biogasaufreinigungsprozess kann eine bedeutende Rolle spielen. Biogas besteht überwiegend aus CH_4 und CO_2 , wobei der Gehalt von CH_4 etwa bei 55 % und CO_2 45 % beträgt [9]. Der Methangehalt kann jedoch zwischen 50 % und 70 % schwanken [10]. CH_4 als ein wichtiger Energieträger soll möglichst mit hohem Anteil aus einer methanreichen Gasmischung gewonnen werden [11]. Deshalb ist es notwendig, CO_2 als Störkomponente selektiv aus der methanreichen Gasmischung abzutrennen.

In der Abbildung 1.5 wird auch gezeigt, wo die stoffliche Nutzung von CO_2 ihre Anwendung finden kann. Das gewonnene CO_2 aus Luft, Biomasse, Abfall oder Industrie kann in einem CO_2 -Speichertank gespeichert werden. Danach wird CO_2 mit einer geeigneten Folgechemie in eine Power-To-Gas-Technologie gekoppelt.

Das abgetrennte CO₂ kann danach in der Folgechemie noch mit anderen Prozessen weiter gekoppelt werden, z.B. für die Methanisierung. Bei der Methanisierung geht es um die Umsetzung von Kohlenoxiden (CO, CO₂) mittels Wasserstoff (H₂) über die Sabatier-Reaktion. H₂ kann zuerst mit erneuerbarer Energie über eine Elektrolyse erzeugt werden und anschließend, mit CO₂ zur Reaktion gebracht. Das Produkt der Reaktion ist wiederum Methangas.

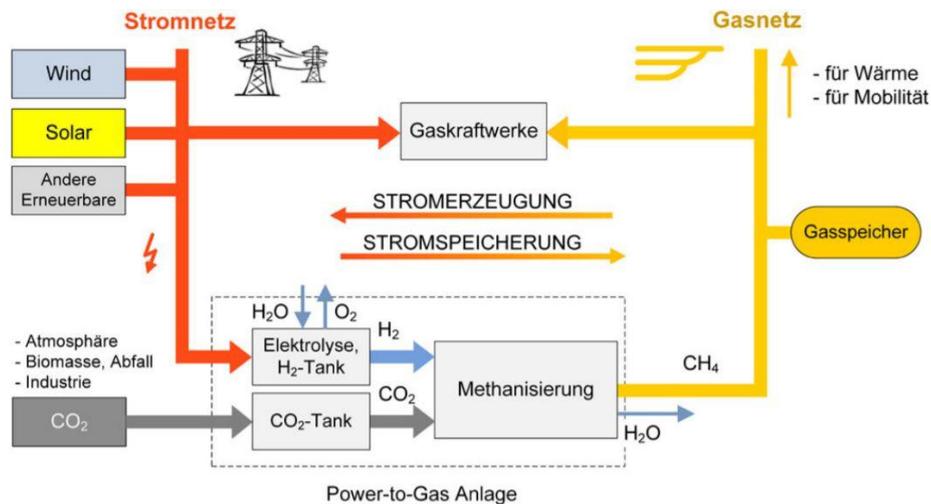


Abbildung 1.5: Das Konzept Power-To-Gas zur Speicherung von Wind und Solarstrom (Nachdruck aus [12]).

Auf Grund dieser Überlegungen stellt sich die Frage, mit welchem bzw. über welches Verfahren sich CO₂ gewinnen lässt, sodass CO₂ im weiteren Prozessschritt für chemische Synthesen effektiv verwendet werden kann oder wie CO₂ selektiv aus einem Produktabgas getrennt werden kann. Die Entnahme von CO₂ und anderer Treibhausgasemissionen aus der Luft oder aus einem technischen Verbrennungsprozess erfordert alternative Technologien und effiziente Trennverfahren.

In Bezug auf die CO₂-Abscheidung werden drei allgemeine Konzepte, nämlich **Pre-Combustion Carbon Capture**, **Oxy-Combustion Carbon Capture** und **Post-Combustion Carbon Capture**, vorgestellt. Die drei Abscheidungskonzepte unterscheiden sich durch die Art des eingesetzten Brennstoffes, die Art des verwendeten Oxidationsmittels und die Stelle der CO₂-Abscheidung in einer verfahrenstechnischen Anlage.

Bei der Pre-Combustion Carbon Capture Methode (Pre-CCC-Methode) wird CO₂ vor dem Verbrennungsprozess abgetrennt, eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 1.6. Fossile Brennstoffe wie Erdgas und Kohle werden bei hoher Temperatur und hohem Druck entweder mit Sauerstoff, Luft oder Dampf partiell oxidiert, dadurch lassen sich Wasserstoff (H₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) als Synthesegas produzieren [13]. Als nächstes wird CO in einem Shift-Konverter mit Wasser (H₂O_(l)) in Reaktion gebracht. Das Hauptprodukt der Reaktion ist eine CO₂/H₂-Gasmischung. Über die Carbon Capture Methode wird CO₂ aus der CO₂/H₂-Gasmischung abgeschieden. Am Ende wird H₂ in einem Kraftwerk zur Elektrizitätserzeugung verbrannt und CO₂ wird transportiert und gespeichert.

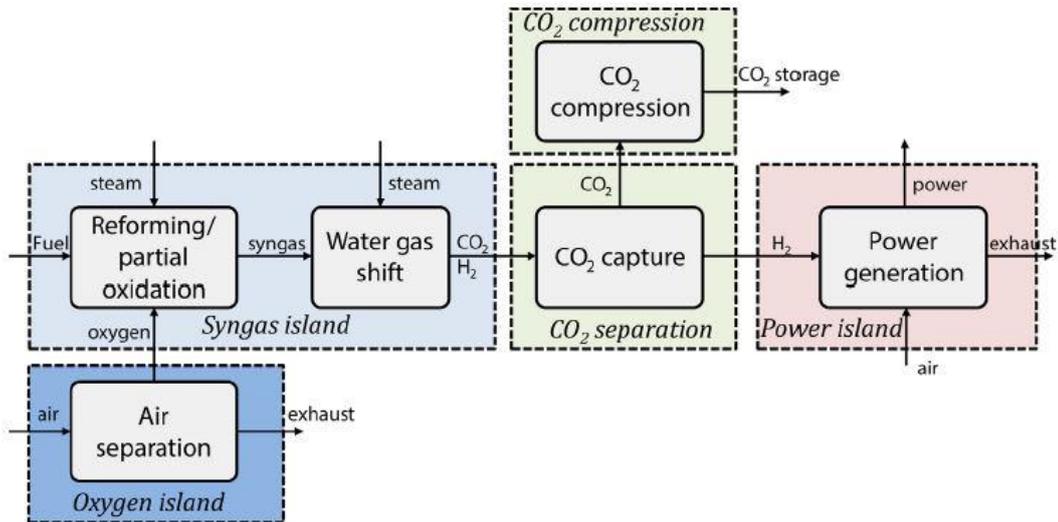


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung von der Pre-CCC-Methode für die Stromerzeugung (Nachdruck aus [13]).

Als eine weitere Möglichkeit zur CO₂-Minderung bietet sich die sogenannte Oxy-Combustion Carbon Capture Methode (Oxy-CCC-Methode) an, die auf der Verbrennung der fossilen Brennstoffe bei 850-950 °C mit hohem Sauerstoff-Anteil (O₂) von $\geq 95\%$ basiert [14]. O₂ muss zunächst durch einen Luftzerlegungsprozess produziert werden. Der Hauptnachteil dieser Methode ist der hohe Energieverbrauch zur Bereitstellung des reinen O₂ [15]. Aus dem Verbrennungsprozess entsteht Rauchgas, das hauptsächlich aus CO₂ und H₂O_(g) besteht [15]. Danach wird CO₂ durch Kompression bei hohem Druck gespeichert. Es ist notwendig, dass CO₂ mit möglichst hohem Anteil gewonnen werden kann, bevor es gespeichert wird. Deshalb wird H₂O_(g) im ersten Schritt aus der Mischung durch Kondensation abgetrennt.

Die Post-Combustion Carbon Capture Methode (Post-CCC-Methode) stellt die CO₂-Abscheidung aus dem Produktabgas nach dem Verbrennungsprozess in einem Kraftwerk dar. Die Post-CCC-Methode hat den Vorteil, dass sie in der bereits vorhandenen Anlage direkt gekoppelt werden kann, ohne die bestehende Anlage abzubauen bzw. umzurüsten. Außerdem bietet diese Methode im Gegensatz zu Pre- und Oxy-CCC-Methode eine flexiblere Regelung und Steuerung an [14].

Es besteht zudem die Möglichkeit, CO₂ direkt aus der Luft zu filtern. Eine derartige Technologie wird zum Beispiel vom schweizerischen Unternehmen Climeworks angeboten, und zwar mit Hilfe von Climeworks hergestellten Direct-Air-Capture-Anlage (DAC) [16].

Die schematische Darstellung 1.7 zeigt die möglichen Verfahrenswege zur CO₂-Abscheidung bei der Post-CCC-Methode. In dieser Arbeit wird die Analyse der CO₂-Sorptions an kohlenstoffbasierten porösen Adsorbentien diskutiert. Das Adsorptionsverfahren mit hochporösen Adsorbentien kann als eine geeignete Methode zur Abtrennung von CO₂ genutzt werden, während der Absorptionsprozess mit hohem Energieverbrauch zum Regenerieren des Absorptionmittels (Solvent) wie z.B. Methyl-Diethanolamine (MDEA) behaftet ist [17],[18],[14],[19]. Das Lösungsmittel MDEA hat korrosive Eigenschaft, welche für die Bauteile der technischen Anlage nachteilig sein können [20].

Der Adsorptionsprozess weist im Gegensatz zu dem Absorptionsprozess eine schnelle Regenerierung für die stationäre Phase (Adsorbentien) durch eine Desorption auf. Der Adsorptionsprozess wird in zwei verschiedene Konzepte unterteilt, nämlich physikalische und chemische Adsorption. Aus den genannten Gründen kann das Adsorptionsverfahren mit hochporösen Adsorbentien zur Abtrennung von Gasgemischen als ein energieeffizienteres Verfahren im Gegensatz zu den anderen thermischen Trennverfahren angesehen werden [21]. Hierbei wird von der physikalischen Adsorption gesprochen. Eine effektivere Anbindung, Abtrennung oder Speicherung von CO₂ durch poröse Adsorbentien kann einen Grundstein für die zukünftige energieeffiziente Bereitstellung in einer möglichen CO₂-Folgechemie bilden.

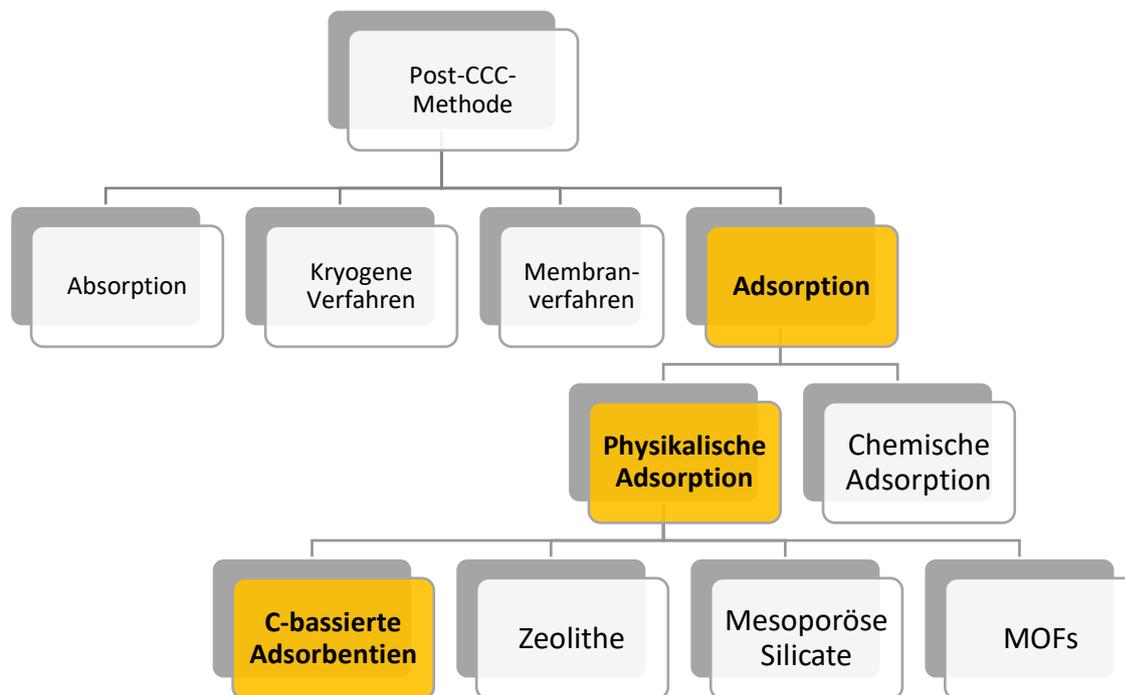


Abbildung 1.7: Verfahren zur CO₂-Abscheidung bei Post-CCC-Methode.

Die CO₂-Abscheidung mit Hilfe der physikalischen Adsorption in der großtechnischen Anlage kann durch Druckwechsel-Adsorption (**PSA: Pressure Swing Adsorption**), Temperaturwechsel-Adsorption (**TSA: Temperatur Swing Adsorption**) oder Vakuum-Swing-Adsorption (**VSA: Vacuum Swing Adsorption**) erfolgen. Zur Auslegung (Scale-Up) vom genannten technischen Prozess müssen die Spezifikationen und die Leistungen von den verwendeten Adsorbentien untersucht und ermittelt werden.

1.2 Zielstellung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit selektiven Sorption von CO₂ an einem porösen Adsorbens. Zur Auslegung einer großtechnischen Adsorptionsanlage werden mehrere komplexe Aufgabe durchgeführt. Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit beschränkt sich nur auf drei komplexe Schritte, die in Abbildung 1.8 dargestellt werden können.

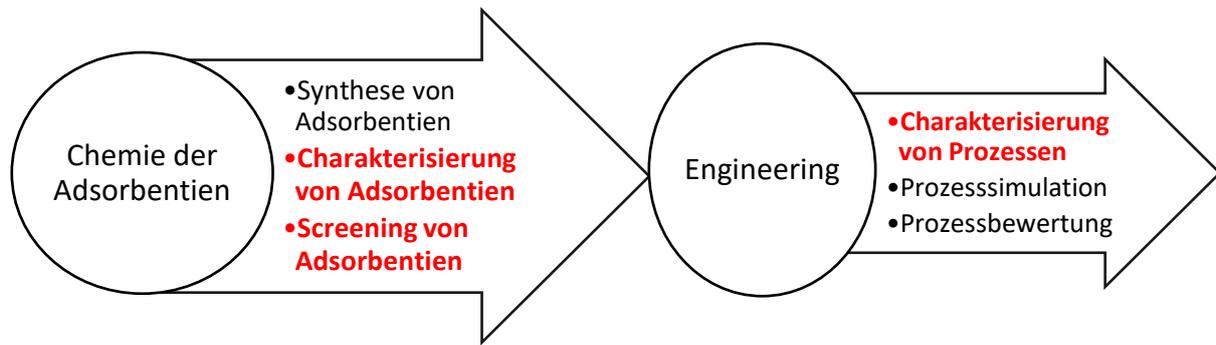


Abbildung 1.8: Prozessschritte bis zur Auslegung eines großtechnischen Adsorptionsprozesses.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit besteht darin, neuartige poröse Adsorbentien im Hinblick auf ihre sorptiven Eigenschaften gegenüber CO_2 bei Adsorptionsprozessen zu charakterisieren. Neben der Untersuchung der CO_2 -Sorptions soll am Ende dieser Arbeit die Selektivität des Adsorbens für die Sorption von CO_2 aus einem CH_4 -reichen Gasstrom bewertet werden.

Zur Charakterisierung von Adsorbentien werden in der vorliegenden Arbeit statische und dynamische Messverfahren verwendet. Zum statischen Messverfahren gehört die gravimetrische Messung zur Beschreibung der Adsorptionsisotherme. Anhand der Messung der Adsorptionsisotherme soll das Sorptionsgleichgewicht bewertet werden. Außerdem stehen zahlreiche mathematische Ansätze zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen zur Verfügung. Einige von ihnen beruhen auf physikalischen Modellvorstellungen und andere sind rein empirisch oder halbempirisch begründet.

Neben der Kenntnis vom Sorptionsgleichgewicht wird die Effizienz eines Sorptionsprozesses durch die Stofftransportmechanismen stark beeinflusst. Um eine Aussage über die effektive Anbindung, Abtrennung oder Speicherung von CO_2 durch eine Adsorption zu treffen, ist die Kenntnis von Stofftransportparametern zur Beschreibung der Sorptionskinetik von wesentlicher Bedeutung.

Durch statisches und dynamische Messverfahren (dynamische Sorption zur Bestimmung einer Durchbruchkurve) kann die Kinetik untersucht und somit die Stofftransportparameter bestimmt werden. Aus den genannten Messverfahren sollen die folgenden Frage beantwortet werden:

Thermodynamik

- Wo liegt das Adsorptionsgleichgewicht von CO_2 und CH_4 in einem Temperaturbereich von 283 K bis 333 K?
- Welcher Isothermen-Typ liegt vor und welche Aussage über die Struktur und Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv kann getroffen werden?
- Welches Adsorptionsmodell eignet sich zur Anpassung an die experimentellen Daten und wie sind die thermodynamischen Parameter zu bewerten?
- Wie groß ist die isostere Adsorptionswärme?
- Ist das zu untersuchende Adsorbens mit anderen kommerziellen Adsorbentien in Bezug auf Kapazität zur CO_2 -Abscheidung konkurrenzfähig?

- Wie selektiv ist das Adsorbens gegenüber dem zu untersuchenden Adsorptiv in Bezug auf die Gleichgewichtszustand?

Kinetik

- Wie schnell kann das Sorptionsgleichgewicht von CO₂ bei Temperaturen 283 K, 293 K und 313 K und von CH₄ bei 313 K und 333 K erreicht werden?
- Wie selektiv ist das Adsorbens gegenüber dem zu untersuchenden Adsorptiv in Bezug auf die Sorptionskinetik?
- Anhand der dynamischen Sorptionsmessungen lassen sich anwendungsnahe Selektivitäten in Abhängigkeit von Partialdruck und Gasgeschwindigkeit ermitteln. Wo liegen die Grenzen des Überganges von kinetischen Trenneffekt im Vergleich zum reinen thermodynamischen Trenneffekt?

2 Einführung in den aktuellen Stand der Forschung und Technik

In diesem Kapitel werden die verwendeten Grundbegriffe des Adsorptionsprozesses und die für die vorliegende Arbeit notwendigen Kenntnisse über die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption erläutert. Es werden verschiedene grundlegende angewandte Adsorptionsmodelle und die Grundlagen der Messmethode zur Messung des Adsorptionsgleichgewichts vorgestellt. Neben den Erkenntnissen über das Gleichgewicht werden die benötigten Grundlagen über Kinetik und dynamische Sorption und ihre Messmethode erläutert.

2.1 Allgemeine Grundlage der Adsorption

Adsorption ist ein physikalischer Vorgang bei dem sich Teilchen (Moleküle, Atome oder Ionen) aus der fluiden Phase (Gasphase oder Fluidphase) an der Grenzfläche anreichern. Im Fall der Adsorption an porösen Adsorbentien kann die Anreicherung von Teilchen an der externen und internen Oberfläche des Adsorbens stattfinden. Die externe Oberfläche ist die Oberfläche außerhalb der Pore und die interne Oberfläche entspricht der Wandoberfläche innerhalb der Pore [22]. Die bereits adsorbierten Teilchen werden Adsorbat und die noch in der Fluidphase befindliche Teilchen werden Adsorptiv genannt. Der adsorbierende Festkörper wird als Adsorbens (Plural: Adsorbentien) oder Adsorptionsmittel bezeichnet [23]. Das Adsorbat kann daher als eine von der Systemgrenze umgebende thermodynamische Phase betrachtet werden, wobei Stoff- und Wärmetransportmechanismen stattfinden können. Der Adsorptionsvorgang mit den ihn beschreibenden Begriffen ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

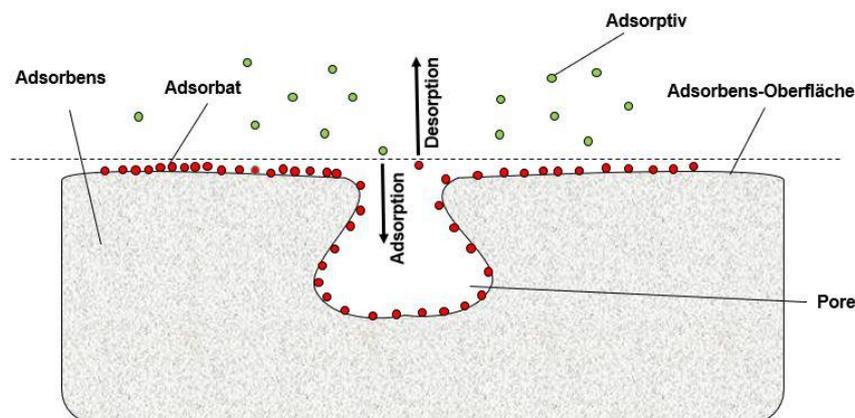


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Adsorptionsvorganges und wichtige Begriffe.

Die adsorbierten Teilchen können sich infolge von Wärmezufuhr oder der Verringerung des Partialdrucks des Adsorptivs wieder von der Feststoffoberfläche lösen. Der umgekehrte Vorgang wird als Desorption verstanden. Die Fähigkeit eines Teilchens in die Poren zu gelangen, ist von der Wechselwirkung und der Affinität zwischen dem zu adsorbierenden Teilchen und dem Adsorbens abhängig. Durch den Einfluss dieser Kräfte reduziert sich die potenzielle Energie der zu adsorbierenden Substanz gegenüber der umgebenden Fluidphase [24].

Je nach Stärke der Bindungskräfte zwischen der Oberfläche des Adsorbens und dem Adsorptiv bzw. Adsorbat gibt es für den Adsorptionsvorgang zwei Fälle: die Chemisorption und die Physisorption. Die Chemisorption beruht auf der Wirkung stärkerer Bindungskräfte durch einen Elektronenübergang [25]. In diesem Fall werden die Teilchen durch die Ausbildung einer chemischen Bindung gebunden [26]. Die Chemisorption ist durch eine große freiwerdende Adsorptionsenthalpie gekennzeichnet, die in der Größenordnung des etwa $\geq 2,5$ -fachen Wertes der Verdampfungswärme des Adsorptivs liegt [24]. Die typischen Werte liegen $\geq 100-200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Chemisorption kann nur rückgängig gemacht werden, indem eine sehr hohe Energie dem System zugeführt wird.

Treten lediglich schwache Bindungskräfte wie zum Beispiel Van-der-Waals-Kräfte auf, so wird von der Physisorption gesprochen [26]. Die Adsorptionswärme liegt im Bereich des 1 bis 1,5-fachen Wertes der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs [24]. Die typischen Werte für die Physisorption liegen etwa im Bereich bis $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Ausbildung von chemischen Bindungen kann deshalb mit diesem Energiebetrag nicht hervorgerufen werden [26].

Bei einer gravimetrischen Messung zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme im Gas/Feststoff-System hat der Begriff Gibbs'scher Oberflächenexzess eine bedeutende Rolle [27]. Die Anreicherung an einer Grenzfläche beim Adsorptionsvorgang führt zu einem augenblicklichen Sprung des Konzentrationsprofils bzw. Dichteprofiles des Adsorptivgases. Es kommt zu einem relativen Überschuss der Adsorptivgaskonzentration im Gegensatz zu den vorhandenen Phasen im Adsorptionssystem. Dieses Phänomen wurde von J.W. Gibbs als Gibbs'scher Oberflächenexzess (GSE) bezeichnet und mit einer geometrischen Trennfläche zwischen zwei verschiedenen Phasen als ein idealisiertes Modell beschrieben [22]. Die geometrische Trennfläche wird normalerweise als eine Gerade dargestellt und als Gibbs'sche Trennfläche (engl.: **Gibbs Dividing Surface – GDS**) beschrieben. Die Festlegung der GDS ist willkürlich. Die Betrachtung des GSE ist sehr wichtig, weil die absolut adsorbierte Menge experimentell nicht direkt ermittelt werden kann. Der GSE stellt die Exzessadsorption dar, welche nur den Anteil an Molekülen in der Adsorbatphase betrachtet [28]. Wenn die absolute adsorbierte Menge bestimmt werden soll, muss eine Annahme bei der Berechnung getroffen werden. Hierbei wird angenommen, dass die Adsorbat-Phase ein bestimmtes Volumen besitzt und die Dichte der Adsorbat-Phase der Gasdichte in der Gasphase entspricht [29]. Keller et al. [30] nimmt an, dass die adsorbierte Phase eine Dichte besitzt, die der Dichte im Siedepunkt für ihren flüssigen Zustand entspricht. Zur Verdeutlichung des Begriffs GSE wird in Abbildung 2.2 eine einfache schematische Darstellung von einem Gibbs'schen Adsorptionssystem betrachtet.

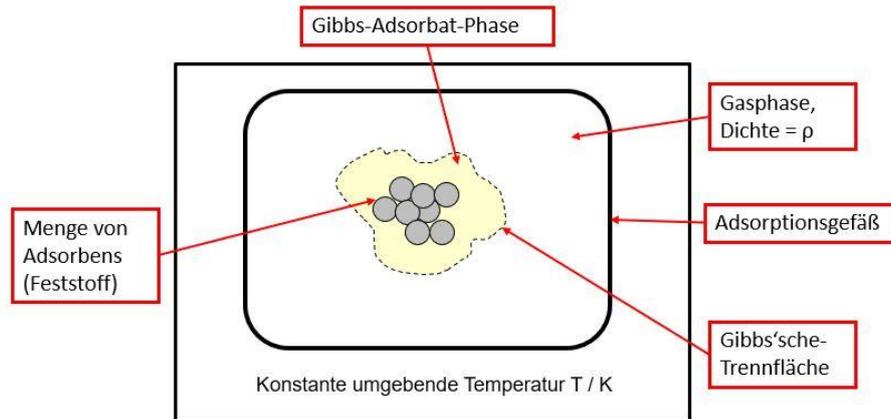


Abbildung 2.2: Einfache schematische Darstellung eines Gibbs'schen Adsorptionssystems für ein reines Gas. (Darstellung basiert auf originale Referenzliteratur [31] - englische Version).

In Abbildung 2.3 wird das Dichteprofil als Funktion von der Distanz zur Adsorbensoberfläche dargestellt. Die Fläche (I) ist der Oberflächenüberschuss/-exzess. Diese Menge ist experimentell nicht messbar. Die Fläche (II) steht für die Moleküle, die ohne Adsorption in der Nähe der Oberfläche wären. Die Fläche (III) ist die Menge des Adsorptivgas in der Gasphase und diese Menge ist experimentell messbar. In der Praxis hat sich gezeigt, dass die Berechnung der absoluten adsorbierten Menge nicht eindeutig bestimmt werden kann. Da die Dichte ρ_{adb} und das Volumen der adsorbierten Phase V_{adb} bzw. die Gibbs-Adsorbat-Phase nicht bekannt sind.

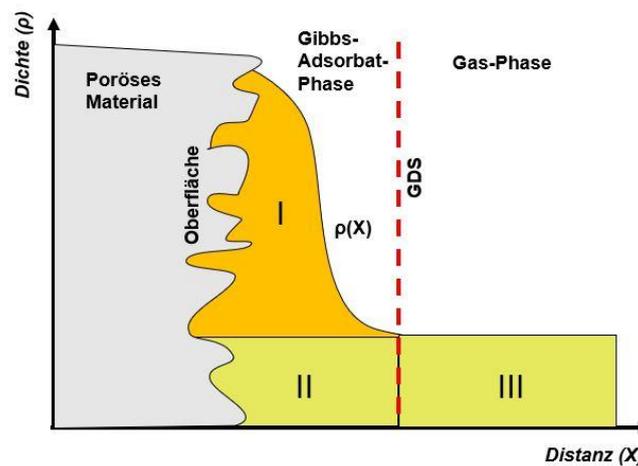


Abbildung 2.3: Vereinfachte schematische Darstellung des Dichteprofiles im Gibbs-Model.

2.2 Adsorbentien

2.2.1 Allgemeines

Zu den am häufigsten verwendeten technischen Adsorbentien gehören Silikagel, Tonerden, Zeolithe, Aktivkohlen und Kohlenstoffmolekularsiebe (engl.: **Carbon Molecular Sieve - CMS**). Neben den üblichen technischen Adsorbentien werden derzeit Forschungsarbeiten an porösen Koordinationspolymeren (engl.: **Porous Coordination Polymers - PCPs**) oder (**Metal Organic Frameworks - MOFs**) in den vielfältigen Forschungsfeldern beschrieben.

Bei der Auswahl eines Adsorbens werden die Kenntnisse über die physikalischen, mechanischen, oberflächen-chemischen und adsorptiven Eigenschaften benötigt [25]. Als ein wichtiger Parameter wird üblicherweise die sogenannte BET-Oberfläche (BET: Brunauer-Emmett-Teller) zur Klassifizierung der spezifischen Oberfläche verwendet. Die BET-Oberfläche beschreibt die monomolekulare Bedeckung des N₂-Moleküls. Mithilfe von Stickstoffadsorption im relativen Druckbereich $(p/p_0) \leq 1$ kann die BET-Oberfläche ermittelt werden. Die Messung der N₂-Sorptions wird normalerweise bei der Verdampfungstemperatur von N₂ bei -196 C für 1 bar durchgeführt. Die Bestimmung der BET-Oberfläche ist üblicherweise nur für meso- und makroporöse Adsorbentien anwendbar.

Technische Adsorbentien müssen eine gute mechanische Stabilität aufweisen, weil sie oft während des Sorptionsprozesses großen Belastungen ausgesetzt sind. Technische Adsorbentien sollen eine hohe Kapazität und eine hohe innere Oberfläche aufweisen, sodass eine große Anreicherung des zu adsorbierenden Stoffes aus der Fluidphase realisiert werden kann. Darüber hinaus ist die Kenntnis über die Selektivität des Adsorbens gegenüber den Adsorptivmolekülen essenziell. Mit dieser Kenntnis kann eine Aussage über die Fähigkeit des Adsorbens zur spezifischen Aufnahme eines bestimmten Adsorptivs getroffen werden. Neben diesen technischen Anforderungen soll ein Adsorbens über ein breites Netzwerk der Porengrößenverteilung für den kinetischen Transport des Adsorptivmoleküls verfügen [32]. Dadurch kann die Ad- und Desorption erleichtert werden. Die Porenweite poröser Adsorbentien variiert von weniger als 0,4 nm bis über 50 nm. Aufgrund der unterschiedlichen Porenweite werden Poren nach IUPAC in vier Klassen unterteilt:

Tabelle 2.1: Klassifizierung der Porenweite nach IUPAC [33].

Klassifizierung	Porenweite / nm
Submikroporen	< 0,4
Mikroporen	0,4 – 2,0
Mesoporen	2,0 – 50
Makroporen	> 50

Nach der Polarität der Oberfläche können Adsorbentien in polare (hydrophile) und unpolare (hydrophobe) Adsorbentien unterschieden werden. Zu den hydrophilen Adsorbentien gehören Silikagel, Aluminiumoxid, Zeolithe und Alumosilikate. Aktivkohle, Aktivkoks und CMS sind dagegen hydrophob [34]. In dieser Arbeit wird die CO₂-Sorptions an CMS untersucht.

2.2.2 Kohlenstoffmolekularsiebe (CMS)

Kohlenstoffmolekularsiebe (engl.: **Carbon Molecular Sieve - CMS**) sind in der Regel mikroporöse Kohlenstoffbasierte Adsorbentien. Die Weite der Porenöffnung ist normalerweise kleiner als der innere Bereich der Mikropore. CMS können aus einer Vielzahl an kohlenstoffhaltigen Materialien mit geringem Anteil von anorganischen Elementen wie Lignocellulose-Materialien [35]–[38], Kohle oder Harzen [38] hergestellt werden. Aus diesen Basismaterialien können CMS im Vergleich zur Produktion von Zeolithen, MOFs und Polymermembranen kostengünstig produziert werden, diese Aussage trifft besonders auf die bio-basierten Materialien zu [39]. Neben den genannten Ausgangsmaterialien können Aktivkohlen als Kohlenstoffvorläufermaterial zur Bereitstellung von CMS verwendet werden. Die Auswahl der Ausgangsmaterialien spielen dabei eine wichtige Rolle bei der Einstellung der Porenstruktur von CMS.

