



Universität für Bodenkultur Wien

Versuche zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von CO₂ und H₂O in einer Wirbelschicht-TGA

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)

eingereicht von

Thomas Christian Moscher, BSc

Umwelt- und Bioressourcenmanagement

Studienkennzahl: H 066 427

Matr. Nr.: 01140952

Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik
Institut für Verfahrens- und Energietechnik

Betreuer: Dipl.-Ing. Zerobin Florian

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Pröll Tobias

Wien, Juni 2018

Eidesstaatliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die folgende Diplomarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet habe. Die wörtlich oder ähnlich entnommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Wien, am 05 . Juni 2018

Unterschrift:

Danksagung

Hier möchte ich mich bei allen Personen recht herzlich bedanken, die mich während des Studiums bis hin zu meiner Diplomarbeit begleitet und unterstützt haben.

Im Besonderen möchte ich mich bei meinen beiden Betreuern Dipl.-Ing. Florian Zerobin für die laufende und fachliche Betreuung und Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Tobias Pröll, aufrichtig bedanken.

Einen besonderen Dank möchte ich meiner ganzen Familie aussprechen, ohne sie wäre mein Studium in dieser Form nicht möglich gewesen. Meinen Eltern Brigitte und Hans, meinen Bruder Peter und meinen Großeltern Geralda und Erich, sowie Martin Walpot.

Diese Diplomarbeit widme ich meinem Opa und Mentor Erich.

Abstract

The reduction of anthropogenic greenhouse gas emissions is one of the major challenges of this century. CO₂ capture and storage (CCS) technology can play a relevant role in short and medium term emission avoidance. The most commonly used technology is the post-combustion capture process by chemical absorption of CO₂ using aqueous amine solutions. However, this process is offset by relatively high CO₂ capture costs. Among other things, energy is required for solvent regeneration and a considerable cost is expected due to corrosion. As a new option, potentially more energy-efficient CO₂ capture processes with the use of solid-amine-functionalized adsorbents can be used in temperature-swing adsorption (TSA) arrangements. Experiments were carried out on a newly built fluidized bed thermo-gravimetric analysis (TGA) reactor to measure the adsorption isotherms of CO₂ and H₂O at different operating parameters. Lewatit VP OC 1065 was used as the amine-functionalized adsorbent. The adsorption equilibrium of CO₂ on Lewatit VP OC 1065 was investigated first. The measured data could be sufficiently described by the Toth isotherm model. In the literature comparison it turns out that the CO₂ loadings obtained in the present work are slightly higher than the values found by the other authors. To describe the adsorption of H₂O on the adsorbent, two model functions based on the multi-layer approach by Brunauer, Emmet and Teller (BET) were used. Both BET models are largely consistent with the experimental data. At higher relative humidity, the adsorption loading in the standard BET model approaches infinity, while the extended BET model suggests plateau formation. It was found that Lewatit has a very high adsorption capacity as adsorbent of water, which is mainly dependent on the relative humidity in the gas stream. In addition, the standard BET model describes the adsorption behavior better than the extended BET model. Overall, the adsorption behavior on Lewatit VP OC 1065 can be well described using the models identified in this thesis.

Zusammenfassung

Die Reduktion der vom Menschen verursachten Treibhausgasemissionen ist eine der großen Herausforderungen dieses Jahrhunderts. Die Abscheidung und Speicherung von CO_2 aus Verbrennungsprozessen kann hier kurz- bis mittelfristig einen Beitrag leisten. Die am häufigsten angewandte Technologie ist die Post-Combustion Abscheidung mittels chemischer Absorption von CO_2 in wässrige Aminlösungen. Allerdings fallen in diesem Verfahren hohe CO_2 -Abscheidungskosten an. Unter anderem wird viel Energie für die Regeneration benötigt und nicht unerhebliche Kosten entstehen durch Korrosion. Als alternative Möglichkeit bieten sich energieeffiziente CO_2 -Abschideverfahren unter Verwendung von amin-funktionalisierten Adsorbentien an, die in einem Temperaturwechseladsorptionsverfahren (TSA) arbeiten können. Es wurden Versuche an einem neu gebauten Wirbelschicht TGA-Reaktor zur Messung der Adsorptionsisothermen von CO_2 und H_2O bei verschiedenen Betriebsparametern durchgeführt. Als amin-funktionalisiertes Adsorbens wurde Lewatit VP OC 1065 verwendet. Das Adsorptionsgleichgewicht von CO_2 an Lewatit VP OC 1065 wurde in weiterer Folge näher beschrieben. Die gemessenen Daten konnten ausreichend mit dem Isothermen-Modell nach Toth beschrieben werden. Die gemessene CO_2 -Beladung liegt geringfügig höher als in zum Vergleich herangezogenen Literaturstellen. Um die Adsorption von H_2O zu beschreiben, wurden zwei Modellfunktionen, basierend auf dem Mehrschicht-Ansatz von Brunauer, Emmet und Teller (BET) angewandt. Beide BET-Modelle stimmen weitgehend mit den experimentellen Daten überein. Bei höherer relativer Feuchte verläuft die Adsorptionsbeladung beim Standard BET-Modell gegen unendlich, das erweiterte BET-Modell lässt eine Plateaubildung vermuten. Es zeigte sich, dass Lewatit eine sehr hohe Aufnahmefähigkeit als Adsorbens von Wasser besitzt, welche hauptsächlich durch die relative Luftfeuchtigkeit im Gasstrom beeinflusst wird. Darüber hinaus beschreibt das Standard BET-Modell das Adsorptionsverhalten besser als das erweiterte BET-Modell. Insgesamt kann das Adsorptionsverhalten an Lewatit VP OC 1065 mit Hilfe der identifizierten Isothermen-Modelle gut beschrieben werden.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Motivation.....	3
1.2	Ausgangspunkt.....	3
1.3	Forschungsfrage(n); Zentrale Fragestellung.....	4
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	5
2.1	Carbon Capture and Storage.....	5
2.1.1	Post-Combustion Capture.....	6
2.1.2	Pre-Combustion Capture.....	7
2.1.3	Oxyfuel Combustion Capture.....	8
2.1.4	Unmixed-Combustion (Chemical-Looping-Combustion).....	9
2.1.5	CCS-Technologieentwicklung.....	10
2.2	Adsorption.....	11
2.2.1	Grundlagen der Adsorption.....	11
2.2.2	Physisorption und Chemisorption.....	12
2.2.3	Adsorptionsgleichgewicht- und isothermen.....	13
2.2.4	Isothermen Modelle.....	14
2.2.5	Trenneffekte der Adsorption.....	17
2.2.6	Desorptionsverfahren.....	17
2.2.7	CO ₂ -Abtrennung mittels Temperaturwechsel-Adsorption.....	19
2.2.8	Amin-funktionalisierte Adsorbentien.....	20
3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	23
3.1	Aufbau der Versuchsanlage.....	23
3.1.1	Bettmaterial.....	25
3.1.2	Adaptierungen.....	26
3.2	Versuchsdurchführung und Messmethode.....	28
3.2.1	Kaltversuche.....	28
3.2.2	Versuche mit dem Wirbelschicht TGA-Reaktor.....	29
3.2.3	Messung des Adsorptionsgleichgewichts.....	30

3.3	Versuchsauswertung Adsorptionsgleichgewichte	32
3.3.1	Modellierung des Adsorptionsgleichgewichts von CO ₂	33
3.3.2	Modellierung des Adsorptionsgleichgewichts von H ₂ O	34
4	MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION	35
4.1	Adsorptionsgleichgewicht CO ₂	35
4.2	Adsorptionsgleichgewicht H ₂ O.....	39
5	SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK	45
6	ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS.....	47
7	LITERATURVERZEICHNIS	49
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	54
9	TABELLENVERZEICHNIS.....	55
10	ANHANG	56

1 Einleitung

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat der Mensch immer mehr Einfluss auf das weltweite Klima genommen. Seit Beginn des letzten Jahrhunderts finden gewisse Prozesse und Veränderungen statt, die es in den letzten Jahrzehnten und Jahrtausenden nicht gegeben hat. Darunter sind Extremereignisse wie langanhaltende Hitzewellen mit Rekordtemperaturen, Dürren, Starkniederschläge, extreme Kälte, oder das Aussterben ganzer Ökosysteme zu finden. Dies sind nur einige der wenigen Beispiele, welche diese massiven Veränderungen des weltweiten Klimas zukünftig verstärkt mit sich bringen werden. Laut dem IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) ist die Temperatur an der Erdoberfläche in den letzten hundert Jahren um 0,85°C gestiegen [1]. In Österreich hat die Jahresmitteltemperatur seit dem Jahr 1880 um rund 2°C zugenommen, und ist damit doppelt so hoch wie im globalen Mittel. Ein weiterer Temperaturanstieg, von 1-2°C ist in Österreich durchaus zu erwarten [2]. Neben anderen Treibhausgasemissionen werden hauptsächlich die CO₂-Emissionen als Hauptverursacher für die globale Erwärmung gesehen [1]. Abbildung 1 zeigt die CO₂-Konzentration (ppm) in der Atmosphäre seit 1958, gemessen auf Hawaii. Wie man aus der Abbildung entnehmen kann, ist die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre von ungefähr 315 ppm, auf das heutige Niveau von fast 405 ppm gestiegen [3] [4]. Vor der Industrialisierung (1750) und innerhalb der letzten 800.000 Jahre lag die CO₂-Konzentration unter 280 ppm [5]. Seit der vorindustriellen Zeit ist die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre daher um über 40% angestiegen. Abhängig vom zukünftigen CO₂-Ausstoß könnte die mittlere Temperatur an der Erdoberfläche, bis zum Ende dieses Jahrhunderts um bis zu 4,8°C steigen [6].

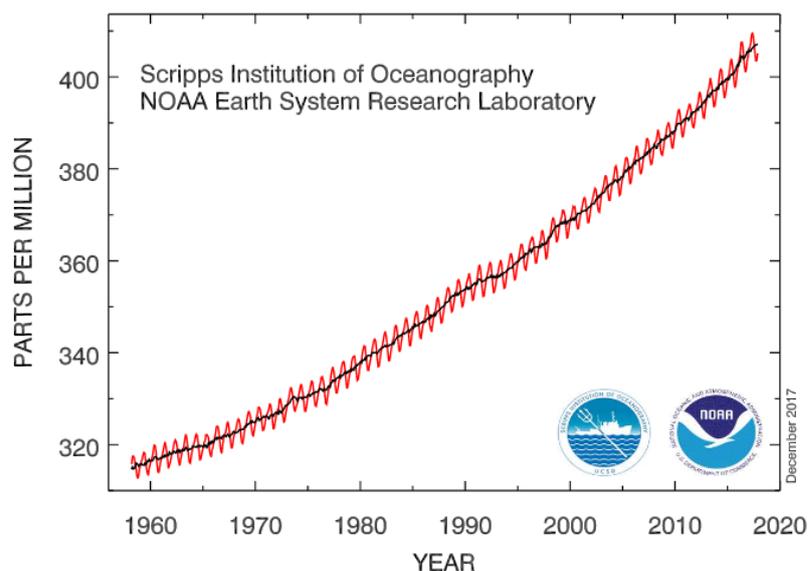


Abbildung 1: CO₂-Konzentration in der Atmosphäre [3]

Dieser Anstieg ist dabei wesentlich auf die Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas zurückzuführen. Global betrachtet, machen fossile Energieträger 80% des Primärenergieverbrauchs aus. Auch in Österreich ist der Anteil an fossilen Energieträgern am Bruttoinlandsverbrauch noch immer sehr hoch. Einer vom Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft erstellten Energiestatistik aus dem Jahr 2016 zufolge, werden 66,5% des Bruttoinlandsverbrauchs aus fossilen Energieträgern gedeckt. Dabei entfallen 36,4% auf Erdöl, 21,1% auf Erdgas und 9,0% auf Kohle [7].

In Österreich wurden 2015 insgesamt 78,9 Mio. Tonnen Treibhausgase in die Atmosphäre freigesetzt. Gegenüber dem Vorjahr bedeutet dies eine Erhöhung von rund 3,2% oder 2,5 Mio. Tonnen. Die CO₂-Emissionen verzeichneten dabei im Zeitraum von 1990 bis 2015 einen Anstieg von rund 7,1%. Hauptverursacher der CO₂-Emissionen in Österreich ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe [8].

Die Bekämpfung der Folgen des anthropogenen Klimawandels gehört zu den größten gesellschaftlichen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts [9]. Darum hat sich die internationale Staatengemeinschaft verpflichtet, die Treibhausgasemissionen, insbesondere jene der CO₂-Emissionen, über die nächsten Jahrzehnte, stufenweise zu senken. Hauptziel der internationalen Klimapolitik ist, laut des im Rahmen des Pariser Übereinkommens im Jahr 2015 unterzeichneten und am 4. November 2016 offiziell in Kraft getretenen Beschlusses, die globale Erwärmung auf unter 2°C zu reduzieren [8]. Weltweit ist man bemüht, durch den Ausbau von erneuerbarer Energien sowie ressourcenschonender und energieeffizienter Industrieprozesse und -anlagen die CO₂-Emissionen zu reduzieren [8].

Die Abspaltung und Speicherung von CO₂ erweist sich dabei als eine interessante und zukunftsweisende Technologie, um die bei dem Kraftwerksprozess entstehenden CO₂-Emissionen unmittelbar zu verringern und mittelfristig eine Entlastung herbeizuführen, bis nachhaltige Lösungen in Kraft treten [8].

1.1 Motivation

Um die CO₂-Emissionen von Verbrennungsprozessen abzuscheiden, gibt es unterschiedliche Verfahrensarten. Diese können grob in vier Gruppen eingeteilt werden:

- Post Combustion Capture; (Aminwäsche, Feststoff-Adsorbens Prozess)
- Pre Combustion Capture; (IGCC)
- Oxyfuel Combustion Capture; (kryogene Verfahren)
- Unmixed Combustion Capture; (Chemical Looping)

Auf Deutsch sind damit gemeint:

Die Abscheidung vor der Verbrennung, die Abscheidung nach der Verbrennung, die Verbrennung mit reinem Sauerstoff. Im Versuchsstadium befindet sich das Chemical Looping Combustion Verfahren [10]. Die CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung, das sog. Post-Combustion Capture mittels Absorption in wässrige Aminlösungen, ist die mit Abstand am weitesten verbreitete Technologie. Allerdings weist dieses Absorptionsverfahren auch erhebliche Nachteile auf. Unter anderem wird sehr viel thermische Energie für die kontinuierliche Regenerierung des Absorptionsmittels benötigt, welche den Gesamtwirkungsgrad erheblich beeinflusst. Weiters benötigt dieses Verfahren entsprechend hohe Absorberkolonnen. [11] Um eine möglichst energieeffiziente und kompakte CO₂-Abscheidung zu erreichen, wurde daher ein neuartiger Abscheideprozess entwickelt. Dieses Trennverfahren beruht auf dem Prinzip der Wirbelschichttechnik sowie der Temperaturwechseladsorption und könnte eine kostengünstige Alternative zu den herkömmlichen Absorptionstechnologien darstellen [12]. Wesentlich dabei ist, dass feste Adsorbens-Materialien anstatt von flüssigen Medien verwendet werden.

1.2 Ausgangspunkt

Um den Adsorptionsprozess zu beschreiben und seine Effizienz abschätzen zu können ist es notwendig, das Adsorptionsverhalten von CO₂ und, da Wasserdampf zu Regeneration des Adsorbens verwendet wird, auch von H₂O zu kennen. CO₂ wurde im TGA-Prozess ausreichend von Venemann et. al [51] untersucht. Das Adsorptionsverhalten von Wasserdampf wurde wegen des höheren apparativen Aufwandes (Kondensationsgefahr in normalerweise eingesetzten thermogravimetrischen Analysegeräten) in der Literatur noch nicht untersucht. Um das Adsorptionsverhalten bei feuchten Gasströmen genauer untersuchen zu können, wurde von Klingler [47] eine spezielle Versuchsanlage gebaut und beschrieben. Ziel dieser Arbeit ist, das Adsorptionsverhalten und die Adsorptionseigenschaften, die für den TSA-Wirbelschicht Prozess zur Verfügung stehenden Adsorbens-Materialien genauer zu analysieren und zu untersuchen. Der Mittelpunkt liegt dabei auf der H₂O-Adsorption des verwendeten Adsorbens, und darauf, wie sehr das Vorhandensein von Wasserdampf den gesamten Adsorptionsprozess beeinflusst.

1.3 Forschungsfrage(n); Zentrale Fragestellung

Hauptaugenmerk dieser Arbeit war die Durchführung von Versuchen zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von H₂O und CO₂ an einem amin-basierendem Adsorptionsmittel bei verschiedenen Betriebszuständen (Temperatur, Feuchtegehalt) an einer zuvor entwickelten Adsorptionsapparatur. Basierend auf diesen experimentellen Untersuchungen sollen anschließend Isothermenmodelle erstellt werden, die das Adsorptionsverhalten des verwendeten Adsorptionsmittels genauer beschreiben.

Zusammenfassend lässt sich folgende Forschungsfrage formulieren:

- Können mit der von Klingler (2017) vorgestellten Wirbelschicht-TGA aussagekräftige Ergebnisse zu Gas-Feststoff Adsorptionsgleichgewichten gemessen werden?
- Wie lassen sich die Adsorptionsgleichgewichte für CO₂ und besonders für H₂O an Lewatit VP OC 1065 darstellen und mit welchem Adsorptionsmodell können diese beschrieben werden?