Die Bereitstellung von CMS wird mit der Wärmebehandlung des kohlenstoffbasierten Rohmaterials begonnen, dadurch kann die Porosität des Basismaterials erhöht werden. Die Wärmebehandlung kann zum Beispiel durch Pyrolyse erfolgen, wobei das kohlenstoffbasierte Rohmaterial unter Abwesenheit vom Sauerstoff umgesetzt wird. Das Pyrolyseverfahren erfolgt mit Hilfe einer Pyrolysesubstanz, wie zum Beispiel Pyrolysegas (Benzol, Toluol, Xylol). Bei der Pyrolyse erhält ein Kohlenstoffbasismaterial seine bestimmte Porenstruktur. Als nächstes werden die Poren des karbonisierten Materials unter kontrollierten Bedingungen schwach aktiviert und einem heißen CVD-Gasstrom ausgesetzt. Als Gas kann Benzol, 3-Methylpentan oder Methan verwendet werden [40]. Dieser Prozess kann im Temperaturbereich von 800-900 °C betrieben werden. Es handelt sich dabei um die chemische Abscheidung aus der Gasphase (**CVD: Chemical Vapor Deposition**).

Beim CVD-Verfahren kann das karbonisierte Material in einem Festbettreaktor vorgelegt werden [41]. Der Reaktor wird unter einem Trägergasstrom, Argon (Ar) oder N₂ beheizt. Danach kann das CVD-Gas in einem Temperaturprogramm unter kontrollierten Bedingungen zudosiert werden. Im Anschluss wird das Material im Reaktor unter dem Trägergasstrom abgekühlt. Die Kohlenstoffablagerung während des Prozesses beeinflusst dabei die Weite der Porenöffnung und kann eine sogenannte Porenbarriere bilden [42]. Die Porenbarriere kann daher für den Sorptionsprozess entweder vorteilhaft oder nachteilig sein. Die sterische Hinderung der Poren durch die Kohlenstoffablagerung kann zum Beispiel die Adsorptionskapazität vermindern. Auf der anderen Seite kann die Porenbarriere für ein bestimmtes Molekül vorteilhaft sein. Deshalb ist es notwendig, dass das CVD-Verfahren mit exakter Einstellung der Parameter betrieben wird. Die einzustellenden Parameter sind die Betriebstemperatur, Verweilzeit und der Volumenstrom des Gasstromes. Außerdem kann die Einstellung dieser Parameter die Verengung der Poren und Einstellung der Porenstruktur beeinflussen.

CMS werden am meisten für die Trennung von Gasen wie, Kohlenwasserstoffe (C₁-C₃), Wasserstoff (H₂), Sauerstoff (O₂), Stickstoff (N₂) oder der Trennung polarer Moleküle wie z.B. Wasser, Formaldehyde (CH₂O) und Schwefelwasserstoff (H₂S) verwendet [43].

Aufgrund der guten Beständigkeit gegenüber Chemikalien, Hitze und Basen sowie ihrer hydrophoben Eigenschaft haben CMS einen besseren Vorteil im Gegensatz zu Zeolithen [44].

Außerdem zeichnen sich CMS durch die relativ hohe Adsorptionskapazität [45] und die relativ enge Porenweitenverteilung [46] aus und können deshalb gegenüber unterschiedlichen Gasen selektiv wirken [45]. In der Größenordnung haben CMS einen Porendurchmesser von etwa 0,5 bis 1 nm und ein spezifisches Porenvolumen von $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [38].

Durch die enge Porenweite kann der Transport eines Gasmoleküls während des Adsorptionsvorgangs sterisch gehindert werden, z.B. für die Adsorption von N_2 an CMS bei 77 K [46]. Hierbei soll die Adsorption an CMS auf den kinetischen Trennungseffekt zurückgeführt werden [47]. Dieser Effekt beruht auf der unterschiedlichen Diffusionsrate von Molekülen im Porensystem. Trotz hoher Kapazitätsbeladung bei der Adsorption hat ein größeres Molekül im Gegensatz zu kleineren Molekülen im Wesentlichen eine niedrigere Adsorptionsrate. Zum Beispiel beträgt der kinetische Durchmesser von N_2 0,364 nm und O_2 0,346 nm [48],[49]. Im Wesentlichen diffundiert N_2 langsamer in das Porensystem trotz höherer Kapazitätsbeladung bei der Adsorption [38].

Die Anwendung von CMS findet hauptsächlich bei der industriellen Luftzerlegung (Trennung von O_2 und N_2 aus der Luft) mittels Druckwechseladsorption (**engl.: Pressure Swing Adsorption – PSA**) [45]. Die für die Trennung von N_2 und O_2 verwendeten CMS verfügen über eine Porengröße von ca. 0,3-0,5 nm [45]. Neben dem Einsatz im Luftzerlegungsprozess werden CMS zur Trennung von CO_2 und Gewinnung von CH_4 aus einem methanreichen Abgasstrom in der Biogasanlage [47],[50] oder bei der Gaschromatographie [51] verwendet.

Die spezifische Oberfläche (a_i) von CMS kann im Bereich $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ liegen [52]. Das technisch eingesetzte CMS vom Typ CMS-T3A von der Firma Takeda zeigt anhand der Modellierung mit dem Dubinin-Radushkevich-Isothermenmodell (DR-Modell) einen Wert des spezifischen Porenvolumen (v_{Pore}) von $0,162 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Messung wurde mit CO_2 im Druckbereich von 0 bis 15 bar und bei Temperatur von 293 K durchgeführt [48].

2.3 Thermodynamik der Sorption

Mit Hilfe der Thermodynamik kann eine Aussage über die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens getroffen werden [53]. Darüber hinaus ist die Berechnung der isosteren Adsorptionenthalpie möglich und wird für die Auslegung eines Adsorptionsprozesses verwendet [54].

2.3.1 Darstellung des Sorptionsgleichgewichts

Das Gleichgewicht bei einem Einkomponentensystem kann durch zwei unabhängige Zustandsgrößen beschrieben werden. Neben den Adsorptionsisothermen können noch zwei weitere Möglichkeiten zur Visualisierung des Sorptionsgleichgewichts Anwendung finden. Diese sind in der Abbildung 2.4 dargestellt. In der Praxis hat sich die Darstellung des Adsorptionsgleichgewichts als Isotherme bewährt, deshalb wird in Zentrum dieser Arbeit die Auswertung des Adsorptionsgleichgewichts über die Auftragungsmethode der Isotherme erfolgen. Die Adsorptionsisothermen können Aussagen über die maximal aufgenommene Adsorptivmenge (hoher Druckbereich) sowie über die Affinität gegenüber dem zu adsorbierenden Adsorptiv liefern (Henry-Bereich, niedriger Druckbereich).

Zur Darstellung der Isotherme kann die im Gleichgewichtszustand gebundene Menge über die Adsorptiv-Konzentration in $\frac{\text{mg (Adsorptiv)}}{\text{m}^3(\text{Gasvolumen})}$ oder $\frac{\text{mmol (Adsorptiv)}}{\text{g (Adsorbens,aktiviert)}}$ über den Partialdruck p bei konstanter Temperatur aufgetragen werden. Außerdem ist es üblich, dass die Beladung X des Adsorbens bei einer konstanten Temperatur T (isotherm) über dem Partialdruck p oder über dem Absolutdruck P aufgetragen wird. Die Beladung X des Adsorbens ist eine relative Größe, bei der die Masse des Adsorbats auf die aktivierte Trockenmasse des Adsorbens bezogen wird.

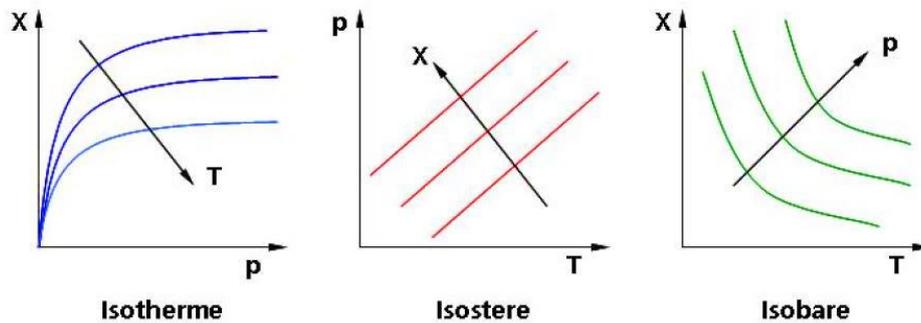


Abbildung 2.4: Die Möglichkeiten zur Auftragung des Gleichgewichts der Sorption (a) Adsorptionsisothermen (links), (b) Sorptionsisosteren (Mitte), (c) Sorptionsisobaren (rechts) (Nachdruck aus [25]).

$$X = \frac{m_{\text{Adsorbat}}}{m_{\text{Adsorbens,aktiviert}}} \quad 2-1$$

Unter Berücksichtigung der Adsorptionsisotherme ist erkennbar, dass die Erhöhung des Drucks bei gleichbleibender Temperatur zu einer Zunahme der Beladung führt. Bei höherer Temperatur verschiebt sich aber dieser Zusammenhang in die Richtung niedriger Beladung.

2.3.2 Isostere Sorptionsenthalpie

Die Isosterenmethode wird häufig zur Berechnung der Adsorptionsenthalpie bei konstanter Bedeckung verwendet. Aus der Gleichheit des chemischen Potentials kann die sogenannte Clausius-Clapeyron-Gleichung zur Berechnung der isosteren Adsorptionsenthalpie erhalten werden.

$$\left(\frac{\partial \ln p_{A,Gl,i}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{\theta} = \left(\frac{\Delta h_{Ads,i}}{R} \right) \quad 2-2$$

Der logarithmische Partialdruck des Adsorptivs ($\ln p_{A,Gl,i}$) wird über den Kehrwert der Temperatur ($1/T$) aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade mit dem Anstieg $\left(\frac{\Delta h_{Ads,i}}{R} \right)$.

2.4 Modelle der Sorptionsisotherme und empirische isotherme Gleichungen

Von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) wurden 6 Standardtypen für Sorptionsisothermen festgelegt. Die schematische Darstellung der Isothermentypen als Funktion der Beladung gegenüber dem Relativdruck wird in Abbildung 2.5 gezeigt.

Bei der Isotherme des Typs-I steigt zuerst der Verlauf steil an und nähert sich einer maximalen Beladung an. Der entsprechende Isotherme-Typ lässt sich z.B. durch das Isothermenmodell nach Langmuir beschreiben. Die Isotherme des Typs-I tritt meist bei mikroporösen Materialien auf [55].

Bei der Isotherme des Typ-II handelt es sich um eine Adsorption bei nichtporösen und makroporösen Adsorbentien [55]. Im niedrigen Druckbereich besitzt die Gleichgewichtskurve einen linearen Anstieg, der mit dem Henry'schen Gesetz gut beschrieben werden kann. Bei der Zunahme des Druckes stellt sich eine Art Plateau ein und strebt gegen einen Grenzwert, der von Langmuir als monomolekulare Bedeckung beschrieben wird. Im höheren Druckbereich steigt die Kurve steiler und weist somit auf eine mehrschichtige Beladung hin, die sich mit dem BET-Ansatz von Brunauer, Emmett und Teller beschreiben lässt. Wird der Partialdruck des Adsorptivs bis in der Nähe des Sättigungsdampfdrucks weiter erhöht, bildet sich ein Flüssigkeitsfilm an der festen Phasenoberfläche. Die Adsorption an der Oberfläche wird daher in den Porenfüllungsmechanismen durch die Kapillarkondensation übergehen. Das Phänomen der Kapillarkondensation wurde u.a. in den Arbeiten von [56], [57], [58], [59] beschrieben.

Die Isotherme vom Typ-III zeigt, dass die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens bei nichtporösen und makroporösen Adsorbentien schwacher ist [55]. Es wird kein Wendepunkt bei diesem Isothermentyp gefunden. In diesem Fall lässt sich die Monolagenbedeckung nicht identifizieren.

Die Isothermen vom Typ-IV und -V besitzen einen S-förmigen Verlauf. Es tritt eine Adsorptionshysterese auf Grund der Kapillarkondensation auf. Die Adsorptionshysterese kann anhand der Isotherme beobachtet werden, wenn Adsorptionsverlauf und Desorptionsverlauf nicht aufeinander liegen [22]. Die obere Linie stellt dabei die Desorption, die untere die Adsorption dar. Die Isotherme vom Typ-IV trifft meist bei mesoporösen Adsorbentien wie zum Beispiel bei MCM-41 [55]. Die Isotherme vom Typ-V zeigt eine schwache Adsorptiv-Adsorbens Wechselwirkung ähnlich der Isotherme vom Typ-III. Diese Form wird häufig im System Wasser-Aktivkohle beobachtet. Die Isotherme vom Typ-VI ist eine stufenweise Adsorption, die mit einer mehrfachen Beladung verbunden ist. Diese kann auf einer unformen Oberfläche auftreten, wie zum Beispiel bei Graphitoberfläche.

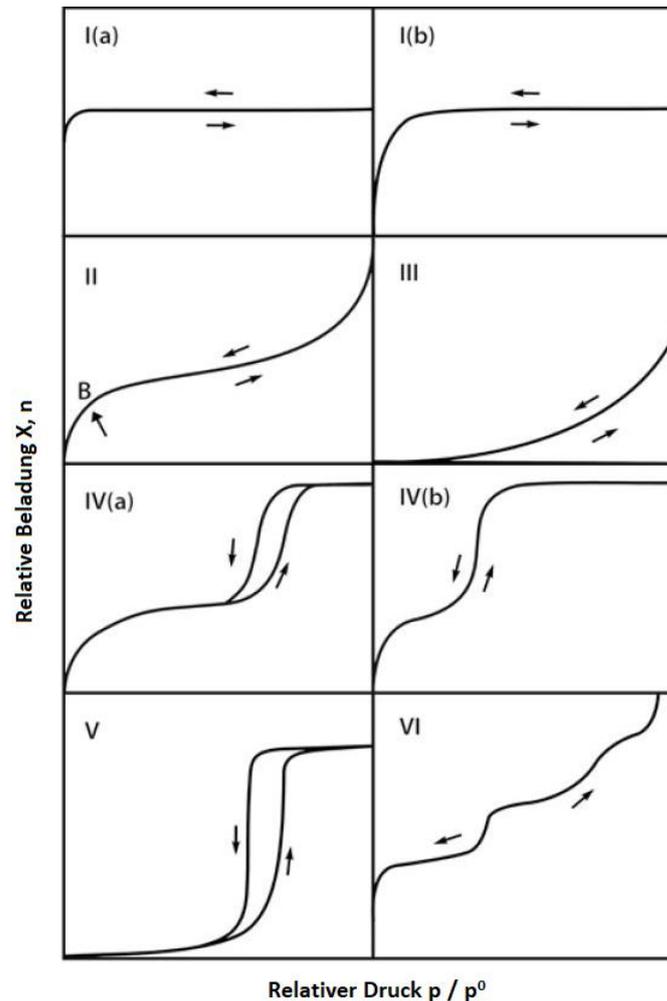


Abbildung 2.5: Klassifizierung der Isotherme nach IUPAC [22].

2.4.1 Adsorptionsisotherme nach Henry

Die Adsorptionstheorie nach Henry stellt das einfachste einparametrische Modell zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts dar. Die Gleichgewichtsbeladung X_{Gl} lässt sich als lineare Funktion des Partialdrucks $p_{A,Gl}$ beschreiben. Der Proportionalitätsfaktor k_H ist die Henry-Konstante. Die Gleichung nach Henry lautet [60]:

$$X_{Gl}(T, p_{A,Gl}) = k_H(T) \cdot p_{A,Gl} \quad 2-3$$

Mit Hilfe der Henry-Konstante kann eine einfache Aussage zur Abschätzung der Affinität des Adsorptivs und dessen Anlagerung auf der Oberfläche des Adsorbens getroffen werden [61].

2.4.2 Adsorptionsmodell nach Langmuir - Monomolekulare Bedeckung

Das Isothermenmodell nach Langmuir betrachtet lediglich die monomolekulare Bedeckung des Adsorbens. Bei der Untersuchung der Adsorption von Gasen an Feststoffoberflächen nach Langmuir werden die folgenden Annahme getroffen [25]:

- Monomolekulare Bedeckung
- Verhalten des idealen Gases des Adsorptivs
- Energetische Homogenität auf der Adsorbensoberfläche
- Einmalige Besetzung der Adsorptionsplätze
- Keine Wechselwirkung zwischen den Adsorptivmolekülen

Das Isothermenmodell nach Langmuir lässt sich in der Gleichung 2-4 ausdrücken:

$$X_{\text{Gl}}(T, p_{\text{a,Gl}}) = X_{\text{max}} \cdot \frac{b(T) \cdot p_{\text{A,Gl}}}{1 + b(T) \cdot p_{\text{A,Gl}}} \quad 2-4$$

$$b(T) = \frac{k_1}{k_2 \cdot P_{\text{adb}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{\text{Ads}}}{R \cdot T}\right)} \quad 2-5$$

Dabei sind k_1 die Ad- und k_2 die Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten, θ der Bedeckungsgrad, $p_{\text{A,Gl}}$ der Partialdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht, P_{adb} ein theoretisch angenommener Partialdruck der adsorbierten Phase, $-\Delta h_{\text{Ads}}$ die Adsorptionseenthalpie, R die universelle Gaskonstante sowie T die Temperatur. Der Parameter $b(T)$ und die maximale Beladung X_{max} können aus der Steigung und dem Absolutglied der linearisierten Form der Langmuir-Gleichung erhalten werden [26].

$$\frac{p_{\text{A,Gl}}}{X_{\text{Gl}}(T, p_{\text{a,Gl}})} = \frac{p_{\text{A,Gl}}}{X_{\text{max}}} + \frac{1}{b(T) \cdot X_{\text{max}}} \quad 2-6$$

Mit der Gleichung 2-4 lässt sich eine Isotherme vom Typ-I beschreiben. Im höheren Druckbereich strebt das Isothermenmodell nach Langmuir asymptotisch gegen einen Grenzwert (eine Sättigungsplateau) und konvergiert gegen die monomolekulare Beladung. Für sehr geringe Drücke wird diese Gleichung in die lineare Beziehung nach Henry übergehen.

$$\theta = \frac{X_{\text{Gl}}(T, p_{\text{A,Gl}})}{X_{\text{max}}} = b(T) \cdot p_{\text{A,Gl}} \quad 2-7$$

$$\lim_{p_{\text{A,Gl}} \rightarrow 0} X_{\text{Gl}}(T, p_{\text{A,Gl}}) = X_{\text{max}} \cdot b(T) \cdot p_{\text{A,Gl}} \quad 2-8$$

2.4.3 Adsorptionsmodell nach TOTH

Die Annahme von Langmuir zur Beschreibung der Adsorptionsisotherme ist für Physisorption oft nicht ausreichend, da die von Langmuir verwendeten Ansätze nur für ideale homogene Oberflächen gilt. Im Allgemeinen besitzt die Oberfläche von porösen Adsorbentien eine sehr komplexe geometrische Struktur, außerdem sind die zur Verfügung stehenden Oberflächenzentren energetisch oft nicht homogen. Die Toth-Isotherme hat sich zur Beschreibung heterogener Oberflächen von Adsorbentien bewährt [62] und zeigt durch die Einführung von drei Parametern eine verbesserte mathematische Beschreibung für viele verschiedene Systeme.

$$X_{\text{Gl}}(T, p_{\text{A,Gl}}) = X_{\text{max}}(T) \cdot \frac{b(T) \cdot p_{\text{A,Gl}}}{\left[1 + (b(T) \cdot p_{\text{A,Gl}})^{\tau(T)}\right]^{\frac{1}{\tau(T)}}} \quad 2-9$$

Der Parameter $b(T)$ ist spezifisch für Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen und $\tau(T)$ wird als Heterogenitätskonstante bezeichnet. Die Wertigkeit dieses Parameters liegt im Bereich $0 < \tau(T) < 1$ [32]. Dabei wird angenommen, dass die energetische Wertigkeit eines Adsorptionsplatzes entsprechend den strukturellen und chemisch-physikalischen Eigenschaften des Adsorbens verteilt ist. Wenn $\tau(T)$ gleich 1 ist, handelt es sich um eine homogene Oberfläche [32], sodass das Isothermenmodell nach Toth in das Isothermenmodell nach Langmuir übergeht. Mit Hilfe der experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten können die drei Toth-Parameter für eine bestimmte Temperatur bestimmt werden.

$$n_{\text{max}}(T) = n_{\text{max}}(T_0) \cdot \exp\left(\chi \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right) \quad 2-10$$

$$b(T) = b(T_0) \cdot \exp\left(\frac{Q}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad 2-11$$

$$\tau(T) = \tau(T_0) + \alpha \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \quad 2-12$$

Der Parameter $b(T)$, $n_{\text{max}}(T)$ und $\tau(T)$ sind die gesuchten Parameter bei bestimmter Temperatur. Die Parameter $n_{\text{max}}(T_0)$, $b(T_0)$ und $\tau(T_0)$ stellen dabei die bekannten Toth-Parameter bei ausgewählter Referenztemperatur dar. R_g ist die universelle Gaskonstante. Die Parameter Q ist die Adsorptionsenthalpie bei Nullbedeckung und lässt sich aus der Anpassung der experimentellen Daten ermitteln. α und χ sind Parameter, die durch Anpassung an die experimentellen Daten erhalten werden können.

2.5 Der Stofftransportmechanismus in porösen Materialien

Beim Sorptionsprozess hat der Stofftransport eine wesentliche Bedeutung. Bei einem Sorptionsvorgang müssen die Adsorptivteilchen aus der Gasphase durch die Phasengrenzfläche an die Oberfläche des Adsorbens gelangen und anschließend in den Poren des Adsorbens diffundieren. Die Kinetik beschreibt den gesamten Transportvorgang. Wie schnell das thermodynamische Gleichgewicht bei einem Adsorptionsvorgang erreicht wird, hängt deshalb von der Kinetik ab. Dem Transportvorgang von Adsorptivteilchen in die Poren stehen dabei mehrere Widerstände und Limitierungen entgegen. Zum Verständnis des Transportvorgangs kann eine qualitative Modellvorstellung eines Einzelteilchens in der folgenden Abbildung angenommen werden. Abbildung 2.6 zeigt die verschiedenen Stofftransport- und Wärmetransportschritte bei der Sorption.

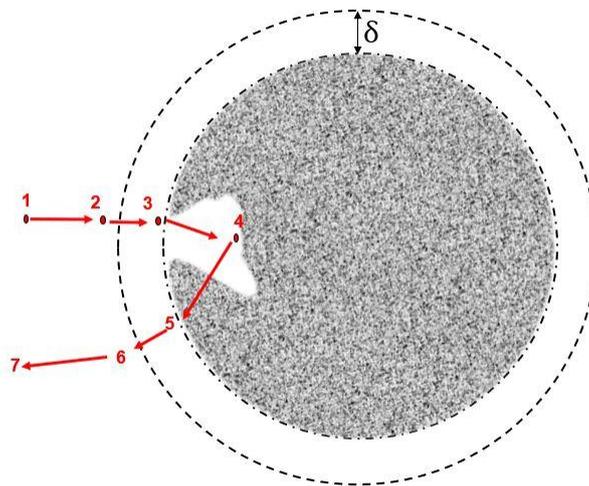


Abbildung 2.6: Stoff- und Wärmetransport bei der Sorption.

Der Adsorbenspartikel kann als ein idealer kugelförmiger Partikel angenommen werden. Es bildet sich außerhalb des Adsorbens ein Film mit der Dicke δ . Der Film wird von einer gestrichelten Linie abgegrenzt und ein Adsorptivteilchen wird als ein roter Punkt dargestellt. Der Stofftransport wird in 4 Teilschritte unterteilt. Der erste Transportvorgang geht vom Punkt 1 zu 2 aus (1-2). Hierbei findet der konvektive bzw. diffusive Stofftransport von der Gasphase an die Grenzschicht des Films statt. Der Transportvorgang (1-2) wird auch als konvektive Diffusion bezeichnet. Dieser Vorgang läuft üblicherweise mit schneller Geschwindigkeit, deshalb kann dieser Vorgang für die Beschreibung der Sorptionskinetik vernachlässigt werden [25]. Im nächsten Transportvorgang (2-3) muss das Adsorptivteilchen in den Grenzfilm diffundieren. Dieser Schritt des Transportvorgangs wird als Filmdiffusion bezeichnet. Der weitere Stofftransport erfolgt durch die Porendiffusion (3-4). Zum Schluss wird das Adsorptivteilchen in der Pore adsorbiert (4). Die weiteren Schritte beschreiben daher den Wärmetransportmechanismus. Bei dem Vorgang (4-5) handelt es sich um die Wärmeleitung durch das Adsorbenspartikel an die Adsorbensoberfläche. Die freiwerdende Wärme wird weiter durch den Film (5-6) transportiert und dann erfolgt der Wärmetransport durch die Wärmeübertragung von der Partikeloberfläche an die Gasphase (6-7).

Die Diffusion im Porensystem setzt sich aus unterschiedlichen Diffusionsmechanismen zusammen, nämlich freie Gasdiffusion, Knudsen-Diffusion und Oberflächendiffusion. Die freie Gasdiffusion und Knudsen-Diffusion laufen nacheinander ab. Dagegen laufen die beiden Diffusionsmechanismen zu Oberflächendiffusion parallel ab. Die freie Gasdiffusion auch molekulare Diffusion genannt tritt vorwiegend in Poren auf, deren Durchmesser deutlich größer ist als die freie Weglänge des Adsorptivs. Die freie Weglänge der Gasteilchen stellt die Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur dar [26]. Auf der anderen Seite tritt die Knudsen-Diffusion vorwiegend in Poren auf, deren Durchmesser kleiner ist als die freie Weglänge des Adsorptivs ist. Die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ist nun durch die Geometrie und Porengröße begrenzt und daher nicht vom Druck abhängig. Die Knudsen-Zahl ist eine dimensionlose Kennzahl, die das Verhältnis zwischen der freien Weglänge λ und dem mittleren Porendurchmesser \bar{d}_{pore} beschreibt.

$$K_n = \frac{\lambda}{\bar{d}_{pore}}$$

2-13

Anhand dieser Zahl können die Diffusionsbereiche definiert werden:

- Für $K_n \leq 0,1$ dominiert der Einfluss der freien Gasdiffusion.
- Für $0,1 \leq K_n \leq 10$ überlagern sich die freie Gas- und Knudsen-Diffusion.
- Für $K_n \geq 10$ überwiegt der Einfluss der Knudsen-Diffusion.

Wie bereits erwähnt, findet bei der Physisorption die Sorption an der Oberfläche statt. Der Transportvorgang entlang der Porenoberfläche im adsorbierten Zustand wird als Oberflächendiffusion bezeichnet. Der Diffusionsvorgang gliedert sich noch in zwei verschiedene Diffusionsvorgänge, nämlich der Selbstdiffusion und der Transportdiffusion. Die beiden Diffusionsarten unterscheiden sich in der Art der treibenden Kraft. Die treibende Kraft bei der Selbstdiffusion ist die Brown'sche Bewegung der Teilchen. Der Teilchenfluss bei der Transportdiffusion ist ein Resultat einer Gradienten des chemischen Potentials [63].

Diffusionsvorgänge können mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Beispiele bekannteste Methoden sind die Pulsfeldgradienten-NMR (PFG-NMR) [64], molekulare Simulation und PFG-NMR [65], Neutron Spin Echo (NSE-Technik) [66], Quasielastische Neutronenstreuung (QENS) [67], Frequency-Response-Experimente [68], Zero-Length-Column-Technik (ZLC-Technik) [69]–[73], gravimetrische Uptake-Messungen [74]. PFG-NMR und QENS-Methode werden normalerweise zur Messung der Selbstdiffusion eingesetzt. Die ZLC-Technik und die gravimetrische Uptake-Messung spielen wesentliche Rolle zur Messung der Transportdiffusion.

In dieser Arbeit werden zur Diffusionsmessung die ZLC-Technik und die gravimetrische Uptake-Messung eingesetzt.

3 Experimenteller Teil

Die systematische Untersuchung der Adsorptionsvorgänge wurden im Rahmen dieser Arbeit mit verschiedenen Messmethoden durchgeführt. Die Messmethoden können in statische und dynamische Verfahren unterteilt werden. Zum statischen Verfahren gehört die gravimetrische Messmethode zur Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichts und der Adsorptionskinetik. Das Verfahren zur Ermittlung des Durchbruchverhaltens und der Diffusität mit ZLC-Technik wird als dynamisches Verfahren klassifiziert. In diesem Kapitel soll über die Messgrundlage erörtert und die Versuchsdurchführung vorgestellt werden.

3.1 Verwendetes Adsorbens

Die Ermittlung der Gleichgewichtsdaten und kinetischen Daten wurden an zylinderförmigen Partikeln des Kohlenstoffmolekularsiebes Shirasagi CT-350 (CMS) durchgeführt. Das CMS wurde von der Firma CarboTech GmbH geliefert. In Tabelle 3.1 werden die bekannten physikalischen Eigenschaften des CMS aufgelistet.

Tabelle 3.1: Probentyp und physikalische Eigenschaft der verwendeten CMS.

Material	Porenweite [nm]	Pelletgeometrie [mm]	BET-Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Mikroporöses Volumen [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Total Porenvolumen [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
CMS CT350	0,3-0,4	Zylindrische Formkörper $\varnothing 1,5 \pm 0,1$ $L = 1,8 \pm 0,2$	400 ^{a)}	0,18 ^{b)}	0,20 ^{c)}
Literatur	[75]	[76]	[77]	[77]	[77]

^{a)} wurde mit CO_2 bei 273 K bestimmt; ^{b)} wurde anhand der t-Plot Methode bestimmt; ^{c)} wurde anhand des Gurvich-Gesetzes bestimmt.

3.2 Verwendete Adsorptive

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Adsorptiven handelt es sich um CO_2 und CH_4 . Die verwendeten Adsorptive sowie deren Chemikalienlieferant und Reinheitsgrad sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Des Weiteren sind die Sättigungsdampfdrücke aus der Datenbank von NIST-Chemistry Webbook [78] entnommen. Es muss angemerkt werden, dass für CO_2 bei 40 °C und 60 °C kein Sättigungsdampfdruck angebar ist. Diese Aussage trifft auch für CH_4 bei allen Messtemperaturen zu. Zum Zweck der Berechnung des Adsorptionspotentials wird der sogenannte Pseudo-Näherungsansatz zur Abschätzung und Berechnung des Sättigungsdampfdrucks benötigt.

Mit dieser Annahme kann der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs oberhalb des kritischen Punkts definiert werden. Der Pseudo-Näherungsansatz lautet:

$$f_s = P_s = \left(\frac{T}{T_k}\right)^\gamma \cdot P_k \quad 3-1$$

Dabei ist f_s die Fugazität des Gases und entspricht dem gesuchten Sättigungsdampfdruck P_s . T und T_k ist die aktuelle Temperatur und die kritische Temperatur des Gases. P_k ist der kritische Druck des Gases. Durch die Anpassung der bereits vorhandenen Sättigungsdaten (Sättigungsdampfdruck und -temperatur) mit den theoretisch berechneten Sättigungsdaten kann der Anpassungsparameter γ bestimmt werden.

Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Adsorptive.

Adsorptiv	CO ₂	CH ₄
Reinheitsgrad	99,995 %	99,5 %
Chemikalienlieferant	Air Products	Air Products
Sättigungsdampfdruck 10°C [bar]	45,022	-
Sättigungsdampfdruck 20°C [bar]	57,291	663,86*
Sättigungsdampfdruck 40°C [bar]	90,949*	999,396*
Sättigungsdampfdruck 60°C [bar]	141,791*	1466,882*

* Berechneter Sättigungsdampfdruck basierend auf Gleichung 3-1.

3.3 Untersuchung des Sorptionsgleichgewichts

Das in dieser Arbeit angewandte Messprinzip zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme ist die Gravimetrie, dabei wird die Masseänderung der Probe als Folge der Adsorption als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Für die Messung der Masseänderung wurde die elektronische Zweibalkenwaage verwendet. Die entsprechende Methode hat sich in den letzten Jahren zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme an porösen Adsorbentien etabliert. Der Grund dafür ist, dass diese Methode in der Lage ist, eine sehr kleine relative Masseänderungen des Adsorptiv-Adsorbens-System im Bereich $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ zu erfassen. Diese Messmethode ermöglicht die Messung von nichtkorrosiven Gasen im Druckbereich bis 150 bar [30]. Das Arbeitsprinzip einer elektronischen Zweibalkenwaage wird in Abbildung 3.1 dargestellt. An den beiden Enden der Balken wird jeweils ein kleiner Behälter mit der Masse m_K und m_{PH} aufgehängt. Im linken Behälter mit der Masse m_K wird eine Ausgleichsmasse (Kupfer) mit der Gesamtmasse m_{Cu} vorgelegt. Auf der rechten Seite befinden sich das Probenmaterial mit der Masse m_S .

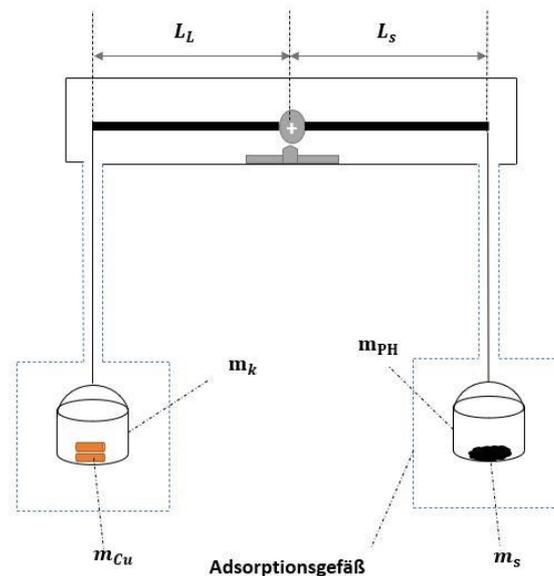


Abbildung 3.1: Das Arbeitsprinzip einer Zweibalkenwaage.

Zur Ermittlung der Exzess-Beladung nach Gibbs m^σ werden die anlagenspezifische Parameter benötigt. Zur Korrektur des Auftriebseffekts wurden das auftriebsrelevante Volumen im Zweibalkenwaagesystem mit Hilfe einer Heliummessung am leeren Probenhalter bestimmt. Das auftriebsrelevante Volumen des Probenbehälters V_{PH} kann rechnerisch mit der Gleichung 3-2 bestimmt werden:

$$\Delta m_G = \Delta V_{PH,0} \cdot \rho_{Gas}(p, T) \quad 3-2$$

Dabei ist Δm_G die detektierbare Masseänderung, ρ_{Gas} die Gasdichte in Abhängigkeit der Temperatur und dem Druck und $\Delta V_{PH,0}$ das aus der Leermessung ermittelte Volumen. Das ermittelte Leervolumen ist dabei die Differenz zwischen dem Volumen des Probenhalters und Behälters für die Ausgleichsmasse.

$$\Delta V_{PH,0} = V_{PH,s} - V_K \quad 3-3$$

Aus der Leermessung zur Ermittlung des Probenhaltervolumen $\Delta V_{PH,0}$ kann das gesamte auftriebsrelevante Volumen berechnet werden. Das gesamte auftriebsrelevante Volumen entspricht:

$$\Delta V_{Komponente} = V_{Rechts} - V_{Links} = (\Delta V_{PH,0} + V_s) - V_{Cu} \quad 3-4$$

Die gravimetrische reduzierte Masse Δm_G während der Messung kann wie folgt definiert werden:

$$\Delta m_G(p, T) = m^\sigma(p, T) - [\rho_{Gas}(p, T) \cdot \Delta V_{Komponente}] \quad 3-5$$

Somit ergibt sich für die Exzessmasse nach Gibbs:

$$m^{\sigma}(p, T) = \Delta m_G(p, T) + [\rho_{Gas}(p, T) \cdot \Delta V_{Komponente}] \quad 3-6$$

$\Delta V_{Komponente}$ ist das gesamte auftriebsrelevante Volumen im System. Zu dem auftriebsrelevanten Volumen gehört neben den Wagenkomponente (Balken, Ausgleichsmasse und Probenhalter) ebenso das vom Adsorbens eingenommene Volumen.

Die Zweibalkenwaage wurde mit einer Gasdosierungsanlage gekoppelt. Die Abbildung 3.2 gibt das einfache Grundfließbild der Messanlage an. Die automatische Gasdosierungsanlage der Firma Rubotherm kann bis zu einem Betriebsdruck von 100 bar betrieben werden. Für den Versuch wurden zwei Drucksensoren verwendet. Der erste Drucksensor der Firma BD-Instrument (PI 1) hat einen Messbereich von 0 bis 100 mbar und der zweite Drucksensor von der Firma OMEGA 0-50 bar (PI 2). Die Messzelle in der Waage wurde mit einem Rohrmantel umschlossen und wurde mit Hilfe eines Thermostats temperiert. Im entsprechenden Grundfließbild wird der Thermostat als Wärmetauscher (W1) dargestellt.

Vor Beginn des experimentellen Versuchs musste die Messzelle mit Probenhalter und Adsorbens für 12 h bei 180 °C evakuiert werden. Das Evakuieren wurde mit Hilfe der Vakuumpumpe (P1) realisiert. Das Experiment wurde im Druckbereich 0 bis 20 bar durchgeführt. Im kleineren Druckbereich 0,02 bis 0,5 bar wurde die Dosierung des Gases in die Waage manuell durch das Öffnen des Ventils V2 durchgeführt und bei höheren Drücken > 1 bar mit der automatischen Gasdosierungsanlage fortgesetzt.

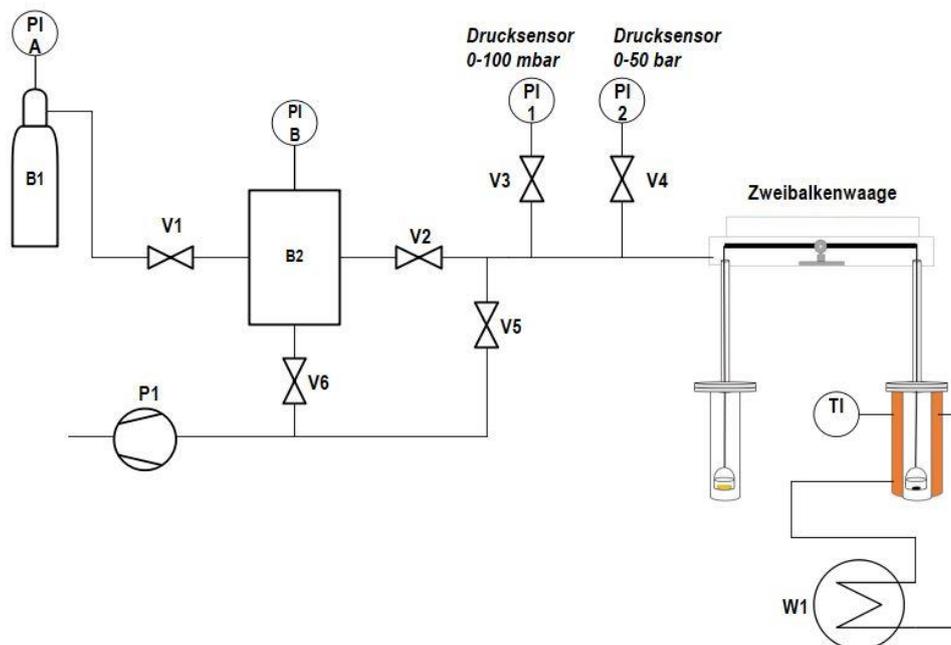


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Messanlage.

3.4 Untersuchung der Sorptionskinetik

Die Untersuchungen zur Sorptionskinetik wurde gravimetrisch mit Hilfe einer Magnetschwebewaage (MSW) ermittelt. Die Nutzung der MSW erlaubt die Messung bei hohem Druck bis 500 bar [29]. Außerdem kann die MSW für die Messung von korrosiven Gasen im Temperaturbereich von -196 °C bis 400 °C verwendet werden [79]. Der Vorteil der Nutzung der MSW ist, dass durch die Trennung der hochauflösenden mikroelektronischen Waage von der Probe äußere Störfaktoren ausgeschlossen werden können [29]. Die Abbildung 3.3 zeigt das Arbeitsprinzip einer Magnetschwebewaage.

Im Allgemeinen besteht eine MSW aus einer mikro-elektronischen Waage, einer Messzelle (mit grauer Farbe gekennzeichneten Bereich) und einem Elektromagnet. In der Messzelle wird die Probe auf einem speziellen Probenbehälter vorgelegt. Der Probenbehälter wird an einem Lasthaken, der mit einem Lastkupplungskäfig verbunden ist, aufgehängt. Der Lastkupplungskäfig wird auf einer Sitzauflage abgesetzt. In der Mitte der Zelle wird ein Wegaufnehmer (Sensorik) angebracht, der dazu dient, die Änderung der Position des Schwebemagnets aufzunehmen. An der oberen Seite des Schwebemagnets wird der Permanentmagnet angebracht.

Die Messung wird erst begonnen, wenn der Elektromagnet den Permanentmagnet anzieht. Der Schwebemagnet wird in die Richtung der Waage angehoben. Der Lastkupplungskäfig und der am Lasthaken aufgehängte Probenbehälter werden ebenfalls angehoben. Der angehobene Lastkäfig wird nach Erfassen der Masse wieder auf der Sitzauflage abgesetzt. Bei der Nullpunktposition erfolgt die Echtzeitkalibration und das Trieren unter Berücksichtigung der aktuellen Zustandsgrößen.

Die MSW wurde mit vorgekoppelter Gasdosierungsanlage genutzt. In diesem Versuch wurde keine automatische Gasdosierungsanlage verwendet, sondern ein Vorlagebehälter (B2) mit maximalem (zulässigem, $P_{Zul.}$) Druck bis zu 5 bar. Die Nutzung des Vorlagebehälters hat den Vorteil, dass eine schnelle Expansion des Gases aus dem Vorlagebehälter zur MSW möglich ist. Durch diese Methode lässt sich über den gesamten Verlauf der Messung ein nahezu konstanter äußerer Druck realisieren. Zur Verdeutlichung des Prozesses ist die Messanlage in einem einfachen Grundfließbild in der Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

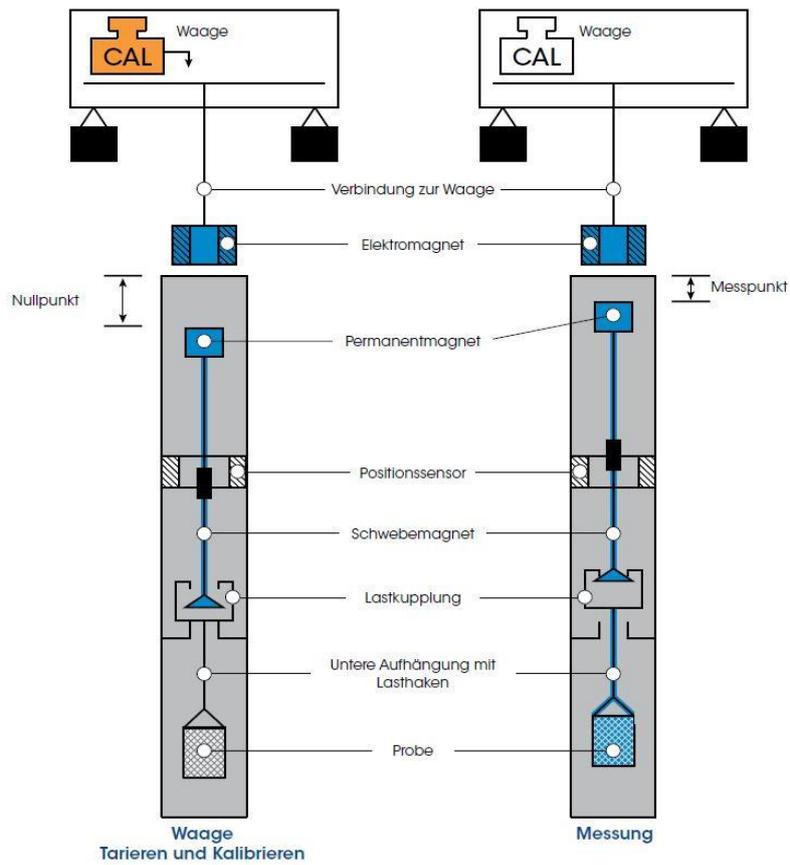


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung vom Messprinzip einer Magnetschwebewaage. (Nachdruck aus [79])

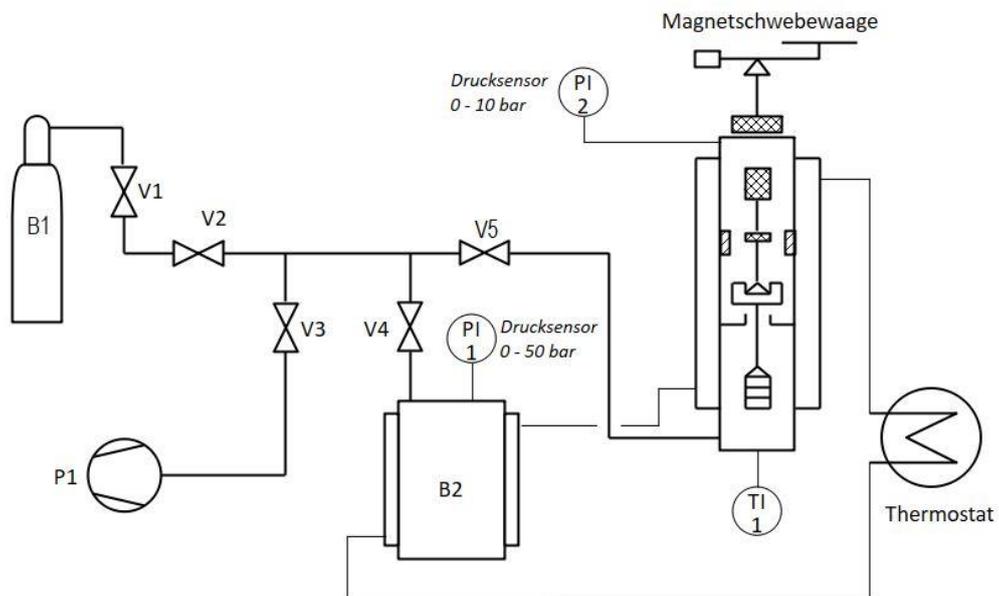


Abbildung 3.4: Grundfließbild der Messanlage zur Untersuchung der Adsorptionskinetik.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, deshalb ist es notwendig, vor der Messung den im Vorlagebehälter B2 einzustellenden Druck zu bestimmen. Die Untersuchung der CO₂-Sorptionskinetik wurde bei 283 K, 293 K und 313 K durchgeführt. Aufgrund der langsamen Adsorptionsgeschwindigkeit war die Untersuchung der CH₄-Sorptionskinetik nur bei 313 K und 333 K realisierbar. Zur Temperierung wurde der Vorlagebehälter B2 und die Messzelle der MSW mit einem Rohrmantel umschlossen. Die Temperierung erfolgte durch Verwendung eines Thermostats. Zur Temperaturkontrolle wurde das Thermoelement (TI1) an der unteren Seite der Messzelle der Magnetschwebewaage angebracht. Für jede Messtemperatur ergaben sich unterschiedliche Druckschritte. Die Festlegung der Druckschritte basiert auf der theoretischen Berechnung des chemischen Potentials des Gases bei der entsprechenden Messtemperatur. Die Basisdaten zur Berechnung des chemischen Potentials wurden aus der bei der gravimetrischen Messung zur Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichts gewonnenen Messdaten genommen. Zum Zweck der Festlegung der Druckschritte wurden die berechneten chemischen Potentiale in einen Anfangs- und einen Enddruck umgerechnet. Aus der Umrechnung ergibt sich in der folgenden Tabelle die ermittelten Druckschritte für die Untersuchung der CO₂-Sorptionskinetik bei 283 K, 298 K und 313 K und CH₄-Sorptionskinetik bei 313 K und 333 K.

Tabelle 3.3: Übersicht von Druckschritten zur Untersuchung der CO₂-Sorptionskinetik.

Druckschritt	Temperatur	283 K	293 K	313 K
	Chemisches Potential μ [kJ mol ⁻¹]	Druck P [bar]	Druck P [bar]	Druck P [bar]
0	-	0	0	0
1	25	0,001	0,002	0,006
2	20	0,009	0,016	0,042
3	17,5	0,027	0,044	0,11
4	15	0,077	0,122	0,286
5	12,5	0,223	0,339	0,748
6	10	0,644	0,947	1,953
9	7	1,862	2,640	Nicht durchführbar, da $P_{CO_2} > P_{Zul.}$ ist

Tabelle 3.4: Übersicht von Druckschritten zur Untersuchung der CH₄-Sorptionskinetik.

Druckschritt	Temperatur	313 K	333 K
	Chemisches Potential μ [kJ mol ⁻¹]	Druck P [bar]	Druck P [bar]
0	-	0	0
1	25	0,068	0,18
2	20	0,461	1,07
3	17,5	1,204	2,65
4	15	3,146	Nicht durchführbar, da $P_{CO_2} > P_{Zul.}$ ist

Vor Beginn der Messung wurde die Probe in der Apparatur bei 150 °C aktiviert. Der Vorlagebehälter und die Magnetschwebewaage wurden dabei evakuiert.

Zum Beginn der Adsorptionsmessung sollte der Druck in der Messzelle auf den ersten Druckschritt gebracht werden. Dabei wurde das Ventil V1, V2 und V4 geöffnet und das Gas strömte aus der Gasflasche B1 in den Vorlagebehälter B2. Wenn der gewünschte Druck im Vorlagebehälter erreicht worden ist, wurde das Ventil V4 geschlossen. Zur Dosierung des Gases in die Magnetschwebewaage wurde das Ventil V4 zuerst geöffnet und danach folgte die Öffnung des Ventils V5. Der Druck in der Messzelle wurde vom Drucksensor der Firma OMEGA mit einem Messbereich von 0 bis 10 bar kontrolliert. Die Messdaten wurden im Messprogramm gespeichert. Wenn sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hat, konnte die Messzelle auf den nächsten höheren Druckschritt (zweiten Druckschritt, s. Tabelle 3.3) gebracht werden. Nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes konnte die Desorptionsmessung begonnen werden.

Zur Desorptionsmessung wurde zuerst der Druck im Vorlagebehälter auf den niedrigen (ersten) Druckschritt gebracht. Der Druckablass erfolgte durch die Öffnung des Ventils V3. Wenn der gewünschte Druck erreicht wurde, konnte das Ventil V5 geöffnet werden. Der Druck in der Messzelle reduzierte sich auf den im Vorlagebehälter eingestellten Druck. Nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes im desorbierten Zustand wurde der Druck wieder auf den Druck der Adsorption gebracht werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messung wurde die Adsorption- und Desorption zur Untersuchung der CO₂-Sorptionskinetik dreimal durchgeführt. Anschließend wurde zum nächsten Druckschritt übergegangen und Prozedur unter den neuen Druckparametern durchgeführt.

3.5 Dynamische Sorption

Die Untersuchungen zur Ermittlung der Durchbruchcharakteristik am Schüttbett wurden mit Hilfe des kommerziell verfügbaren Gerätes MixSorb L der Firma 3P Instruments GmbH & Co KG durchgeführt. Für die Untersuchung der Durchbruchcharakteristik am Schüttbett wurde die folgenden Bedingungen gewählt:

Tabelle 3.5: Spezifikation des Adsorbers und Bedingungen im Adsorber.

Adsorberdurchmesser	3 cm
Adsorberlänge	15 cm
Probenmenge (CMS)	85 g
Volumenstrom	1 NL min ⁻¹
Trägergas	20 Vol.% Heliumanteil
Adsorptive	80 Vol.% CO ₂ und CH ₄ im Verhältnis 1:1
Betriebstemperatur	313 K
Gesamtsystemdruck	1 bar, 5 bar und 10 bar
Aktivierung des CMS	Im Schüttbett bei 423 K im Helium vorbehandelt

Eine Abbildung des Gerätes sowie des geöffneten Reaktors ist in der Abbildung 3.5 dargestellt. Für die Analyse des austretenden Gasstromes wurde das Massenspektrometer *Prisma* der Firma *Pfeiffer Vacuum* verwendet. Hiermit konnte der Gehalt an Helium, Methan und Kohlendioxid kontinuierlich nachgewiesen werden. Zudem wurde mit einem integrierten Wärmeleitfähigkeitsdetektor das Summsignal aller drei Komponenten erfasst. Vor Beginn der Messungen wurde die Probe in den Reaktor überführt, aktiviert und ein Leaktest mit Helium durchgeführt. Nach erfolgreicher Durchführung wurde auf die Messtemperatur mit einem gekoppelten Thermostat temperiert. In der Software wurden die jeweiligen Bedingungen für die drei Experimenten mit unterschiedlichem Gesamtsystemdruck eingestellt und mit der ersten Messung begonnen. Nach Beendigung der Messung wurde mit Helium gespült, erneut bei 150 °C aktiviert und wieder auf Messtemperatur temperiert. Anschließend wurde der Programmablauf bei höherem Druck eingegeben und erneut vermessen. Diese Prozedur wurde für die entsprechenden Drücken wiederholt. Die erhaltenen Durchbruchkurven wurden totzeitkorrigiert. Dies erfolgte automatisch innerhalb der Auswertesoftware. Nach Normierung der detektierten austretenden Gaskonzentrationen in Bezug auf die jeweilige Gaseingangskonzentration erfolgte die Ermittlung der Beladung für Methan und Kohlendioxid.

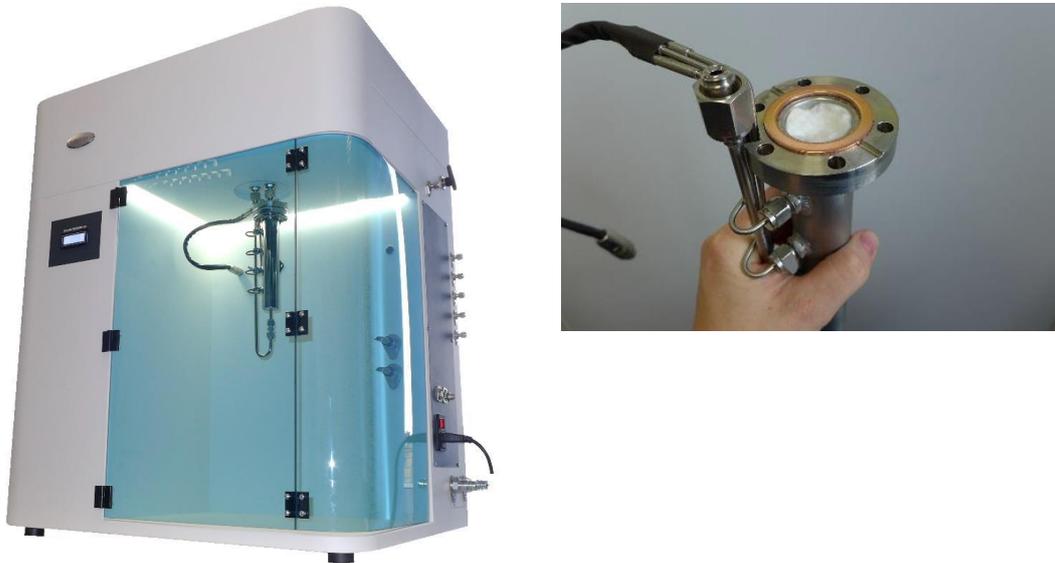


Abbildung 3.5: Kommerziell verfügbares Gerät MixSorb L zur Ermittlung der Durchbruchcharakteristik an Schüttbetten (links) und verwendeter Reaktor (rechts) [80].

3.6 Zero-Length-Coulomn-Technik

Die Zero-Length-Column (ZLC)-Methode ist bekannt als eine effektive Technik zur Messung der Kinetik und Diffusität der Adsorption in porösen Materialien. Eine schematische Darstellung dieser Technik gibt die Abbildung 3.6 wieder. Die ZLC-Technik wurde zum ersten Mal im Jahr 1988 von Eic und Ruthven als neuartige Chromatographie-Technik zur Untersuchung der interkristallinen Diffusion in einer kleinen Zeolith-Probe beschrieben [81]. Im Laufe der technischen Entwicklung wurde diese Technik zunehmend für die Untersuchung vom Transportmechanismus eines Moleküls, der von einer interkristallinen Diffusion dominiert ist, angewandt.

Es gibt dafür mehreren wissenschaftlichen Studien, die im Zeitraum 1988 bis 1994 veröffentlicht wurden [81]–[83],[73],[84]–[86]. Wie die Studien von [87]–[89],[69],[90] gezeigt haben, ist die ZLC-Technik bereits bekannt für die Untersuchung der Diffusivität von Kohlenwasserstoffen in porösen Materialien. Die ZLC-Technik wurde auch zur Untersuchung der Diffusivität bei makroporösen Adsorbentien verwendet.

Die Studien zu dieser Untersuchung kann zum Beispiel in der Veröffentlichung von Ruthven und Xu (1993) [85] und Hu et al. (2014) [70] gefunden werden. Die Untersuchung der Selbst-diffusion mit Hilfe der Tracer-ZLC-Technik wurde von Brandani et al. vorgestellt [90].

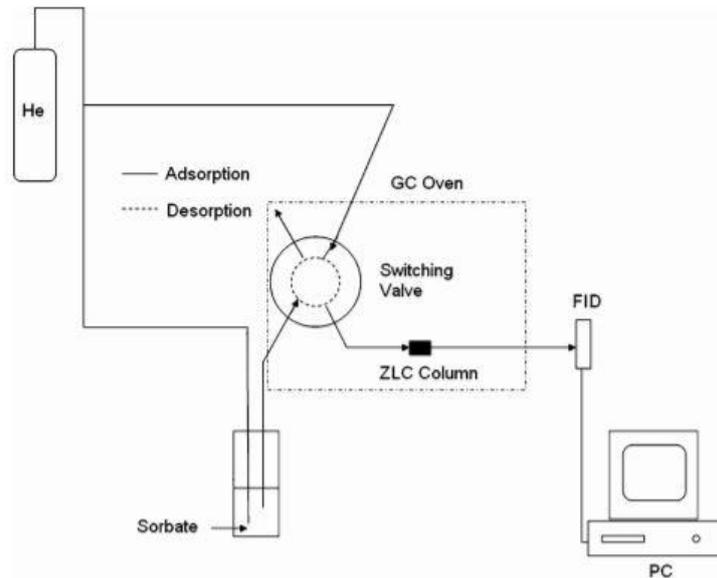


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des ZLC-Versuchs. (Nachdruck aus [72]).

Die ZLC-Technik hat eine große Bedeutung für die Untersuchung der Sorptionskinetik und -diffusion in porösen Adsorbentien im Rahmen der Carbon Capture. Eine Reihe von Studien zur Untersuchung der CO₂-Diffusion und CO₂-Adsorptionskinetik wurde zum Beispiel in der Studie von Mangano et al. (2013) vorgestellt [91]. Hu et al. (2014) beschäftigt sich mit der ZLC-Technik und der Untersuchung der CO₂-Diffusion in Zeolith 13X. Außerdem wurde die Untersuchung zur Diffusion von CO₂ in MOFs vom Typ M-DOBDC (mit M = Mg, Ni, und Co) [71] sowie bei MOF MIL-101 [92] gezeigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse zur Untersuchung des Sorptionsgleichgewichts, der Sorptionskinetik und des Durchbruchverhaltens vorgestellt. Die Messergebnisse werden diskutiert und sollen möglichst mit vorhandenen Datensätzen aus Literaturquellen verglichen werden.

4.1 Ergebnisse der Untersuchung des Sorptionsgleichgewichts

In diesem Abschnitt werden die experimentell ermittelten Isothermen der reinen Komponenten CO₂ und CH₄ diskutiert. Anhand der Untersuchung der Isothermen lässt sich eine Aussage über die Affinität der zu untersuchenden Gase gegenüber dem eingesetzten Adsorbens treffen. Außerdem kann aus dem Verlauf der Isothermen die mikroporöse Eigenschaft nachgewiesen werden. Die experimentellen Daten werden mit den von der IUPAC festgelegten Isothermentypen verglichen und mit dem Isothermenmodell nach TOOTH angepasst und parametrisiert. Die Parameter und Gleichgewichtsdaten werden für die thermodynamischen Stoffdaten benötigt. In Abbildung 4.1 sind die experimentell ermittelten CO₂-Sorptionsisothermen und die Anpassungen mit Hilfe des Isothermenmodells nach Toth für alle Temperaturen dargestellt.

In der Darstellung der Isothermen in Abbildung 4.1 wird die Exzess-Beladung n^{σ} (mol·kg⁻¹) über dem CO₂-Partialdruck P (bar) aufgetragen. Die Isotherme vom Typ-I(b) ist für alle Temperaturen ersichtlich. Die Isothermen steigen im kleineren Druckbereich rasch an. Bis zu einem gewissen CO₂-Partialdruck verfügen die Isothermen über einen Henry-Bereich. Anschließend verlassen die Verläufe der Sorptionsisothermen ihr lineares Verhalten. Dieser Bereich verschiebt sich mit höheren Temperaturen zu höherem Druck und die Isothermen werden flacher. Die Isothermen steigen kontinuierlich auf eine Sättigungsbeladung an. Beim Isothermentyp I(b) lässt sich keine Mehrschichtbeladung sowie eine Sorptionshysterese feststellen. Die Limitierung der adsorbierten Menge kann auf die mikroporöse Eigenschaft des Adsorbens zurückgeführt werden.

Es ist erkennbar, dass die Beladung mit Temperaturzunahme abnimmt. Die Abnahme der Gleichgewichtsbeladung lässt sich thermodynamisch begründen, da der Sorptionsprozess ein exothermer Vorgang ist. Durch die Erhöhung der Temperatur ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes in die Richtung der Edukte zu erwarten. Um die Qualität der angepassten experimentellen Daten im kleineren Druckbereich von 0 bis 0,1 bar exakt zu bewerten, kann die in Abbildung 4.1 dargestellten Isothermen in einem semi-logarithmischen und doppellogarithmischen Diagramm umgewandelt werden. Die logarithmische Darstellung zeigen die Abbildungen 4.2. Es ist erkennbar, dass das Isothermenmodell nach Toth die experimentellen Daten im kleinen Druckbereich von 0 bis 0,1 bar gut beschreibt.

Die Isotherme bei 283 K wurde nicht experimentell ermittelt. Die Gleichgewichtsdaten bei 283 K können durch die Einführung der Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Zur Berechnung dieser Parameter wird in diesem Fall die Isotherme bei 313 K als Referenztemperatur genommen. Die Berechnung der temperaturabhängigen Toth-Parameter lässt sich mit Gleichung (2-10) bis (2-12) lösen.

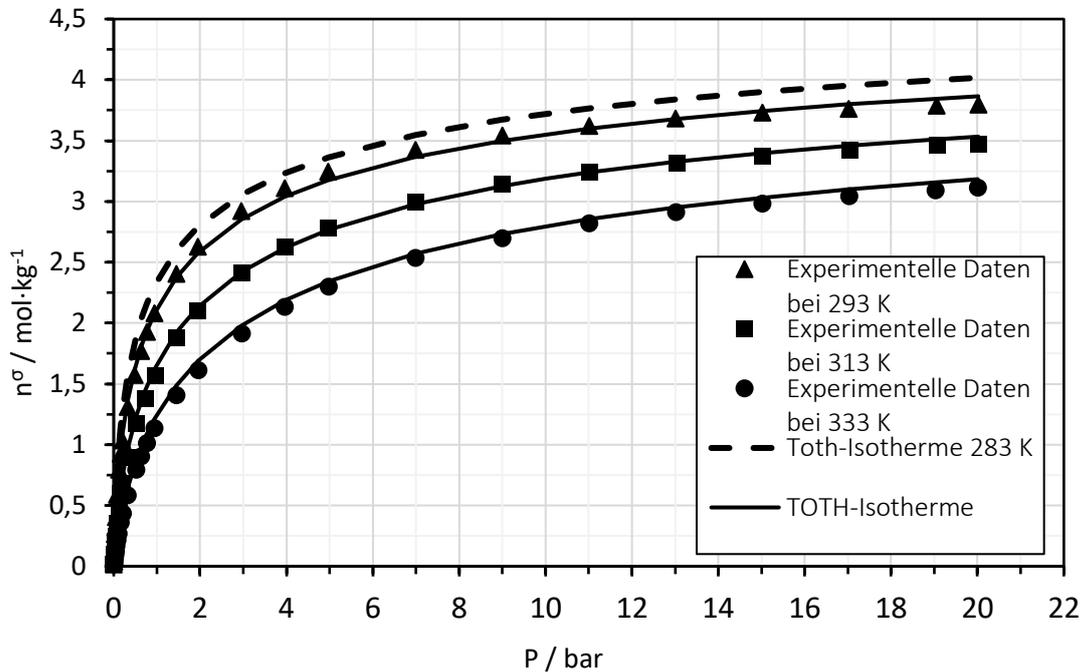


Abbildung 4.1: CO₂-Sorptionsisothermen an CMS CT350 bei 283 K, 293 K, 313 K und 333 K.

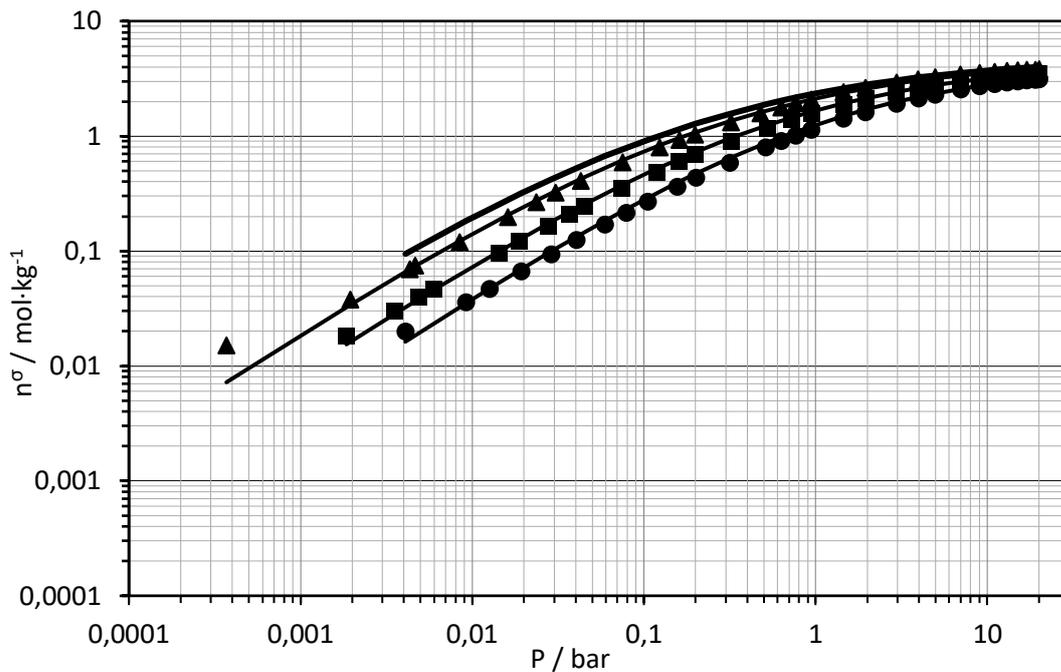


Abbildung 4.2: Logarithmische Darstellung der CO₂-Sorptionsisotherme an CMS CT350 bei 283 K, 293 K, 313 K und 333 K.