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die wichtigsten Grundlagen und Konzepte hinsichtlich der verwendeten Technologien zur CO₂-Abtrennung. Zunächst werden für das großtechnische Vorhaben die derzeit in Forschung befindlichen CO₂-Abtrennungstechnologien sowie deren unterschiedlicher technologischer Entwicklungsstand näher erörtert.

2.1 Carbon Capture and Storage

CO₂ aus industriellen Verbrennungsprozessen kann abgeschieden und dauerhaft in tiefen geologischen Gesteinsschichten gespeichert werden. Somit kann das CO₂ der Atmosphäre entzogen werden. Die gesamte Prozesskette aus CO₂-Abscheidung und CO₂-Speicherung wird allgemein als Carbon Capture and Storage (CCS) Technologie bezeichnet [10]. Außer wenn sich das Kraftwerk direkt über einer geologischen Lagerstätte befindet, muss das eingefangene CO₂ von der Auffangstelle zu einer Lagerstätte transportiert werden. Die Möglichkeiten liegen hier bei drei Varianten. Entweder bei einem Transport durch Tankschiffe, Tanklaster oder Pipelines. Aus ökonomischer Sicht sind Pipelines neben großen Schiffstankern die beste Variante für den Transport von großen Mengen CO₂ [13]. Eine wichtige Voraussetzung für die Realisierung ist, dass ausreichende Speichermöglichkeiten vorhanden sind. Die geologische Speicherkapazität wird laut IPCC auf ca. 2000 GtCO₂ geschätzt, demgegenüber werden jährlich circa 36 GtCO₂ ausgestoßen. Die Speichermöglichkeiten wären daher durchaus vorhanden [8][13]. In Entwicklung befinden sich derzeit verschiedene CO₂-Abtrennverfahren für den Kraftwerksmaßstab. Als wichtigstes Unterscheidungsmerkmal gilt der Zeitpunkt, zu dem die CO₂-Emissionen abgetrennt werden [10]. Abbildung 2 zeigt schematisch den CCS-Prozess von der Abscheidung über den Transport bis zur Speicherung von CO₂ in verschiedenen Lagerstätten.

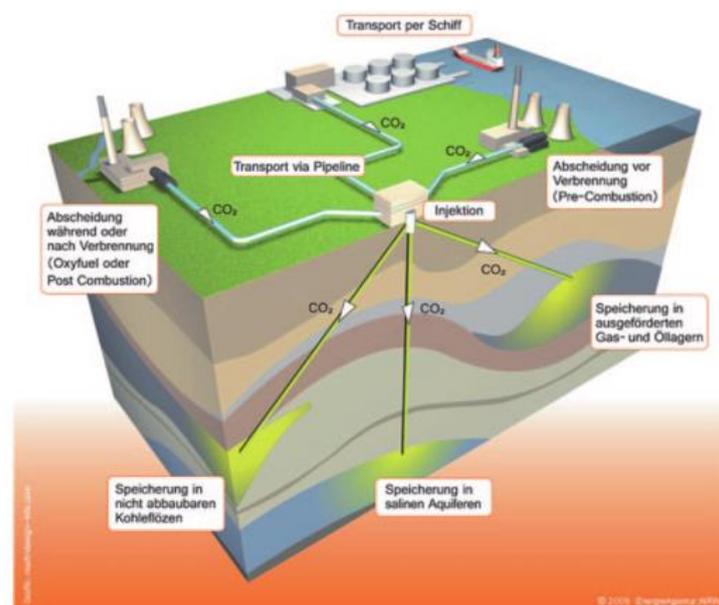


Abbildung 2: Schematische Darstellung der CCS-Prozesskette [10]

2.1.1 Post-Combustion Capture

Erfolgt die CO_2 -Abscheidung nach der Verbrennung, wie in Abbildung 3 ersichtlich, spricht man vom sog. Post-Combustion Verfahren. Dabei wird der Brennstoff im Kessel zunächst normal verbrannt. Durch die Verbrennung entstehen Stickoxide, Schwefeloxide und andere Schadstoffe. Bestehende Kraftwerke verfügen deshalb über entsprechende Rauchgasreinigungsanlagen, die die Schadstoffe filtern und abtrennen. Beim Post-Combustion Verfahren wird, nach der Rauchgasreinigungsanlage, eine zusätzliche Reinigungsstufe hinzugefügt. Für die Abtrennung des CO_2 aus dem Rauchgas kommen derzeit folgende Verfahren zum Einsatz: Absorptionsverfahren (chem. und phys. Absorption), Adsorptionsverfahren, Membran-Verfahren und Kryogen-Verfahren. Auf das Adsorptionsverfahren wird im Kapitel 2.2.1 Grundlagen der Adsorption näher eingegangen. Das gebräuchlichste Verfahren ist die chemische Absorption mittels Aminwäsche. Dabei wird das Rauchgas durch ein flüssiges (z.B. Amin-basierendes) Lösungsmittel geleitet, welches das CO_2 aus den Rauchgasen absorbiert bzw. bindet. Wird das Lösungsmittel erhitzt, wird das zuvor gebundene CO_2 wieder abgegeben. Anschließend kann das Lösungsmittel wieder in den Kreislauf zurückgeführt und das CO_2 weiter transportiert werden. Bei der Membrantechnologie erfolgt die Trennung des CO_2 über speziell selektive Membranen [10].

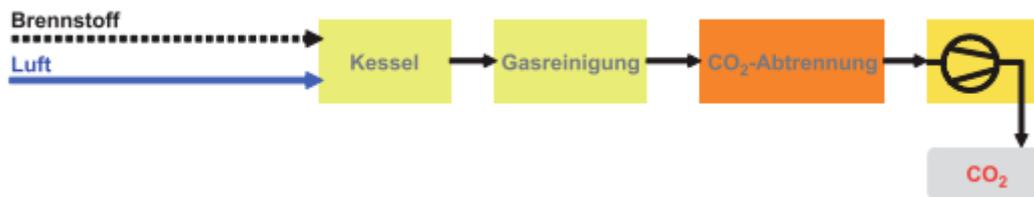


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Post-Combustion Verfahrens [10]

Für die Abtrennung des CO_2 aus dem Kraftwerksprozess, besitzt die chemische Absorption, im Vergleich zu den anderen vorgestellten Verfahren, den höchsten technologischen Entwicklungsstand. Als sogenannte „End-of-Pipe“ Technologie hat das Post-Combustion Verfahren den Vorteil der Nachrüstbarkeit für bereits bestehende Kraftwerke. Zudem zeichnet das Post-Combustion Verfahren eine hohe Flexibilität hinsichtlich der unterschiedlichen geführten Lastnutzung des Kraftwerks aus. Nachteile sind der hohe Energiebedarf, welcher vor allem die Regeneration des Lösungsmittels betrifft, und der erhöhte Platzbedarf der gesamten Anlage [10] [14].

2.1.2 Pre-Combustion Capture

Bei diesem Verfahren findet die CO_2 -Abscheidung vor dem eigentlichen Verbrennungsvorgang statt. Als Beispiel wird an dieser Stelle die IGCC Technologie genannt. Abbildung 4 stellt den schematischen Ablauf des Verfahrens dar. Beim Verfahren wird der Brennstoff unter Zugabe von Wasserdampf und Sauerstoff bei Temperaturen von ca. 900°C in einem Vergasungsreaktor zu Synthesegas umgewandelt. Das enthaltene Synthesegas, das sich hauptsächlich aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff zusammensetzt, wird anschließend mittels weiterer Aufbereitungsschritte (CO-Shift) und der Hinzugabe von Wasserdampf in CO_2 und Wasserstoff umgewandelt. Im darauffolgenden Schritt wird nun das CO_2 durch nasse Gaswäschen oder Membranen vom Wasserstoff getrennt. Der verbleibende Wasserstoff kann in weiterer Folge in der Stromerzeugung für Gas- oder Dampfturbinenkraftwerke eingesetzt werden [10]. Ein Vorteil ist, dass für die IGCC-Kraftwerke eine hohe Einsatz- und Brennstoffflexibilität besteht. Dadurch können bei der Vergasung neben Kohle auch andere, alternative Energieträger wie z.B. Biomasse oder Sonderbrennstoffe eingesetzt werden. Ein wesentlicher Nachteil dieser Technologie ist jedoch, dass die Nachrüstung für bereits bestehende Kraftwerke nicht möglich ist [10] [15].

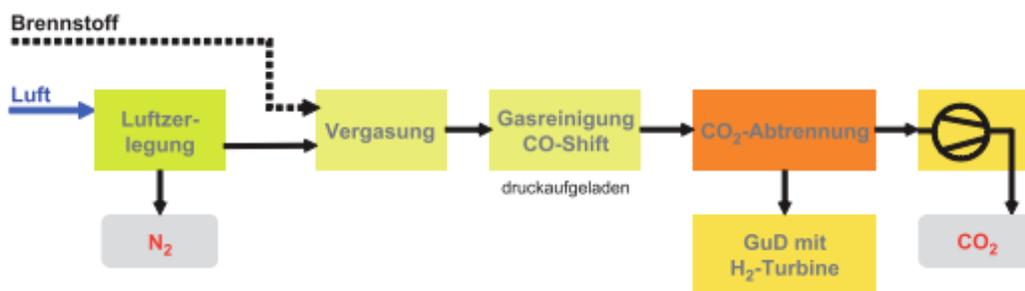


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Pre-Combustion Verfahrens [10]

2.1.3 Oxyfuel Combustion Capture

Bei diesem Verfahren wird der Brennstoff, nicht wie ursprünglich mit der Umgebungsluft, sondern mit reinem Sauerstoff verbrannt. Das bei der Rauchgasreinigung entstehende Endprodukt besteht hauptsächlich aus CO_2 und Wasserdampf. In einem anschließenden Kondensationsschritt erfolgt die Trennung des im Abgas enthaltenen CO_2 vom Wasserdampf. Aufgrund der Verbrennung mit reinem Sauerstoff, entstehen dabei extrem hohe Verbrennungstemperaturen. Um diese zu begrenzen bzw. zu regeln, wird ein Teil der Rauchgase wieder in den Prozess zurückgeführt. Das restliche Abgas kann in weiterer Folge von restlichen Schadstoffen wie z.B. Schwefeloxyd gereinigt werden. Eine der Herausforderungen dieses Verfahrens liegt in der Erzeugung des reinen Sauerstoffs. Die Gewinnung des reinen Sauerstoffs mittels kryogener-Luftzerlegung ist sehr energieaufwändig und teuer, wodurch sich der Gesamtwirkungsgrad der Anlage erheblich reduziert. Die folgende Abbildung zeigt die schematische Darstellung des Oxyfuel Verfahrens [10] [14].

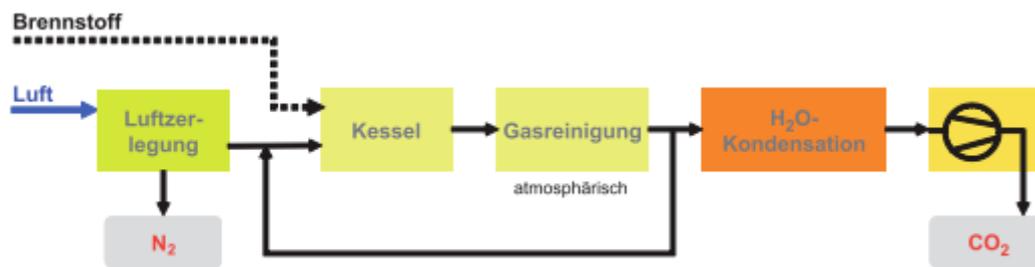


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Oxyfuel-Verfahrens [10]

Da die Verbrennung hauptsächlich mit reinem Sauerstoff stattfindet, weist das Verfahren daher besonders geringe Rauchgas-Energieverluste auf. Um den Energieverbrauch für die Herstellung des reinen Sauerstoffs zu reduzieren, ist neben dem Membranverfahren eine andere Technologie als vielversprechend zu betrachten, wie zum Beispiel das Chemical Looping Verfahren. [10] [16].

2.1.4 Unmixed-Combustion (Chemical-Looping-Combustion)

Beim Chemical Looping Verfahren (CLC) handelt es sich um eine sehr zukunftsweisende Technologie. Im Vergleich zu anderen CO_2 -Abtrennverfahren ist der Energieaufwand für die Abtrennung des CO_2 aus dem Abgasstrom deutlich geringer. Es handelt sich um einen indirekten Verbrennungsprozess, bei dem der Brennstoff ohne direkten Kontakt mit der Luft verbrannt wird. Der benötigte Sauerstoff wird nicht mittels energieintensiver kryogener Luftzerlegung hergestellt, sondern durch einen Sauerstoffträger bereitgestellt [17][18]. Das CLC-Verfahren besteht dabei im Wesentlichen aus zwei miteinander verbundenen Wirbelschichtreaktoren, einem Luftreaktor und einem Brennstoffreaktor. Das Bettmaterial, welches zwischen den beiden Reaktoren zirkuliert, dient dabei als Sauerstoffträger und besteht in der Regel aus Metalloxid (MeO). Im Luftreaktor wird der Sauerstoffträger mit Luft oxidiert. Das Abgas aus dem Luftreaktor setzt sich dabei aus Stickstoff und Sauerstoff zusammen. Im nachgelagerten Brennstoffreaktor reagiert der Sauerstoffträger mit dem Brennstoff, wobei dem Metalloxid der Sauerstoff wieder entzogen wird. Der so erzeugte Abgasstrom besteht dabei hauptsächlich aus Kohlendioxid und Wasserdampf. Nach der Kondensation des Wasserdampfes bleibt ein reiner CO_2 -Gasstrom übrig. Sobald die Reaktion im Brennstoffreaktor abgeschlossen ist, wird das reduzierte Metalloxid wieder zum Luftreaktor transportiert und mit Sauerstoff regeneriert [18]. Die vereinfachte Funktionsweise des CLC-Verfahrens ist in Abbildung 6 dargestellt

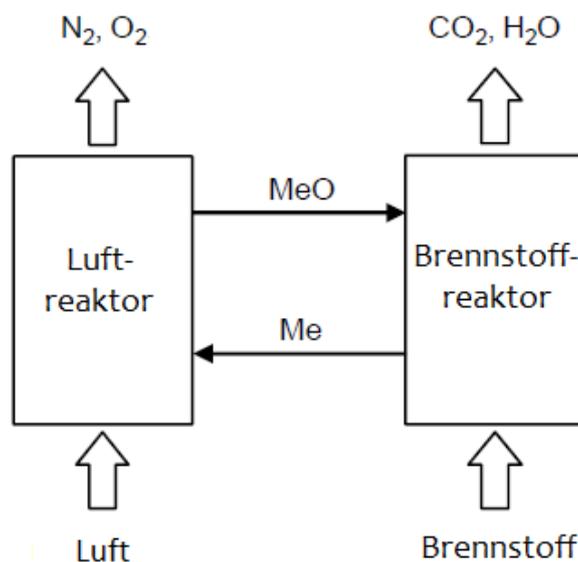


Abbildung 6: Verfahrensablauf des Chemical-Looping-Verfahrens[19]

2.1.5 CCS-Technologieentwicklung

Alle vier CO₂-Abtrennverfahren (Post-Combustion Verfahren, Pre-Combustion Verfahren, Oxyfuel-Verfahren und Unmixed Combustion Verfahren) befinden sich derzeit noch in der Entwicklungs- und Erprobungsphase. Ein großtechnischer Einsatz der CO₂-Abtrennverfahren kann voraussichtlich erst in zehn bis 15 Jahren stattfinden. Damit dies wirklich gelingt, gilt es eine Reihe von technischen und ökonomischen Herausforderungen zu erfüllen. Eine der wesentlichen Herausforderungen stellt dabei die Steigerung des Wirkungsgrades im Kraftwerksbasisprozess dar. Alle Verfahren besitzen Potential, die Wirkungsgradeinbußen mithilfe effizienter Integration in den Kraftwerksprozess und der Entwicklung neuer Verfahren und Stoffe zu senken. Wie in Tabelle 1 ersichtlich, entstehen bei allen Abtrennverfahren Wirkungsgradeinbußen von rund 10-12%. Alle Abtrennverfahren besitzen ein verfahrensabhängiges Effizienzsteigerungspotential bis zum Jahr 2025. Dieses Potential kann zukünftig bis 2050 je nach Verfahren gesteigert werden. Die Tabelle 1 veranschaulicht auch, dass eine CO₂-Reinheit von über 99%, bei allen drei Abtrennverfahren bereits erreicht wurde. Das Post-Combustion Verfahren ist mit Abstand die am weitesten entwickelte Technologie, um die CO₂-Emissionen aus dem Kraftwerksprozess abzutrennen. [14] [16]

Tabelle 1: Leistungsmerkmale von CCS-Technologie bei Steinkohle- und Braunkohlekraftwerken [14]

	Post-Combustion			Pre-Combustion			Oxyfuel		
	Heute	2025	2050	Heute	2025	2050	Heute	2025	2050
Wirkungsgrad [%]									
SK-Basisprozess	46	48	> 51	-	-	-	46	48	> 51
BK-Basisprozess	43,5	45	> 50	45	48	> 50	43,5	45	> 50
Effizienzverlust [%]	10-12	9-10	7-9	-	9-11	8	-	ca. 10	< 8
CO ₂ -Reinheit [%]	> 99,9			> 99			> 99		

2.2 Adsorption

Im Folgenden wird eine kurze Einführung in die wichtigsten theoretischen Grundlagen der Adsorption vermittelt. Es werden die unterschiedlichen Bindungskräfte zwischen physikalischer und chemischer Bindung beschrieben. Des Weiteren werden die wichtigsten Adsorptionsmodelle und Auswerteverfahren hinsichtlich der Adsorptionsisotherme näher betrachtet.

2.2.1 Grundlagen der Adsorption

Unter Adsorption versteht man im Allgemeinen die Anlagerung von Molekülen aus einer fluiden, gasförmigen oder flüssigen Phase an einer Feststoffoberfläche. Der inverse Prozess, die Entfernung der zuvor adsorbierten Moleküle an einer Feststoffoberfläche, wird als Desorption bezeichnet [20]. Triebkraft für die selektive Trennung im Rahmen eines technischen Prozesses ist immer ein von außen einwirkendes Ungleichgewicht. Auslöser dieser äußeren Kräfte können entweder Druck- Temperatur oder Konzentrationsänderungen sein. Das Verhalten und die Veränderung des Gleichgewichtes werden dabei durch die Thermodynamik beschrieben [21]. Bei technischen Prozessen werden vor allem poröse Feststoffe eingesetzt. Aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche sind sie eine ideale Grundlage für verschiedene Adsorptionsvorgänge. Dabei wird der poröse Feststoff, der die adsorbierenden Moleküle an sich bindet, allgemein als Adsorbens benannt. Jenes zu adsorbierende Molekül, welches sich in der fluiden Phase befindet, wird als Adsorptiv und das bereits am Adsorbens gebundene Molekül als Adsorpt bezeichnet. Die gesamte Grenzfläche, bestehend aus Adsorbens und Adsorpt, wird unter dem Begriff Adsorbat zusammengefasst [21]. In Abbildung 7 sind die erwähnten Bezeichnungen grafisch dargestellt.

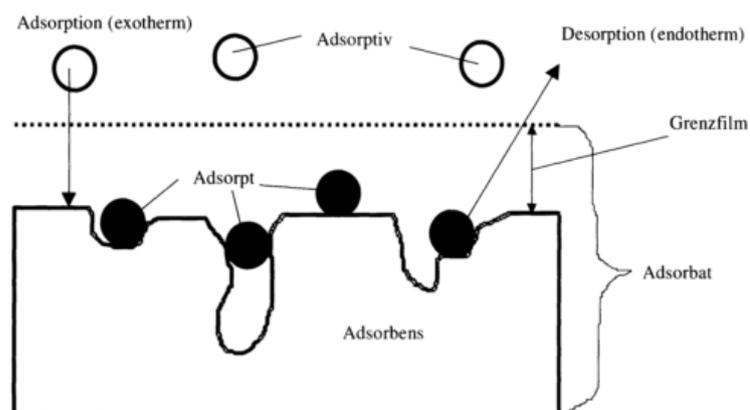


Abbildung 7: Grundbegriffe der Adsorption[21]

Bei der Adsorption handelt es sich um eine essentielle Grundoperation in der thermischen Verfahrenstechnik. Diese wird daher in vielen technischen Prozessen angewendet. Neben der chemischen Industrie und ähnlichen Industriezweigen rückt ihr Einsatz vor allem in der Umwelttechnik immer stärker in den Vordergrund. In der Umwelttechnik kann die Adsorption neben der Abwasserreinigung und der Trinkwasseraufbereitung insbesondere für die Abgasreinigung eingesetzt werden [20]. Grundsätzlich handelt es sich bei einer Adsorption immer um einen exothermen Vorgang, bei dem die Adsorptionenthalpie freigesetzt wird. Je nach Art und Stärke der Bindung zwischen dem Adsorbens (Festkörper) und Adsorbat (adsorbierten Teilchen) unterscheidet man Physisorption (Physikalische Adsorption) und Chemisorption (Chemische Adsorption) [22].

2.2.2 Physisorption und Chemisorption

Allgemein gilt, dass die Beladung vom Partialdruck des adsorbierten Stoffes in der Gasphase und von der Temperatur abhängig ist. Die Adsorption ist stets exotherm, die Desorption endotherm. Bei der Physisorption beruht die Stärke der Bindung zwischen Adsorbens und Adsorbat auf relativ schwachen physikalischen Kräften. Zu den physikalischen Kräften zählen, neben den van der Waalschen Dipolkräften, auch Dispersions- und Induktionskräfte. Aufgrund der schwachen Bindung zwischen Adsorbens und Adsorbat entspricht die Bindungsenergie nur weniger als $<50 \text{ kJmol}^{-1}$ [20]. Die Physisorption ist ein reversibler Vorgang, da keine chemische Veränderung, des Adsorbens oder des Adsorptiv stattfindet und der Adsorptionsvorgang relativ schnell verläuft. Die Beladung des Adsorbens erfolgt bei der Physisorption entweder monokular oder mehrschichtig. Begünstigt wird die Physisorption hauptsächlich durch tiefe Temperaturen [23].

Im Gegensatz zur Physisorption findet bei der Chemisorption ein echter Elektronenübergang statt. Dabei geschieht eine chemische Bindung zwischen Adsorbens und Adsorbat und deutlich mehr Adsorptionenthalpie $> 50 \text{ kJmol}^{-1}$ wird freigesetzt, da die Bindungskräfte deutlich stärker ausgeprägt sind [20]. Die Beladung des Adsorbens erfolgt im Vergleich zur Physisorption rein monomolekular. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal bei der Chemisorption ist die chemische Veränderung der Oberfläche des Adsorbens, weshalb der Vorgang mitunter irreversibel ist. Die Physisorption und Chemisorption kann nur durch den Einsatz von Wärme rückgängig gemacht werden [23]. Dieser Prozess ist auch durch Vakuum möglich. In einfachen Fällen können die Vorgänge der Chemisorption anhand der Langmuir-Isotherme beschrieben werden. Bei der Adsorption ist eine genaue Trennung zwischen Physisorption und Chemisorption in der Praxis schwierig, da der Übergang oft fließend erfolgt [24].

2.2.3 Adsorptionsgleichgewicht- und isothermen

Wenn ausreichend Zeit für die Adsorption vorhanden ist, stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Konzentration einer Komponente in der fluiden Phase und seiner Beladung auf dem Adsorbens ein. Dieser stabile Zustand, zwischen Adsorption und Desorption, wird als Adsorptionsgleichgewicht bezeichnet. Um diesen Zustand zu beschreiben, gibt es verschiedene Modelle. Die grafische Darstellung des Adsorptionsgleichgewichtes kann grundsätzlich auf drei Arten erfolgen: Adsorptionsisothermen, Adsorptionsisosteren und Adsorptionsisobaren. Da die Messungen jedoch in der Regel bei konstanter Temperatur durchgeführt werden, ist die Adsorptionsisotherme die gebräuchlichste Form. Die Gleichgewichtsbeladung nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Zudem steigt im Allgemeinen die Gleichgewichtsbeladung mit zunehmendem Partialdruck. Dieser Einfluss von Temperatur und Druck auf die Beladung des Adsorbens, wird für die Temperature Swing Adsorption (TSA) oder die Pressure Swing Adsorption (PSA) technisch genutzt [20]. Bei der Adsorptionsisotherme wird die Beziehung zwischen der Adsorptionsbeladung und dem adsorptiven Partialdruck bei einer konstanten Temperatur beschrieben. Der Verlauf der Adsorptionsisotherme ist dabei ein wichtiger Indikator, der die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv beschreibt [20]. Nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) kann eine Klassifizierung der Isothermenformen in sechs verschiedenen Standardtypen erfolgen. Die sechs verschiedenen Isothermen-Typen sind in Abbildung 8 dargestellt.

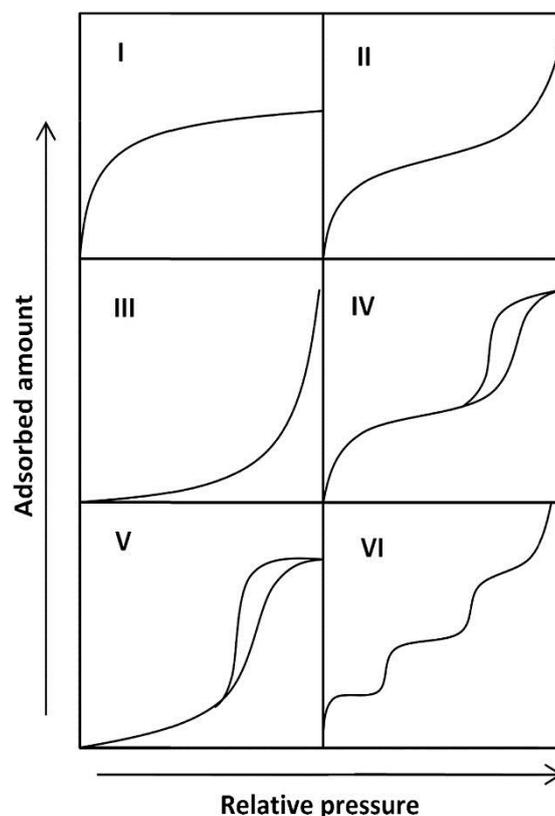


Abbildung 8: Klassifizierung der Isothermentypen nach IUPAC [53]

Die wichtigsten Isothermentypen sind die vom Typ I und II. Die Isotherme des Typ I, wird auch als Langmuir Isotherme bezeichnet und weist eine typische monokulare Belegung auf [22]. Dabei beobachtet man einen schnellen Anstieg der adsorbierten Menge, bis diese einen Grenzwert erreicht, der auch bei sehr hohem Druck nicht überschritten wird. Die Isotherme vom Typ I ist auch für die Chemisorption von großer Bedeutung. Bei der Adsorptionsisotherme vom Typ II bildet sich zunächst eine geschlossene monomolekulare Schicht. Erst bei weiter steigendem relativem Druck beginnt die Mehrschichtadsorption, gekennzeichnet durch den S-förmigen Isothermenverlauf. Eine Formulierung dieses Isothermen-Typs erfolgt hauptsächlich durch die BET-Gleichung. Die Adsorptionsisotherme vom Typ III ist reversibel und typisch für eine Adsorption, mit schwachen Adsorptionskräften zwischen der Feststoffoberfläche und dem Adsorbat. Eine monomolekulare Belegung kommt dadurch nicht zustande. Die Adsorptionsisotherme vom Typ IV besitzt eine Hystereseschleife, bestehend aus Adsorption und Desorption und weist einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Adsorptionsisotherme vom Typ II auf. Auch die Adsorptionsisotherme vom Typ V weist eine Hystereseschleife auf. Die Hysterese entsteht dabei durch die Kapillarkondensation und den damit verbundenen Kapillareffekt. [20]. Die Adsorptionsisotherme vom Typ VI entspricht einer stufenweisen Mehrschichtadsorption und tritt nur sehr selten auf [25].

2.2.4 Isothermen Modelle

Es existiert eine Vielzahl von verschiedenen mathematischen Modellen, welche die unterschiedlichen Formen der Adsorptionsisothermen beschreiben. Einige dieser Modelle basieren auf physikalischen Grundvorstellungen, während andere auf statistischen Ansätzen beruhen. Die wichtigsten Isothermenmodelle, die in dieser Arbeit Eingang finden, werden nun kurz vorgestellt [20].

Langmuir - Isotherme

Im Jahre 1916 veröffentlichte Langmuir seine Isothermengleichung, welche auf einem einfachen physikalischen Modell aufbaut [26]. Das Modell ergibt sich im Wesentlichen aus zwei Annahmen, dass erstens die Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen vernachlässigbar sind, und zweitens sich nur eine monomolekulare Schicht auf dem Adsorbens ausbildet. Daher eignet sich die Langmuir Isotherme hauptsächlich für die Beschreibung der Chemisorption. Dem Modell liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

- jeder Adsorptionsplatz ist energetisch gleichwertig, an dem auch ein Teilchen gebunden werden kann
- es treten keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen auf
- das Adsorbens besitzt eine homogene Oberfläche

- die fluide Phase gehorcht dem Idealen Gasgesetz
- dynamisches Gleichgewicht zwischen der Adsorption - und Desorption
- die Adsorptionsenergie ist über dem gesamten Verlauf konstant
- eine reine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche.

Unter diesen Annahmen kann theoretisch eine Isothermengleichung abgeleitet werden [21] [27].

$$q_i = \frac{q_{mL} * b_L * p_i}{1 + b_L * p_i} \quad (2)$$

Die Gleichgewichtsbeladung q_i ($mol_{CO_2} kg_{Sorbent}^{-1}$) setzt sich aus folgenden Parametern zusammen. q_{mL} entspricht dabei der maximalen möglichen Beladung bei monomolekularer Bedeckung, und bei b_L handelt es sich um einen temperaturabhängigen Langmuir Parameter (bar^{-1}). p_i gibt den Partialdruck einer Gaskomponente in der fluiden Phase an (bar) [28].

Toth - Isotherme

Ein erweitertes Isothermenmodell für nicht-ideale Systeme ist die Toth-Isotherme. Die folgenden Gleichungen stellen das Isothermen Modell nach Toth dar, welches für die Berechnung der CO₂-Adsorption verwendet wurde [29] [30].

$$q_i = \frac{q_{mT} * b_T * p_i}{(1 + (b_T * p_i)^t)^{\frac{1}{t}}} \quad (3)$$

$$b_T = b_0 * \exp \left[\frac{\Delta H}{R * T_0} * \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (4)$$

$$t = t_0 + \alpha * \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (5)$$

$$q_{mT} = q_{mT_0} * \exp \left[\chi \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (6)$$

Der Parameter t ist ein Maß für die Heterogenität des Adsorbens. Je kleiner t , desto größer ist die Heterogenität der Adsorbensoberfläche. $t = 1$ würde einer homogenen Oberfläche entsprechen, und somit der Isothermengleichung von Langmuir gleichkommen. T_0 charakterisiert eine beliebig wählbare, konstante Referenztemperatur (Kelvin). χ und α sind Parameter, die jeweils die Temperaturabhängigkeit der maximalen Sättigungsbeladung q_{mT_0} bzw. die der Heterogenität t angeben. Mit der Isothermengleichung von Toth lassen sich

Adsorptionsgleichgewichte sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Drücken sehr gut beschreiben [29].

BET-Isotherme

Die bisher vorgestellten Isothermen Modelle von Langmuir und Toth beschränken sich im Wesentlichen auf die Ausbildung einer rein monomolekularen Schicht. Im Prinzip besteht aber die Möglichkeit, dass sich auf bereits adsorbierten Molekülen weitere, zusätzliche Adsorptionsschichten ausbilden können. Im Jahre 1938 entwickelten daher Brunnauer, Emmet und Teller eine Theorie, welche die Mehrschicht Adsorption berücksichtigt [31]. Die BET-Theorie baut auf der klassischen Langmuir-Isotherme auf und wurde dabei um die Möglichkeit der Beschreibung von multimolekularer Bedeckung erweitert. Für die erste Adsorptionsschicht werden die gleichen Annahmen getroffen wie bei der Langmuir-Isotherme. Dabei wird die gesamte Adsorptionenthalpie, bestehend aus Verdampfungs- und Bindungsenthalpie, freigesetzt. Für jede weitere Schicht wird nur noch jene Energie freigesetzt, welche der Verdampfungsenthalpie entspricht [21].

Die BET-Isotherme kann allgemein wie folgt dargestellt werden [31]:

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{C_{BET} \cdot p_i}{(p_0 - p_i) \left[1 + (C_{BET} - 1) \cdot \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \right]} \quad (7)$$

V_{Mono} entspricht dabei dem adsorbierten Gasvolumen bei maximaler monokularer Bedeckung, p_0 gibt den Sättigungsdampfdruck des Adsorptionsgases bei betrachteter Adsorptionstemperatur an (bar) und C_{BET} kennzeichnet den BET Parameter. Der Parameter C_{BET} ist dabei ein Maß für die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv. Je größer der Wert von C_{BET} , desto stärker ist die Wechselwirkung und desto eher kommt es zu einer multimolekularen Bedeckung der Adsorbensoberfläche. Wie im Kapitel 3.1.3 bereits erwähnt wurde, eignet sich das BET Isothermen Modell vor allem für die Beschreibung der Adsorptionsisotherme vom Typ 2 gemäß der IUPAC Klassifikation [31] [32].

2.2.5 Trenneffekte der Adsorption

Bei der Adsorption handelt es sich um ein wichtiges thermisches Trennverfahren, das daher in vielen technischen Prozessen angewendet wird. Dabei ist die Selektivität des Adsorbens entscheidend für die Effizienz des Trennverfahrens. Die gezielte Anreicherung eines gewünschten Stoffes beruht im Wesentlichen auf drei Effekten [33].

Sterischer Effekt: Die Trennung des Gasgemisches erfolgt aufgrund eines Größenausschlusses. Nur jene Moleküle können adsorbiert werden, deren Querschnitt kleiner ist als der Porendurchmesser des Adsorbens. Größere Moleküle hingegen verbleiben in der fluiden Phase. Das verwendete Adsorbens sollte daher eine sehr einheitliche und feinporige Größenverteilung der Poren aufweisen [33] [26].

Gleichgewichtseffekt: Der Gleichgewichtseffekt hängt stark von der Art der Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und den unterschiedlichen Gasmolekülen ab. Dadurch werden einige Komponenten stärker ins Adsorbens gebunden als andere (z.B. werden polare Moleküle an einem zeolithischen Molekularsieb deutlich besser adsorbiert als unpolare) [26] [33].

Kinetischer Effekt: Beim Kinetischen Effekt wird die unterschiedliche Mobilität der Adsorptionsmoleküle ausgenutzt. Die Komponenten mit der größeren Diffusionsgeschwindigkeit wandern deutlich schneller in die Poren des Adsorbens und besetzen dort die Adsorptionsplätze. Langsamere Moleküle wiederum verbleiben in der fluiden Phase [33] [26] [20].