Um die CO₂-Sorptionskapazität von CMS CT350 mit anderen kommerziellen Adsorbentien zu vergleichen, werden die experimentell ermittelten Isothermen mit bekannten Literaturdaten anderer CMS-Materialien verglichen. Der erste Datensatz wird aus der Arbeit von Cavenati et al. [93] entnommen. Aus den bereitgestellten Datensätzen können die experimentell ermittelten Daten der CO₂- und CH₄-Sorption an Zeolith 13X im Druckbereich von 0 bis 50 bar bei 298 K, 308 K und 323 K verwendet werden.

Für den Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Isothermen werden die Daten aus [93] lediglich bis ca. 20 bar gewählt. Der zweite Vergleichsdatsatz wird aus der Arbeit von Park et al. [94] entnommen. Die Arbeit von Park et al. beschäftigt sich mit der Sorption von CO₂-, CO- und N₂-Sorption an CMS von der Firma KURARAY CHEMICAL Co. Ltd. (GN-UC-H) bei 298 K, 308 K und 318 K [94]. Um eine vergleichbare Darstellung zu erhalten, werden die Isothermen bei 298 K, 308 K, 318 K und 323 K mit den temperaturabhängigen Toth-Parametern aus dieser Arbeit bestimmt. Die Gleichgewichtsbeladung von CMS CT350 (CarboTech) und CMS (Kurray Chemical) liegt bei 10 bar und 298 K nah beieinander und beträgt 3,46 mol·kg⁻¹ und 3,43 mol·kg⁻¹. Zeolith 13X hat eine CO₂-Aufnahmekapazität von 6,52 mol·kg⁻¹. Dieser Wert ist ungefähr doppelt so hoch im Vergleich zum CMS. Die Gleichgewichtsbeladung von Zeolith 13X bei 20 bar und 298 K wird anhand des Toth-Modells berechnet und sie beträgt 7,03 mol·kg⁻¹.

Im Unterschied dazu beträgt die mit dem Toth-Modell berechnete Gleichgewichtsbeladung von CMS CT350 bei 20 bar und 298 K nur 3,79 mol·kg⁻¹. Um einen Überblick über die CO₂-Aufnahmekapazität bei normalen Bedingungen (1 bar und 298 K) zu erhalten, können die Gleichgewichtsbeladung von CMS mit anderen gängigen Adsorbentien verglichen werden. Zum Vergleich werden die Gleichgewichtsbeladungen im Balkendiagramm 4.3 aufgetragen.

Die ausgewählten MOFs zeigen bei 1 bar und 298 K hohe CO₂-Sorptionskapazität aufgrund ihres deutlich größeren Porenvolumens gegenüber den CMS-Materialien. Mg-MOF-74 hat in diesem Fall die höchste CO₂-Sorptionskapazität von 8,6 mol·kg⁻¹ und die CO₂-Sorptionskapazität von Ni-MOF-74 liegt bei 7,1 mol·kg⁻¹. PEI-MIL-101-100 hat im Vergleich zu den dargestellten MOFs niedrigerer CO₂-Sorptionskapazität mit 5,0 mol·kg⁻¹. Die MOF Cu-BTC aus Aprea et al. [95] und CU-BTC aus Yazaydin et al. [96] sind ein mikroporöses Material. Der Unterschied zwischen beiden MOFs-Typen liegt darin, dass das MOF mit dem Typ CU-BTC von [96] in einer hydratisierten Form bereitgestellt wurde.

Die CO₂-Sorptionskapazität von Zeolith 13X ist im Vergleich zu Mg-MOF-74 und Ni-MOF-74 gering, aber höher als PEI-MIL-101-100 und diese liegt bei 6,52 mol·kg⁻¹. CMS haben die geringste CO₂-Adsorptionskapazität bei 1 bar und 298 K im Bereich zwischen 0,5 bis 2 mol·kg⁻¹. Das Si/Al-Verhältnis bei Zeolith 13X beeinflusst die Polarität und auch die Basizität der inneren Oberfläche der Mikroporen. Mit geringem Si/Al-Verhältnis von zirka 1,24 ist die Oberfläche der Mikroporen des Zeolith relativ basisch. Aus diesem Grund kann Zeolith 13X im Gegensatz zu CMS-Materialien eine bessere Interaktion mit saurem CO₂ bilden [95].

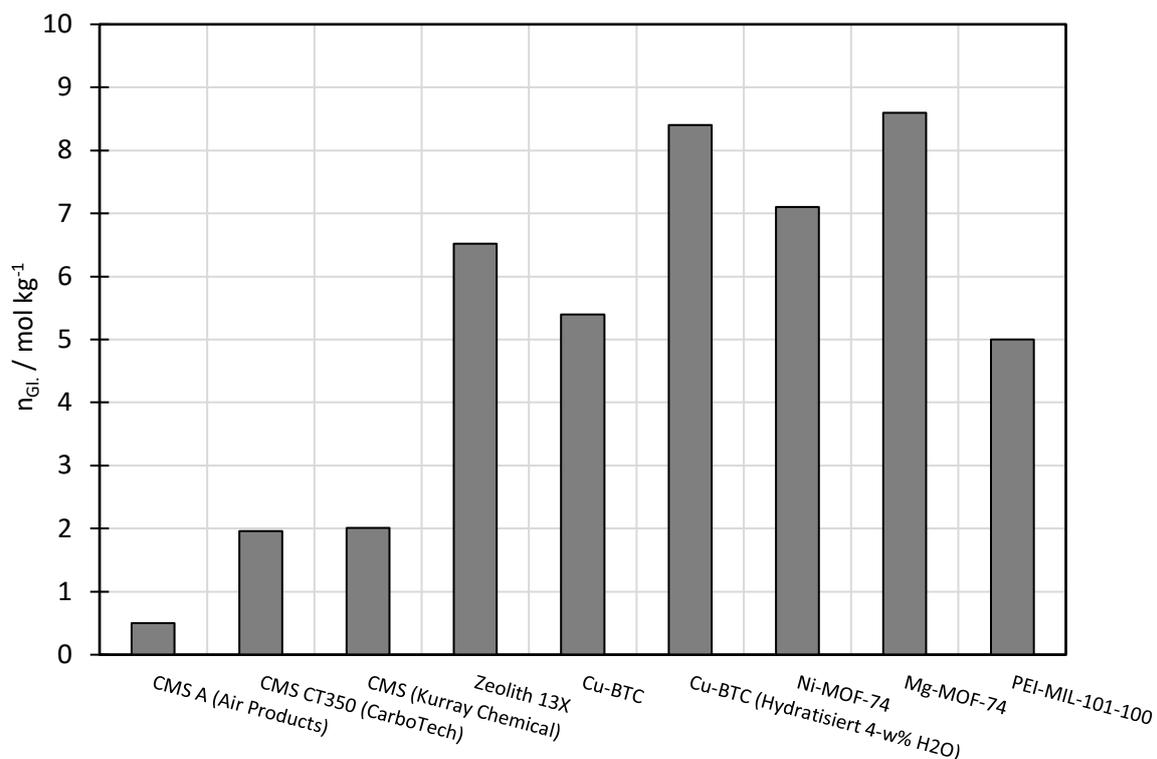


Abbildung 4.3: Vergleich der Gleichgewichtsbeladung von ausgewählten Adsorbentien. Quelle der Gleichgewichtsdaten: CMS A (1 bar; 303 K) aus [49]; CMS CT350 aus dieser Arbeit; CMS (Kurray Chemical) (1 bar; 298 K) aus [94]; Zeolith 13X aus (1 bar; 298 K) aus [93]; Cu-BTC (1 bar; 293 K) [95]; Cu-BTC (1 bar; 298 K) [96]; Ni-MOF-74, Mg-MOF-74 und PEI-MIL-101-100 (1 bar; 298 K) aus [97].

Aus diesem Vergleich ist zu sehen, dass CMS ihre konkurrenzfähige CO₂-Aufnahmekapazität gegenüber anderen gängigen Adsorbentien verlieren. Diese Aussage ist aber keine hinreichende Bedingung, um die allgemeine Eigenschaft der CMS als poröses Adsorbens zu bewerten.

Die niedrige CO₂-Aufnahmekapazität von CMS soll nur im Sinne des thermodynamischen Trenneffekts betrachtet werden. Der Grund der Zunahme der Sorptionskapazität bei MOFs gegenüber CO₂ liegt an der oftmals höheren spezifischen Oberfläche und ihres Porenvolumens. In Tabelle 4.1 sind die BET-Oberfläche und die Porenvolumen von MOFs und Zeolith aufgelistet.

Tabelle 4.1: Vergleich der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens

Material	Spezifische Oberfläche $a_{spez.} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen $v_{pore} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Quelle
Mg-MOF-74	1174*	0,648	[97]
Ni-MOF-74	936*	0,495	[97]
PEI-MIL-101-100	608,4*	0,292	[97]
CMS (Kurray Chemical)	436,8*	0,241 ^a	[94]
CMS CT350 (CarboTech)	400*	0,2	[77]
Cu-BTC	1400*	0,57	[95]
(Cu) ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) _{1,5} (Hydratisiert 4-w%)	2137 ^b	-	[96]

^{a)} Gemessen anhand der Dubinin-Radushkevich-Methode; * BET-Oberfläche; ^{b)} Langmuir-Oberfläche

In der Abbildung 4.4 werden die CH_4 -Sorptionisothermen an CMS CT350 dargestellt. Die Isothermen wurden nur bis 10 bar gemessen. In der semi-logarithmischen Darstellung in Abbildung 4.5 ist die gute Anpassung des Toth-Modells (im höheren und niedrigen Druckbereich) an die experimentell ermittelten Isothermen zu sehen. Die maximale Gleichgewichtsbeladung bei 10 bar und 313 K ist für CH_4 -Sorption $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Das zeigt deutlich, dass CMS CT350 bei 10 bar und 313 K geringere Sorptionskapazität gegenüber CH_4 aufweist. Die Gleichgewichtsbeladung für die CO_2 -Sorption beträgt $3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die Sorptionskapazität von CMS gegenüber CH_4 ist somit um 35,4 % geringer. Es ist wie in Analogie zur CO_2 -Sorption zu sehen, dass die Zunahme der Temperatur zur Abnahme der Gleichgewichtsbeladung führt. Aufgrund der langsamen Sorption von CH_4 an CMS bei 283 K und 293 K, wird die Isotherme für 293 K nicht experimentell ermittelt, sondern unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Toth-Parameter theoretisch bestimmt. In Tabelle 4.2 werden die Toth-Parameter für die CO_2 - und CH_4 -Sorption zusammengefasst.

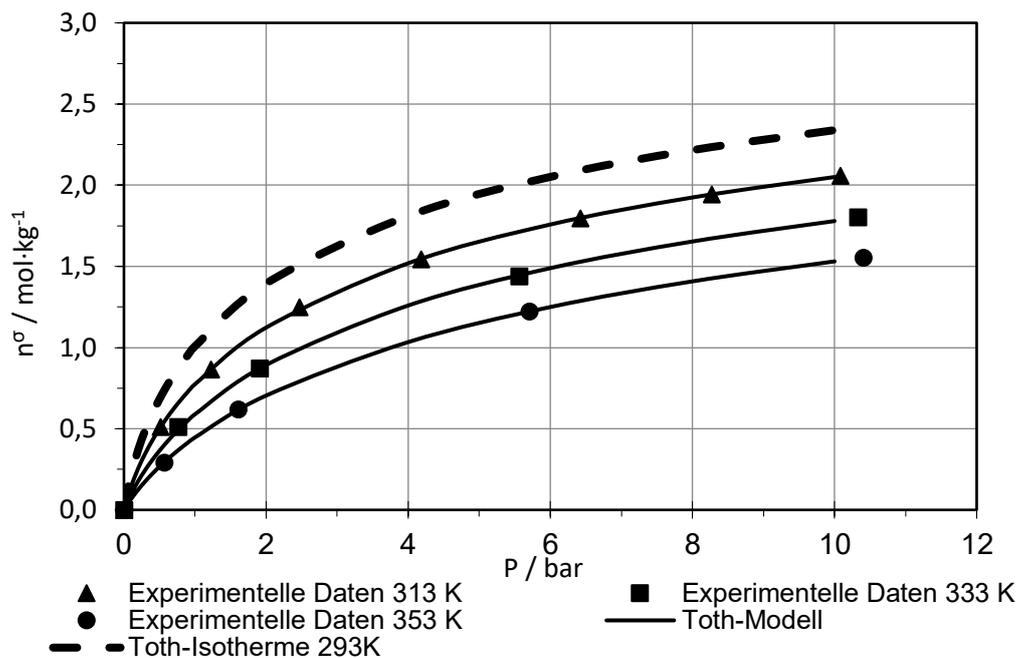


Abbildung 4.4: Normale Darstellung der CH_4 -Sorptionisothermen an CMS CT350 bei 283 K, 313 K, 333 K und 353 K.

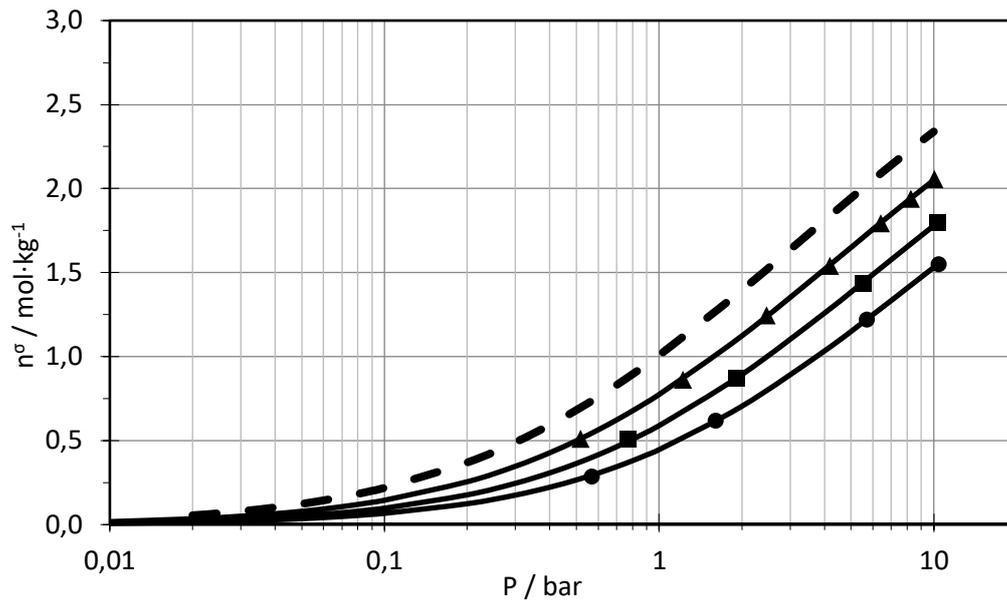


Abbildung 4.5: Semi-logarithmische Darstellung der CH₄-Sorptionsisothermen bei 293 K, 313 K, 333 K und 353 K.

Tabelle 4.2: Toth-Parameter für CO₂- und CH₄-Sorptionsisotherme.

Parameter	CO ₂			CH ₄			
	283 K	313 K	333 K	283 K	313 K	333 K	353 K
$n_{\max} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	4,859	4,6	4,354	3,762	3,531	3,315	3,111
$b(T) / \text{bar}^{-1}$	4,403	2,00	0,999	0,887	0,551	0,363	0,251
$\tau / -$	0,480	0,520	0,555	0,552	0,581	0,606	0,628

Anhand der Tabelle 4.2 ist erkennbar, dass der Heterogenitätsparameter $\tau(T)$ mit Zunahme der Temperatur deutlich zunimmt. Dieser Parameter liegt bei allen Messtemperaturen im Bereich kleiner als 1 und größer als 0. Dieser Parameter gibt Aufschluss über die energetische Inhomogenität des Adsorbens. Beim Vergleich der Heterogenitätsparameter $\tau(T)$ für die CO₂- und CH₄-Sorptionsisotherme ist es erkennbar, dass bei gleicher Temperatur der Parameter $\tau(T)$ für die CH₄-Sorptionsisotherme höher ist. Die CH₄-Sorptionsisothermen besitzen einen leicht s-förmigen Verlauf.

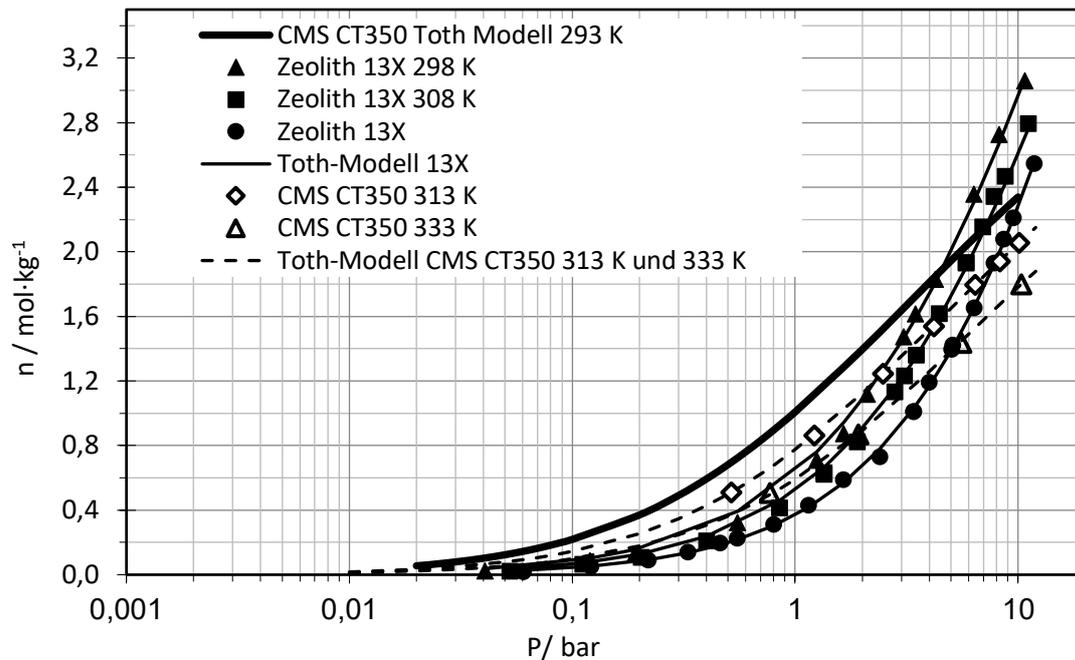


Abbildung 4.6: Vergleich der CH_4 -Sorptionsisothermen an CMS CT350 (CarboTech) und Zeolith 13X im Temperaturbereich 298 K bis 333K.

Die Gleichgewichtsbeladung für CMS CT350 bei diesem Zustand liegt bei $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, im Gegensatz dazu liegt die Gleichgewichtsbeladung für Zeolith 13X nur bei $0,6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Erst im höheren Druckbereich kann Zeolith 13X im Vergleich zu CMS CT350 mehr CH_4 aufnehmen, was zu einer deutlich höheren Sorptionskapazität gegenüber CMS CT350 führt.

4.2 Bestimmung der Sorptionsenthalpie

Die isostere Sorptionsenthalpie wird nach Clausius-Clapeyron berechnet. Der Verlauf der isosteren Sorptionsenthalpie bei konstantem Bedeckungsgrad wird in Abbildung 4.7 dargestellt. Anhand der Abbildung ist ersichtlich, dass die Verläufe der Sorptionsenthalpie mit Zunahme des Bedeckungsgrads abnimmt und beim Bedeckungsgrad größer als 0,9 gegen Null tendiert.

Der Verlauf in der Abbildung 4.7 verfügt über keine eindeutige Information über die Sorptionsenthalpie bei der sogenannten Nullbedeckung, da zur Darstellung dieser Verläufe der Bedeckungsgrad ab 0,01 begonnen wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten der Isothermen lassen sich die Sorptionswärmen bei Nullbedeckung ermitteln. Die Sorptionsenthalpie bei Nullbedeckung für CO_2 - und CH_4 -Sorptions an CMS CT350 in dieser Arbeit beträgt $30,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $20,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Sorptionsenthalpie für CO_2 - und CH_4 -Sorptions an verschiedenen Adsorbentien werden in der Tabelle aufgelistet und mit vorhanden Literaturdaten verglichen.

Tabelle 4.3: Erhaltene Sorptionsenthalpie von CO₂- und CH₄-Sorptions an CMS CT350 im Vergleich mit Literaturdaten.

$-\Delta h_{Ads} \text{ CO}_2 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	$-\Delta h_{Ads} \text{ CH}_4 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	Adsorbens	Quelle
30,1	20,3	CMSCT350 (CarboTech)	Diese Arbeit
30,2	18,1	CMS CT350 (CarboTech)	Möller et al. [47]
21,8	7,1 – 25,5	CMS T3A (Takeda)	Bae et al. [48]
22,0	20,6	Norit R1 Extra (Aktivkohle)	Himeno et al. [98]
17,8	18,3	Aktivkohle A	Himeno et al. [98]
26,8	18,2	CMS MSC-3K-161 (Shirasagi)	Watson et al. [99]
37,2	15,2	Zeolith 13X	Cavenati et al. [93]
38,947	33,674	CMS MSC-3K-161 (Takeda)	Cavenati et al. [100]

Anhand der Daten in Tabelle 4.3 kann festgestellt werden, dass die Sorptionsenthalpie für die CO₂-Sorptions an CMS größer als für die Sorptions von CH₄ ist. Die hohe Sorptionsenthalpie für die CO₂-Sorptions kann darauf hinweisen, dass das CMS eine starke Sorptionsaffinität gegenüber CO₂ im Vergleich zu CH₄ hat. Die in dieser Arbeit erhaltene Sorptionsenthalpie für die CO₂-Sorptions an CMS CT350 ist mit der Literaturdaten von Möller et al. sehr gut vergleichbar. Der Unterschied des Betrags der Sorptionsenthalpie zwischen den einzelnen CMS-Typen kann an der Variation der Parameter während der Herstellungsprozedur des CMS liegen. Zum Beispiel können die Temperatur oder der Ausgang-Precursor einen Einfluss auf die Oberflächenstruktur haben, sodass die Affinität des Adsorbens gegenüber dem Adsorptiv verändert werden kann [47].

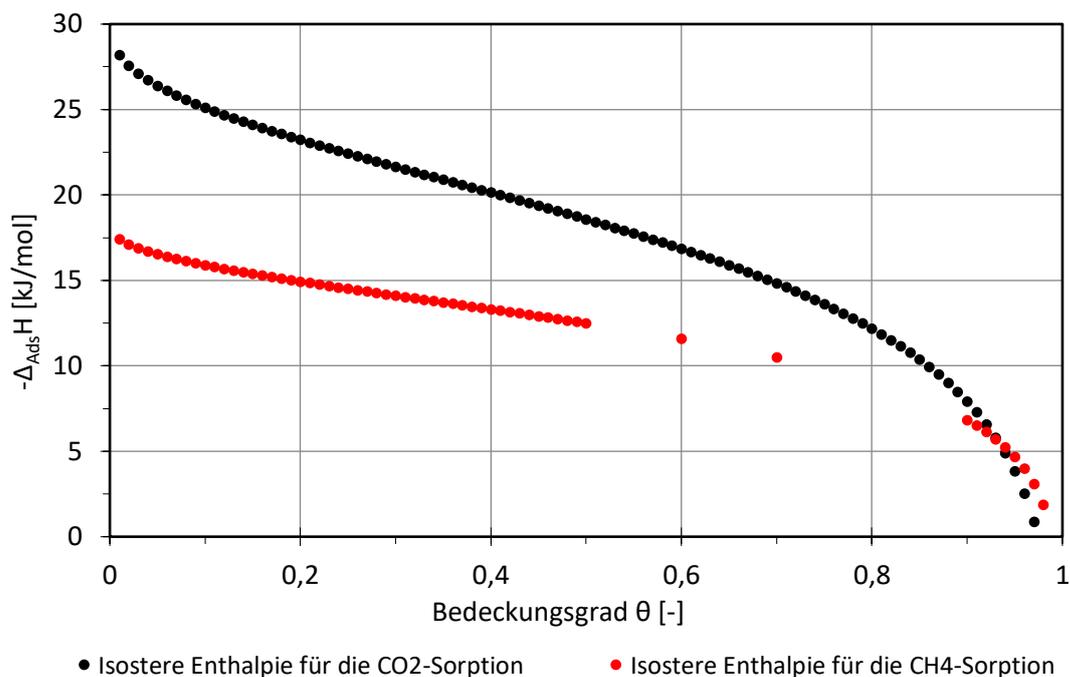


Abbildung 4.7: Verlauf der isosteren Sorptionsenthalpie von der CO₂- und CH₄-Sorptions.

4.3 Ergebnisse zur Untersuchung der Sorptionskinetik

In diesem Teilkapitel werden die Messergebnisse zur Sorptionskinetik anhand der statischen Messung (Gravimetrie) und dynamischen Messung vorgestellt. Die Uptakekurven werden qualitativ bewertet. Zur qualitativen Auswertung werden die Messdaten von der CO₂-Sorptionskinetikmessung bei 293 K und CH₄-Sorptionskinetikmessung bei 313 K als Beispiel entnommen. Aus der qualitativen Bewertung sollten die Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

4.3.1 Qualitative Bewertung der Uptake-Kurve

Der Uptake $\Psi(t)$ ist eine relative Masseänderung als Funktion der Zeit und wird wie folgt definiert:

$$\Psi(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0} \quad 4-1$$

Dabei ist $m(t)$ die aktuelle Masse, m_0 ist die Anfangsmasse und m_∞ die Gleichgewichtsmasse. Die Darstellung einer Uptakekurve der CO₂-Sorptions nach Druckerhöhung von 0,002 aus 0,016 bar und 0,12 bar auf 0,34 bar und Desorption (Releasekurve) nach dem Druckablass von 0,016 bar auf 0,002 bar und 0,34 bar auf 0,12 bar kann in Abbildung 4.8 und 4.9 wiedergegeben werden. Anhand der Darstellung kann gesehen werden, dass die Sorptions- und Desorptionsmessungen ein reproduzierbares Ergebnis liefern, weil der erste, zweite und dritte Sorptions- und Desorptionsschritt gut aufeinander liegen. Die Uptakekurven steigen innerhalb von 3 Minuten schnell an, danach konvergieren sie gegen eins.

Die benötigte Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes beträgt 30 Minuten. Die Uptake- und die Releasekurve kreuzen sich fast genau beim halben relativen Uptake ($\Psi=0,5$). Beim halben relativen Uptake nimmt das Adsorbens 50 % der maximalen Beladung mit Adsorptiv unter den gewählten Gleichgewichtsparametern Druck und Temperatur auf. Die dafür benötigte Zeit wird als halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) bezeichnet. Sollte die Desorptionskurvenfunktion dem inversen Verlauf der Adsorptionskurvenfunktion entsprechen, besitzen die Desorption und Sorption bei Ψ gleich 0,5 die gleiche halbe Zeit $t_{0,5}$. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann die Sorption als reversible Prozess mit gleicher Sorptionsgeschwindigkeit betrachtet werden [32].

Anhand der Messergebnisse zur CO₂-Sorptions für den Drucksprung von 0,002 bis 0,016 bar und von 0,12 bar auf 0,34 bar bei 293 K ist erkennbar, dass die Desorption und Sorption nicht die gleiche halbe Zeit $t_{0,5}$ besitzen, obwohl die beiden Uptakekurve in der Abbildung 4.8 und 4.9 identisch aussehen. Dieses Ergebnis weist auf die nicht Linearität der Isotherme hin, die besonders beim größerem Drucksprung zum Beispiel bei 0,12 bis 0,34 bar zu sehen ist. Die $t_{0,5}$ -Werte für den Drucksprung 0,002 bis 0,016 bar und 0,12 bis 0,34 bar können der Tabelle 4.4 und 4.5 entnommen werden.

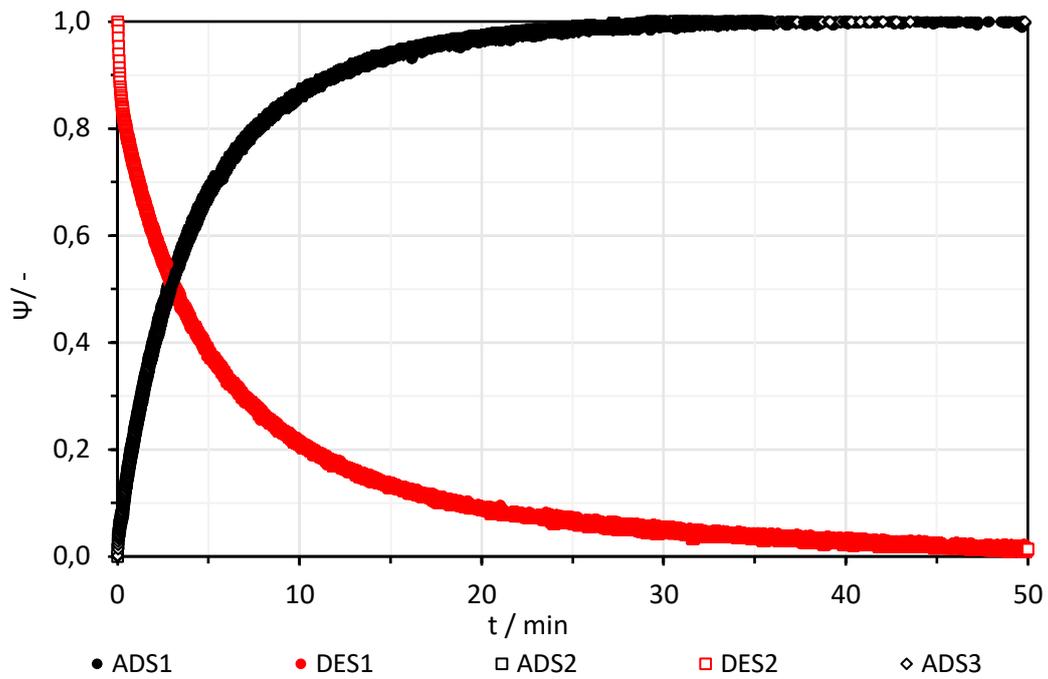


Abbildung 4.8: Relativer Uptake eines Adsorptions- und Desorptionsschritts (0,002 – 0,016 bar) von CO₂ an CMS CT350 (CarboTech) bei 293 K.

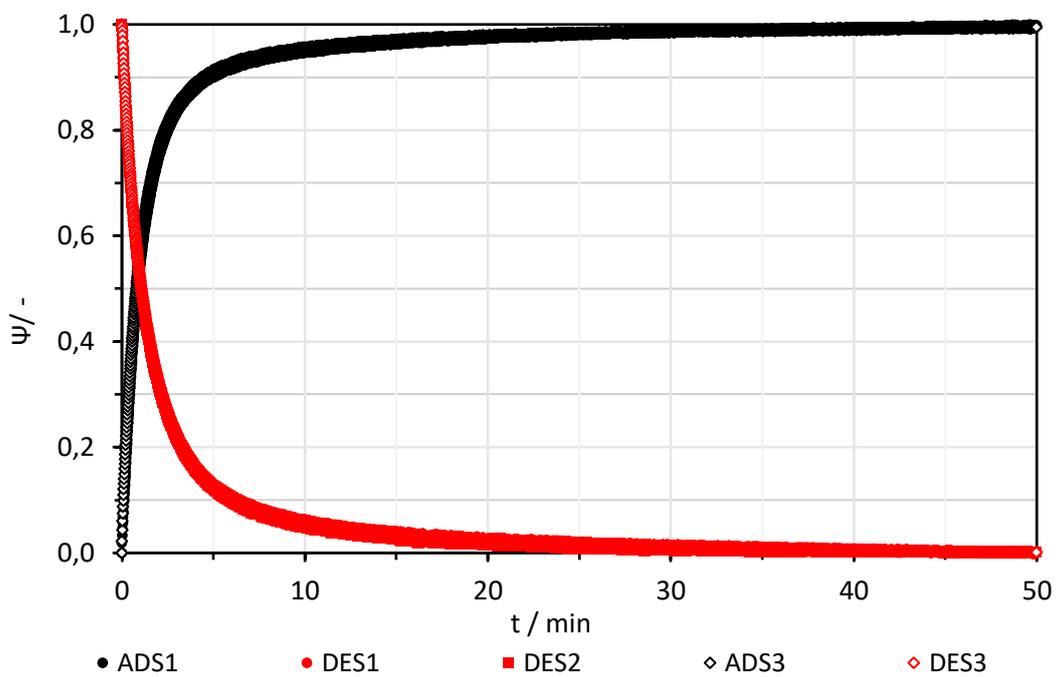


Abbildung 4.9: Relativer Uptake eines Adsorptions- und Desorptionsschritts (0,12 - 0,34 bar) von CO₂ an CMS CT350 (CarboTech) bei 293 K.

Tabelle 4.4: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,002 bis 0,016 bar bei 293 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$
1	0,501	2,94	1	0,5	3,1982
2	0,500	2,804	2	0,501	3,072
3	0,501	2,915	3	-	-
Mittelwert	0,501	2,886		0,5005	3,135

Tabelle 4.5: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,12 bis 0,34 bar bei 293 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$
1	0,500	0,873	1	0,5	1,062
2	-	-	2	0,503	1,037
3	0,501	0,795	3	0,500	1,074
Mittelwert	0,501	0,834		0,5001	1,058

Um den Einfluss der Druckerhöhung auf den Sorptionsprozess zu untersuchen, können die Uptake- und Releasekurven der CO_2 -Sorption für alle Druckschritte bei 293 K in Abbildung 4.10 dargestellt werden. Es ist wichtig anzumerken, dass alle Messungen nach 50 Minuten beendet wurden. Um die Uptakekurven übersichtlich darzustellen, wird die Zeitachse in Abbildung 4.10 nur bis 15 Minuten dargestellt. Von der Abbildung 4.10 ist ersichtlich, dass durch die Erhöhung des Druckschritts die Uptakekurven stark zu niedrigen Zeiten verschoben sind.

Bei einer Druckerhöhung von 0,947 bis 2,64 bar steigt die Kurve rasch an und konvergiert bereits ab halber Minute gegen eins. Die Druckerhöhung könnte daher einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Sorption haben.

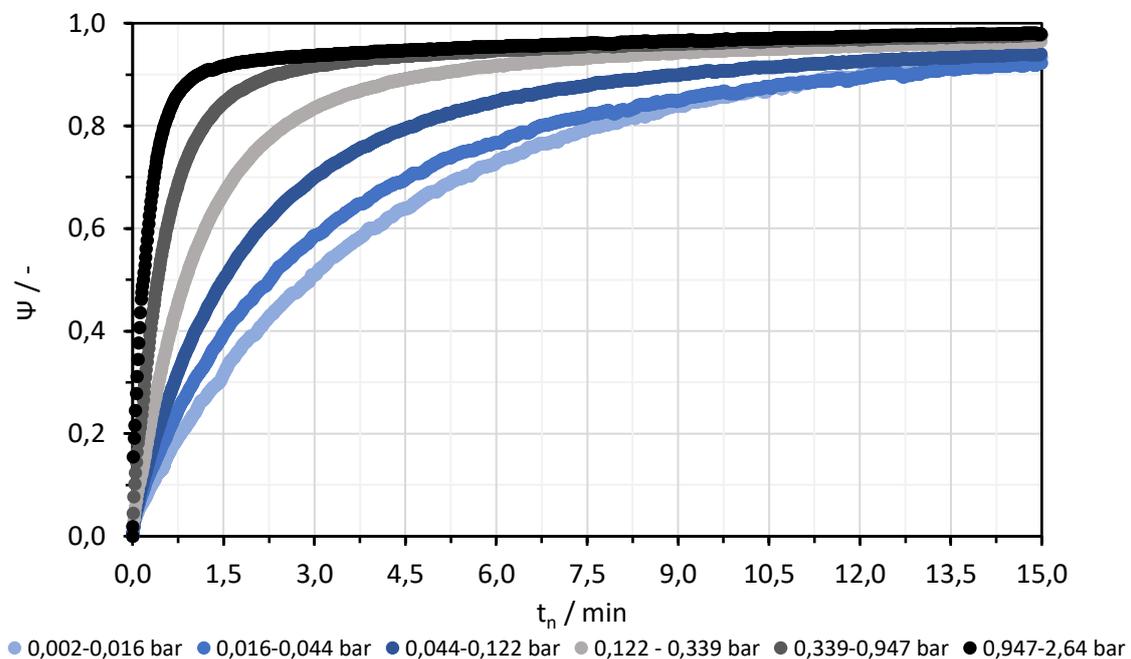


Abbildung 4.10: Uptakekurven von CO_2 -Sorption für alle Druckschritte bei 293 K.

Als eine weitere qualitative Methode zur Bewertung der Messergebnisse können zum Beispiel die berechneten Uptake-Daten (Ψ) in Form $(1-\Psi)$ und des natürlichen Logarithmus $\ln(1-\Psi)$ umgerechnet werden und gegen die zeitlich normierte Sorptionsdauer t_n aufgetragen. Aus der entsprechenden Auftragungsmethode ergibt sich die Abbildung 4.11. Die normierte Zeitdauer in der Abbildung 4.11 wird nur bis 15 Minuten dargestellt. Aus rein qualitativer Beobachtung ist ersichtlich, dass die Kurve für den kleineren Drucksprung von 0,002 bis 0,016 bar fast eine Form des linearen Verlaufs besitzt. Die Kurve nimmt mit Zunahme der Druckerhöhung steil ab. Beim größeren Drucksprung von 0,016 bis 0,44 bar beginnt die Kurve im Kurzzeitbereich zu konvergieren. Eine leichte Verkrümmung der Kurve kann beim Drucksprung von 0,044 bis 0,122 bar beobachtet werden und beim Drucksprung von 0,22 bis 0,339 ist diese Verkrümmung deutlicher zu sehen. Die Verkrümmung der Kurve nimmt beim Drucksprung von 0,339 bis 0,947 bar stark zu. Ein Wendepunkt (Knickpunkt) ist besonders bei sehr hohem Drucksprung zu sehen. Im Langzeitbereich nimmt die Kurve weiter linear ab.

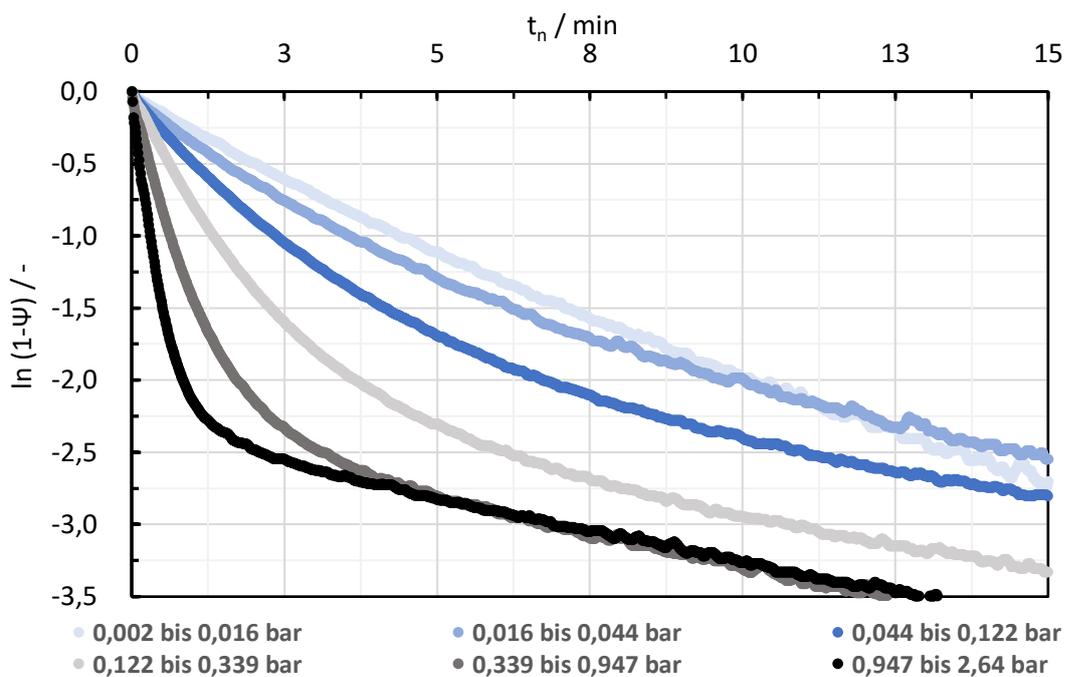


Abbildung 4.11: Plot von t_n gegen $\ln(1-\Psi)$ für CO_2 -Sorption an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 293 K.

Infolge des Sorptionsvorgangs wird Wärme freigesetzt. Die Wärme wird aus den Adsorbenspartikeln in die Umgebung und auch in den Metallteil des Probenbehälters abtransportiert. Im Fall der CO_2 -Sorption ist der Stofftransport schnell, sodass die Wärme noch nicht vollständig abgeführt werden kann. Es kommt dadurch zur Erhöhung der Temperatur der Adsorbenspartikeln, welche die Form der Uptakekurve als auch die Beladungskapazität stark beeinflussen. Der Knickpunkt bei der Kurve kann auf den Wärmeeffekt und die nicht Linearität der Isotherme hinweisen. Je höher der Druck ist, umso mehr Adsorptivmoleküle diffundieren in die Poren und somit vergrößert sich der Wärmeeffekt.

Im Allgemeinen kann die Sorptionsgeschwindigkeit an CMS von 2 verschiedenen Mechanismen beeinflusst werden, nämlich durch eine vorhandene Oberflächenbarriere und durch die Diffusion in die Mikroporen [94].

Zur Untersuchung des Vorhandenseins einer Oberflächenbarriere bei bestimmten Bedingungen können die ermittelten Uptakekurven Ψ über $\sqrt{t_n}$ aufgetragen werden. Diese Darstellung erlaubt die qualitative Bewertung zur möglichen auftretenden Oberflächenbarriere bei der Sorption. In Abbildung 4.12 wird der Plot von Ψ über $\sqrt{t_n}$ dargestellt. Bei allen Drucksprüngen ist ein S-förmiger Kurvenverlauf zu sehen. Im Kurzzeitbereich ist ein Wendepunkt ersichtlich. Dieser s-förmige Verlauf weist auf die Anwesenheit einer Oberflächenbarriere während des Sorptionsprozesses hin. Bei großen Drucksprüngen und somit größerer Triebkraft ist der S-förmige Kurvenverlauf jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Aus der qualitativen Bewertung der Uptakekurve in der Abbildung 4.12 kann schlussgefolgert werden, dass die Oberflächenbarriere die Geschwindigkeit des Sorptionsprozesses kontrolliert.

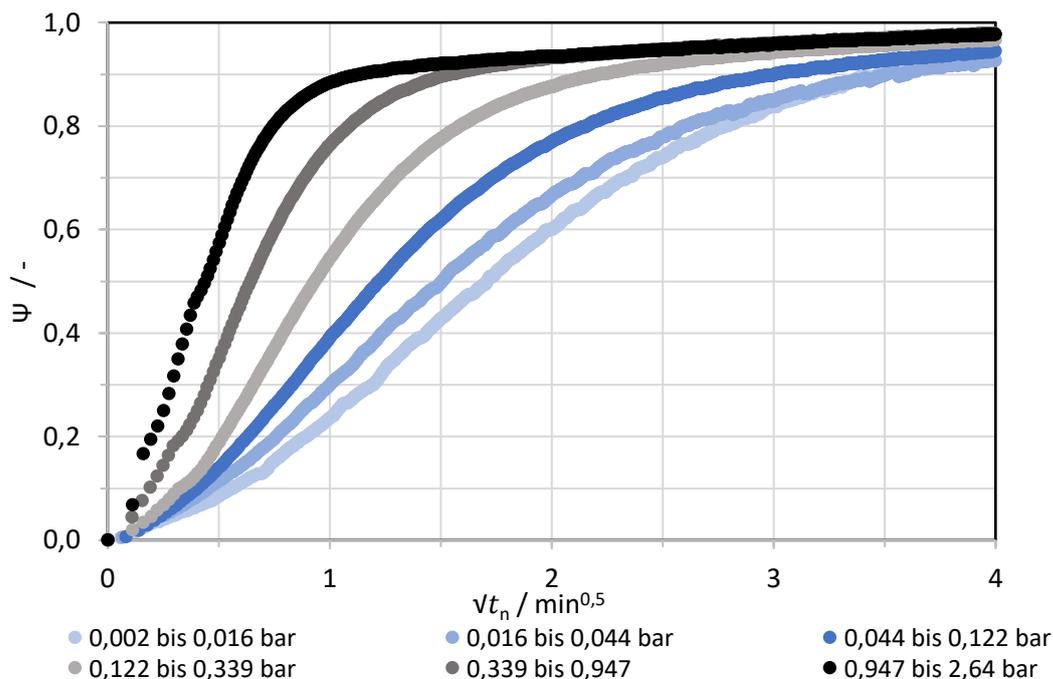


Abbildung 4.12: Plot von Ψ über $\sqrt{t_n}$ für CO_2 -Sorption an CMS CT350 bei allen Drucksprüngen und bei 293 K.

Ein Vergleich der Uptakekurven der CO_2 -Sorption bei 283 K, 293 K und 313 K ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Zum Vergleich werden die berechneten Uptakes für den Druckschritt beim gleichen chemischen Potential (17,5 bis 15 kJ mol^{-1}) entnommen. Für die CO_2 -Sorption bei 283 K, 293 K und 313 K entspricht der Wert des chemischen Potentials der Druckerhöhung von 0,027 auf 0,077 bar, 0,044 auf 0,122 bar und 0,110 auf 0,286 bar. Anhand der Abbildung ist erkennbar, dass sich die Uptakekurven durch Temperaturerhöhung nach links verschieben. Aus der qualitativen Auswertung dieser Messergebnisse kann gesehen werden, dass die Zunahme der Temperatur einen Einfluss auf die Sorptionskinetik hat. Anhand dieser qualitativen Auswertung kann schlussgefolgert werden, dass die Kinetik der Sorption ein aktivierter Prozess ist.

Als weitere qualitative Bewertung wird ein Vergleich von der CO_2 - und CH_4 -Uptakekurve in der Abbildung 4.14 dargestellt. Zum Vergleich werden die berechneten Uptakes für den Druckschritt beim gleichen chemischen Potential ($25,5$ auf 20 kJ mol^{-1}) entnommen. Wie in der Abbildung gezeigt ist, liegt die CH_4 -Uptakekurve sehr weit unterhalb der CO_2 -Uptakekurve.

Die CH_4 -Sorptionskinetik ist durch die langsame Kinetik gekennzeichnet. Innerhalb von einer Stunde erreicht die CH_4 -Uptakekurve lediglich 10 % der Gesamtbeladung bei den gewählten Gleichgewichtsbedingungen. Für die CH_4 -Sorptionskinetik wurden ca. 80 h bis zum Gleichgewichtszustand benötigt. Bei der CH_4 -Sorptionskinetik an CMS steht somit ausreichend Zeit zur Verfügung, um den Wärmeeffekt während des Prozesses auszugleichen, da der Stofftransport in die Poren langsam dauert. Deshalb lässt sich kein Wendepunkt (Knickpunkt) im Kurzzeitbereich beim Plot von t_n gegen $\ln(1-\Psi)$ feststellen. Der Plot von $\ln(1-\Psi)$ gegen t_n für die CH_4 -Sorptionskinetik an CMS bei 313 K wird in Abbildung 4.15 dargestellt. Anhand dieser Abbildung ist erkennbar, dass die Kurve die Gestalt eines linearen Verlaufs einnimmt.

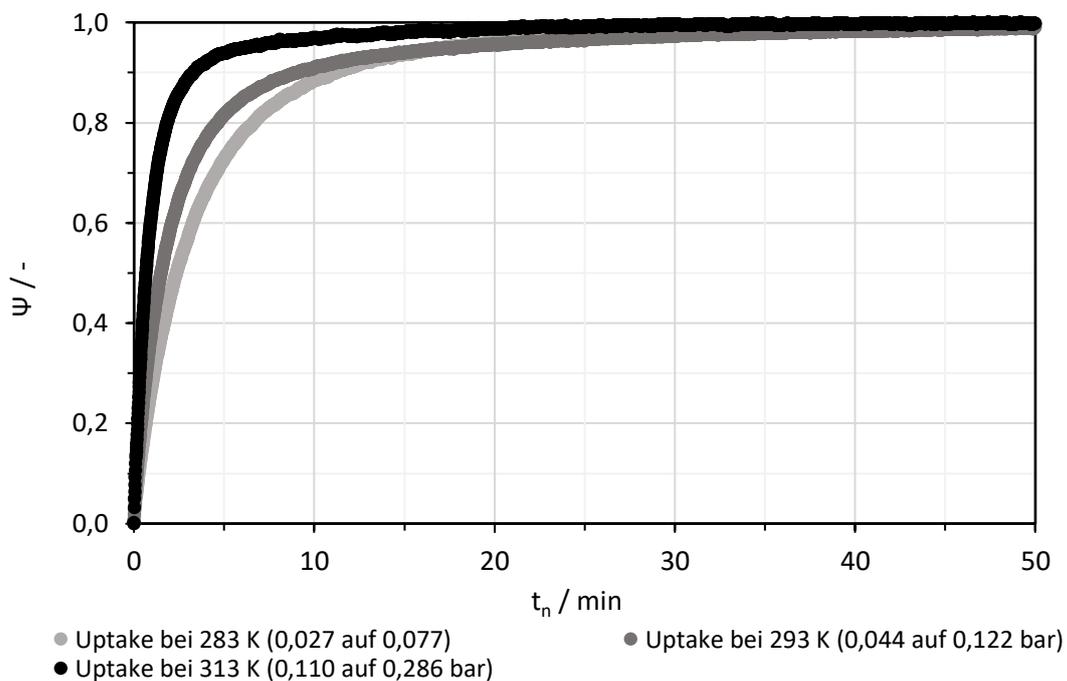


Abbildung 4.13: Uptakekurve für CO_2 -Sorptionskinetik bei 283 K, 293 K und 313 K und bei gleichem chemischen Potential ($17,5 \text{ kJ}$ bis 15 kJ mol^{-1}).

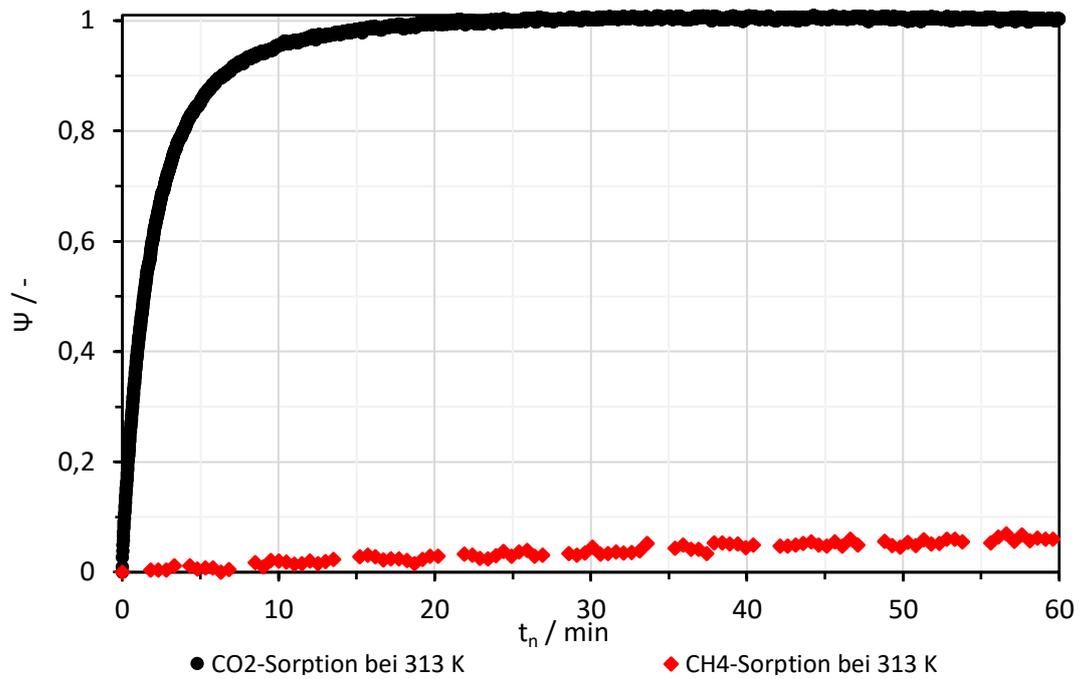


Abbildung 4.14: Uptake-Vergleich von CO₂- und CH₄-Sorption bei 313 K.

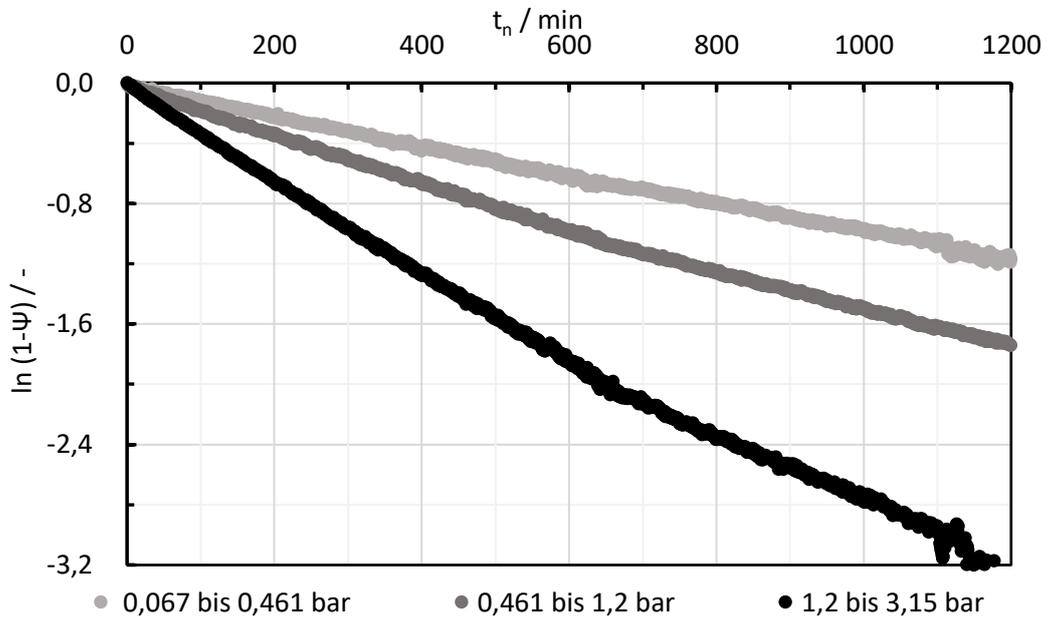


Abbildung 4.15: Plot $\ln(1-\Psi)$ gegen t_n für die CH₄-Sorption für alle Druckschritte bei 313 K.

Des Weiteren soll am Ende dieses Teilkapitels eine einfache Form der Quantifizierung der mikroporösen Diffusionszeitkonstante $\left(\frac{D\mu}{r^2}\right)$ diskutiert werden. Die mikroporöse Diffusionszeitkonstante repräsentiert die Mobilitätsparameter der Diffusion in den Mikroporen als Gesamtparameter für das CMS [42].

Da der CO₂-Sorptionsprozess als ein nichtisothermer Prozess und die Oberflächenbarriere als der geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet werden kann, sollen zur Ermittlung der mikroporöse Diffusionszeitkonstante die nichtisotherme Modelle (z.Bsp. der LDF-Ansatz nach Sircar, S. [101]) zur Modellierung und zur Erhaltung der mikroporösen Diffusionszeitkonstante angewandt werden. Die Modellierung des Prozesses mit einem mathematischen Modell wird allerdings in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, deshalb wird für diese Arbeit eine strenge Annahme bei der Bestimmung der mikroporösen Diffusionszeitkonstante getroffen. Es wird dabei angenommen, dass die mikroporöse Diffusionszeitkonstante zum Umkehrwert der halben Zeit der Sorption $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ proportional ist. Es wurde bereits gezeigt, dass die Diffusion in den Mikroporen ein aktivierter Prozess ist. Die mikroporöse Diffusionszeitkonstante zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben lässt.

$$\left(\frac{\partial \ln\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p = -\frac{E_a}{R_g} \quad 4-2$$

In Abbildung 4.16 werden als Beispiel sechs verschiedene Plots der linearisierten Arrhenius-Gleichung für drei verschiedenen Druckpunkte für die CO₂- und CH₄-Sorptions dargestellt. Auf der linken und rechten vertikalen Achse sind die $\ln\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ -Werte jeweils für CO₂ und CH₄ aufgetragen. Diese Werte werden gegen 1/T aufgetragen.

Der linke Term in der Gleichung 4-2 entspricht der Steigung der Gerade, daraus lässt sich die Aktivierungsenergie berechnen. Anhand der Abbildung 4.16 wird ersichtlich, dass die Temperaturzunahme bei konstantem Druck zur Erhöhung des Faktors $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ führt und sich somit die mikroporöse Diffusionszeitkonstante $\left(\frac{D_\mu}{r^2}\right)$ ebenfalls erhöht. Je größer die Konstante ist, desto schneller erreicht ein Sorptionsprozess die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$). Beim niedrigen Druck ist der Faktor $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ im Gegensatz zum größeren Druck kleiner, deshalb wird die mikroporöse Diffusionszeitkonstante kleiner. Es ist erkennbar, dass der Faktor $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ für die CH₄-Sorptions bei 1 bar und 313 K im Vergleich zur CO₂-Sorptions einen deutlich geringeren Wert zeigt. Der geringere Wert weist darauf hin, dass der CH₄-Stofftransport in die Mikropore sehr langsam dauert.

Für weitere fortgesetzte Diskussion können die Verläufe der Aktivierungsenergie der CO₂- und CH₄-Sorptions in Abhängigkeit vom Druck in Abbildung 4.17 dargestellt werden. Die Aktivierungsenergie für die CO₂- und CH₄-Sorptions liegt im Bereich 23,8 bis 3,6 kJ mol⁻¹ und 39,5 bis 29,7 kJ·mol⁻¹. Der Verlauf der Aktivierungsenergie nimmt im Druckbereich von 0 bis 0,25 bar stark ab. Bei 1 bar beträgt die Aktivierungsenergie für CO₂ 8,8 kJ·mol⁻¹, während sich für CH₄ 32,8 kJ·mol⁻¹ ergeben. Möller et al. [47] erhielten für CO₂ und CH₄ am CMS CT350 Aktivierungsenergien bei 1 bar von 7,9 kJ·mol⁻¹ und 41,0 kJ·mol⁻¹. Park et al. [94] erhielt die Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängige für CO₂ von 19,9 kJ·mol⁻¹.

Die aus dieser Arbeit erhaltenen Aktivierungsenergien zeigen deutlich höheren Wert. Dieser Unterschied kann an der gewählten Prozedur und dem angewandten mathematischen Modell zur Modellierung des Prozesses liegen.

Aus diesem Grund ergeben sich unterschiedliche mikroporöse Diffusionszeitkonstante, die die Berechnung der Aktivierungsenergie beeinflussen. Trotz dieser Unterschiede ist das Ergebnis aus dieser Arbeit mit dem Literaturwert von Möller et al. vergleichbar.

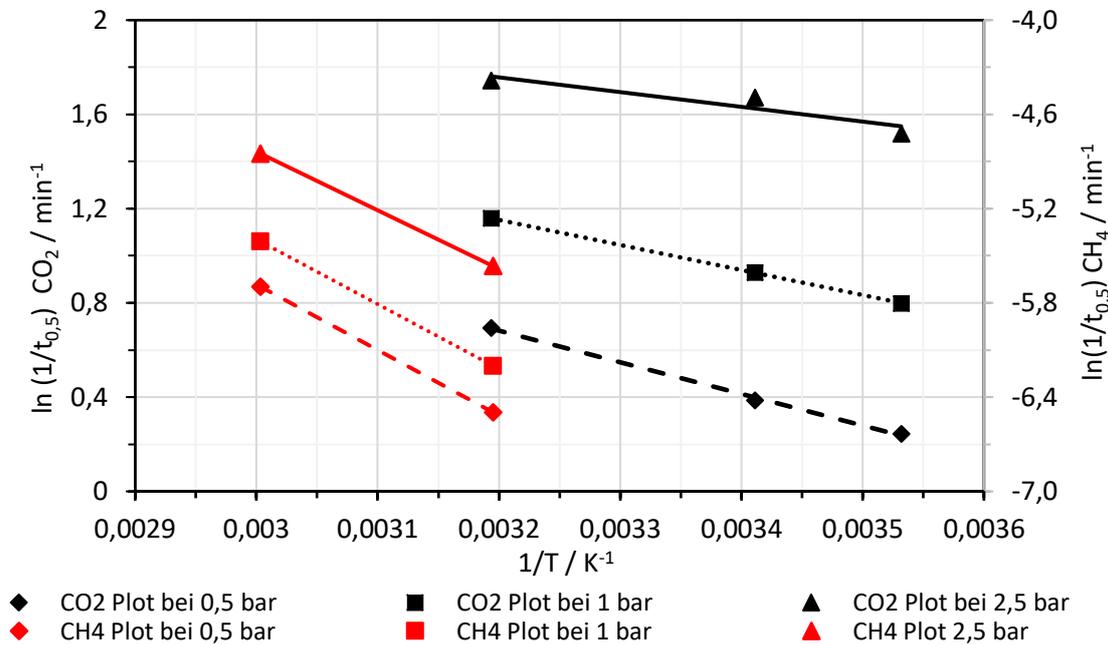


Abbildung 4.16: Plot von $\ln\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ gegen $\left(\frac{1}{T}\right)$ für die CO_2 -Sorption bei 283 K, 293 K, 313 K und für die CH_4 -Sorption bei 313 K und 333 K bei konstantem Druck (0,5 bar, 1 bar und 2,5 bar).

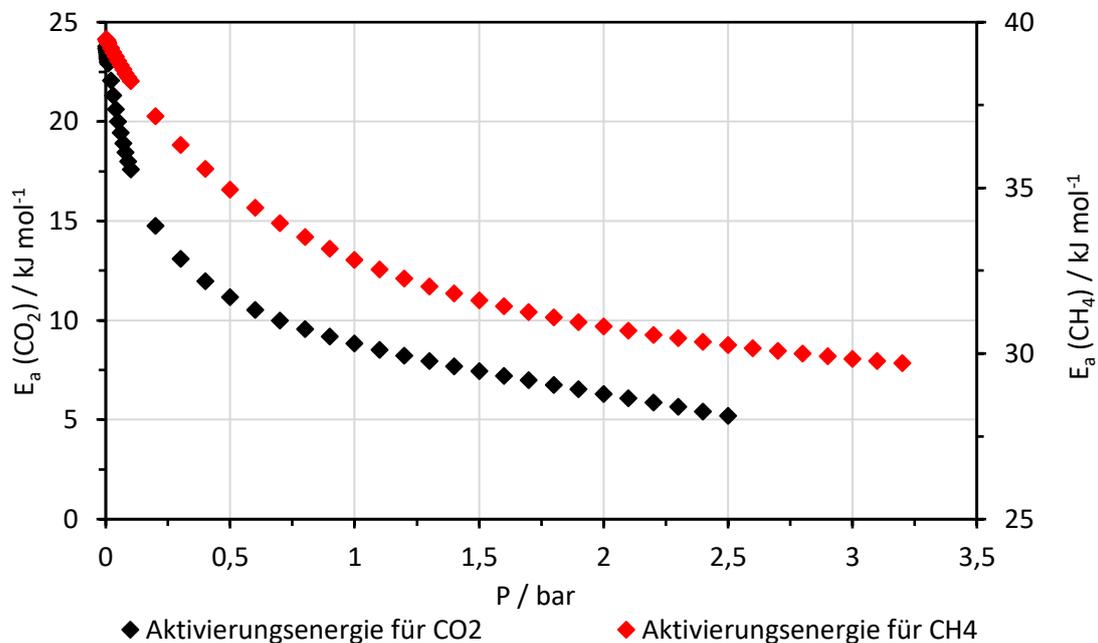


Abbildung 4.17: Verlauf der Aktivierungsenergie von CO_2 - und CH_4 -Sorption im Druckbereich von 0 bis 3,5 bar.

4.3.2 Untersuchung der Qualität und Plausibilität der Uptakekurve

Um die Qualität bzw. die Plausibilität von den im vorherigen Unterkapitel dargestellten Uptakekurven zu bewerten, werden die theoretisch ermittelten Isothermen anhand der statischen Gleichgewichtsmessung und der Uptake-Messung verglichen. Der Vergleich der Isotherme wird in Abbildung 4.18 logarithmisch dargestellt.