2.2.6 Desorptionsverfahren

Wie im Kapitel 2.2.1 bereits erwähnt wurde, wird der umgekehrte Vorgang, die Entfernung der zuvor adsorbierten Moleküle, als Desorption bezeichnet. Um ein beladenes Adsorbens zu regenerieren, ist es wichtig, das zuvor entstandene thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Adsorption und Desorption in Richtung der Desorption zu verschieben [20]. Die Desorption beruht dabei auf dem Prinzip von Le Chatelier [34]. Unter Berücksichtigung, dass die Adsorption bei niedrigen Temperaturen, hohen (System)-Drücken und hohen Adsorptivkonzentration bevorzugt abläuft, lassen sich folgende Verfahren verwenden [21]:

Druckwechseladsorption (PSA - Pressure Swing Adsorption): Die Beladung des Adsorbens steigt mit zunehmendem Druck. Kommt es zu einer Druckabsenkung im Adsorber, werden die zuvor adsorbierten Moleküle wieder entfernt. Liegt der eingestellte Druck unter dem Atmosphärendruck, wird das Verfahren auch als Vakuum Swing Adsorption (VSA) bezeichnet

[20]. Die Druckwechseladsorption basiert auf vier Verfahrensschritten: 1.) Adsorption mit Druckaufbau, 2.) Entspannung des Gases, 3.) Desorption mittels Spülgasstrom, 4.) wiederholter Druckaufbau [26][35]. Diese vier Verfahrensschritte ergeben einen Zyklus. Die Dauer eines typischen Zyklus liegt zwischen 30 Sekunden und nur wenigen Minuten und verläuft im Vergleich zur TSA deutlich schneller [20]. Die Druckwechseladsorption kommt bei verschiedenen Anwendungen zum Einsatz, unter anderem bei der Gewinnung von Sauerstoff oder Stickstoff aus der Luft [20].

Temperaturwechseladsorption (TSA – Temperature Swing Adsorption): Bei der TSA erfolgt die Regeneration des Adsorberbettes mittels Erhöhung der Temperatur. Dadurch wird das Beladungsgleichgewicht zu niedrigeren Werten verschoben und die angelagerten Moleküle desorbieren [26]. Durch die Temperaturerhöhung kommt es zu einem Sprung auf eine andere Isotherme, welche eine höhere Temperatur und eine geringere Beladungskapazität aufweist. Um den Adsorber zu erwärmen und Bindungskräfte zu überwinden, bedarf es eines Energieeintrags in Form thermischer Energie [21]. Die Zufuhr der thermischen Energie kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Überwiegend werden dabei heiße Spülmedien wie Wasserdampf, Luft oder auch Stickstoff verwendet. Je nach Prozess, variieren die Temperaturen, mit denen die Spülgase in den Adsorber eingebracht werden. Aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazität des Spülgases werden höhere Temperaturen bevorzugt [20]. Neben der Erwärmung des Adsorbers durch das Einleiten von Spülgas können auch Wärmetauscher eingesetzt werden. Die Heizelemente können entweder außen um das Adsorbensbett oder direkt im Inneren der Adsorbenschüttung angebracht werden [21] [36]. Des Weiteren spielt das Wärmemanagement beim TSA-Prozess eine entscheidende Rolle. Da die Adsorption ein exothermer Prozess ist, erfordert der Vorgang der Adsorption eine aktive Kühlung des Adsorptionsmaterials, um die gewünschte Temperatur aufrechtzuerhalten. Im Gegenzug muss dieselbe Menge an Energie der endothermen Desorption zugeführt werden, um das Niveau beizubehalten [12].

Konzentrationswechseldesorption (CSA – Composition Swing Adsorption): Die Konzentrationswechseladsorption beruht im Wesentlichen auf der Veränderung der Zusammensetzung in der fluiden Phase [21]. Die Regeneration kann zum einen durch Spülen mit einem adsorptivfreien Gas erfolgen. Dabei wird das beladene Festbett, mit einem adsorptivfreien Gas durchströmt, wodurch die Temperatur im Adsorber sinkt und sich ein neues Gleichgewicht einstellt. Zum anderen stellt die Regeneration durch Verdrängung eine weitere Möglichkeit dar. Die zu adsorbierende Komponente wird durch eine zusätzliche Komponente verdrängt und nimmt ihre Stelle im Adsorbens ein [26].

2.2.7 CO₂-Abtrennung mittels Temperaturwechsel-Adsorption

Wie im Kapitel 2.1.1 bereits beschrieben, gibt es für das Post-Combustion Verfahren derzeit verschiedene Verfahrensvarianten. Die mit Abstand am weitesten verbreitete Technologie ist das Verfahren der chemischen Absorption mittels Aminwäsche und wird häufig auch als Benchmark bezeichnet, wenn es auch darum geht, neue Technologien zu bewerten bzw. zu vergleichen. Derzeit befindet sich ein Verfahren in Entwicklung zur CO₂-Abtrennung mit festen Aminsorbentien (solid sorbents). Die chemische Absorption mittels Aminwäsche besitzt erhebliche Nachteile wie [11] [35]:

- Hoher Energieverbrauch: dieser ergibt sich unter anderem aus der Regeneration des Absorptionsmittels;
- Korrosion: durch die Reaktionsmechanismen während der Adsorption wirken einige Abbauprodukte korrosiv;
- Hohe Absorberkolonnen: bedingen hohe Investitionskosten [11] [35].

Um eine möglichst energieeffiziente und kompakte CO₂-Abscheidung zu erreichen, wurde daher ein neuartiger Abscheideprozess entwickelt. Dieses neue von Pröll et. al. [12] vorgeschlagene Trennverfahren beruht auf dem Prinzip der Wirbelschichttechnik sowie der Temperaturwechseladsorption und könnte eine wirtschaftliche Alternative zu den herkömmlichen Absorptionstechnologien darstellen. In Abbildung 9 wird dieses neu entwickelte Verfahren zur CO₂-Abtrennung vereinfacht dargestellt.

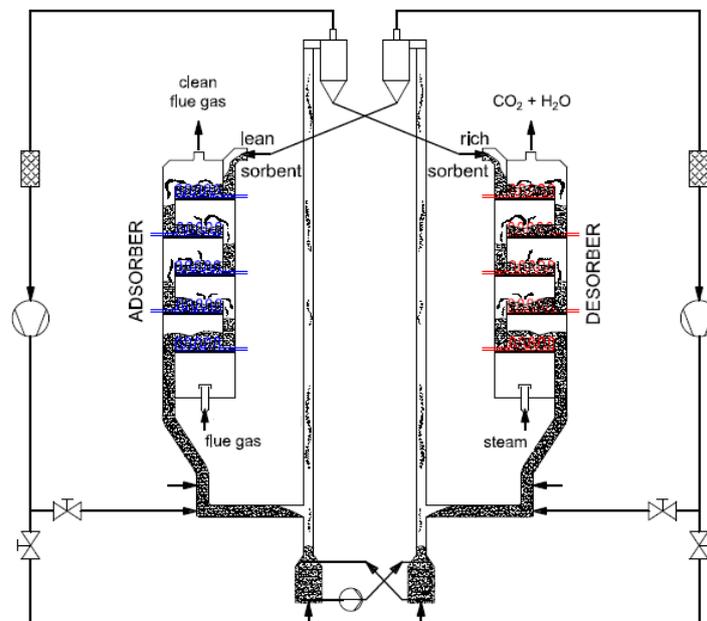


Abbildung 9: Grundlegendes Schema des mehrstufigen, TSA- Wirbelschichtreaktorsystem [35]

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus zwei miteinander verbundenen, mehrstufigen Wirbelschichtkolonnen. Das vorgereinigte Rohgas tritt dabei von unten in den Adsorber ein, zugleich wird von oben das regenerierte Adsorptionsmaterial eingeleitet. Im Adsorber wird das im Gasstrom enthaltene CO₂ an das Adsorptionsmaterial gebunden. Nach dem Trennvorgang erreicht das beladene Adsorptionsmaterial den Boden der Adsorber Kolonne und von dort werden die Partikel pneumatisch über ein Steigrohrsystem zum Desorber angehoben. Im Desorber wiederum wird das zuvor beladene Adsorbensmaterial durch einen Temperaturwechsel (Temperature Swing Adsorption, TSA) wieder regeneriert. Vom Desorber wird das regenerierte Adsorptionsmittel über das System dem Adsorber zugeführt, wodurch ein kontinuierlicher Prozess entsteht. Entscheidend ist die beim Adsorptionsprozess entstehende Adsorptionswärme aus dem Adsorber abzuführen und dem Desorber zuzuführen. Dies geschieht durch die in der Wirbelschicht eingeführten Rohrbündel. Die Fluidisierung im Adsorber erfolgt mittels Rauchgas. Strippgas wird in Form von Wasserdampf verwendet, um das Adsorptionsmaterial im Desorber zu fluidisieren und die Regeneration des beladenen Adsorptionsmaterials zu fördern [37] [11] [38]. Die Menge an Dampf zur Desorber Fluidisierung ist aus Gründen der Energieeffizienz möglichst niedrig zu wählen. Die wesentlichen Vorteile in diesen Verfahren ergeben sich zum einen durch das Gegenstromprinzip zwischen Feststoff und Gasstrom und des Weiteren durch den hohen Wärmeübergang in der Wirbelschicht, wodurch eine kompakte Bauweise und eine gleichmäßige Temperaturführung möglich wird. Zudem werden durch die Verwendung von Amin-funktionalisierten Adsorbentien anstelle von wässrigen Aminlösungen die Korrosionsprobleme verringert [12] [35].

2.2.8 Amin-funktionalisierte Adsorbentien

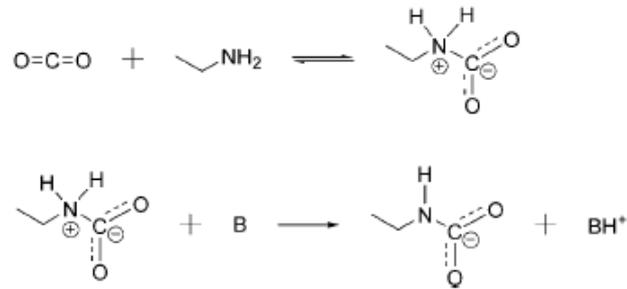
Adsorbentien sind jene porösen Feststoffe welche die Fähigkeit besitzen, bestimmte Moleküle selektiv an sich zu binden [21]. Im Hinblick auf die praktische Anwendung müssen die Adsorbentien einige Anforderungen erfüllen. Im Allgemeinen können folgende Kriterien definiert werden:

- hohe CO₂-Adsorptionskapazität
- hohe CO₂-Selektivität
- schnelle Adsorptions- und Desorptionskinetik
- leichte Regenerierbarkeit
- hohe chemische und mechanische Stabilität
- kostengünstig [39] [40]

In der Praxis gibt es zurzeit kein einziges Adsorptionsmittel, welches sämtliche Kriterien und Anforderungen vollständig erfüllt. Jeder Adsorbens besitzt gewisse Stärken und Schwächen, daher muss für jede betrachtete Trennaufgabe und spezifische Prozessumgebung die optimale

Adsorbens Auswahl berücksichtigt werden [40]. Für die CO₂-Abscheidung lassen sich grundsätzlich zwei Gruppen von Adsorptionsmaterialien unterscheiden. Nämlich physikalisch und chemisch wirkende Adsorbentien. Zu den physikalischen Adsorbentien gehören unter anderem Aktivkohle, Aluminosilicate wie Zeolithe, sowie Metall-organische Gerüstverbindungen (MOF) [39] [40] [41]. Aktivkohle und Zeolithe sind weit verbreitet und werden in vielen industriellen Prozessen als Adsorbens eingesetzt. Beide Adsorbentien besitzen eine relative hohe Adsorptionskapazität. Aufgrund der schwachen physiosorptiven Bindung ist die Regenerierung nach der CO₂-Adsorption weniger energieintensiv. Ein wesentlicher Nachteil beider Adsorbentien ist, dass die Adsorptionsfähigkeit durch die Anwesenheit von Wasserdampf negativ beeinflusst wird. Wobei der negative Einfluss von Wasser bei Aktivkohle weniger stark ausgeprägt ist [42]. Bei den Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOF) handelt es sich um eine relativ neue Klasse von Adsorbentien. MOF sind porös kristalline Materialien, die aus anorganischen Metallclustern und organischen Linkern bestehen. Ihre Porengröße- und form kann dabei gezielt gesteuert und verändert werden [39].

Die Amin-funktionalisierten Adsorbentien gehören zur Gruppe der chemischen Adsorbentien. Gegenüber den physikalischen Adsorbentien weisen die chemischen Adsorbentien bei niedrigen Drücken eine deutliche höhere CO₂-Kapazität sowie Selektivität auf. Zumal die CO₂-Abscheidung mittels Post-Combustion Verfahren in der Regel bei Atmosphärendruck durchgeführt wird, erweisen sich die Chemisorbenten als besonders geeignet [39] [43]. Neben dem Einsatz von Aminen bei der Chemischen Absorption von CO₂ in flüssiger Form können Amine auch als funktionelle Gruppe auf porösen Trägermaterialien eingesetzt werden. Im Vergleich zu den wässrigen Aminlösungen besitzen die Amin-funktionalisierten Adsorbentien einige Vorteile. Demnach sind Amin-funktionalisierte Adsorbentien kostengünstiger und weniger korrosiv, außerdem wird ein geringerer Druck für die CO₂-Aufnahme benötigt. Darüber hinaus ist der Energiebedarf für die Regeneration geringer [40] [43] [44]. Die Anlagerung der Amine durch Immobilisierung auf den porösen Trägermaterialien kann durch eines der folgenden Verfahren erreicht werden: i.) Imprägnierung, ii.) Veredelungsverfahren nach der Synthese, iii.) direkte Co-Kondensation [44]. Die chemische Reaktion zwischen CO₂ und dem Amin-funktionalisierten Adsorbentien ist vergleichbar mit den wässrigen Aminlösungen [44]. Amine werden in primäre, sekundäre und tertiäre Amine entsprechend der Anzahl an Kohlenstoffatomen, die an das Stickstoffatom gebunden sind, untergliedert. Die ablaufenden Reaktionen im Adsorptionsprozess unterscheiden sich zwischen den primären und sekundären Aminen auf der einen Seite und den tertiären Aminen auf der anderen Seite [45]. Primäre und Sekundäre Amine können durch die Bildung von Carbamat direkt mit CO₂ reagieren. Die Bindungsreaktion kann dabei über den Zwitterion-Mechanismus beschrieben werden. Das Reaktionsschema eines primären Amins mit CO₂ und der dazu gehörigen Bildung von Carbamat ist in Abbildung 10 ersichtlich. In einem ersten Schritt der Reaktion bilden Amin und CO₂ ein Zwitterion als Zwischenprodukt, welches in einem zweiten Schritt via Protonentransfer mit einer Base (B) in Carbamat umgewandelt wird [40] [46].

Abbildung 10: Bildung von Carbamat-Reaktion von CO_2 mit einem primären Amin [40]

Die hier betrachtete Reaktion kann in diesem Fall mit jeder anderen Base, z.B. OH^- -Ion, Wasser oder alle vorliegenden Amine ablaufen [45]. Tertiäre Amine hingegen reagieren nicht direkt mit CO_2 , sondern binden es durch die Bildung von Hydrogencarbonat. Die Reaktion verläuft nach dem Effekt der Basisch-katalytischen Hydratation und erfordert die Anwesenheit von Wasser. Wie in Abbildung 11 zu erkennen ist, reagiert das Amin zunächst mit Wasser. Dadurch wird das Amin durch die Aufnahme eines Wasserstoffatoms protoniert und es bildet sich ein OH^- -Ion. Das OH^- -Ion reagiert in weiterer Folge mit CO_2 und es entsteht Hydrogencarbonat. Im letzten Schritt verbindet sich das protonierte Amin mit dem zuvor entstandenen Hydrogencarbonat [40].

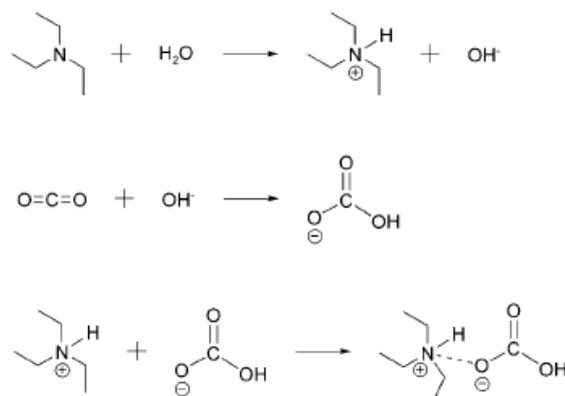


Abbildung 11: Bildung von Hydrogencarbonat durch die Basisch-katalytische Hydratation von tertiären Aminen [40]

Im Allgemeinen beträgt die maximale CO_2 -Aufnahmekapazität tertiärer Amine 1 mol CO_2 /mol Amin. Primäre und Sekundäre Amine können unter trockenen Bedingungen in Abwesenheit von H_2O und OH^- mit rund 0,5 mol CO_2 /mol Amin beladen werden. Unter feuchten Bedingungen, wenn neben Carbamat ebenfalls Hydrogencarbonat gebildet wird, steigt die CO_2 -Aufnahmekapazität auf 1 mol CO_2 /mol Amin [42]. Dies könnte auch ein Grund sein, warum Amin-funktionalisierte Adsorbentien Feuchtigkeit während des Adsorptionsprozesses tolerieren und die CO_2 -Aufnahmekapazität dadurch sogar gesteigert werden kann [44].