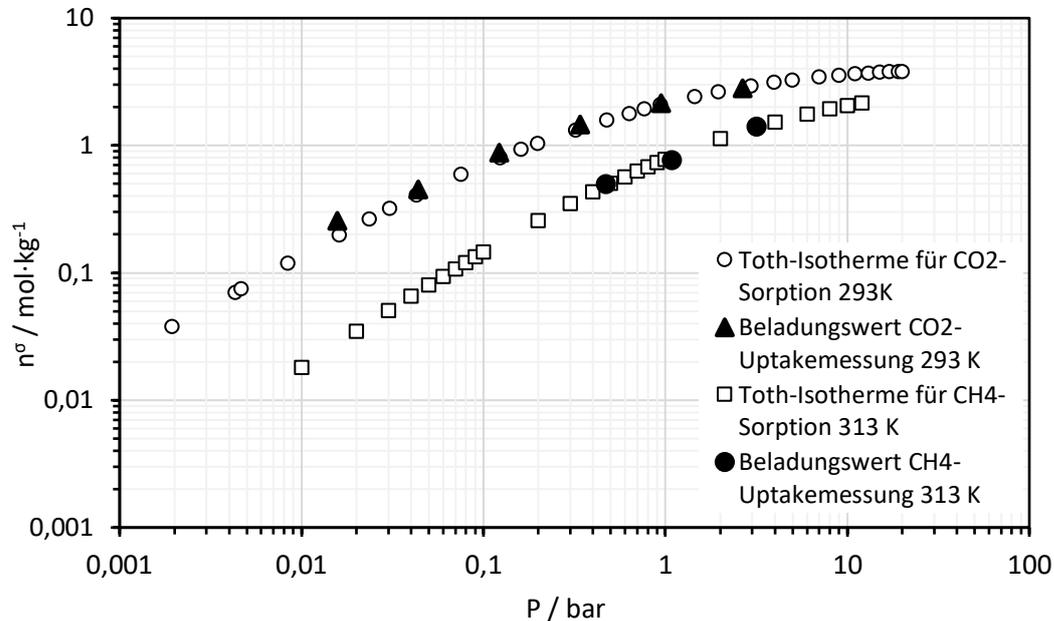


Abbildung 4.18: Vergleich von ermittelter Isotherme von CO₂ und CH₄ anhand der Gleichgewichtsmessung und der Uptake-Messung bei 293 K und 313 K.

Die Messergebnisse der Uptake-Messung im Gleichgewichtszustand bei jedem Drucksprung werden in entsprechende Beladungswerte umgerechnet. Liefern die Uptake-Daten ein plausibles Ergebnis, sollen die berechneten Beladungswerte aus der jeweiligen Uptake-Messung und die Beladungswerte anhand der Gleichgewichtsmessung (Isotherme) vergleichbar sein. Hierbei werden zur qualitativen Auswertung die experimentell ermittelten Isothermen mit den Messergebnissen zur Uptake-Messung für die CO₂-Sorption bei 293 K und für die CH₄-Sorption bei 313 K als Beispiel entnommen. Da die Sorptionsmessung für die CO₂-Uptakemessung insgesamt 3-Mal durchgeführt wurde, wird davon der Mittelwert gebildet. Anhand der Abbildung 4.18 ist erkennbar, dass die ermittelten Beladungswerte aus den Uptake-Messungen den Verlauf der Sorptionsisotherme gut beschreiben.

4.4 Ergebnisse zur dynamischen Sorption-Messung

Abschließend wurden Experimente zur Ermittlung der Durchbruchcharakteristik von CO₂ aus einem CH₄-reichen Gasstrom durchgeführt. Mit gleichem Volumenverhältnis von 1:1 wurde die dynamische Sorptionsmessung von CO₂ und CH₄ an CMS CT350 in Gegenwart von 20%-Helium als Trägergas bei 313 K und einem Gesamtdruck von 1 bar, 5 bar und 10 bar durchgeführt. Die Durchbruchkurven und die Temperaturprofile der dynamischen Sorptionsmessungen bei 313 K sowie bei allen Drücken werden in Abbildung 4.19, 4.20 und 4.21 dargestellt.

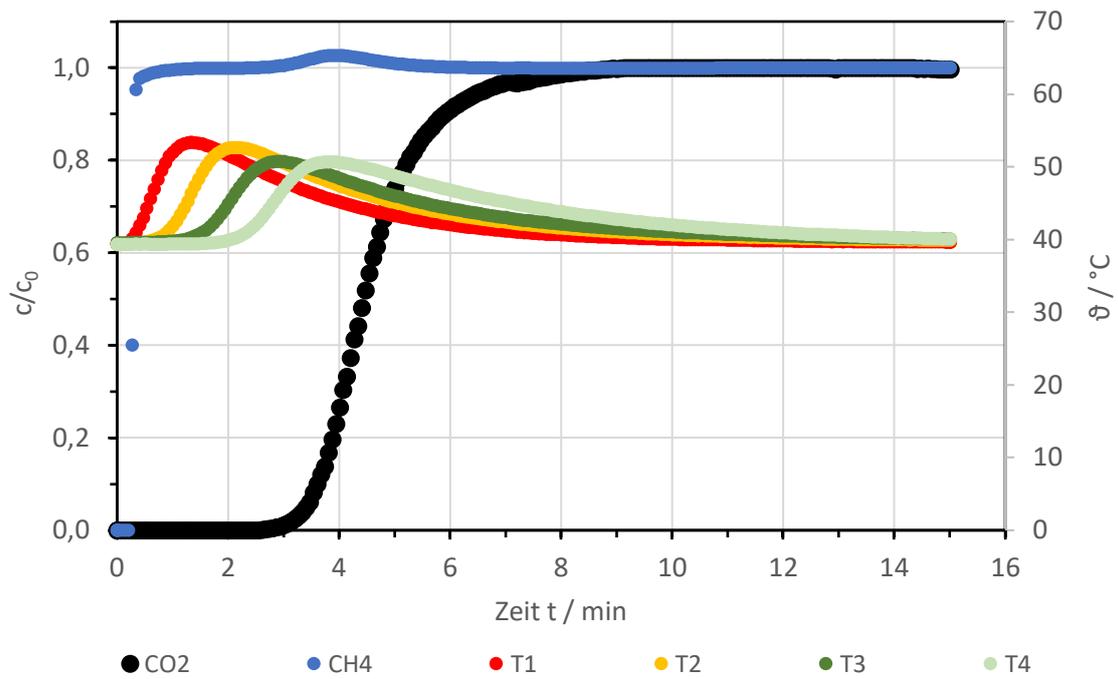


Abbildung 4.19: Temperaturprofile und Durchbruchkurve von CO₂ und CH₄ bei 313 K und 1 bar.

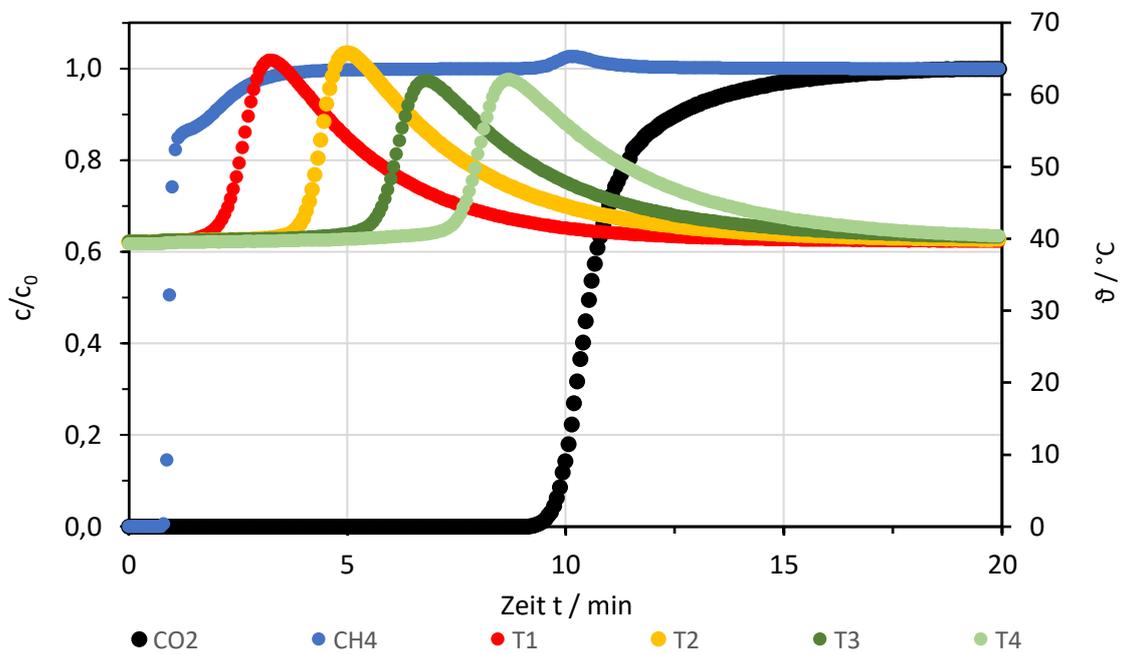


Abbildung 4.20: Temperaturprofile und Durchbruchkurve von CO₂ und CH₄ bei 313 K und 5 bar.

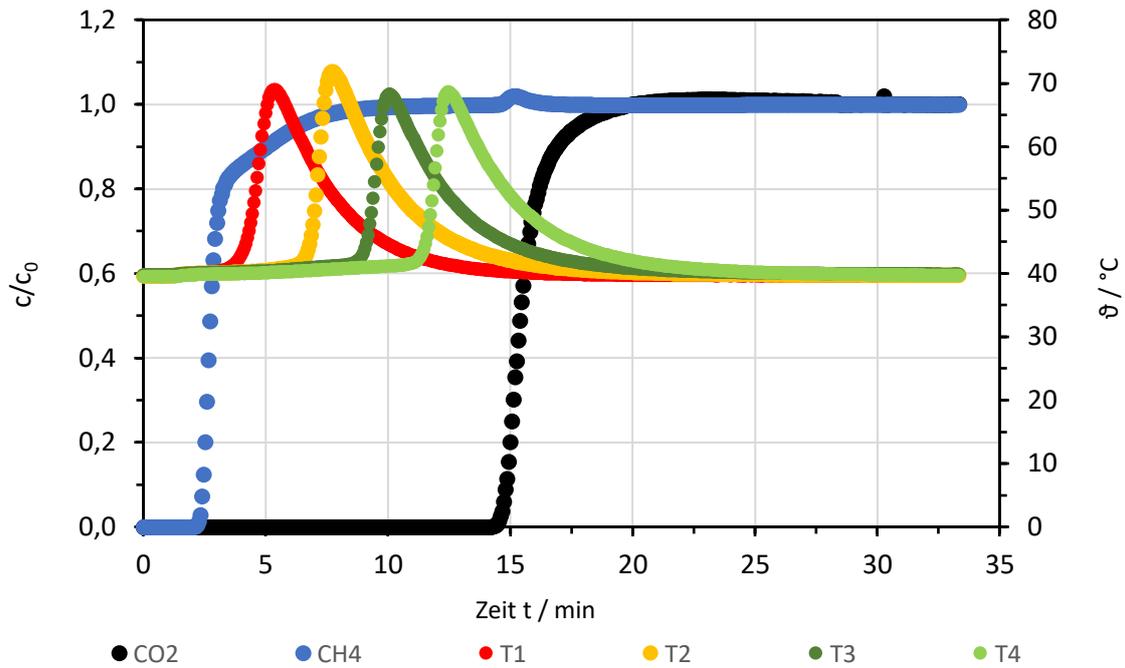


Abbildung 4.21: Temperaturprofile und Durchbruchkurve von CO₂ und CH₄ bei 313 K und 10 bar.

In den dargestellten Abbildungen ist der typische s-förmige Verlauf bei allen Durchbruchkurven deutlich erkennbar. Bei konstanten Prozessbedingungen (Volumenstrom, Konzentration, Druck und Temperatur) können in der Durchbruchkurve drei verschiedenen Zonen ausgebildet werden und diese lassen sich anhand des Beispiels der CO₂-Durchbruchfront bei 313 K und einem Gesamtsystemdruck von 1 bar in Abbildung 4.22 darstellen.

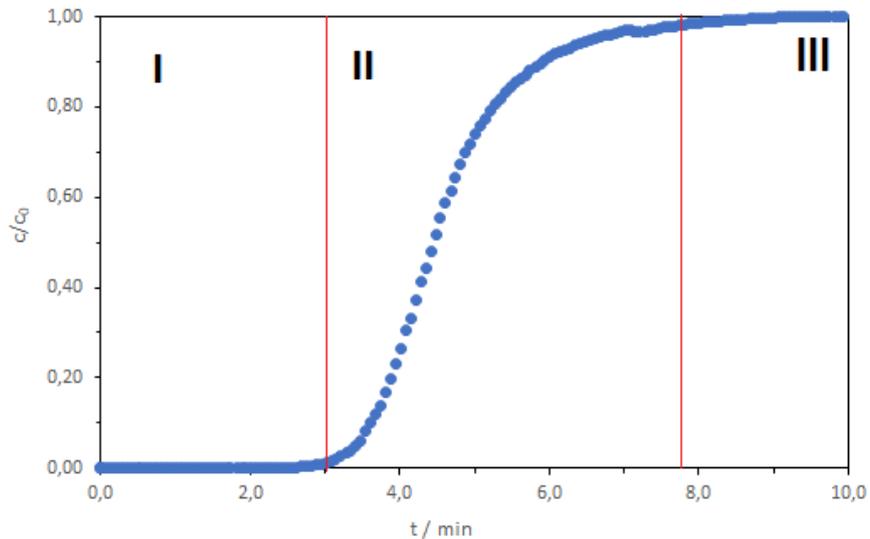


Abbildung 4.22: Zonen der Durchbruchkurve von CO₂ beim Gesamtsystemdruck von 1 bar und 313 K.

- a. **Zone I:** In diesem Bereich wird das CMS vollständig beladen. Am Ausgang der Kolonne wird das Vorhandensein von CO₂ noch nicht detektiert.
- b. **Zone II:** Die Zone II wird auch als Massentransferzone bezeichnet. In diesem Bereich erfolgt der Durchbruch von CO₂ und die CO₂-Sorptions verringert sich bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Die Thermodynamik und Kinetik der Sorption haben daher einen Einfluss auf die Breite dieses Bereichs. In dieser Zone beginnt die Durchbruchskurve anzusteigen. Der Anstieg der Kurve wird durch die Kinetik der Sorption sowie durch auftretende Wärmeeffekte beeinflusst.
- c. **Zone III:** In diesem Bereich wird das CMS vollständig beladen vorliegen, ein thermodynamisches Gleichgewicht sollte sich eingestellt haben. Die Gaskonzentration am Ausgang entspricht der Gaskonzentration am Eingang.

Beim Gesamtsystemdruck von 1 bar, 5 bar und 10 bar sind die Zone I für CH₄ sehr eng. Das zeigt, dass CH₄ eine schlechte Wechselwirkung mit CMS hat, nur sehr langsam in die Pore diffundieren kann und den Adsorber nahezu spontan durchdringt. Für CH₄ erfolgt der Durchbruch bereits ab 0,3 Minuten, 0,8 Minuten und 2,26 Minuten. Im Vergleich dazu erfolgt der Durchbruch von CO₂ sehr viel später und beginnt beim Gesamtsystemdruck von 1 bar, 5 bar und 10 bar ab 2,5 Minuten, 9,34 Minuten und 14,6 Minuten. Die Abbildungen 4.19 bis 4.21 zeigen, dass die Druckzunahme zur Vergrößerung der Breite der Zone I der Durchbruchskurve von CO₂ und CH₄ führt. Das könnte daran liegen, dass bei höherem Druck die Strömungsgeschwindigkeit im Schüttbett reduziert wird, dadurch wird die Verweilzeit des Gases im Schüttbett größer. Die Veränderung des Druckes hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den Anstieg der Kurve.

In Bezug auf die Diskussion im Unterkapitel 4.3.1 lässt sich aus der dynamischen Sorptionsmessung der Wärmeeffekt bzw. die Nichtisotherme beobachten. Die angebrachten Temperatursensoren T1, T2; T3 und T4 können den Verlauf der Prozesstemperatur erfassen. In der Abbildung 4.19, 4.20 und 4.21 lassen sich vier Temperaturpeaks erkennen. Der höchste Peak wird zum Beispiel beim ersten Temperatursensor T1 für die Messung beim Gesamtsystemdruck von 1 bar und 5 bar ersichtlich.

Von diesem Temperaturprofil ist ersichtlich, dass an der unteren Seite des Schüttbetts, wo die erste Sorption erfolgt, der Wärmeeffekt sich am stärksten ausprägt. Anhand der Abbildungen wird gezeigt, dass der Wärmeeffekt sich mit der Druckzunahme erhöht.

4.5 Bewertung der Selektivität α_{CO_2/CH_4}

Zum Abschluss wird im letzten Teilkapitel dieser Arbeit die Bewertung der Selektivität von CO₂ gegenüber CH₄ ($\alpha_{(CO_2/CH_4)}$) diskutiert. Diese Bewertung umfasst die Gleichgewichtsselektivität, die aus der Henry-Konstante abgeleitet wird, die kinetische Selektivität anhand der Uptakemessungen und die Selektivität anhand der dynamischen Sorptionsmessung. An erster Stelle soll der Blick auf die Gleichgewichtsselektivität gelegt werden. Diese wird anhand der Henry-Konstante (k_H) ermittelt, die sich anhand der Toth-Parametern, für die maximale Beladung n_{max} und die Affinitätskonstante $b(T)$ durch Multiplikation ergibt. Die beiden Parameter lassen sich temperaturabhängige bestimmen.

Es ist anzumerken, dass die Gleichgewichtsselektivität nur als theoretischer Wert betrachtet werden soll, da sie keinen Beitrag zur kinetischen Selektivität beisteuert. Der Geltungsbereich für die Gleichgewichtsselektivität liegt im Henry-Bereich und gilt für den Fall Druck gegen Null ($p \rightarrow 0$). Außerdem wird die Gleichgewichtsselektivität nur aus der Einkomponentensorption bestimmt.

Aus der Beziehung 4-3 kann die Henry-Konstante für CO_2 und CH_4 für beliebige Temperatur ermittelt werden:

$$k_H = n_{max}(T) \cdot b(T) \quad 4-3$$

Die Gleichgewichtsselektivität lässt sich durch die Gleichung 4-4 lösen und kann in Abbildung 4.23 dargestellt werden.

$$\alpha_{GL(CO_2/CH_4)} = \frac{k_{H,CO_2}}{k_{H,CH_4}} \quad 4-4$$

Anhand der Abbildung 4.23 ist erkennbar, dass die Zunahme der Temperatur die Gleichgewichtsselektivität verringert. Innerhalb des Temperaturbereichs von 273 K bis 333 K liegt diese Selektivität zwischen 9 bis 3,6. Im niedrigen Temperaturbereich könnte sich daher das CMS im Sinne der Gleichgewichtstrennung gegenüber CO_2 selektiver verhalten. Die Gleichgewichtsselektivität ist für die Gesamtperformance des CMS jedoch nur wenig aussagekräftig, da in technische Transportprozessen häufig beide Trennprinzipien (Thermodynamik und Kinetik) ausgenutzt werden können. So gibt R.T. Yang [102] eine kombinierte Selektivität an. Dabei wird das Verhältnis der Henry-Konstanten und der Diffusionskonstanten zu einer kombinierten Selektivität zusammengefasst. Laut Gleichung 4-5 lässt sie sich mathematisch beschreiben. Die kombinierte Selektivität wird für CO_2 und CH_4 bei 313 K bestimmt, weil die CO_2 -Uptakemessung nur bei 283 K, 293 K und 313 K und CH_4 -Uptakemessung nur bei 313 K und 333 K durchgeführt wurde.

$$\alpha_{k(CO_2/CH_4)} = \frac{[n_{max} \cdot b(T)]_{CO_2}}{[n_{max} \cdot b(T)]_{CH_4}} \cdot \sqrt{\frac{D_{\mu,CO_2}}{D_{\mu,CH_4}}} \quad 4-5$$

Aus dieser Beziehung lässt sich die kombinierte Selektivität in Abhängigkeit vom Druck in Abbildung 4.24 darstellen.

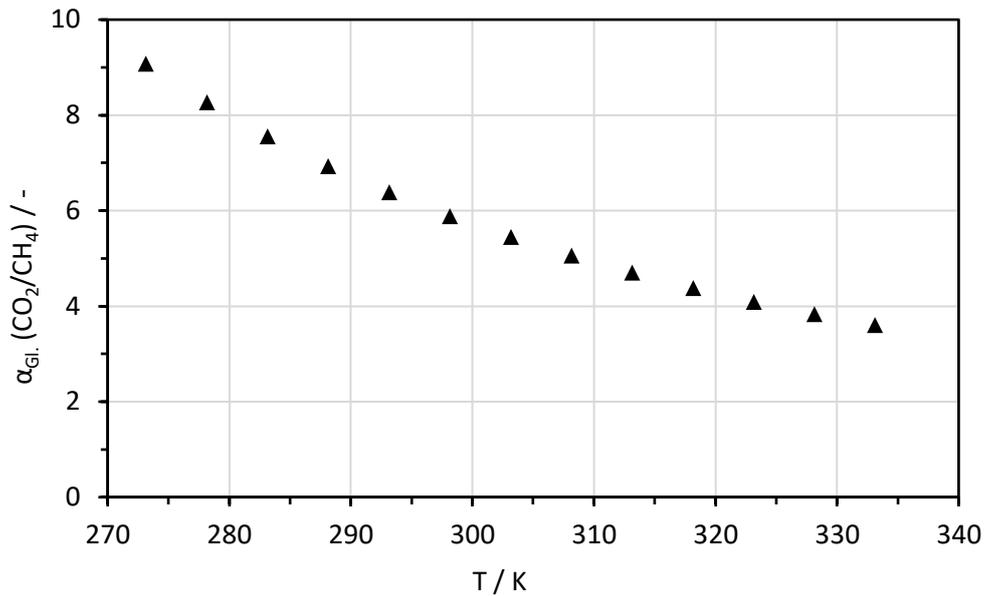


Abbildung 4.23: Gleichgewichtsselektivität von CO₂ gegenüber CH₄ in Abhängigkeit von der Temperatur.

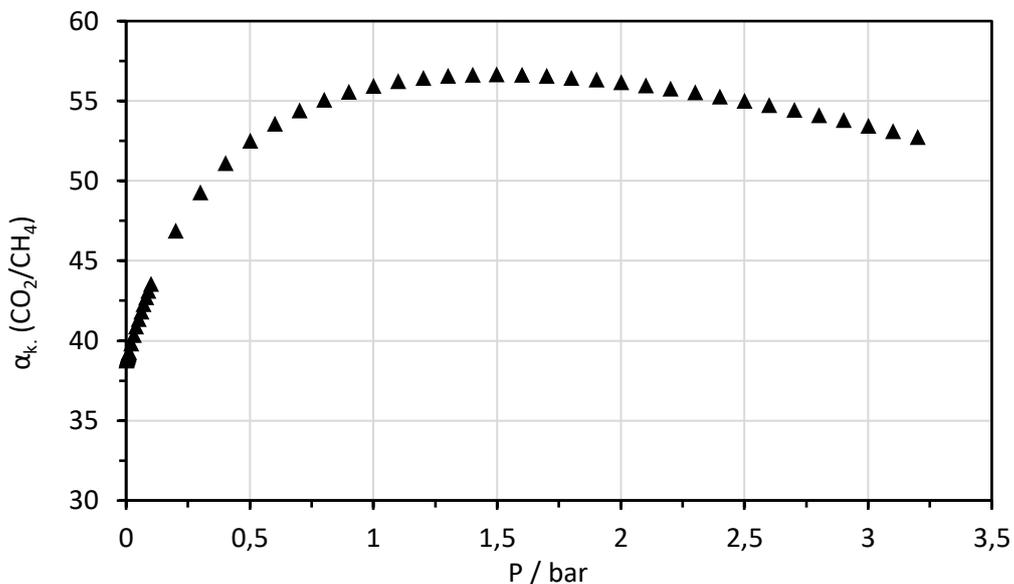


Abbildung 4.24: Kombinierte Selektivität anhand der Sorptionsisothermen und der Uptakemessung bei 313 K in Abhängigkeit vom Druck.

Im Druckbereich von 0,001 bar bis 3,5 bar zeigt die kombinierte Selektivität anhand der Uptakemessung von CO₂ und CH₄ bei 313 K einen Wert von 40 bis 53. Bei 1 bar beträgt die Selektivität 55,94. Nach Möller et al. [47] ergibt sich die effektive Selektivität bei 313 K und 1 bar von 54. Der aus dieser Arbeit erhaltene Wert ist größer als die von Möller et al. ermittelte Selektivität. Dieser Unterschied könnte an der Ermittlung der Diffusionskonstanten liegen.

Aus der dynamischen Sorptionsmessung kann die Selektivität von CO₂ gegenüber CH₄ bestimmt werden. Die Selektivität anhand der dynamischen Sorption ist die Multiplikation zwischen dem Verhältnis der Stoffmengenanteil von CO₂ zu CH₄ in der adsorbierten Phase und dem Verhältnis der Stoffmengenanteil von CH₄ zu CO₂ in der Gasphase.

Der Stoffmengenanteil der Adsorbatphase wurde durch Ermittlung der Beladung für CO₂ und CH₄ durch Integration der Durchbruchkurven für die jeweilige Komponente erhalten. Die Selektivität ist wie folgt mathematisch beschreiben:

$$\alpha_{(CO_2/CH_4)} = \frac{x_{CO_2}}{x_{CH_4}} \cdot \frac{y_{CH_4}}{y_{CO_2}} \quad 4-6$$

Die Selektivität ermittelt anhand der dynamischen Sorptionsmessung ist in der Abbildung 4.25 gegen die Verweilzeit aufgetragen. Ziel dieser Auftragung ist die Untersuchung der Veränderung der Selektivität bei variierenden Prozessbedingungen. Die Ermittlung der Selektivität aus der dynamischen Sorptionsmessung hat gezeigt, dass die Erhöhung des Systemdrucks (P_{total}) zu einer starken Abnahme der Selektivität von CO₂ gegenüber CH₄ führen kann. Die Selektivität bei 1 bar, 5 bar und 10 bar beträgt 38, 39 und 9. Wie bereits im vorherigen Unterkapitel erwähnt, kommt es durch die Erhöhung des Systemsdrucks zu einer Erhöhung der Verweilzeit im Schüttbett.

Eine längere Verweilzeit im Schüttbett verschlechtert den kinetischen Trenneffekt von CMS, da das CH₄-Molekül nun mehr Zeit hat, um in den inneren Teil der CMS-Partikel zu diffundieren. Um den kinetischen Effekt von CMS-Materialien optimal auszunutzen, muss der Prozess mit hoher Strömungsgeschwindigkeit bzw. niedriger Verweilzeit betrieben werden.

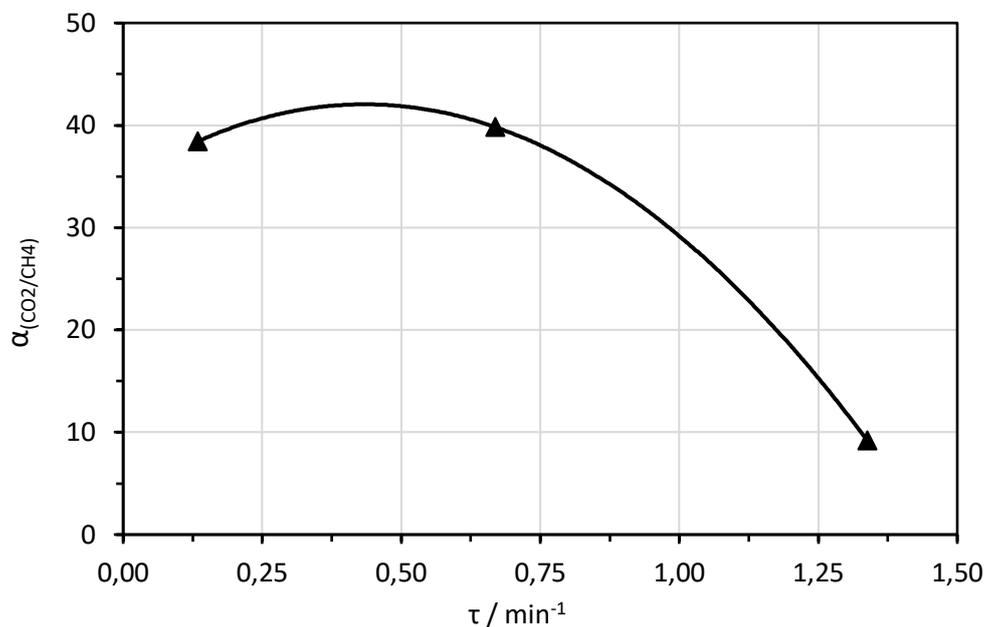


Abbildung 4.25: Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivität.

5 Zusammenfassung

Hauptziel dieser Arbeit war die Untersuchung der CO₂-Sorptions an einem neuartigen porösen Adsorbens auf Kohlenstoffbasis (Kohlenstoffmolekularsieb, CMS). Zur Untersuchung gehörte die Charakterisierung des Adsorbens, das Screening des Adsorbens und die Bewertung des dynamischen Prozesses. Neben der Untersuchung der CO₂-Sorptions wurde die CH₄-Sorptions berücksichtigt. Die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden gliedern sich in statisches und dynamisches Messverfahren. Zum statischen Messverfahren gehört die Gleichgewichtsmessung und die Untersuchung zur Sorptionskinetik mit Hilfe der Zweibalken- und Magnetschwebewaage. Es wurden CO₂- und CH₄-Sorptionsisothermen an CMS in einem Temperaturbereich von 283 K bis 333 K gemessen und deren Temperaturabhängigkeit untersucht. Die erhaltenen Isothermen am CMS konnten dem Isothermen-Typ 1b nach Isothermen-Klassifikation der IUPAC für mikroporöse Adsorbentien zugeordnet werden. An die experimentell ermittelten Isothermen wurde für CO₂ und CH₄ das empirische Isothermenmodell nach Toth angepasst. Das Modell beschreibt die experimentell ermittelten Isothermen gut. Anhand der Gleichgewichtsuntersuchung lagen die CH₄-Isothermen unterhalb der CO₂-Isothermen. Es ergab eine Gleichgewichtsbeladung von 3,9 mol·kg⁻¹, 3,5 mol·kg⁻¹ und 3,1 mol·kg⁻¹ für CO₂ bei 293 K, 313 K, 333 K. Die Gleichgewichtsbeladung bei 283 K wurde aus der Temperaturabhängigkeit bestimmt, sie betrug bei 20 bar 4,02 mol·kg⁻¹. Die CH₄-Sorptions wurde nur bis 10 bar gemessen und ergab sich eine Gleichgewichtsbeladung bei 313 K und 333 K von 2 mol·kg⁻¹ und 1,8 mol·kg⁻¹. Die Ermittlung der Gleichgewichtsbeladung für CH₄ bei 283 K erfolgte durch die Berechnung der Temperaturabhängigkeit und sie betrug bei 10 bar 2,3 mol·kg⁻¹. Aus der Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Isothermen wurden Sorptionsenthalpien für CO₂ und CH₄ bestimmt. Es ergab sich die Sorptionsenthalpie für CO₂ und CH₄ zu 30 und 18 kJ·mol⁻¹. Dieses Ergebnis ist mit der von Möller et al. ermittelten Sorptionsenthalpie vergleichbar.

Des Weiteren wurden zur Untersuchung der Sorptionsgeschwindigkeit von CO₂ und CH₄ bei 313 K die Uptakekurve aus der statischen Messung mit Hilfe der Magnetschwebewaage qualitativ bewertet. Aus dieser Untersuchung ergaben sich Funktionen mit ausgeprägtem s-förmigen Verlauf. Durch die Auftragung von ln(1-Ψ) gegen die Zeit (t_n) wurde für die Uptakemessungen von CO₂ ein starker Wärmeeffekt während des Sorptionsprozesses beobachtet. Die CO₂-Sorptions kann als ein nichtisothermer Prozess angesehen werden. Für CH₄ konnte nahezu isothermes Verhalten ermittelt werden. Bei der qualitativen Bewertung der Uptakekurven wurde der relative Uptake (Ψ) gegen ($\sqrt{t_n}$) aufgetragen. Aus dieser Auftragung ist für CO₂ und CH₄ ein s-förmiger Verlauf der Funktionen unabhängig vom Druckbereich zu beobachten. Es wurde daher davon ausgegangen, dass die Oberflächenbarriere als geschwindigkeitsbestimmender Mechanismus betrachtet werden kann.

Anhand der reinen qualitativen Bewertung sollte der Faktor $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ bestimmt werden. Die Temperaturzunahme hat zur Erhöhung des Faktors $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ geführt und die Diffusionszeitkonstante $\left(\frac{D_{\mu}}{r^2}\right)$ erhöht sich ebenfalls.

Beim niedrigen Druck war der Faktor $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ im Gegensatz zum größeren Druck kleiner, deshalb ist ebenso die mikroporöse Diffusionszeitkonstante kleiner. Der Faktor $\left(\frac{1}{t_{0,5}}\right)$ für CH₄ zeigte im Vergleich zu CO₂ einen deutlich geringeren Wert. Bei 313 K und 1 bar wurde für CO₂ und CH₄ einen Wert von 3,2 min⁻¹ und 0,0021 min⁻¹ ermittelt. Der temperaturabhängige Proportionalitätsfaktor ergab eine Aktivierungsenergie von 23,4 kJ·mol⁻¹, 8,8 kJ·mol⁻¹ und 5,2 kJ·mol⁻¹ für CO₂ und 34,9 kJ·mol⁻¹, 32,8 kJ·mol⁻¹ und 30,3 kJ·mol⁻¹ für CH₄ bei jeweils 0,5 bar, 1 bar und 2,5 bar.

Zur Abschätzung des Durchbruchverhaltens von konkurrierend sorbierenden Komponenten CO₂ und CH₄ wurde die dynamische Sorptionsmessung in Gegenwart von Helium bei einem Gesamtdruck von 1 bar, 5 bar und 10 bar durchgeführt. CO₂ hat im Vergleich zu CH₄ eine sehr späte Durchbruchzeit. Bei einem Gesamtdruck von 1 bar, 5 bar und 10 bar ergab sich eine Durchbruchzeit gegenüber CO₂ von 2,5 Minuten, 9,3 Minuten und 14,6 Minuten und 0,3 Minuten, 0,8 Minuten und 2,3 Minuten für CH₄. Die Zunahme des Drucks führte zu einer abnehmenden Leerrohrgeschwindigkeit und beeinflusste die Wechselwirkung der Adsorptive mit dem CMS. Aus der dynamischen Sorptionsmessung konnten die Temperaturprofile des Prozesses aufgenommen werden. Die beobachtete Temperaturerhöhung im Schüttbett war als Ergebnis des Wärmeeffekts durch die selektive Sorption von CO₂ beobachtbar. Diese Aussage bestätigte die qualitative Bewertung der Uptakekurven in Bezug auf das nichtisotherme Verhalten.

Anhand der Gleichgewichtsselektivität verhielt sich das CMS im kleineren Temperaturbereich gegenüber CO₂ im Vergleich zu größerem Temperaturbereich selektiver. Es ergab sich eine Gleichgewichtsselektivität von 9 bei 273 K, 7,6 bei 283 K, 6,4 bei 293 K und 4,7 bei 313 K. Die Gleichgewichtsselektivität wurde lediglich für den Fall Druck gegen Null ermittelt. Die kombinierte Selektivität wurde für CO₂ und CH₄ lediglich bei 313 K bestimmt und wurde als druckabhängige Funktion dargestellt. Die Selektivität von CO₂ gegenüber CH₄ ergab für 1 bar 55,9 und ist mit der Selektivität in der Veröffentlichung von Möller et al. vergleichbar. Die Selektivität anhand der dynamischen Sorptionsmessung zeigte die Abhängigkeit vom Systemdruck und von der Verweilzeit. Es ergab sich die Selektivität von 38,4 für 1 bar, 39,8 für 5 bar und 9,2 für 10 bar. Anhand dieses Ergebnisses ist zu entnehmen, dass sich beim dynamischen Verfahren der kinetische Effekt vom CMS bei geringer Strömungsgeschwindigkeit und kürzerer Verweilzeit optimal ausnutzen lässt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] **Umweltbundesamt, 2020:**
Treibhausgasemissionen nach Sektoren in Deutschland 2018 | Statista. Verfügbar unter:
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/312450/umfrage/treibhausgasemissionen-in-deutschland-nach-quellgruppe/> (Zugriff am 04.23.2020).
- [2] **Global Carbon Project, 2019:**
Weltweiter CO₂-Ausstoß bis 2018 | Statista. Verfügbar unter:
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/37187/umfrage/der-weltweite-co2-ausstoss-seit-1751/> (Zugriff am 04.22.2020).
- [3] **IPCC (2018):** [V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Robert, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Pean, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield]:
Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger. In: 1,5 °C globale Erwärmung. Ein IPCC Sonderbericht über die Folgen einer globalen Erwärmung um 1,5 °C gegenüber vorindustriellem Niveau und die damit verbundenen globalen Treibhausgasemissionspfade im Zusammenhang mit einer Stärkung der weltweiten Reaktion auf die Bedrohung durch den Klimawandel, nachhaltiger Entwicklung und Anstrengungen zur Beseitigung von Armut, 2018, S.10–11.
- [4] **Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) (2016):**
Klimaschutzplan 2050, 2016, S.32–33.
- [5] **BMU, 2020:**
Der Klimaschutzplan 2050 – Die deutsche Klimaschutzlangfriststrategie. Verfügbar unter:
<https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/klimaschutzplan-2050/> (Zugriff am 03.02.2020).
- [6] **Lehner, Markus/Ellersdorfer, Markus/Treimer, Robert/Moser, Peter/Theodoridou, Vassiliki/Biedermann, Hubert (2012):**
Carbon Capture and Utilization (CCU) – Verfahrenswege und deren Bewertung, in: BHM (Berg- und Hüttenmännische Monatshefte), 2012.
- [7] **Ausfelder, F./Bazzanella, A. (2008):**
Verwertung und Speicherung von CO₂, in: Diskussionspapier, DECHEMA e.V, 2008, S.6–21.
- [8] **Gabrielli, Paolo/Gazzani, Matteo/Mazzotti, Marco (2020):**
The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO₂ Emissions Chemical Industry, in: Ind. Eng. Chem. Res. 59, 2020, S.7033–7045. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b06579.
- [9] **EXYTRON GmbH (2017):** [Grigo, Manfred, Busse, Karl-Hermann]:
Effizienzsteigerung von Biogasanlagen mittels katalytischer Methangasreaktoren, 2017.

- [10] **Plöchl, Matthias (2006):**
Technische Nutzung von Biogas, in: Leitfaden Biogas 2006, 2006, S.31–35.
- [11] **Möller, A./Eschrich, R./Reichenbach, C./Guderian, J./Lange, M./Möllmer, J. (2017):**
Dynamic and equilibrium-based investigations of CO₂-removal from CH₄-rich gas mixtures on microporous adsorbents, in: Adsorption 23, 2017, S.197–209. DOI: 10.1007/s10450-016-9821-x.
- [12] **Weizsäcker, Carl Christian von/Lindenberger, Dietmar/Höffler, Felix (2016):**
Interdisziplinäre Aspekte der Energiewirtschaft. Wiesbaden, Springer Vieweg, 2016. ISBN: 9783658127251.
- [13] **Jansen, Daniel/Gazzani, Matteo/Manzolini, Giampaolo/van Dijk, Eric/Carbo, Michiel (2015):**
Pre-combustion CO₂ capture, in: International Journal of Greenhouse Gas Control 40, 2015, S.167–187. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.05.028.
- [14] **Ben-Mansour, R./Habib, M. A./Bamidele, O. E./Basha, M./Qasem, N.A.A./Peedikakkal, A./Laoui, T./Ali, M. (2016):**
Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review, in: Applied Energy 161, 2016, S.225–255. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.011.
- [15] **Cau, Giorgio/Tola, Vittorio/Ferrara, Francesca/Porcu, Andrea/Pettinau, Alberto (2018):**
CO₂-free coal-fired power generation by partial oxy-fuel and post-combustion CO₂ capture: Techno-economic analysis, in: Fuel 214, 2018, S.423–435. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.023.
- [16] **Wurzbacher, Jan (2017):**
Capturing CO₂ from air, In: J. Liebl, Internationaler Motorenkongress 2017, Proceedings (Hrsg.). Verfügbar unter: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-658-17109-4_32.pdf.
- [17] **Krishnamurthy, Shreenath/Rao, Vemula Rama/Guntuka, Sathishkumar/Sharratt, Paul/Haghpanah, Reza, et al. (2014):**
CO₂ capture from dry flue gas by vacuum swing adsorption: A pilot plant study, in: AIChE J. 60, 2014, S.1830–1842. DOI: 10.1002/aic.14435.
- [18] **Schäffer, Anke:**
Amine und Aminmischungen zur CO₂-Absorption aus Kraftwerksrauchgasen und ihr Energiebedarf zur Regeneration. Dissertation, Universität Stuttgart. Stuttgart, 2013.
- [19] **Cormos, Calin-Cristian (2016):**
Evaluation of reactive absorption and adsorption systems for post-combustion CO₂ capture applied to iron and steel industry, 2016.

- [20] **Wahby, Anass/M. Ramos-Fernndez, Jose/Martinez-Escandell, Manuel/Sepulveda-Escribano, Antonio/Silvestre-Albero, Joaquin/Rodriguez-Reinoso, Francisco (2010):**
High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption, in: CHEMSUSCHEM (Chemistry&Sustainability, Energy&Materials), 2010, S.974–981. DOI: 10.1002/cssc.201000083.
- [21] **Börger, Götz-Gerald (1989):**
Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und Technische Verfahren. VonW. Kast. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988. XV, 279 S., geb. DM 220.00. – ISBN 3-527-26719-0, in: Angew. Chem. 101, 1989, S.650–651. DOI: 10.1002/ange.19891010533.
- [22] **Thommes, Matthias/Kaneko, Katsumi/Neimark, Alexander V./Olivier, James P./Rodriguez-Reinoso, Francisco/Rouquerol, Jean/Sing, Kenneth S.W. (2015):**
Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), in: Pure and Applied Chemistry 87, 2015, S.1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [23] **Massa, Werner/Foth, Hans-Jochen, 2011:**
Adsorption. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-00856>.
- [24] **Karge, H. G./Weitkamp, J. (2008):**
Adsorption and Diffusion. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [25] **Bathen, Dieter/Breitbach, Marc (2001):**
Adsorptionstechnik. Berlin, Heidelberg, Springer, 2001. ISBN: 9783642621178.
- [26] **Atkins, Peter W./Paula, Julio de/Bär, Michael (2013):**
Physikalische Chemie, 5. Aufl. Weinheim, Wiley-VCH Verl., 2013. ISBN: 9783527332472.
- [27] **Sircar, S. (2001):**
Measurement of gibbsian surface excess, in: AIChE J. 47, 2001, S.1169–1176. DOI: 10.1002/aic.690470522.
- [28] **Herbst, A./Beutekamp, S./Harting, P./Staudt, R. (2002):**
Reinstoff- und Gemischadsorption an porösen Feststoffen bis 50 MPa, in: Chemie Ingenieur Technik 74, 2002, S.1405–1409. DOI: 10.1002/1522-2640(20021015)74:10<1405:AID-CITE1405>3.0.CO;2-C.
- [29] **Dreisbach, F./Lösch, H. W./Harting, P. (2002):**
Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume, in: Adsorption 8, 2002, S.95–109. DOI: 10.1023/A:1020431616093.
- [30] **Keller, Jürgen U./Staudt, Reiner (2011):**
Gas adsorption equilibria. New York, London, Springer, 2011. ISBN: 1441936408.

- [31] **Sircar, Shivaji (2019):**
Uniqueness of Gibbsian Surface Excess, in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00838.
- [32] **Duong, D. Do (1998):**
Adsorption analysis. London, Singapore, Imperial College Press, 1998. ISBN: 9781860941306.
- [33] **Goedecke, Ralf (2011):**
Fluidverfahrenstechnik, 1. Aufl. Weinheim, Wiley-VCH, 2011. ISBN: 9783527332700.
- [34] **Baerns, M./Behr, A./Brehm, A./Gmehling, J. (2013):**
Technische Chemie, 2. Auflage. Hoboken, Wiley, 2013. ISBN: 9783527330720.
- [35] **Hu, Zhonghua/Vansant, E. F. (1995):**
Synthesis and characterization of a controlled-micropore-size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell, in: *Microporous Materials* 3, 1995, S.603–612. DOI: 10.1016/0927-6513(94)00067-6.
- [36] **Adinata, Donni/Wan Daud, Wan Mohd Ashri/Aroua, Mohd Kheireddine (2007):**
Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation, 2007.
- [37] **Sethupathi, Sumathi/Bashir, Mohammed Jk/Akbar, Zinatizadeh Ali/Mohamed, Abdul Rahman (2015):**
Biomass-based palm shell activated carbon and palm shell carbon molecular sieve as gas separation adsorbents, in: *Waste management & research the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association*, ISWA 33, 2015, S.303–312. DOI: 10.1177/0734242X15576026.
- [38] **Henning, Klaus-Dirk/Kienle, Hartmut von (2010):**
Carbon, 5. Activated Carbon, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2010. DOI: 10.1002/14356007.n05_n04.
- [39] **Morali, Ugur/Demiral, Hakan/Sensoz, Sevgi (2019):**
Synthesis of carbon molecular sieve for carbon dioxide adsorption: Chemical vapor deposition combined with Taguchi design of experiment method, in: *Powder Technology* 355, 2019, S.716–726. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.07.101.
- [40] **Demiral, Hakan/Demiral, İlknur (2018):**
Preparation and characterization of carbon molecular sieves from chestnut shell by chemical vapor deposition, in: *Advanced Powder Technology* 29, 2018, S.3033–3039. DOI: 10.1016/j.appt.2018.07.015.

- [41] **Hacker, Ralf/Nagel, Manfred/Meller, Karl/Heil, Volker :**
Entwicklung von Kohlenstoffmolekularsieben für Druckwechseladsorptionsanlagen zur Gastrennung für Metall verarbeitende KMU's: Schlußsachbericht für die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) DBU-Az: 22122; Referat 21/0. Verfügbar unter:
<https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-22122.pdf>.
- [42] **Rutherford, S. W./Nguyen, C./Coons, J. E./Do, D. D. (2003):**
Characterization of Carbon Molecular Sieves Using Methane and Carbon Dioxide as Adsorptive Probes, in: *Langmuir* 19, 2003, S.8335–8342. DOI: 10.1021/la034472d.
- [43] C.F. Poole, in: J. Reedijk (Hrsg.), *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering*, Elsevier, Amsterdam, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.00206-7.
- [44] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, in: H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso (Hrsg.), *Activated carbon*, 1. ed., Elsevier, Amsterdam, 2006, S. 243–321. DOI: 10.1016/B978-008044463-5/50019-4.
- [45] **Balys, M./Buczek, B./Vogt, E. (2002):**
Evaluation of microporous structure of carbon molecular sieves using the pycnometric method, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* 144, 2002, S.225–230. DOI: 10.1016/S0167-2991(02)80138-0.
- [46] **Salazar, C. G. de/Sepúlveda-Escribano, A./Rodríguez-Reinoso, F. (2000):**
Use of immersion calorimetry to evaluate the separation ability of carbon molecular sieves, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* 128, 2000, S.303–312. DOI: 10.1016/S0167-2991(00)80035-X.
- [47] **Möller, Andreas/Guderian, Joachim/Möllmer, Jens/Lange, Marcus/Hofmann, Jörg/Gläser, Roger (2014):**
Kinetische Untersuchungen zur Aufkonzentrierung methanhaltiger Gasgemische an Kohlenstoffmolekularsieben, in: *Chemie Ingenieur Technik* 86, 2014, S.41–46. DOI: 10.1002/cite.201300067.
- [48] **Bae, Y.-S./Lee, C.-H. (2005):**
Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure, in: *Carbon* 43, 2005, S.95–107. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.08.026.
- [49] **Reid, C. R./Thomas, K. M. (1999):**
Adsorption of Gases on a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation: Linear Adsorptives as Probes for Kinetic Selectivity, in: *Langmuir* 15, 1999, S.3206–3218. DOI: 10.1021/la981289p.
- [50] **CarboTech AC GmbH, 2016:**
Gasphase | CarboTech GmbH. Verfügbar unter:
<https://www.carbotech.de/anwendungsbereiche/> (Zugriff am 04.06.2020).
- [51] C.F. Poole, in: C.F. Poole (Hrsg.), *Gas chromatography*, 1. ed., Elsevier, Amsterdam, 2012, S. 97–121. DOI: 10.1016/B978-0-12-385540-4.00004-3.

- [52] **Poole, Colin F. (2012):**
Chapter 4 - Packed Columns for Gas–Liquid and Gas–Solid Chromatography, in: Gas Chromatography, 2012, S.97–121. DOI: 10.1016/B978-0-12-385540-4.00004-3.
- [53] **Raganati, F./Alfe, M./Gargiulo, V./Chirone, R./Ammendola, P. (2018):**
Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent, 2018.
- [54] **Sircar, S./Mohr, R./Ristic, C./Rao, M. B. (1999):**
Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment, in: The journal of physical chemistry. B 103, 1999, S.6539–6546. DOI: 10.1021/jp9903817.
- [55] **Rouquerol, F./Rouquerol, J./Sing, K.S.W./Llewellyn, P./Maurin, G. (2014):**
Adsorption by powders and porous solids, Second edition. Amsterdam, Elsevier/Academic Press, 2014. ISBN: 9780080970363.
- [56] **Kubelka, Paul (1954):**
Adsorption und Kapillarkondensation an Aktivkohle, in: Kolloid-Zeitschrift 135, 1954, S.96–101. DOI: 10.1007/BF01513514.
- [57] **Bering, B. P./Dubinin, M. M./Serpinsky, V. V. (1966):**
Theory of volume filling for vapor adsorption, in: Journal of Colloid and Interface Science 21, 1966, S.378–393. DOI: 10.1016/0095-8522(66)90004-3.
- [58] **Neimark, Alexander V./Ravikovitch, Peter I. (2001):**
Capillary condensation in MMS and pore structure characterization, in: Microporous and Mesoporous Materials 44-45, 2001, S.697–707. DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00251-7.
- [59] **Horikawa, Toshihide/Do, D. D./Nicholson, D. (2011):**
Capillary condensation of adsorbates in porous materials, in: Advances in colloid and interface science 169, 2011, S.40–58. DOI: 10.1016/j.cis.2011.08.003.
- [60] **Mitropoulos, A. Ch. (2008):**
What is a surface excess, in: Journal of Engineering Science and Technology Review, 2008, S.1–3.
- [61] **Do, D. D./Nicholson, D./Do, H. D. (2008):**
On the Henry constant and isosteric heat at zero loading in gas phase adsorption, in: Journal of Colloid and Interface Science 324, 2008, S.15–24. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.05.028.
- [62] **Kumar, K. Vasanth/Castro, M. Monteiro de/Martinez-Escandell, M./Molina-Sabio, M./Rodriguez-Reinoso, F. (2011):**
A site energy distribution function from Toth isotherm for adsorption of gases on heterogeneous surfaces, in: Physical chemistry chemical physics PCCP 13, 2011, S.5753–5759. DOI: 10.1039/c0cp00902d.

- [63] **Ruthven, Douglas M. (2004):**
Sorption kinetics for diffusion-controlled systems with a strongly concentration-dependent diffusivity, in: *Chemical Engineering Science* 59, 2004, S.4531–4545. DOI: 10.1016/j.ces.2004.06.028.
- [64] **Schönhoff, Monika/Söderman, Olle (1997):**
PFG-NMR Diffusion as a Method To Investigate the Equilibrium Adsorption Dynamics of Surfactants at the Solid/Liquid Interface, in: *J. Phys. Chem. B* 101, 1997, S.8237–8242. DOI: 10.1021/jp9711611.
- [65] **Snurr, Randall Q./Kärger, Jörg (1997):**
Molecular Simulations and NMR Measurements of Binary Diffusion in Zeolites, in: *J. Phys. Chem. B* 101, 1997, S.6469–6473. DOI: 10.1021/jp970242u.
- [66] **Jobic, Hervé/Bée, Marc/Pouget, Stéphanie (2000):**
Diffusion of Benzene in ZSM-5 Measured by the Neutron Spin-Echo Technique, in: *J. Phys. Chem. B* 104, 2000, S.7130–7133. DOI: 10.1021/jp0001440.
- [67] **Calvo-Almazán, I./Fouquet, P. (2012):**
The application of quasi-elastic neutron scattering techniques (QENS) in surface diffusion studies, in: *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 213, 2012, S.149–163. DOI: 10.1140/epjst/e2012-01668-1.
- [68] **Giesy, Timothy J./Wang, Yu/LeVan, M. Douglas (2012):**
Measurement of Mass Transfer Rates in Adsorbents: New Combined-Technique Frequency Response Apparatus and Application to CO₂ in 13X Zeolite, in: *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2012, S.11509–11517. DOI: 10.1021/ie3014204.
- [69] **Shirani, Babak/Han, Xue/Eic, Mladen (2020):**
Application of ZLC technique for a comprehensive study of hydrocarbons' kinetics in carbon molecular sieves and zeolites, in: *Separation and Purification Technology* 230, 2020, S.115831. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115831.
- [70] **Hu, Xiayi/Mangano, Enzo/Friedrich, Daniel/Ahn, Hyungwoong/Brandani, Stefano (2014):**
Diffusion mechanism of CO₂ in 13X zeolite beads, in: *Adsorption* 20, 2014, S.121–135. DOI: 10.1007/s10450-013-9554-z.
- [71] **Hu, Xiayi/Brandani, Stefano/Benin, Annabelle I./Willis, Richard R. (2015):**
Development of a Semiautomated Zero Length Column Technique for Carbon Capture Applications: Study of Diffusion Behavior of CO₂ in MOFs, in: *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 2015, S.5777–5783. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00515.
- [72] **Möller, Andreas/Staudt, Reiner/Guimarães, Artemis P./Azevedo, Diana C. S. de/Lucena, Sebastião M. P./Cavalcante, Célio L. (2010):**
Diffusion of linear paraffins in silicalite studied by the ZLC method in the presence of CO₂, in: *Adsorption* 16, 2010, S.29–36. DOI: 10.1007/s10450-010-9205-6.

- [73] **Brandani, Stefano/Xu, Zhige/Ruthven, Douglas (1993):**
Transport diffusion and self-diffusion of benzene in NaX and CaX zeolite crystals studied by ZLC and tracer ZLC methods, in: Microporous Materials 7, 1993, S.323–331. DOI: 10.1016/S0927-6513(96)00010-7.
- [74] **Möller, Andreas/Pessoa Guimaraes, A./Gläser, Roger/Staudt, Reiner (2009):**
Uptake-curves for the determination of diffusion coefficients and sorption equilibria for n-alkanes on zeolites, in: Microporous and Mesoporous Materials 125, 2009, S.23–29. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.04.029.
- [75] **Möller, Andreas/Guderian, Joachim/Möllmer, Jens/Lange, Marcus/Hofmann, Jörg/Gläser, Roger (2013):**
Kinetische Untersuchungen der adsorptiven Luftzerlegung an Kohlenstoffmolekularsieben, in: Chemie Ingenieur Technik 85, 2013, S.1680–1685. DOI: 10.1002/cite.201300063.
- [76] **Marcinek, A./Guderian, J./Bathen, D. (2020):**
Performance determination of high-purity N₂-PSA-plants, in: Adsorption, 2020. DOI: 10.1007/s10450-020-00204-9.
- [77] **Möller, A./Eschrich, R./Reichenbach, C./Guderian, J./Lange, M./Möllmer, J. (2017):**
Dynamic and equilibrium-based investigations of CO₂-removal from CH₄-rich gas mixtures on microporous adsorbents, in: Adsorption 23, 2017, S.197–209. DOI: 10.1007/s10450-016-9821-x.
- [78] **Linstrom, Peter, 1997:**
NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. Verfügbar unter: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [79] **TA® instruments, 2018:**
RUBOTHERM SERIES ISOSORP® SORPTIONSMESSGERÄTE. Verfügbar unter: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/BROCH-IsoSORP-2018-DE.pdf> (Zugriff am 04.14.2020).
- [80] **3P Instruments, 2020:**
Adsorption von Gasgemischen und Gas/Dampfgemischen – Durchbruchkurven. Verfügbar unter: <https://www.3p-instruments.com/de/analyzers/mixed-adsorption-of-gasses/>.
- [81] **Eic, Mladen/Ruthven, Douglas M. (1988):**
A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity, in: Zeolites 8, 1988, S.40–45. DOI: 10.1016/S0144-2449(88)80028-9.
- [82] **Huften, Jeffrey R./Ruthven, Douglas M. (1993):**
Diffusion of light alkanes in silicalite studied by the zero length column method, in: Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1993, S.2379–2386. DOI: 10.1021/ie00022a022.

- [83] **Brandani, Stefano/Hufton, Jeffrey/Ruthven, Douglas (1995):**
Self-diffusion of propane and propylene in 5A and 13X zeolite crystals studied by the tracer ZLC method, in: *Zeolites* 15, 1995, S.624–631. DOI: 10.1016/0144-2449(95)00042-5.
- [84] **Grenier/Meunier, F./Gray, P. G./Kärger, J./Xu, Z./Ruthven, D. M. (1994):**
Diffusion of methanol in NaX crystals: Comparison of i.r., ZLC, and PFG-n.m.r. measurements, in: *Zeolites* 14, 1994, S.242–249. DOI: 10.1016/0144-2449(94)90091-4.
- [85] **Ruthven, Douglas M./Xu, Zhige (1993):**
Diffusion of oxygen and nitrogen in 5A zeolite crystals and commercial 5A pellets, in: *Chemical Engineering Science* 48, 1993, S.3307–3312. DOI: 10.1016/0009-2509(93)80214-B.
- [86] **Cavalcante, Célio L./Eiç, Mladen/Ruthven, Douglas M./Ocelli, Mario L. (1995):**
Diffusion of n-paraffins in offretite-erionite type zeolites, 1995.
- [87] **Liu, Zhiping/Fan, Weiming/Xue, Zhaoteng (2013):**
Diffusion of n-alkanes in mesoporous 5A zeolites by ZLC method, in: *Adsorption*, 2013, :201–208. DOI: 10.1007/s10450-012-9441-z.
- [88] **Gelles, Teresa/Lawson, Shane/Thakkar, Harshul/Rezaei, Fateme (2020):**
Diffusion kinetics of ethane, ethylene, and their binary mixtures in ethane-selective adsorbents, in: *Separation and Purification Technology* 230, 2020, S.115872. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115872.
- [89] **Laredo, Georgina C./Castillo, Jesus/Marroquin, Jesus O. (2013):**
Gas-phase diffusion of linear and multi-branched alkanes on a carbon molecular sieve by the ZLC method, in: *Separation and Purification Technology* 103, 2013, S.36–42. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.10.021.
- [90] **Brandani, Stefano/Jama, Mohamed/Ruthven, Douglas (2000):**
Diffusion, self-diffusion and counter-diffusion of benzene and p-xylene in silicalite, in: *Microporous and Mesoporous Materials* 35-36, 2000, S.283–300. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00228-0.
- [91] **Mangano, E./Brandani, S./Ferrari, M. C./Ahn, H./Friedrich, D., et al. (2013):**
Efficient and Rapid Screening of Novel Adsorbents for Carbon Capture in the UK IGSCC Project, in: *Energy Procedia* 37, 2013, S.40–47. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.05.083.
- [92] **Gelles, Teresa/Rezaei, Fateme (2020):**
Diffusion kinetics of CO₂ in amine-impregnated MIL-101, alumina, and silica adsorbents, in: *AIChE J.* 66, 2020, S.1. DOI: 10.1002/aic.16785.
- [93] **Cavenati, Simone/Grande, Carlos A./Rodrigues, Alirio E. (2004):**
Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures, in: *J. Chem. Eng. Data* 49, 2004, S.1095–1101. DOI: 10.1021/je0498917.
- [94] **Park, Yongha/Moon, Dong-Kyu/Park, Dooyong/Mofarahi, Masoud/Lee, Chang-Ha (2019):**
Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CO, and N₂ on carbon molecular sieve, 2019.

- [95] **Aprèa, Paolo/Caputo, Domenico/Gargiulo, Nicola/Iucolano, Fabio/Pepe, Francesco (2010):**
Modeling Carbon Dioxide Adsorption on Microporous Substrates: Comparison between Cu-BTC Metal–Organic Framework and 13X Zeolitic Molecular Sieve, in: *J. Chem. Eng. Data* 55, 2010, S.3655–3661. DOI: 10.1021/je1002225.
- [96] **Yazaydın, A. Özgür/Benin, Annabelle I./Faheem, Syed A./Jakubczak, Paulina/Low, John J./Willis, Richard R./Snurr, Randall Q. (2009):**
Enhanced CO₂ Adsorption in Metal-Organic Frameworks via Occupation of Open-Metal Sites by Coordinated Water Molecules, in: *Chem. Mater.* 21, 2009, S.1425–1430. DOI: 10.1021/cm900049x.
- [97] **Yu, Jiamei/Xie, Lin-Hua/Li, Jian-Rong/Ma, Yuguang/Seminario, Jorge M./Balbuena, Perla B. (2017):**
CO₂ Capture and Separations Using MOFs: Computational and Experimental Studies, in: *Chemical reviews* 117, 2017, S.9674–9754. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00626.
- [98] **Himeno, Shuji/Komatsu, Toshiya/Fujita, Shoichi (2005):**
High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons, in: *J. Chem. Eng. Data* 50, 2005, S.369–376. DOI: 10.1021/je049786x.
- [99] **Watson, G./May, E. F./Graham, B. F./Trebble, M. A./Tregrove, R. D./Chan, K. I. (2009):**
Equilibrium Adsorption Measurements of Pure Nitrogen, Carbon Dioxide, and Methane on a Carbon Molecular Sieve at Cryogenic Temperatures and High Pressures †, in: *J. Chem. Eng. Data* 54, 2009, S.2701–2707. DOI: 10.1021/je900224w.
- [100] **Cavenati, Simone/Grande, Carlos A./Rodrigues, Alírio E. (2005):**
Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption, in: *Energy Fuels* 19, 2005, S.2545–2555. DOI: 10.1021/ef050072h.
- [101] **Sircar, Shivaji (1983):**
Linear-driving-force model for non-isothermal gas adsorption kinetics, in: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 79, 1983, S.785. DOI: 10.1039/f19837900785.
- [102] **Yang (2003):**
Absorbents: Fundamentals and Applications. New Jersey, John Wiley & Sons, Ltd, 2003. ISBN: 0-471-29741-0.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Der weltweite CO ₂ -Ausstoß in den Jahren 1960 bis 2018 in Mio. Tonnen.	2
Abbildung 1.2: Beobachtete globale Temperaturänderung und modellierte Reaktionen auf stilisierte anthropogene Emissions- und Strahlungsantriebspfade.....	2
Abbildung 1.3: CO ₂ -Emissionen der in die Zieldefinition einbezogenen Handlungsfelder.....	3
Abbildung 1.4: Überblick über ausgewählte chemische Verwertungsrouten für CO ₂	4
Abbildung 1.5: Das Konzept Power-To-Gas zur Speicherung von Wind und Solarstrom.	5
Abbildung 1.6: Schematische Darstellung von der Pre-CCC-Methode für die Stromerzeugung.	6
Abbildung 1.7: Verfahren zur CO ₂ -Abscheidung bei Post-CCC-Methode.....	7
Abbildung 1.8: Prozessschritte bis zur Auslegung eines großtechnischen Adsorptionsprozesses.....	8
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Adsorptionsvorganges und wichtige Begriffe.	10
Abbildung 2.2: Einfache schematische Darstellung eines Gibbs'schen Adsorptionssystems für ein reines Gas.	12
Abbildung 2.3: Vereinfachte schematische Darstellung des Dichteprofils im Gibbs-Model.....	12
Abbildung 2.4: Die Möglichkeiten zur Auftragung des Gleichgewichts der Sorption (a) Adsorptionsisothermen (links), (b) Sorptionsisosteren (Mitte), (c) Sorptionsisobaren (rechts).....	16
Abbildung 2.5: Klassifizierung der Isotherme nach IUPAC.....	18
Abbildung 2.6: Stoff- und Wärmetransport bei der Sorption.	21
Abbildung 3.1: Das Arbeitsprinzip einer Zweibalkenwaage.....	25
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Messanlage.	26
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung vom Messprinzip einer Magnetschwebewaage	28
Abbildung 3.4: Grundfließbild der Messanlage zur Untersuchung der Adsorptionskinetik.....	28
Abbildung 3.5: Kommerziell verfügbares Gerät MixSorb L zur Ermittlung der Durchbruchcharakteristik an Schüttbetten (links) und verwendeter Reaktor (rechts).	31
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des ZLC-Versuchs.....	32
Abbildung 4.1: CO ₂ -Sorptionsisothermen an CMS CT350 bei 283 K, 293 K, 313 K und 333 K.....	34
Abbildung 4.2: Logarithmische Darstellung der CO ₂ -Sorptionsisotherme an CMS CT350 bei 283 K, 293 K, 313 K und 333 K.....	34
Abbildung 4.3: Vergleich der Gleichgewichtsbeladung von ausgewählten Adsorbentien. Quelle der Gleichgewichtsdaten: CMS A (1 bar; 303 K); CMS CT350 aus dieser Arbeit; CMS (Kurray Chemical)	

(1 bar; 298 K); Zeolith 13X aus (1 bar; 298 K); Cu-BTC (1 bar; 293 K); Cu-BTC (1 bar; 298 K); Ni-MOF-74, Mg-MOF-74 und PEI-MIL-101-100 (1 bar; 298 K) aus.....	36
Abbildung 4.4: Normale Darstellung der CH ₄ -Sorptionsisothermen an CMS CT350 bei 283 K, 313 K, 333 K und 353 K.	37
Abbildung 4.5: Semi-logarithmische Darstellung der CH ₄ -Sorptionsisothermen bei 293 K, 313 K, 333 K und 353 K.	38
Abbildung 4.6: Vergleich der CH ₄ -Sorptionsisothermen an CMS CT350 (CarboTech) und Zeolith 13X im Temperaturbereich 298 K bis 333K.	39
Abbildung 4.7: Verlauf der isothermen Sorptionsenthalpie von der CO ₂ - und CH ₄ -Sorptions.....	40
Abbildung 4.8: Relativer Uptake eines Adsorptions- und Desorptionsschritts (0,002 – 0,016 bar) von CO ₂ an CMS CT350 (CarboTech) bei 293 K.....	42
Abbildung 4.9: Relativer Uptake eines Adsorptions- und Desorptionsschritts (0,12 - 0,34 bar) von CO ₂ an CMS CT350 (CarboTech) bei 293 K.	42
Abbildung 4.10: Uptakekurven von CO ₂ -Sorptions für alle Druckschritte bei 293 K.	43
Abbildung 4.11: Plot von t _n gegen ln(1-Ψ) für CO ₂ -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 293 K.....	44
Abbildung 4.12: Plot von Ψ über tn für CO ₂ -Sorptions an CMS CT350 bei allen Drucksprüngen und bei 293 K.	45
Abbildung 4.13: Uptakekurve für CO ₂ -Sorptions bei 283 K, 293 K und 313 K und bei gleichem chemischen Potential (17,5 kJ bis 15 kJ mol ⁻¹).....	46
Abbildung 4.14: Uptake-Vergleich von CO ₂ - und CH ₄ -Sorptions bei 313 K.....	47
Abbildung 4.15: Plot ln(1-Ψ) gegen t _n für die CH ₄ -Sorptions für alle Druckschritte bei 313 K.....	47
Abbildung 4.16: Plot von ln1t0,5 gegen 1T für die CO ₂ -Sorptions bei 283 K, 293 K, 313 K und für die CH ₄ -Sorptions bei 313 K und 333 K bei konstantem Druck (0,5 bar, 1 bar und 2,5 bar).	49
Abbildung 4.17: Verlauf der Aktivierungsenergie von CO ₂ - und CH ₄ -Sorptions im Druckbereich von 0 bis 3,5 bar.	49
Abbildung 4.18: Vergleich von ermittelter Isotherme von CO ₂ und CH ₄ anhand der Gleichgewichtsmessung und der Uptake-Messung bei 293 K und 313 K.	50
Abbildung 4.19: Temperaturprofile und Durchbruchskurve von CO ₂ und CH ₄ bei 313 K und 1 bar.	51
Abbildung 4.20: Temperaturprofile und Durchbruchskurve von CO ₂ und CH ₄ bei 313 K und 5 bar.	51
Abbildung 4.21: Temperaturprofile und Durchbruchskurve von CO ₂ und CH ₄ bei 313 K und 10 bar. ...	52
Abbildung 4.22: Zonen der Durchbruchskurve von CO ₂ beim Gesamtsystemdruck von 1 bar und 313 K.	52

Abbildung 4.23: Gleichgewichtsselektivität von CO ₂ gegenüber CH ₄ in Abhängigkeit von der Temperatur.	55
Abbildung 4.24: Kombinierte Selektivität anhand der Sorptionsisothermen und der Uptakemessung bei 313 K in Abhängigkeit vom Druck.	55
Abbildung 4.25: Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivität.	56

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Klassifizierung der Porenweite nach IUPAC.	13
Tabelle 3.1: Probenotyp und physikalische Eigenschaft der verwendeten CMS.	23
Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Adsorptive.	24
Tabelle 3.3: Übersicht von Druckschritten zur Untersuchung der CO ₂ -Sorptionskinetik.	29
Tabelle 3.4: Übersicht von Druckschritten zur Untersuchung der CH ₄ -Sorptionskinetik.	29
Tabelle 3.5: Spezifikation des Adsorbers und Bedingungen im Adsorber.	30
Tabelle 4.1: Vergleich der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens.	36
Tabelle 4.2: Toth-Parameter für CO ₂ - und CH ₄ -Sorptionsisotherme.	38
Tabelle 4.3: Erhaltene Sorptionsenthalpie von CO ₂ - und CH ₄ -Sorptions an CMS CT350 im Vergleich mit Literaturdaten.	40
Tabelle 4.4: Die halbe Zeit der Sorption (t _{0,5}) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO ₂ für den Druckschritt 0,002 bis 0,016 bar bei 293 K.	43
Tabelle 4.5: Die halbe Zeit der Sorption (t _{0,5}) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO ₂ für den Druckschritt 0,12 bis 0,34 bar bei 293 K.	43

9 Anlagenverzeichnis

Anlage 1: Uptakekurven von CO ₂ -Sorptions bei 283 K für alle Druckschritte.
Anlage 2: Uptakekurven von CO ₂ bei 313 K für alle Druckschritte.
Anlage 3: Plot von Ψ über tn für CO ₂ -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 283 K.
Anlage 4: Plot von Ψ über tn für CO ₂ -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 313 K
Anlage 5: Plot von t _n gegen ln(1- Ψ) für CO ₂ -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 283 K.
Anlage 6: Plot von tn gegen ln(1- Ψ) für CO ₂ -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 313 K.
Anlage 7: Uptakekurven von CH ₄ -Sorptions bei 333 K für alle Druckschritte.