3 Experimenteller Teil

3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuche zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte wurden an einem Wirbelschicht TGA-Reaktor, welcher sich am Institut für Verfahrens und Energietechnik befindet, durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde von Andreas Klingler im Rahmen seiner Diplomarbeit konstruiert und gebaut [47]. Zuvor wurden bereits erste Kaltmodell-Versuche durchgeführt, darüber hinaus wurde das Messprinzip der Anlage anhand von Trocknungsexperimenten überprüft. In Abbildung 13 ist ein einfaches Fließschema des Wirbelschicht TGA-Reaktor dargestellt. In Abbildung 12 wird die Versuchsanlage bildlich dargestellt.



Abbildung 12: Gesamtansicht der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht grundsätzlich aus einem Wirbelschichtreaktor, welcher sich auf einer Waage befindet. Um die Gewichtsmessung möglichst wenig zu stören und die Messgenauigkeit damit zu erhöhen, sind sämtliche Zuleitungen zum Wirbelschichtreaktor flexibel gestaltet. Der Wirbelschichtreaktor selbst ist dabei in einem temperierten Ofen positioniert, um die Kondensation von H_2O in Zu- und Ableitung zu verhindern. Der Reaktor besteht aus einem 1“ Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 29,1 mm und einer Wandstärke von 2,6 mm. Um das Fluidisierungsmedium gleichmäßig über die gesamte Querschnittsfläche zu verteilen, ist am unteren Ende des Edelstahlrohres ein Einschraub-Schalldämpfer als Gasverteiler platziert. An den beiden Enden des Reaktors sind jeweils Kreuzstücke mit Schlauchnippel angebracht, wo in weiterer Folge flexible Schläuche befestigt sind, durch die das Gas in den Reaktor hineinströmt und am oberen Ende wieder ausströmt. Die Beheizung des Wirbelschichtreaktors erfolgt durch die Einlass- und Auslassrohrleitungen und durch den Trockenofen. Um die Wärme- und Stofftransportprozesse zwischen den Partikeln und dem Fluid zu begünstigen und das Erreichen

der Adsorptionsgleichgewichte zu beschleunigen, wurde der Reaktor als Wirbelschicht ausgeführt. Für die Temperaturregelung wurde eine Heizmanschette angebracht. Die genaue Temperaturregelung für Einlass- und Auslassrohrleitungen, Heizmanschette sowie Trockenofen, erfolgt mit Hilfe eines programmierbaren PID-Reglers. Die Temperatur im Inneren des Wirbelschichtreaktors wird anhand eines PT 100 Temperatursensors gemessen. Da im unteren Bereich des Reaktors eine Verlängerung mit einem Blindflansch angebracht ist, erfolgt die Gewichtsmessung außerhalb des Trockenofens. Aufgrund der mechanischen Entkoppelung, ist der Reaktor freistehend direkt auf der Waage platziert. Dies ermöglicht eine genaue und kontinuierliche Messung der Gewichtsänderung des Adsorptionsmaterials während der Versuche. Für die gravimetrische Analyse wird eine Laborwaage der Firma Kern (EG 4200-2NM) verwendet, welche eine Auflösung von 0,01g aufweist. Während der Versuche wird die Kondensatableitung über magnetische Ventile geregelt. Die gesamte Prozesskontrolle und ordnungsgemäße Prozessüberwachung der Versuchsanlage erfolgt durch eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) von Bernecker und Rainer (B&R), welche in einem Schaltschrank verbaut ist.

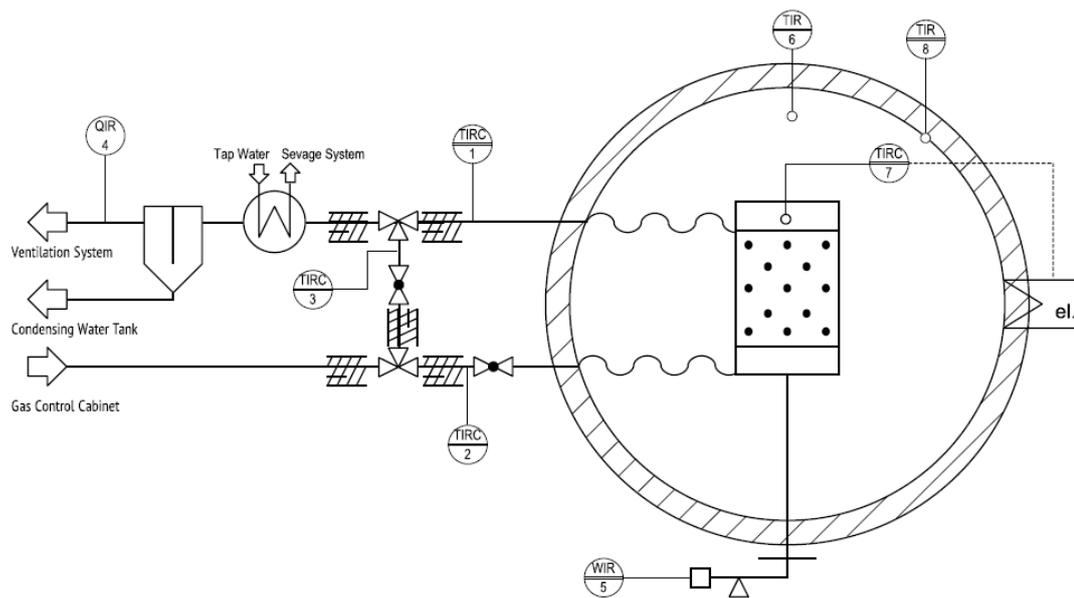


Abbildung 13: R&I Fließschema Wirbelschicht TGA Reaktor [47]

3.1.1 Bettmaterial

Für die Durchführung der Versuche im Wirbelschichtreaktor wurde das Adsorptionsmittel Lewatit VP OC 1065 (in Folge Lewatit) von der Firma Lanxess verwendet. Bei dem verwendeten Adsorptionsmaterial handelt es sich um ein makroporöses Ionenaustauscherharz auf Polystyrol-Basis, das mit Divinylbenzol vernetzt ist. Die Lewatit Partikeln weisen dabei eine kugelförmige Form auf. Als funktionelle Gruppe dient ein primäres Amin, Benzylamin [48]. Die wichtigsten spezifischen Eigenschaften des verwendeten Adsorptionsmaterials sind in Tabelle 2 aufgelistet bzw. in Abbildung 14 dargestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften von Lewatit VP OC 1065 [48]

Porendurchmesser	25 nm
Temperaturbeständigkeit	1 bis 100°C
Partikelgrößenbereich	0,3 - 1,25 mm
Porenvolumen	0,27 cm ³ /g
Oberfläche (BET)	50 m ² /g
Schüttdichte	630 - 710 g/l
Betriebstemperatur	max. 100°C

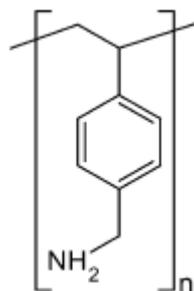


Abbildung 14: Funktionelle Gruppe primär Benzylamin [54]

3.1.2 Adaptierungen

Um das schnellere Annähern der vorgegebenen Temperaturniveaus innerhalb des Wirbelschichtreaktors zu verbessern wurde zusätzlich zu dem von Klingler (2017) vorgestellten Versuchsaufbau eine Direktbeheizung des Versuchsreaktors nachgerüstet um eine Regelung der Betttemperatur zu ermöglichen, die von den sich dynamisch ändernden Versuchsbedingungen unabhängig ist. Wie in Abbildung 15 zu erkennen ist, besteht die Heizmanschette aus einer Schelle, welche einseitig geöffnet werden kann. Diese wird um den Wirbelschichtreaktor (siehe Abbildung 16) gespannt und mittels Schrauben befestigt. Der verwendete Werkstoff der Heizmanschette ist Messing. Die Installation der Heizmanschette erforderte zudem einige Adaptierungen im Elektroschaltschrank. Zur Steuerung der Heizmanschette musste eine Phasenanschnittsteuerung in Form eines Thyristors sowie einem I/O-Modul (Input/Output) XP20-Serie zusätzlich installiert werden. Um die Wärmeübertragung zwischen Heizmanschette und Wirbelschichtreaktor zu steigern, wurde außerdem eine Wärmeleitpaste verwendet. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Technischen Daten der verwendeten Heizmanschette dargestellt.

Tabelle 3: Technischen Daten der Heizmanschette [55]

Heizleistung	290 Watt
Spannung	230 Volt AC
Breite der Manschette	70 mm
Manschetteninnendurchmesser	35 mm
max. Betriebstemperatur	ca. 300°C



Abbildung 16: 3-D Modell des Wirbelschichtreaktors mit Heizmanschette



Abbildung 15: 3-D Modell Heizmanschette

In Abbildung 17 werden die Temperaturverläufe eines Versuches, zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte dargestellt. Die Temperatur wird dabei im Wirbelbett (T_{Bett}), im Inneren des Trockenofens (T_{Ofen}) sowie an der Trommelaußenwand (T_{Mantel}) gemessen. Anhand der Abbildung kann die Charakteristik der Heizmanschette und die des PID-Reglers veranschaulicht werden. Dabei ist zunächst erkennbar, dass durch den Einsatz der Heizmanschette die Betttemperatur unabhängig von der Ofentemperatur geregelt werden kann. Die Ofentemperatur weist ein deutlich geringeres Temperaturniveau als das Wirbelbett auf. Die Beheizung des Trockenofens durch die an der Außenwand liegenden Heizbänder stellt sicher, dass die Umgebung des Wirbelschichtreaktors und die Gas zu- und abführende Silikonschläuche nicht auskühlen und dadurch die Kondensation verhindert wird. Die Heizmanschette gewährleistet, dass während der Messungen immer die gewünschte Solltemperatur in der Wirbelschicht ($T_{\text{Bett Soll}}$) vorherrscht. Angesichts des Temperaturverlaufs von (T_{Bett}) ist ersichtlich, dass der PID-Regler der Heizmanschette vergleichsweise langsam parametrisiert ist, damit soll ein starkes Überschwingen der Betttemperatur verhindert werden.

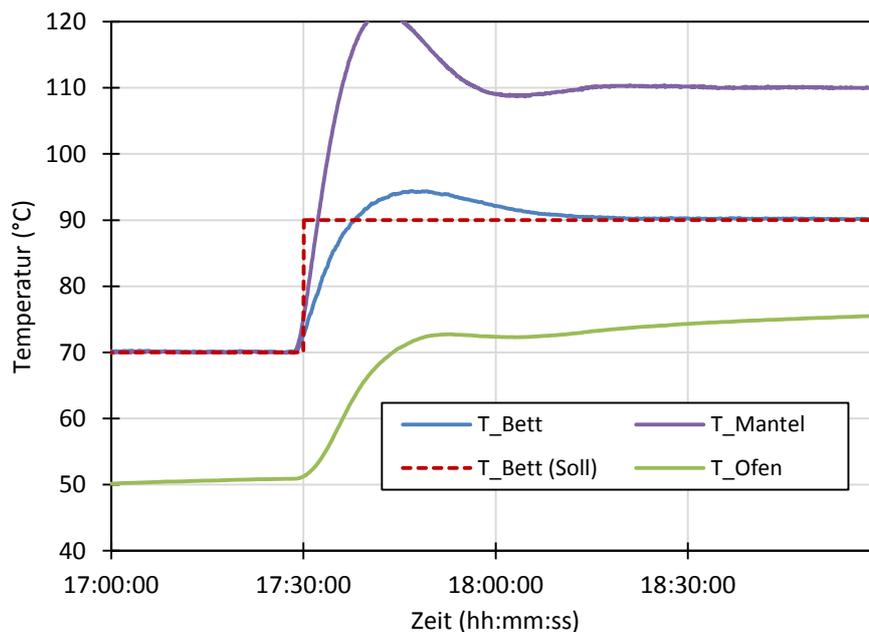


Abbildung 17: Wirkungsweise der Heizmanschette und dessen PID-Regler

Es vergeht mehr als eine halbe Stunde, bis sich die Betttemperatur (T_{Bett}) dem neuen Richtwert ($T_{\text{Bett Soll}}$) annähert. Grundsätzlich kann man anhand der Temperaturaufzeichnungen erkennen, dass durch den Betrieb der Heizmanschette die Erwärmung des Wirbelbettes genau geregelt werden kann. Dies ist notwendig für die Messung von Adsorptionsisothermen.

3.2 Versuchsdurchführung und Messmethode

3.2.1 Kaltversuche

Wichtige Grundlage für die erfolgreiche Durchführung der Messungen innerhalb des Wirbelschichtreaktors ist die genaue Kenntnis des Fluidisierungsverhaltens von Lewatit. Ziel ist es, den geeigneten Volumenstrom zu bestimmen, welcher zur Fluidisierung von Lewatit dient. Das ließ sich experimentell dadurch ermitteln, indem die untere Grenze des Existenzbereich der stationären Wirbelschicht registriert wurde. Diese untere Grenze wird dabei als Lockerungsgeschwindigkeit U_{mf} (engl.: minimum fluidizing velocity) bezeichnet und kennzeichnet den Bereich zwischen Festbett und Wirbelschicht. [19] Bei 240 L/h wurde eine Lockerung beobachtet und bei 480 L/h bereits eine ausreichende Bettexpansion erreicht (große Blasen, Austrag von Partikeln aus der Wirbelschicht bei geöffnetem Deckel). Eine Fluidisierungsmenge von 350 L/h wurde daher für weitere Versuche festgesetzt. Die Volumenstrommessungen wurden mit Hilfe eines Rotameters (siehe Abbildung 18) durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Durchflussmesser aus Acryl von Key Instruments. Der Messbereich umfasst den Bereich von 1 - 10 L/min. Für den unteren Grenzbereich als auch für jenen Bereich, wo es bereits zum Austrag von Partikeln kommt, wurden jeweils drei Messungen durchgeführt, aus denen der jeweilige Mittelwert gebildet wurde. Die Ergebnisse des Fluidisierungsverhalten von Lewatit sind in Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4: Ermittlung der Lockerungsgeschwindigkeit

Volumenstrom von Lewatit	Wirbelschichtbereich	
	untere Grenze	ausreichende Bettexpansion
	240 L/h	480 L/h
Lockerungsgeschwindigkeit v. Lewatit für Trockene Luft bei Umgebungstemperatur	0,1315 m/s	



Abbildung 18: Rotameter

3.2.2 Versuche mit dem Wirbelschicht TGA-Reaktor

Sämtliche Versuche wurden mit dem Wirbelschicht TGA-Reaktor durchgeführt. Der Aufbau der Versuchsanlage wurde bereits im Kapitel 3.1 näher beschrieben. Der Volumenstrom sowie die Gaszusammensetzung können mit Hilfe eines Gasregelschranks der Firma Messer gesteuert werden. Der Gasregelschrank ist dabei über eine elektrisch beheizte Schlauchleitung mit der Versuchsanlage verbunden. Die benötigten Gase, Stickstoff und Kohlendioxid, werden mittels Gasflaschen mit einem Eingangsdruck von 4 bar an den Gasregelschrank angeschlossen. Die verwendeten Gase wurden über die Firma Linde AG bezogen. Der für die Messungen benötigte Wasserdampf wird über einen im Gasregelschrank eingebauten Verdampfer erzeugt. Damit der Betrieb des Verdampfers gesichert ist, befindet sich im Gasregelschrank ein Wasserreservoir mit einem Fassungsvermögen von ca. 3 Litern. Zu Beginn jedes Versuchs muss kontrolliert werden, dass sich eine ausreichende Menge an destilliertem Wasser im Wasserreservoir befindet und dass gegebenenfalls nachgefüllt werden muss. Die separate Regelung der Durchflussmengen jedes einzelnen Gases erfolgte durch Massenstromregler (englisch: mass flow controller, MFC). Für die Durchführung der Messungen wurde ein Versuchsplan festgelegt. Der Versuchsplan wurde vom Anwender nach folgenden Betriebsparameter empirisch festgelegt: Gaszusammensetzung, Zeitdauer, Volumenstrom und die Temperaturen des Wirbelschichtreaktors, Trockenofens, Einlass- und Auslassrohrleitungen sowie des Bypasses. Nachdem der Gasregelschrank sowie die Versuchsanlage jeweils über eine speicherprogrammierte Steuerung (SPS) von B&R angesteuert und geregelt werden, konnte der Ablauf anhand des Versuchsplanes automatisiert werden. Während der Versuche wird neben dem Wiegesignal die Temperatur an sechs Stellen aufgezeichnet (im Wirbelbett; innen u. außen am Trockenofen; Einlass- und Auslassrohrleitung und am Bypass). Das Gasgemisch strömt vom Gasregelschrank durch die Einlassrohrleitung in den Wirbelschichtreaktor. Die Gewichtsveränderung des Adsorptionsmaterials wird mittels Laborwaage KERN EG 4200-2NM gemessen und strömt über die Auslassrohrleitung in den wassergekühlten Kondensator. Dieser bewirkt die Trennung des Wasserdampfes vom Gasstrom um zu verhindern, dass sich in weiterer Folge Kondensat im Lüftungssystem bildet.

3.2.3 Messung des Adsorptionsgleichgewichts

Durch die TGA-Methode (thermogravimetrische Analyse) wird die Massenänderung des Adsorbens in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur gemessen. Die gravimetrische Messmethode wird als Standardmethode zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen angewandt und zeichnet sich durch eine einfache Handhabung und zugleich hohe Genauigkeit aus [35]. Die Versuche zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von H_2O und CO_2 wurden in einem Temperaturbereich von 50°C , 70°C und 90°C durchgeführt. Für den Desorptionsprozess wurde Stickstoff verwendet. Der Konzentrationsbereich für CO_2 umfasste 0% bis 50% und für H_2O 0% bis 60% der Gasatmosphäre. Für die Fluidisierung des Wirbelbettes wurde ein Volumenstrom von 350 NI/h festgelegt. Für die Durchführung der Versuche wurde der Reaktor im kalten Zustand mit 69,0g Lewatit befüllt. Dies entspricht einer Trockenmasse von 56,0g. Gemessen durch Wiegen nach einem abschließenden Trocknungsversuch unter 100% Stickstoffatmosphäre. Der TGA-Versuchsreaktor mit dem Lewatit ist in Abbildung 19 dargestellt.



Abbildung 19: Innenansicht des Wirbelschichtreaktors mit dem darin enthaltenen Lewatit

Der Ablauf eines Adsorptionsexperiments gestaltete sich wie folgt:

Um zuvor adsorbierte Moleküle oder Feuchtigkeit zu entfernen, wurde zu Beginn jeder Messung das Bettmaterial im Reaktor mittels Stickstoff regeneriert. Das Bettmaterial wurde dazu auf eine Desorptionstemperatur von 90°C aufgeheizt. Die Desorptionsbedingungen wurden dabei für 2 h bei H_2O bzw. 1,5 h für CO_2 gehalten. Im Anschluss erfolgte eine Abkühlung des Bettmaterials auf die gewünschte Adsorptionstemperatur. Nachfolgend wurde nun schrittweise die $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -

Konzentration erhöht. Um das Erreichen der Adsorptionsgleichgewichte zu gewährleisten, wird nach jedem Schritt die Konzentration für H₂O 2 h bzw. für CO₂ 1,5 h konstant gehalten. Nach Abschluss der Versuchsreihe wird das Bettmaterial erneut mit Stickstoff durchströmt und auf 20°C abgekühlt. Hinsichtlich der Messungen der Adsorptionsgleichgewichte von H₂O und CO₂, wurden innerhalb eines Temperaturniveaus zwei identische Versuchsreihen durchgeführt. Zwischen den Versuchsreihen wurde das Bettmaterial erneut mittels Stickstoff für 2 h desorbiert. Die Adsorptionstemperatur wurde während dessen beibehalten.

Bei den Versuchen zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von H₂O enthielt das Gasgemisch am Ende der zweiten Versuchsreihe neben Stickstoff und H₂O auch CO₂.

Eventuell auftretende Synergieeffekte bei gleichzeitiger Adsorption von CO₂ und H₂O (Co-Adsorption) ist nicht Gegenstand der Untersuchungen und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher behandelt. In Tabelle 5 Tabelle 6 sind sämtliche Versuchsreihen zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von H₂O und CO₂ angeführt.

Tabelle 5: Versuchsreihen zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von H₂O

Gaszusammensetzung	Konz. Abfolge (%)	Betttemperatur (°C)
Ads.: N ₂ /H ₂ O Des.: N ₂	H ₂ O: 0-0-5-10-0-5-10-0	Ads.: 50°C Des.: 90°C
Ads.: N ₂ /H ₂ O Des.: N ₂	H ₂ O: 0-0-10-20-25-0-10-20-25-0	Ads.: 70°C Des.: 90°C
Ads.: N ₂ /H ₂ O Des.: N ₂	H ₂ O: 0-20-40-60-0-20-40-60-0	Ads.: 90°C Des.: 90°C

Tabelle 6: Versuchsreihen zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von CO₂

Gaszusammensetzung	Konz. Abfolge (%)	Betttemperatur (°C)
Ads.: N ₂ /CO ₂ Des.: N ₂	CO ₂ : 0-0-5-10-25-50-0-0-5-10-25-50-0	Ads.: 50°C Des.: 90°C
Ads.: N ₂ /CO ₂ Des.: N ₂	CO ₂ 0-0-5-10-25-50-0-0-5-10-25-50-0	Ads.: 70°C Des.: 90°C
Ads.: N ₂ /CO ₂ Des.: N ₂	CO ₂ 0-5-10-25-50-0-5-10-25-50-0	Ads.: 90°C Des.: 90°C

3.3 Versuchsauswertung Adsorptionsgleichgewichte

Masse

Wie im Kapitel 3.2.3 erwähnt wurde, erfolgte eine genaue Bestimmung der Probenmasse erst zum Abschluss aller Versuchsreihen. Zur Trocknung wurde die Probe im Wirbelschichtreaktor, rund 15 h lang mit Stickstoff regeneriert. Der zugeführte Volumenstrom wurde bei 50 NI/h festgelegt. Der Wirbelschichtreaktor wurde dazu auf eine Desorptionstemperatur von 90°C aufgeheizt. Für die Beladung ist die Kenntnis über die Gesamtmasse des Adsorbens wesentlich. Während der Versuche wird die Masse des Wirbelschichtreaktors, jeweils immer am Ende jedes einzelnen Adsorptionsprozesses, gemessen. Die Masse umfasst dabei, den Versuchsreaktor, die Verbindungselemente und das Adsorbens.

Relative Luftfeuchtigkeit

Die relative Luftfeuchtigkeit φ eines Gasgemisches ist definiert als das Verhältnis zwischen dem Partialdruck p_{H_2O} und dem temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfes $p_{H_2O sat}(T)$ und wird in der Gleichung 8 angegeben [49]. Zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks wurde dabei die sogenannte Antoine Gleichung verwendet [50]. Die Antoine Gleichung (Gleichung 9) besteht dabei aus drei materialspezifischen Parametern und der betreffenden Temperatur T in K.

$$\varphi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O sat}(T)} * 100 \quad (8)$$

$$p_{H_2O sat}(T) = 10^{4,6543 - \frac{1435,264}{T+273,15-64,848}} \quad (9)$$

Beladung

Die Beladung q berechnet sich aus der adsorbierten Masse des Adsorptives, bezogen auf die Trockenmasse des Adsorbens. Die Einheit der nach Gl. (10) berechneten Beladung wird in ($\frac{mol}{kg_{Adsorbens}}$) angegeben.

$$q = \frac{n_{adsorbiert}}{m_{Adsorbens}} \quad (10)$$

3.3.1 Modellierung des Adsorptionsgleichgewichts von CO₂

Zur weiteren Beurteilung zur CO₂-Adsorption musste ein Modell zur mathematischen Beschreibung gefunden werden. Das Toth Modell wurde deswegen gewählt, weil es alle relevanten CO₂-Partialdrücke und Betriebstemperaturen gut beschreibt. Die im Kapitel 2.2.4 dargestellten Gleichungen (3) bis (6) stellen das Toth Isothermen Modell dar, welche zur Beschreibung der CO₂-Gleichgewichtsbildung für Lewatit VP OC 1065 verwendet wurde. Die drei Parameter ΔH , b_0 , q_{mT0} wurden an die experimentellen Messdaten mittels Least-Squares Fit (Methode der kleinsten Abstandsquadrate) mit der Solver Funktion von Excel angepasst. In weiterer Folge wurden die errechneten Ergebnisse aus einem Literaturvergleich (Venemann et. al. [51], Klingler [47], und Sonnleitner et. al.[52]) gegenübergestellt.

3.3.2 Modellierung des Adsorptionsgleichgewichts von H₂O

Nach der Durchführung der Adsorptionsmessungen wurde versucht, das Adsorptionsverhalten von Lewatit anhand von Adsorptionsmodellen näher zu beschreiben. Zur mathematischen Beschreibung des Gleichgewichts von H₂O wurden zwei BET-Modellfunktionen verwendet. Zum einen wurde das Standard BET-Modell verwendet, welches sich unter anderem dazu eignet, Adsorptionsisotherme vom Typ I bis Typ III zu beschreiben. Im Kapitel 2.2.4 wurde näher auf das BET-Modell eingegangen, Gleichung 7 gibt das Standard BET-Modell mit seinen beiden Anpassungsparametern C und V_m wieder. Darüber hinaus wurde ein erweitertes BET-Modell (siehe Gleichung 11) verwendet, welches ermöglicht, auch Typ IV und V Isothermen zu beschreiben. Dieses Modell beinhaltet vier Anpassungsparameter. Neben C und V_m enthält die Gleichung 11 zusätzlich die Parameter n und g [31].

$$q_{H_2O, BET Ext.} = V_m * \frac{C \frac{p_{H_2O}}{p_0}}{\left(1 - \frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)} * \frac{1 + \left(\frac{ng}{2} - n\right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^{n-1} - (ng - n + 1) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^n + \left(\frac{ng}{2}\right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^{n+1}}{1 + (C-1) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right) + \left(\frac{Cg}{2} - C\right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^n - \left(\frac{Cg}{2}\right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^{n+1}} \quad (11)$$

Ein Least-Squares Fit mit der Solver Funktion von Excel wurde für beide Modelle (Gleichung 7 und 11) durchgeführt. Hierbei wird versucht, die beiden gegebenen mathematischen Modellfunktionen bestmöglich an die experimentellen Messdaten anzupassen. Als Minimalbedingung wurde festgelegt, dass die Residuenquadratsumme (RSS) zwischen den experimentellen Messdaten und dem Modell minimal sein soll. Venemann et. al. [51] und Klingler [47] stellten bei Ihren Untersuchungen fest, dass die Gleichgewichtsbeladung von H₂O an Lewatit im Wesentlichen von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängt. Aufgrund dessen stellt die relative Luftfeuchtigkeit $\varphi = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)$ die einzig abhängige Variable dar, wie sich anhand der erzielten Messergebnisse zeigt (siehe Kapitel 4.2).

4 Messergebnisse und Diskussion

4.1 Adsorptionsgleichgewicht CO₂

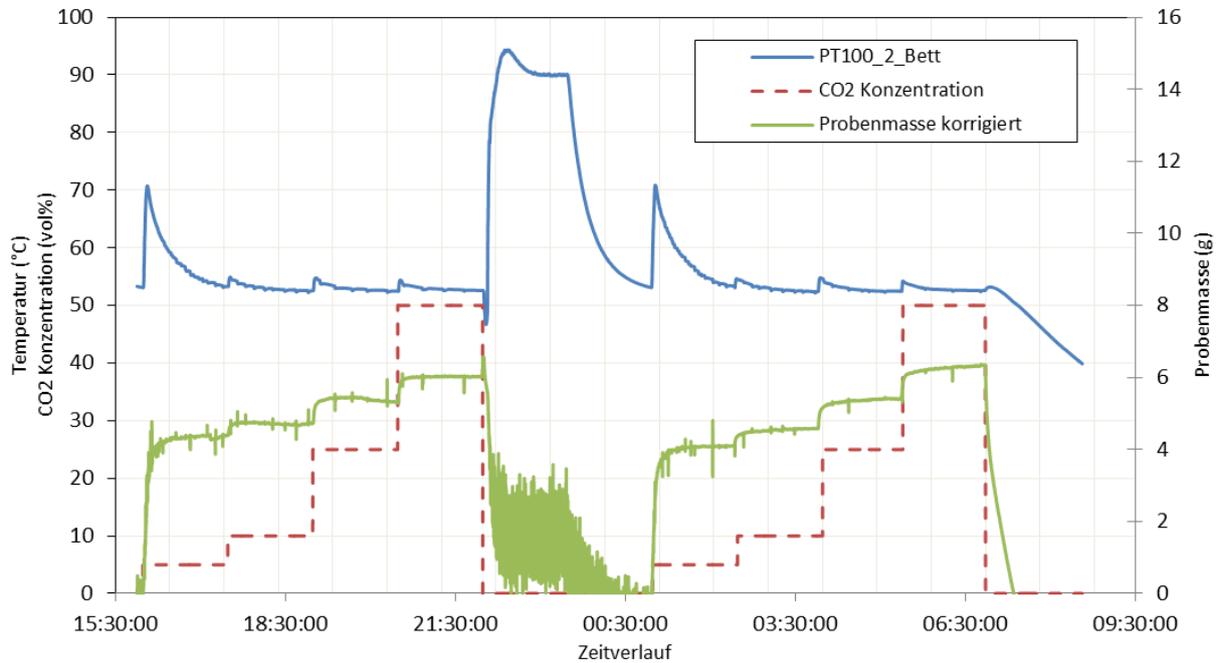


Abbildung 20: Temperatur und Probenmasse sowie die CO₂-Konzentration im Zeitverlauf eines typischen Adsorptionsversuches bei 50°C

Die Abbildung veranschaulicht einen typischen Adsorptionsversuch von CO₂ bei einer Temperatur von ungefähr 50°C. Die CO₂-Konzentration begann bei 5 vol% und wurde jeweils schrittweise im 90-Minutenintervall auf 50 vol% erhöht. Bei Beobachtung des Temperaturverlaufes im Wirbelbett werden Temperaturspitzen durch die auftretende Adsorptionswärme verursacht. Deutlich erkennbar ist, dass zu Beginn bei geringerer CO₂-Konzentration die Massenzunahme am intensivsten ist. Dies lässt den Schluss zu, dass in diesem Stadium eine große Menge an CO₂ adsorbiert wird. Mit zunehmender Versuchsdauer verringert sich die Menge welche adsorbiert wird und die Temperaturspitzen schwächen sich dadurch merkbar ab. Dies deutet bereits darauf hin, dass die Isotherme zunächst steil verläuft, dann aber abflacht. Zwischen den zwei Versuchsreihen fand eine Desorption statt, die Temperatur im Wirbelbett wurde auf 90° erhöht und in weiterer Folge wieder auf 50°C reduziert.

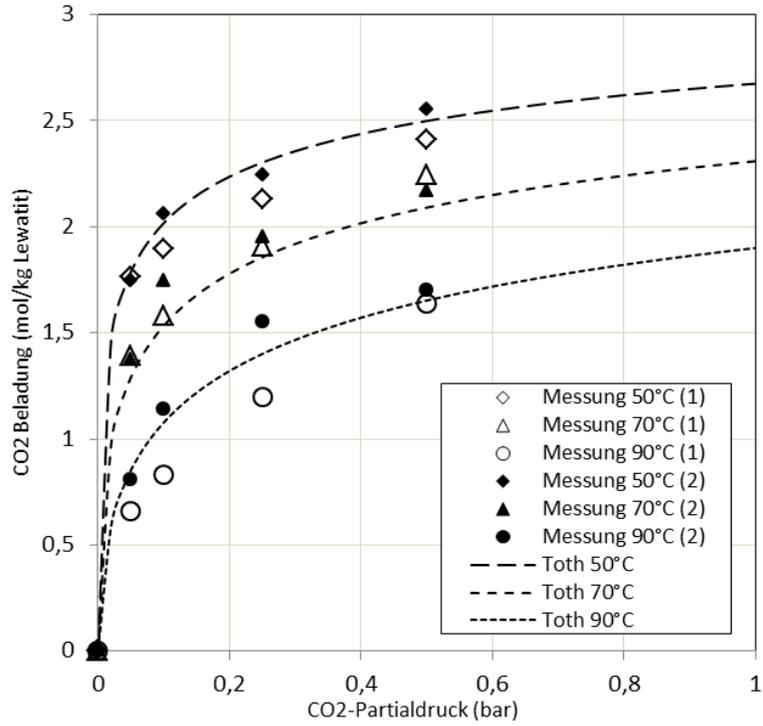


Abbildung 21: Toth Modell

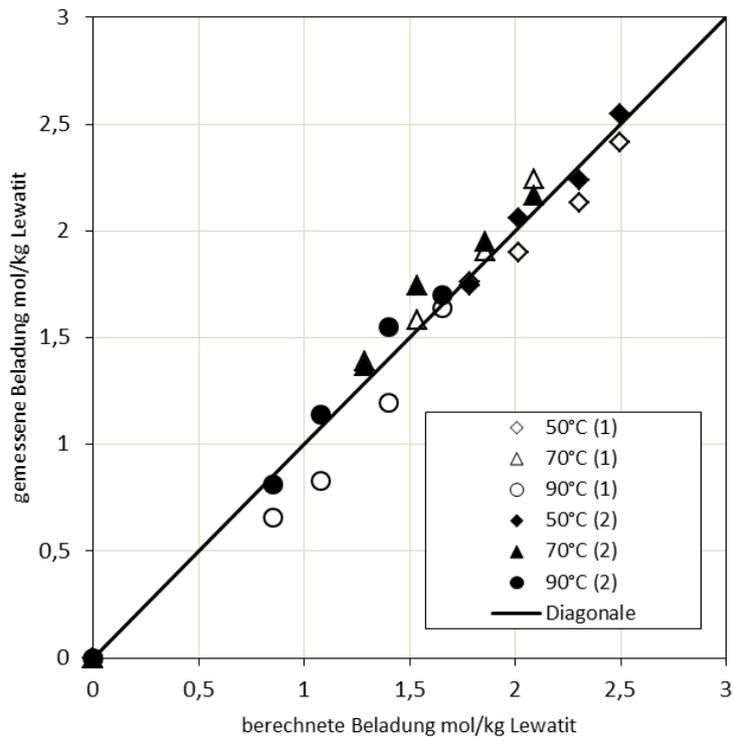
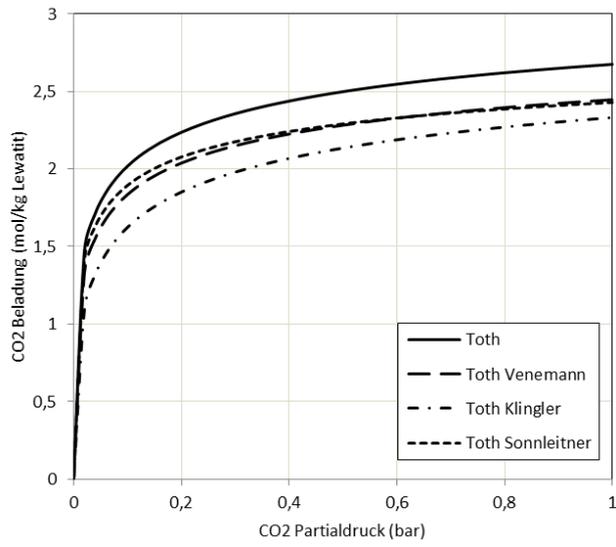