Anlage 8: Plot von Ψ über tn für CH_4 -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 333 K.

Anlage 9: Plot von tn gegen $\ln(1-\Psi)$ für CH_4 -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 333 K.

Anlage 10: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,016 bis 0,044 bar bei 293 K

Anlage 11: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,044 bis 0,12 bar bei 293 K

Anlage 12: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,34 bis 0,95 bar bei 293 K

Anlage 13: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,95 bis 2,46 bar bei 293 K.

Anlage 14: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,009 bis 0,027 bar bei 283 K.

Anlage 15: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,027 bis 0,077 bar bei 283 K.

Anlage 16: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,077 bis 0,22 bar bei 283 K.

Anlage 17: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,22 bis 0,64 bar bei 283 K.

Anlage 18: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,64 bis 1,86 bar bei 283 K.

Anlage 19: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,006 bis 0,042 bar bei 313 K.

Anlage 20: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,042 bis 0,11 bar bei 313 K.

Anlage 21: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,11 bis 0,29 bar bei 313 K.

Anlage 22: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,29 bis 0,75 bar bei 313 K.

Anlage 23: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,75 bis 1,95 bar bei 313 K.

Anlage 24: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH_4 für den Druckschritt 0,067 bis 0,461 bar bei 313 K.

Anlage 25: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH_4 für den Druckschritt 0,461 bis 1,2 bar bei 313 K.

Anlage 26: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH_4 für den Druckschritt 1,2 bis 3,15 bar bei 313 K.

Anlage 27: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH_4 für den Druckschritt 0,18 bis 1,07 bar bei 333 K.

Anlage 28: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH_4 für den Druckschritt 1,07 bis 2,65 bar bei 333 K.

Selbständigkeitserklärung

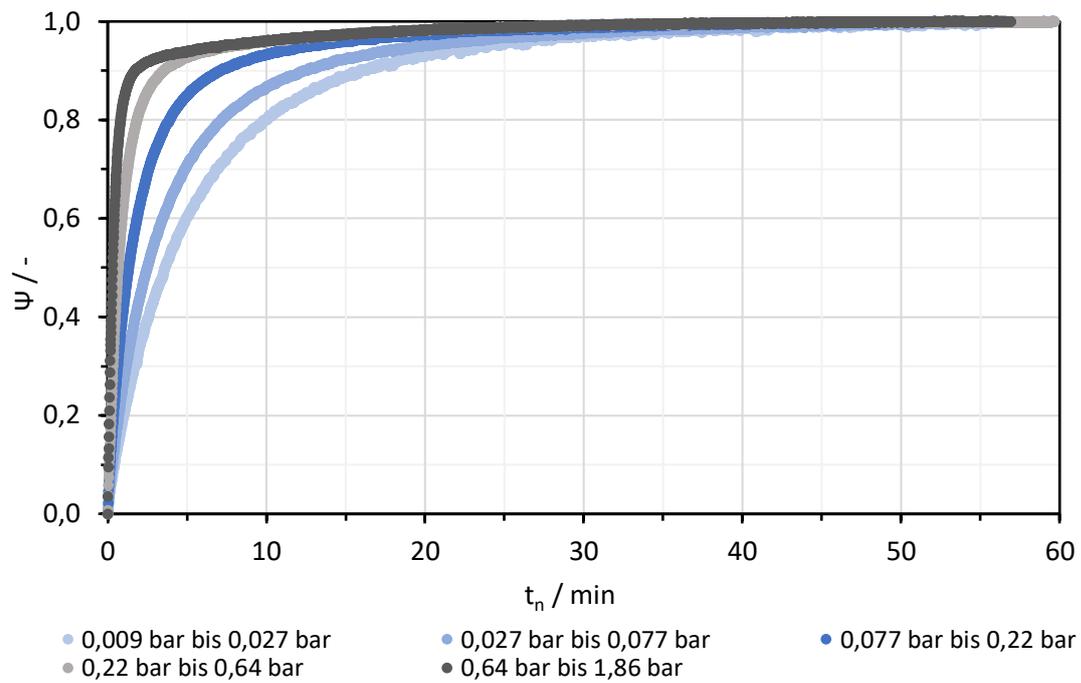
Erklärung

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

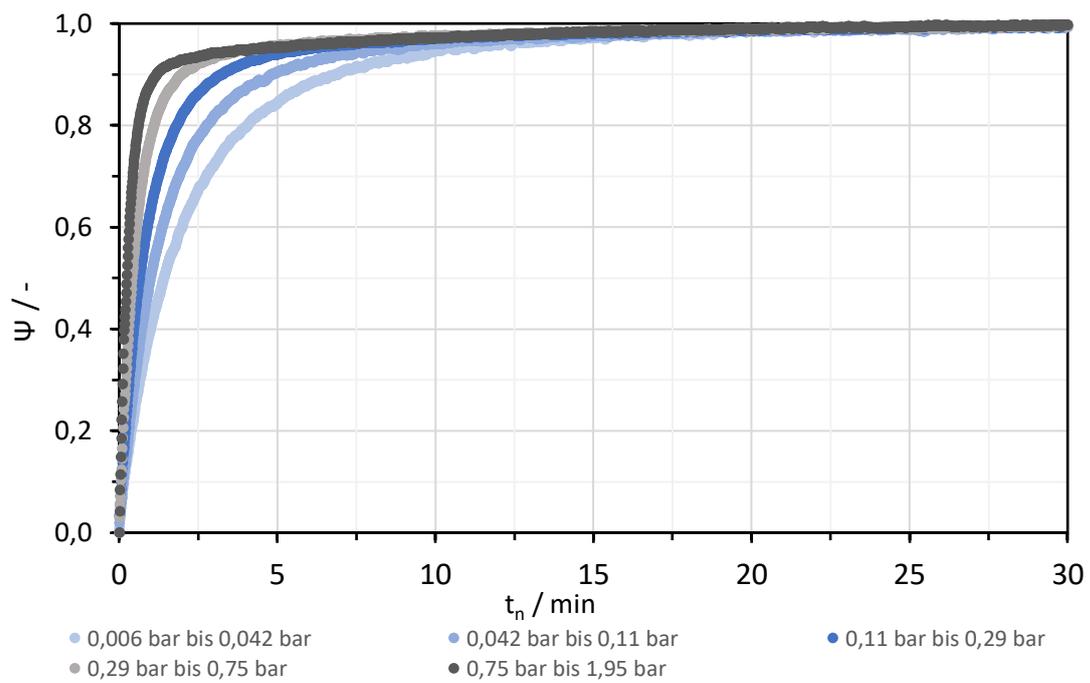
Merseburg, den 15.09.2020

Unterschrift

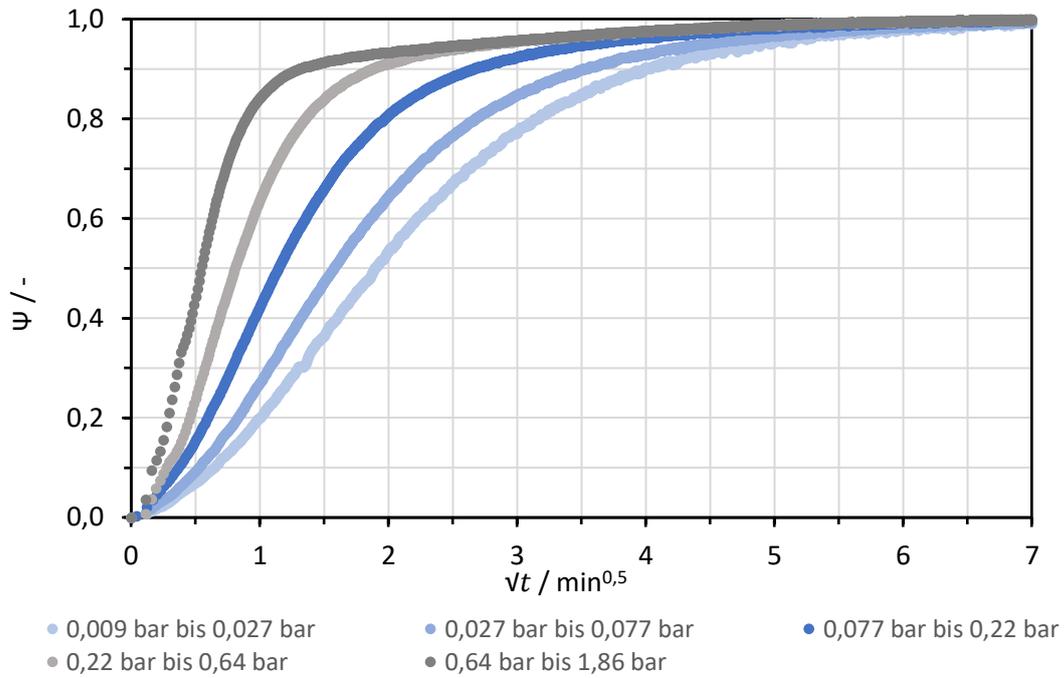
Anlage



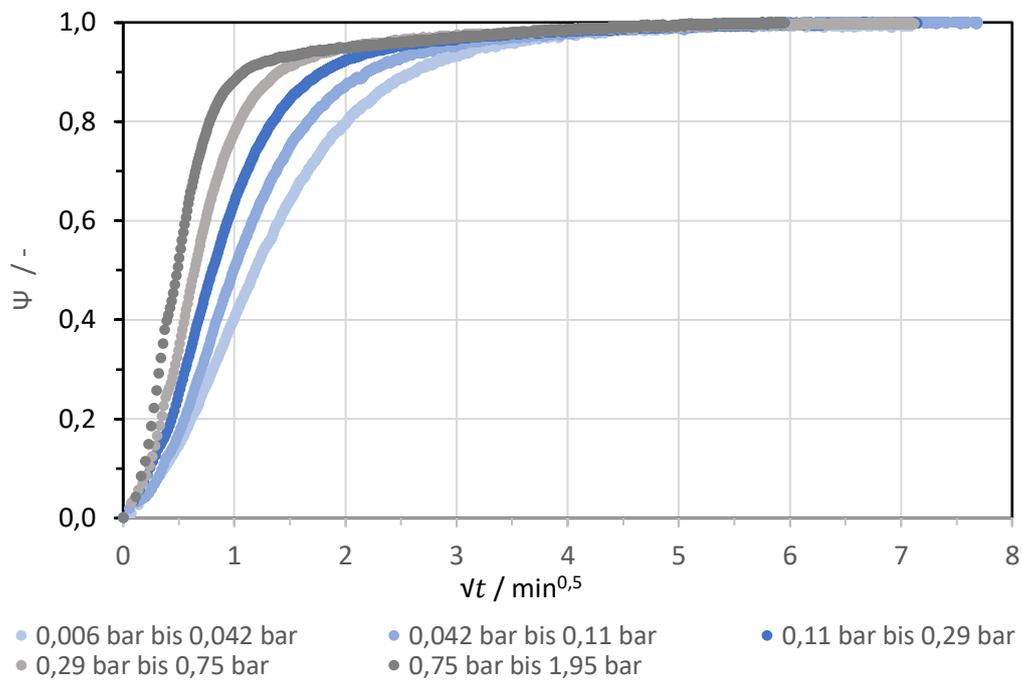
Anlage 1: Uptakekurven von CO₂-Sorption bei 283 K für alle Druckschritte.



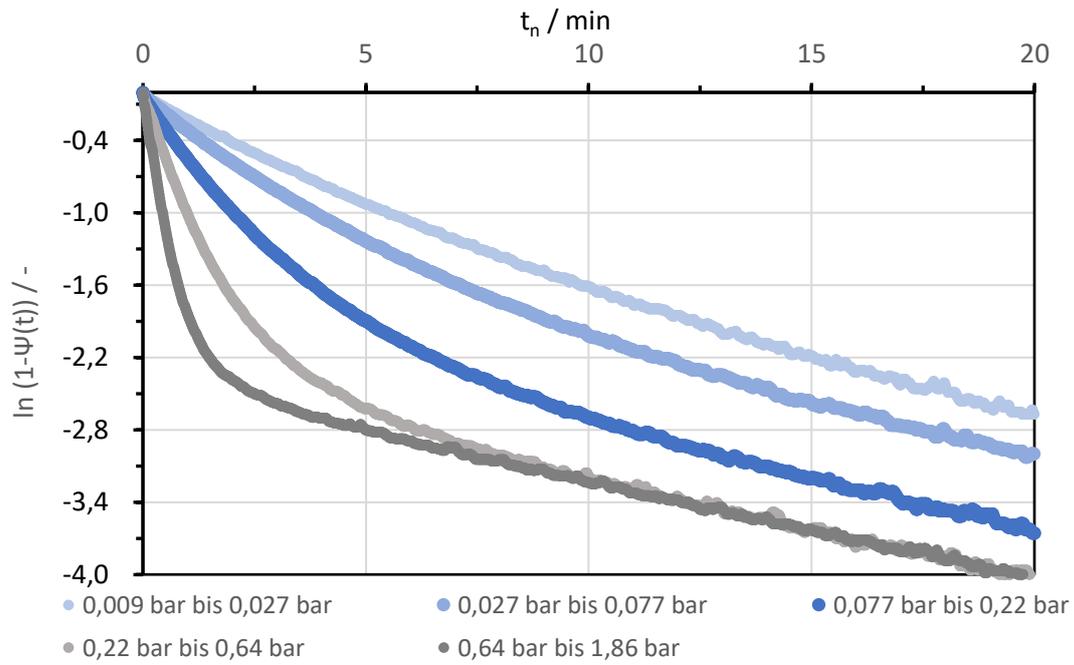
Anlage 2: Uptakekurven von CO₂ bei 313 K für alle Druckschritte.



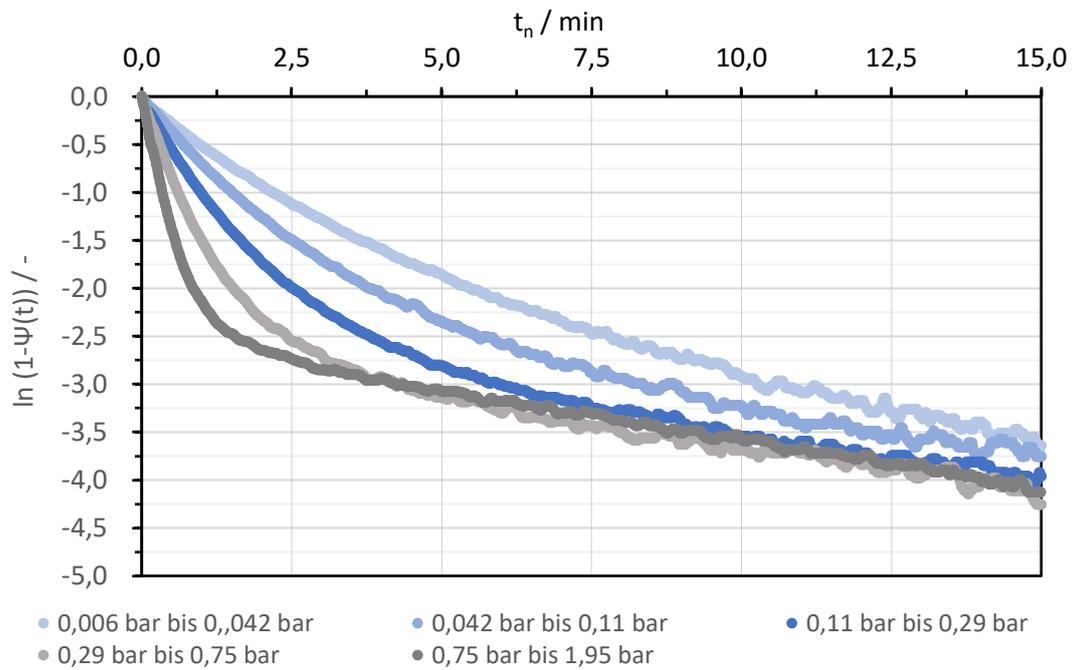
Anlage 3: Plot von Ψ über $\sqrt{t_n}$ für CO₂-Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 283 K.



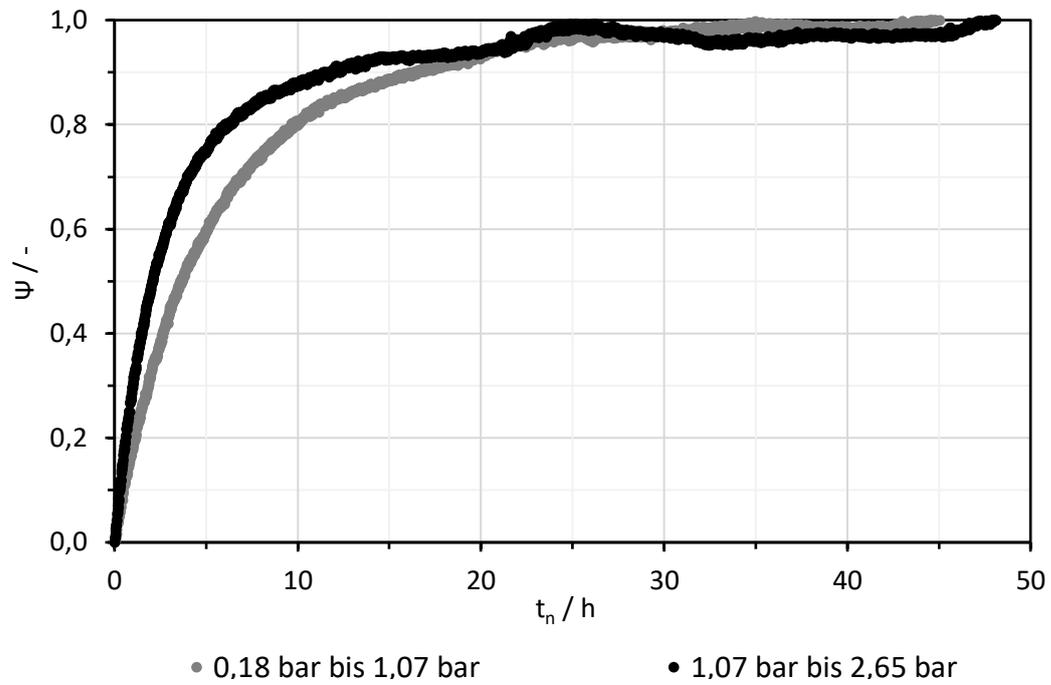
Anlage 4: Plot von Ψ über $\sqrt{t_n}$ für CO₂-Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 313 K



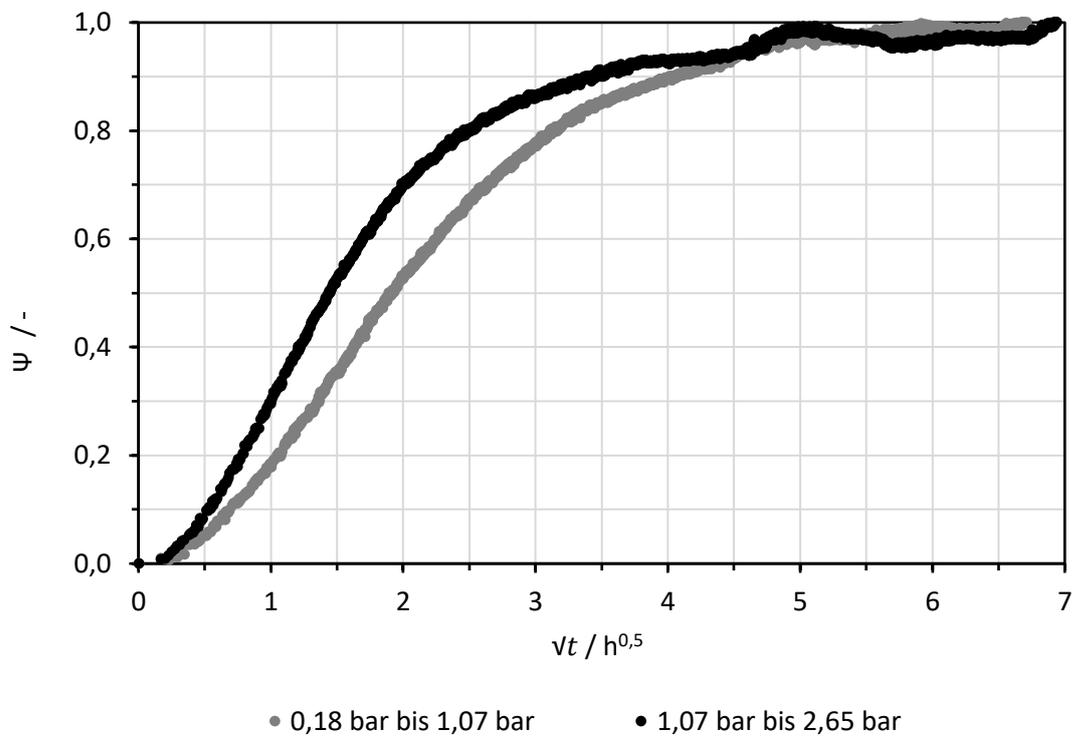
Anlage 5: Plot von t_n gegen $\ln(1-\Psi)$ für CO_2 -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 283 K.



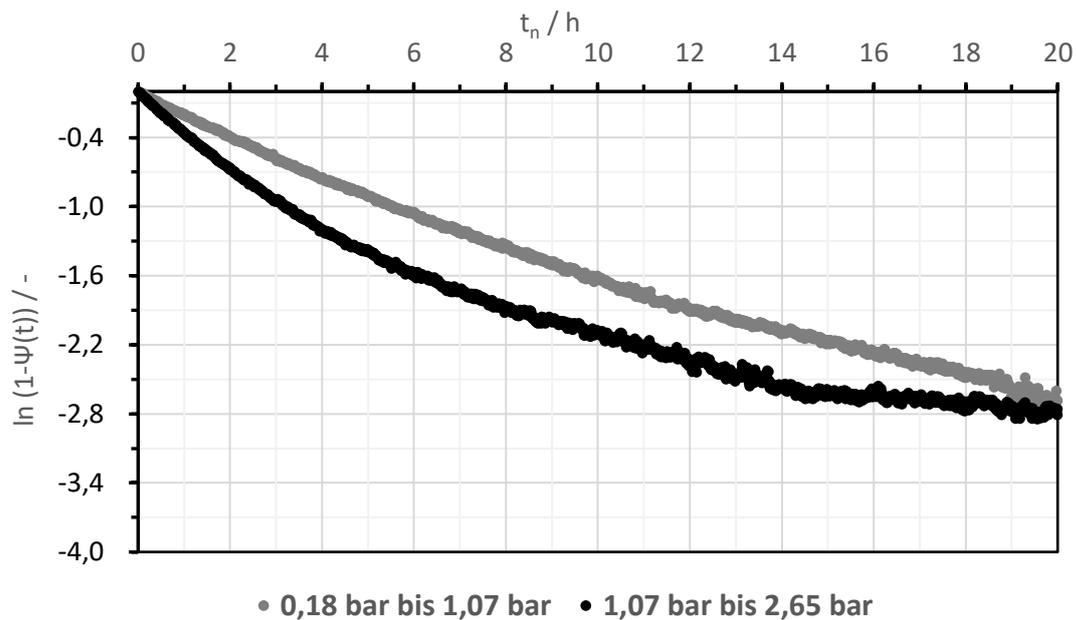
Anlage 6: Plot von t_n gegen $\ln(1-\Psi)$ für CO_2 -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 313 K.



Anlage 7: Uptakekurven von CH₄-Sorption bei 333 K für alle Druckschritte.



Anlage 8: Plot von Ψ über $\sqrt{t_n}$ für CH₄-Sorption an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 333 K.



Anlage 9: Plot von t_n gegen $\ln(1-\Psi)$ für CH_4 -Sorptions an CMS CT350 bei allen Druckschritten und bei 333 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,5	2,19	1	0,50	1,99
2	0,501	2,28	2	0,50	1,97
3	0,5	2,129	3	0,50	2,18
Mittelwert	0,500	2,200	Mittelwert	0,50	2,05

Anlage 10: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,016 bis 0,044 bar bei 293 K

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,50	1,50	1	0,50	1,61
2	0,50	1,46	2	0,50	1,66
3	0,50	1,61	3	0,50	1,61
Mittelwert	0,50	1,52	Mittelwert	0,50	1,62

Anlage 11: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,044 bis 0,12 bar bei 293 K

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,50	0,42	1	0,499	0,581
2	0,50	0,36	2	0,502	0,581
3	0,50	0,42	3	0,501	0,594
Mittelwert	0,50	0,40	Mittelwert	0,501	0,585

Anlage 12: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO_2 für den Druckschritt 0,34 bis 0,95 bar bei 293 K

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,495	0,19	1	0,499	0,316
2	0,508	0,222	2	0,494	0,341
3	0,499	0,178	3	0,510	0,328
Mittelwert	0,501	0,197	Mittelwert	0,501	0,328

Anlage 13: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,95 bis 2,46 bar bei 293 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,501	3,600	1	0,501	3,462
2	0,500	3,452	2	0,502	3,596
3	0,501	3,599	3	0,500	3,185
Mittelwert	0,501	3,550	Mittelwert	0,501	3,414

Anlage 14: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,009 bis 0,027 bar bei 283 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,501	3,600	1	0,5	2,566
2	0,500	3,452	2	0,5	2,629
3	0,501	3,599	3		
Mittelwert	0,501	3,550	Mittelwert	0,5	2,598

Anlage 15: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,027 bis 0,077 bar bei 283 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,502	1,390	1		
2	0,500	1,331	2	0,5	1,634
3	0,501	1,316	3	0,5	1,668
Mittelwert	0,501	1,346	Mittelwert	0,5	1,651

Anlage 16: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,077 bis 0,22 bar bei 283 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,503	0,657	1	0,500	0,860
2	0,498	0,651	2	0,503	0,872
3	0,501	0,634	3		
Mittelwert	0,501	0,647	Mittelwert	0,502	0,866

Anlage 17: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,22 bis 0,64 bar bei 283 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,508	0,300	1	0,496	0,443
2	0,490	0,261	2	0,502	0,442
3	0,501	0,258	3		
Mittelwert	0,500	0,273	Mittelwert	0,499	0,443

Anlage 18: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,64 bis 1,86 bar bei 283 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,500	1,380	1	0,500	1,605
2	0,502	1,389	2	0,500	1,188
3	0,501	1,406	3	0,503	1,037
Mittelwert	0,501	1,392	Mittelwert	0,501	1,277

Anlage 19: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,006 bis 0,042 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,502	0,99	1	0,5	0,935
2	0,501	0,997	2	0,5	1,188
3	0,503	1,0198	3	0,501	1,011
Mittelwert	0,502	1,002	Mittelwert	0,500	1,045

Anlage 20: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,042 bis 0,11 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,504	0,670	1	0,501	0,758
2	0,498	0,640	2	0,503	0,695
3	0,504	0,696	3		
Mittelwert	0,502	0,669	Mittelwert	0,502	0,727

Anlage 21: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,11 bis 0,29 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,495	0,3808	1	0,503	0,506
2	0,502	0,395	2	0,501	
3	0,494	0,3843	3	0,497	0,48
Mittelwert	0,497	0,387	Mittelwert	0,500	0,493

Anlage 22: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,29 bis 0,75 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / min
1	0,489	0,215	1	0,501	0,291
2	0,498	0,216	2	0,502	0,279
3	0,493	0,171	3	0,495	0,291
Mittelwert	0,493	0,201	Mittelwert	0,499	0,287

Anlage 23: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CO₂ für den Druckschritt 0,75 bis 1,95 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h
1	0,501	10,712	1	0,501	11,167
2	0,501	11,995			
Mittelwert	0,501	11,354	Mittelwert	0,501	11,167

Anlage 24: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH₄ für den Druckschritt 0,067 bis 0,461 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h
1	0,502	7,875	1	0,50	8,01
2	0,500	7,002			
Mittelwert	0,501	7,438	Mittelwert	0,50	8,01

Anlage 25: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH₄ für den Druckschritt 0,461 bis 1,2 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h
1	0,5	3,558	1	0,5	3,763
2					
Mittelwert	0,5	3,558	Mittelwert	0,5	3,763

Anlage 26: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH₄ für den Druckschritt 1,2 bis 3,15 bar bei 313 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h
1	0,5	3,567	1	0,5	3,872

Anlage 27: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH₄ für den Druckschritt 0,18 bis 1,07 bar bei 333 K.

Sorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h	Desorptionsschritt	Ψ	$t_{0,5}$ / h
1	0,5	2,083	1	0,5	2,223

Anlage 28: Die halbe Zeit der Sorption ($t_{0,5}$) für jede Desorption- und Sorptionsmessung von CH₄ für den Druckschritt 1,07 bis 2,65 bar bei 333 K.