Abbildung 22: Paritätsplot

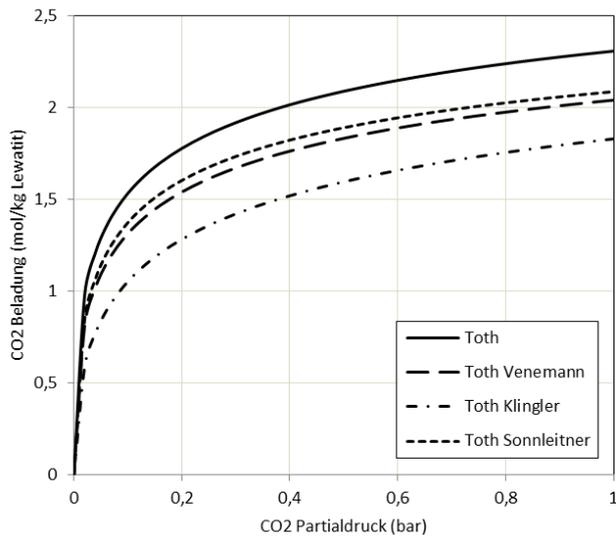
Tabelle 7: Toth Modell Parameter der eigenen Modelanpassung für Lewatit

Toth Modell Parameter	
ΔH	76555 $\left(\frac{J}{mol}\right)$
b_T	552,80 $\left(\frac{1}{bar}\right)$
q_{mT}	3,688 $\left(\frac{mol}{kg_{Adsorbens}}\right)$
T_0	343 (K)
α	0,14(-)
χ	0(-)
t_0	0,30(-)
Statistische Analyse	
R^2	0,9611
RSS	0,3376

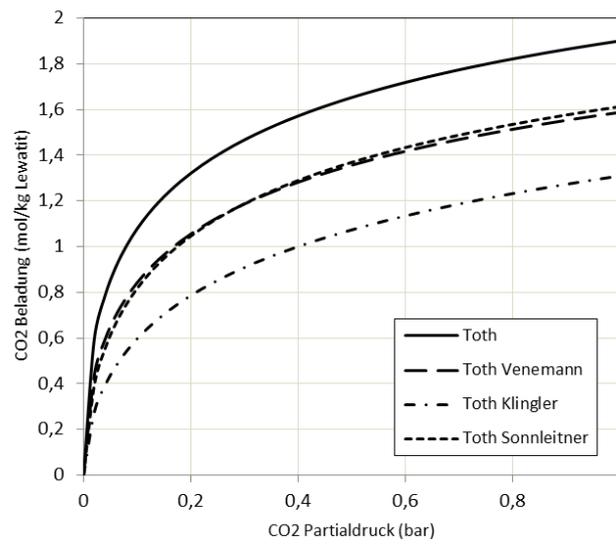
Für die mathematische Beschreibung der CO₂-Gleichgewichtsbeladung von Lewatit schien das Toth Modell am geeignetsten und wurde bereits unter anderem von Venemann et. al. [51] als vorteilhaft vorgeschlagen. In Abbildung 21 ist die Anpassung des Toth Modells an die gewonnenen Messdaten und in Tabelle 7 die Ergebnisse dargestellt. Für jeden Konzentrationsbereich wurde eine Gleichgewichtsbeladung festgestellt, die durch die Messpunkte in Abbildung 21 wiedergegeben sind. Es wurden zwei identische Versuchsreihen bei unterschiedlichen Temperaturniveaus von 50°C, 70°C und 90°C mit Lewatit durchgeführt. Die höchste gemessene CO₂-Beladung lag bei 2,54 mol/kg und einem CO₂-Partialdruck von 0,5 (bar). Es zeigt sich, dass die gemessenen Daten der Adsorptionsisotherme anhand des Toths Modell gut beschrieben werden. Im Paritätsdiagramm (Abbildung 22) wird die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten der Beladung skizziert. Dies deutet die hohe Übereinstimmung des gefitteten Modells mit den Messergebnissen an. Um eine weitere Modellabschätzung als zusätzliche Orientierung zu bekommen, wurde ein Literaturvergleich zwischen den Toth Modellen von Veneman et.al.[51] Klingler [47], Sonnleitner et.al.[52] und den erzielten Ergebnissen gegenüber gestellt. Es wurden jeweils drei Temperaturvergleiche bei 50°C, 70°C und 90°C durchgeführt. Im gegenwärtigen Modell zeigt sich im Vergleich mit den anderen Literaturdaten der Isothermen, dass bei allen drei Temperaturniveaus im Toth Modell bei diesem Experiment die höchsten CO₂-Beladungen vorkommen. Die Messergebnisse von Venemann et. al. [51] und Sonnleitner et. al. [52] zeigen einen sehr nahliegenden Verlauf in diesem Vergleich, wurden jedoch mittels TGA-Messungen ermittelt. Der doch größere Abstand von Klingler dürfte eventuell auf die von ihm geschilderten Probleme zurückführen sein. Die Ursache dürften Probleme bei einer Gewichtsmessung wegen einer mechanischen Kopplung zwischen dem Messsystem und der Verrohrung der Versuchsanlage gewesen sein. Interessant ist die Feststellung, dass trotz unterschiedlicher Toth-Parameter der Kurvenverlauf aller Modelle verhältnismäßig gleichmäßig verläuft, obwohl Unterschiede in der Messmethode, den Parametern und Versuchsanlagen möglich sind.



a.) 50°C (323,15 K)



b.) 70°C (343,15 K)



c.) 90°C (363,15 K)

Abbildung 23: Vergleich des eigenen Toth Modells mit Toth Modellen aus der Literatur bei verschiedenen Temperaturen

4.2 Adsorptionsgleichgewicht H₂O

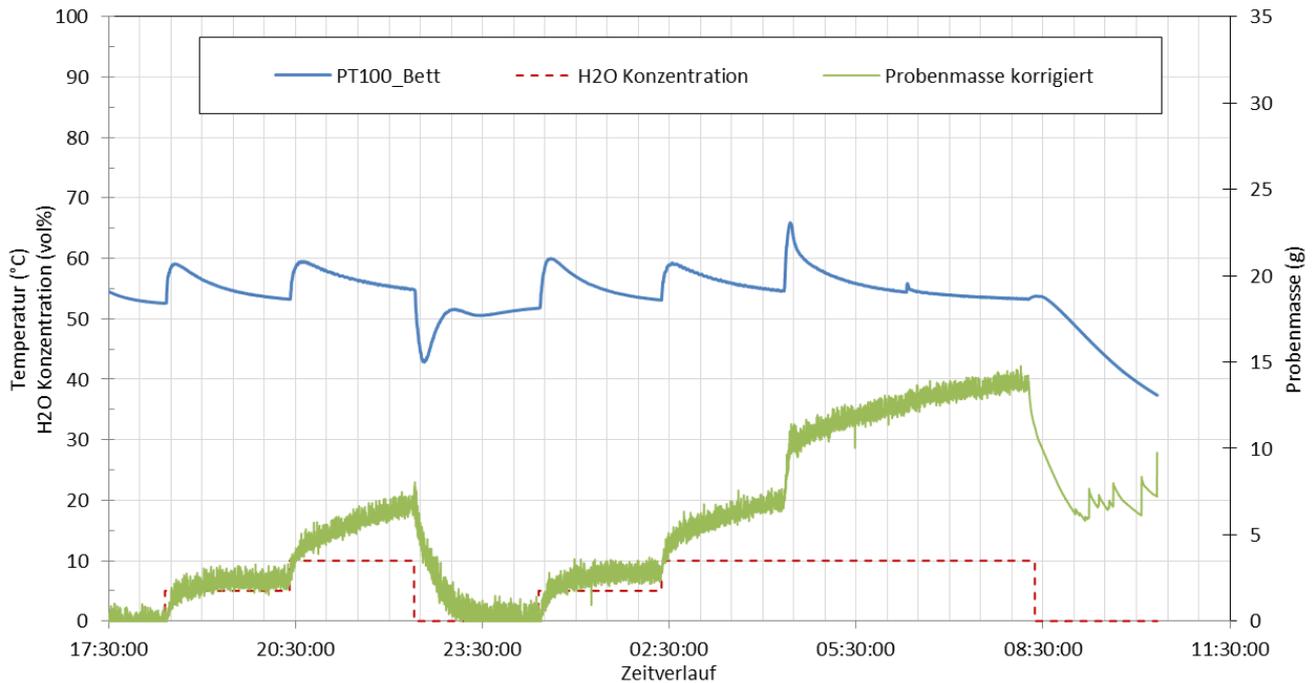
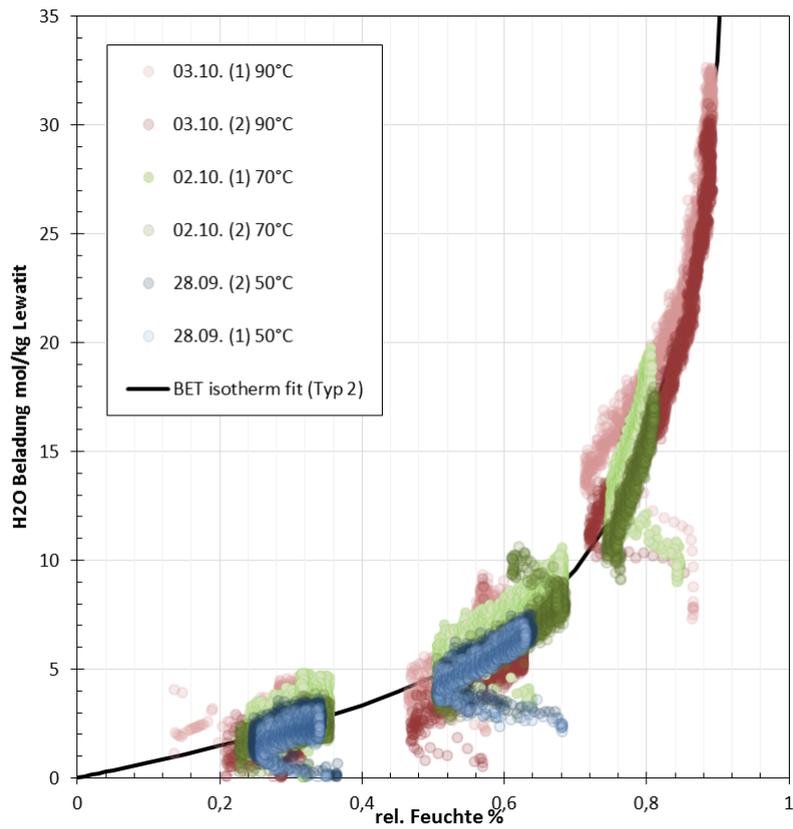
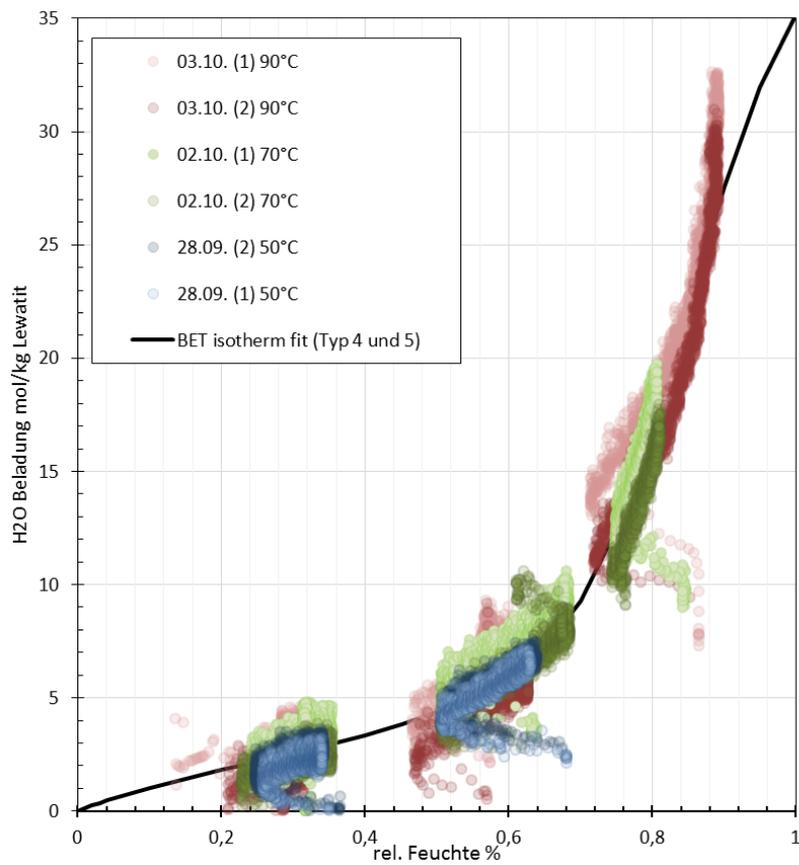


Abbildung 24: Versuchsablauf bei einer Temperatur von 50°C

Abbildung 24 veranschaulicht einen typischen Adsorptionsversuch von H₂O bei einem Temperaturniveau von ca. 50°C. Nach jeder Konzentrationserhöhung ist eine Massenzunahme deutlich erkennbar. Zunächst wurde das Adsorbens mit Stickstoff regeneriert, der Wasserdampfgehalt auf 5 vol% und darauffolgend auf 10 vol% erhöht. Nach dem ersten Versuch erfolgte eine neuerliche Regeneration des Bettmaterials und anschließend ein weiterer Versuch. Gegen Ende des zweiten Versuches wurde neben H₂O auch CO₂ adsorbiert, was den erneuten Anstieg im Verlauf der Beladung erklärt. Betreffend den Temperaturverlauf im Wirbelschichtreaktor ist zu erkennen, dass sobald es zu einer Konzentrationserhöhung kommt, die Betttemperatur im Wirbelschichtreaktor simultan steigt. Dies ist ein Indiz für die freigesetzte Adsorptionswärme.



a.) Standard BET-Modell



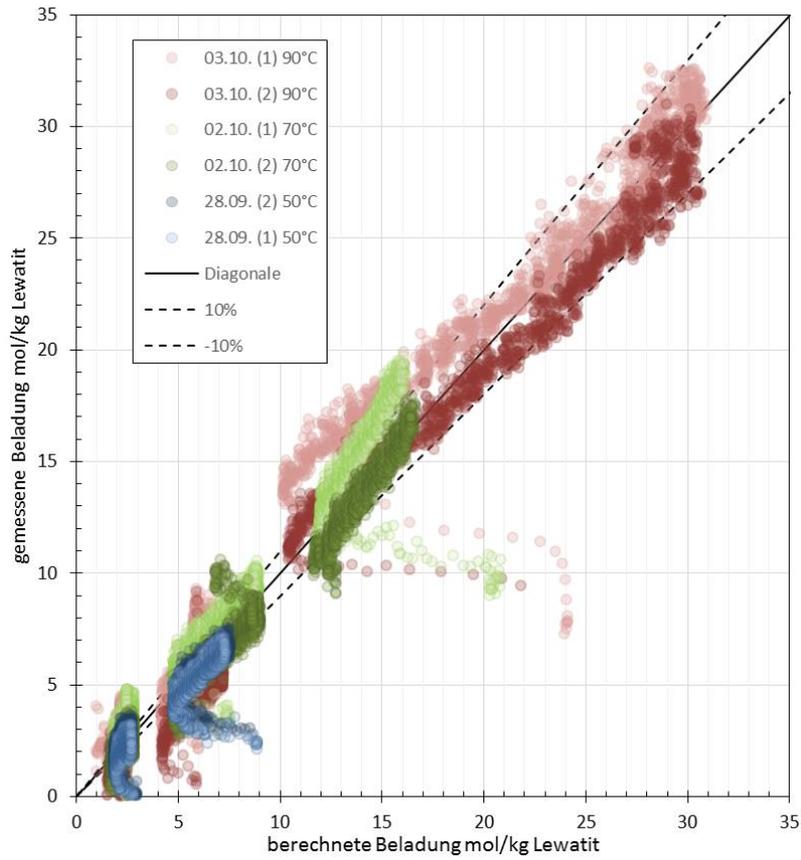
b.) Erweitertes BET-Modell

Abbildung 25: Anpassung beider BET-Modellfunktionen and die experimentellen Daten

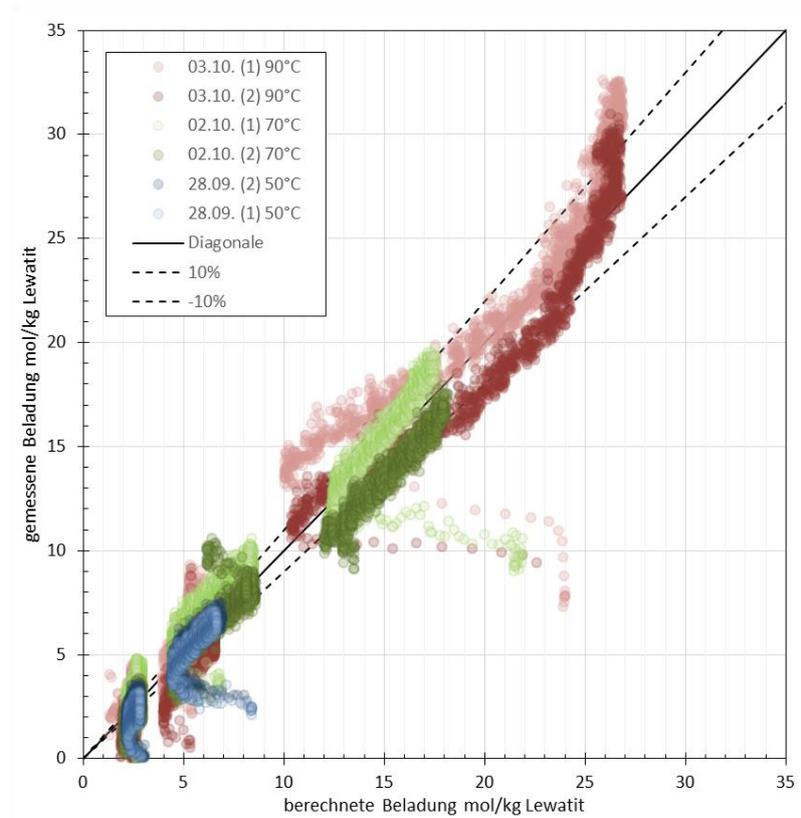
Die Messung der Adsorptionsgleichgewichte fand bei unterschiedlichen Temperaturniveaus (50°C, 70°C, 90°C) statt. Obwohl die Messungen der Adsorptionsgleichgewichte bei verschiedenen Temperaturniveaus stattfanden, hängt die Beladung des Adsorbens (siehe Abbildung 25) im Wesentlichen von der relativen Luftfeuchtigkeit im Wirbelschichtreaktor ab. Des Weiteren zeigen die Abbildungen die Resultate der Anpassung beider BET-Modellfunktionen an die experimentellen Daten. Die Messergebnisse werden in Tabelle 8 angezeigt. Beide Modelle stimmen weitgehend mit den experimentellen Daten überein. Der Kurvenverlauf deutet auf ein mehrschichtiges Adsorptionsverhalten hin. Das Standard BET-Modell weist mit Zunahme der relativen Luftfeuchtigkeit auf eine höhere Adsorptionsbeladung hin. Würde man im Standard BET-Modell die H₂O Konzentration noch weiter erhöhen, würde im Grenzfall ($\varphi \rightarrow 100\%$) die Beladung des Adsorbens unendlich werden ($q \rightarrow \infty$). Ein unendlicher Anstieg der Beladung wie im Kurvenlauf des Standard BET-Modells sichtbar, beschreibt den Übergang von Adsorption zu Kondensation. Eindeutig besser beschreibt das Standard BET-Modell den Adsorptionsverlauf. Im erweiterten BET-Modell ist es möglich, eine Maximalbeladung vorzugeben. Dadurch wird bei großer Feuchte ein endlicher Wert erreicht, der die Kapazitätsgrenze des Adsorbens abbildet. Die Modelle zeigen aber auch, dass im unteren Feuchtigkeitsbereich von ca. 0-35% eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gegeben ist. Der höchste Wert bei Versuchen an Beladung von H₂O an Lewatit betrug bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 88,3%, 32,60 (mol H₂O/kg Lewatit). Forschungsergebnisse von Venemann et. al. [51] und Klingler [47] konnten ein ähnliches Adsorptionsverhalten feststellen.

Tabelle 8: Parameter der beiden BET-Modelle

Standard BET-Modell		Erweitertes BET-Modell	
Modell Parameter			
C	2,042954	C	5,040279
V_m	3,474442	V_m	2,601829
		n	16,00104
		g	68,13992
Statistische Analyse			
R^2	0,9643	R^2	0,9589
RSS	36.949	RSS	42.644



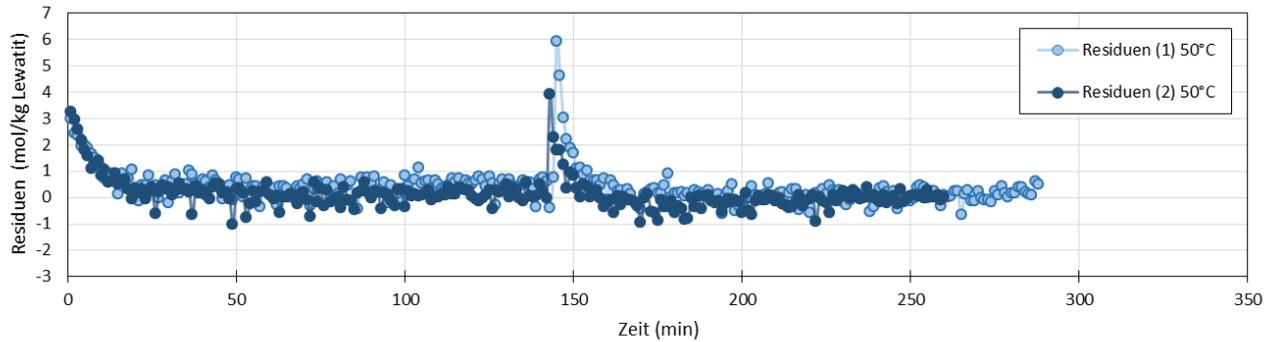
a.) Standard BET-Modell



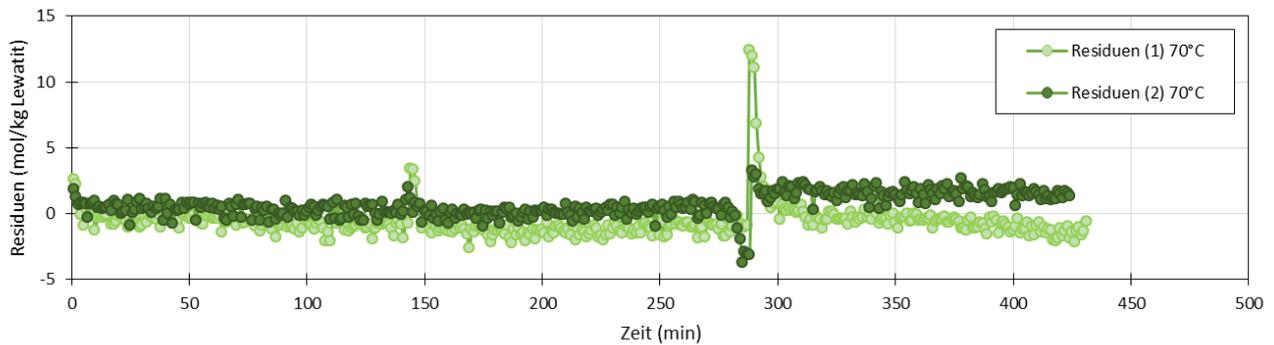
b.) Erweitertes BET-Modell

Abbildung 26: Partätsdiagramm beider Adsorptionsmodelle

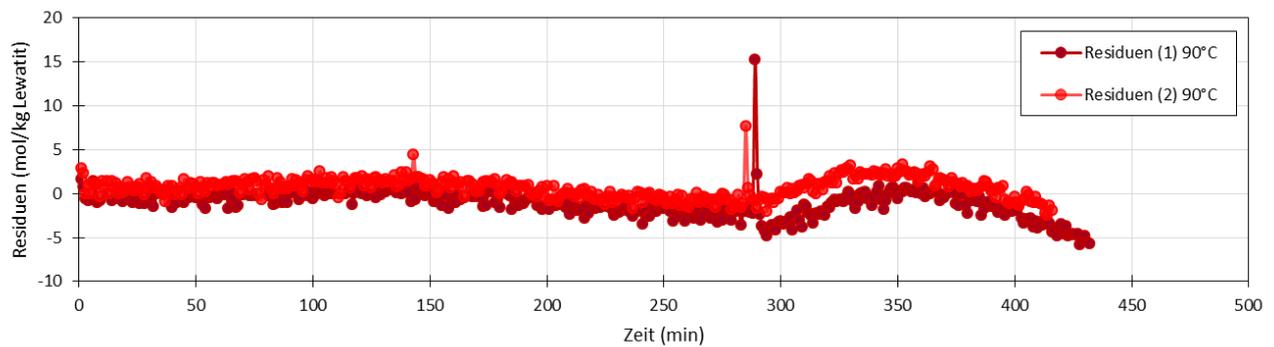
Im Paritätsdiagramm (siehe Abbildung 26) wird die Übereinstimmung zwischen den berechneten Ergebnissen und den gemessenen Daten dargestellt. Die Messpunkte liegen in beiden Fällen in der Nähe der Referenzlinie ($y_i = \hat{y}_i$), wobei beim erweiternden BET-Modell im Bereich der oberen Beladung Abweichungen außerhalb des 10% Fehlerintervalls von den berechneten Ergebnissen erkennbar sind.



a.) Fehlerabweichungen im Temperaturverlauf bei 50°C



b.) Fehlerabweichungen im Temperaturverlauf bei 70°C

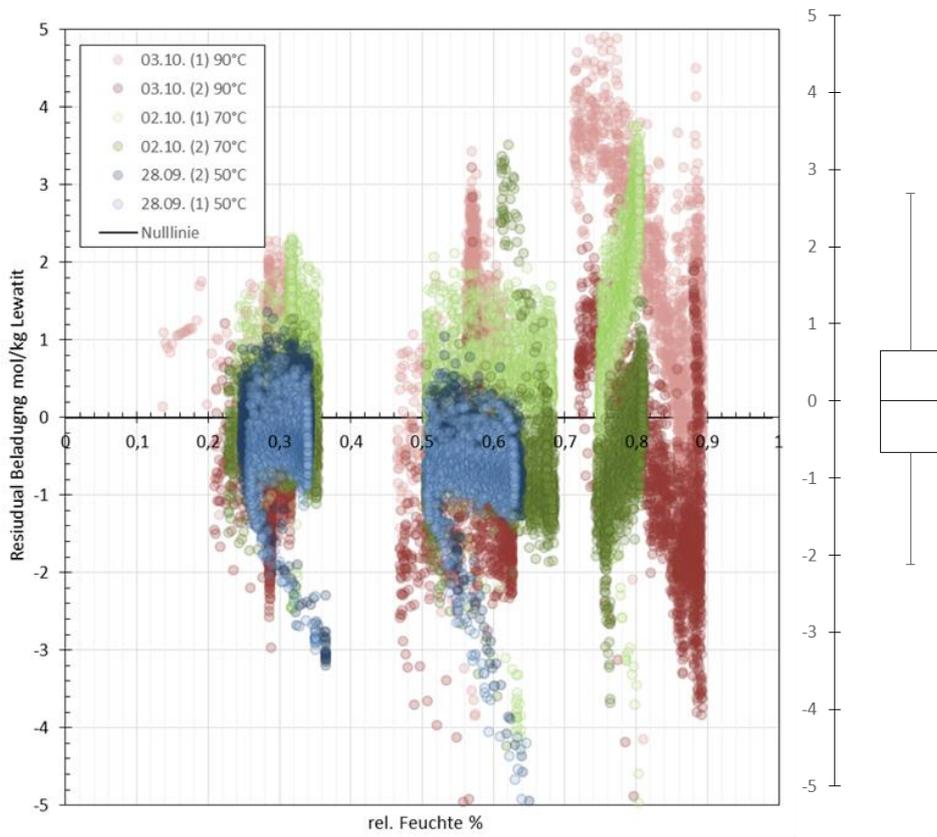


c.) Fehlerabweichungen im Temperaturverlauf bei 90°C

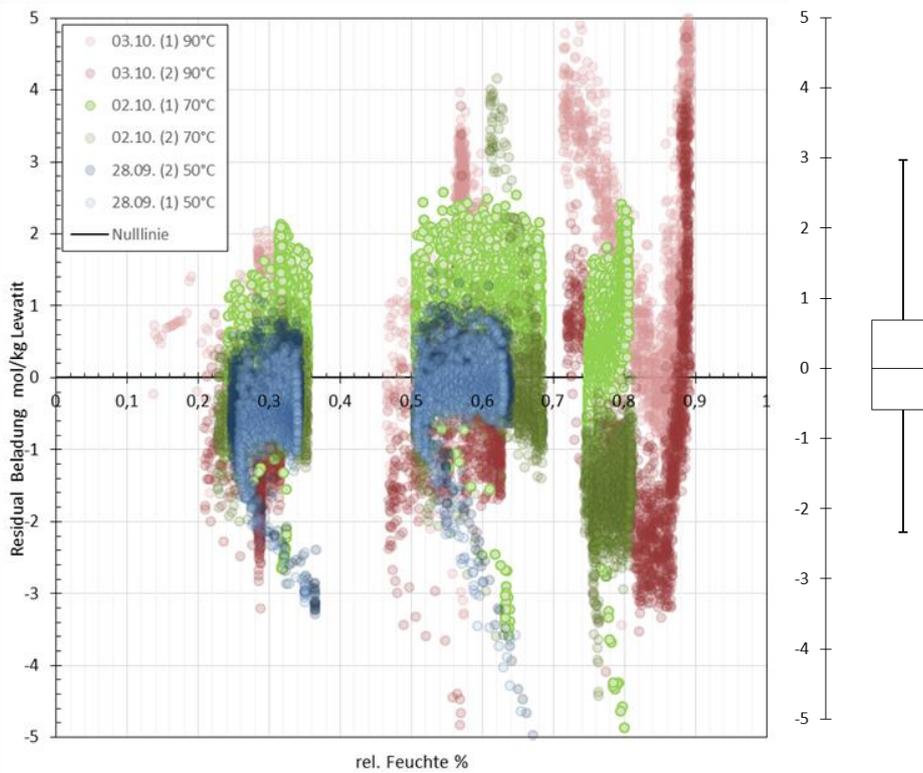
Abbildung 27: Fehlerabweichung für das erweiterte BET Modell im Zeitverlauf

Zusätzlich werden für das erweiterte BET-Modell (Abbildung 27) die Fehlerabweichungen ($\text{Residuum} \in i = y_i - \hat{y}_i$) während des Adsorptionsverlaufes in Abhängigkeit der Zeit zwischen den gemessenen und der berechneten Beladung dargestellt. Zum Zeitpunkt einer Konzentrationserhöhung von H_2O , ist die Fehlerabweichung zwischen der gemessenen und berechneten Beladung feststellbar. Nach einer Konzentrationserhöhung verflacht sich der Adsorptionsverlauf im Laufe der Zeit in einem gewissen Adsorptionsgleichgewicht (Annahme:

Gleichgewicht $\epsilon = 0$) bis zur nächsten Konzentrationserhöhung mit H_2O , was sich im Verlauf der Residuen widerspiegelt.



a.)Standard BET-Modell



b.)Erweitertes BET-Modell

Abbildung 28: Residuen Plot beider Adsorptionsmodelle

Das Residuen-Diagramm (siehe Abbildung 28) dient zur Überprüfung, um die Fehlerabweichungen hinsichtlich der Genauigkeit in Bezug auf die berechneten Werte darzustellen. Je höher die relative Luftfeuchtigkeit, umso größer ist die Schwankungsbreite. Das Ergebnis zeigt den Unterschied zwischen der experimentellen und der berechneten Beladung. Zur besseren grafischen Darstellung ist neben dem Residuen Plot die Residuen Verteilung im Boxplot dargestellt und zeigt die Verteilung der Residuen. Anhand des Boxplot ist zu erkennen, dass die Verteilung annähernd symmetrisch ist. Der Median ist der Mittelwert aller Residuen und befindet sich beim Standard BET-Modell bei -0,126. Der Maximal-Wert der Residuen Verteilung befindet sich bei 2,67, der minimalste Wert bei -2,21. Beim erweiterten BET-Modell liegt der Median bei -0,03 der Maximal-Wert der Verteilung liegt bei 2,95 und der minimalste -2,32. Bei beiden Modellen sind keine Ausreißer zu verzeichnen.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Zielsetzung der Diplomarbeit war, die Messung der Adsorptionsgleichgewichte von CO₂ und H₂O an Lewatit VP OC 1065 unter dem Einfluss verschiedener Faktoren (Temperatur, rel. Feuchte) zu untersuchen.

CO₂-Adsorption

Das Adsorptionsgleichgewicht von CO₂ an Lewatit VP OC 1065 wurde experimentell untersucht. Für die Abbildung der Messwerte wurde das Toth Modell ausgewählt. Es widerspiegelt sehr gut die experimentellen Daten. Das Toth Modell eignet sich aufgrund seines einfachen Aufbaus und der Annahme einer heterogenen Oberfläche sowie die Möglichkeit der Beschreibung der CO₂ Adsorptionsgleichgewichte bei unterschiedlichen Temperaturen. Die experimentellen Daten zeigen im Vergleich mit der Literatur im unteren Temperaturbereich eine weitgehend gute Übereinstimmung, allerdings im oberen Temperaturbereich klaffen die einzelnen Toth Modell Isothermen auseinander. Diese Unterschiede könnten im unterschiedlichen Messaufbau begründet sein, was einer weiteren Abklärung bedarf.

H₂O-Adsorption

Das in unserem Versuch verwendete Adsorptionsmaterial Lewatit VP OC 1065 zeigt eine hohe Affinität zur Bindung von Wasser, die sich sehr gut in Abhängigkeit der relativen Gasfeuchtigkeit darstellen lässt. Zur Beschreibung des H₂O-Adsorptionsverhaltens wurden zwei BET-Modellfunktionen angewandt. Beide Modelle ermöglichen eine mathematische Beschreibung des Adsorptionsprozess und ergeben eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten im Bereich geringer relativer Feuchtigkeit. Bei hoher relativer Feuchtigkeit liefert das

Standard BET-Modell eine genauere Beschreibung der Messdaten, wobei sich der Übergang zur Kondensation durch eine gegen Unendlich strebende Wasserbeladung ausdrückt. Mithilfe dieser Modelle kann in Zukunft der Einfluss der H₂O-Adsorption auf den TSA Prozess genauer beschrieben werden.

Wirbelschicht TGA-Reaktor

Erstmals wurden systematische Versuche zur Messung des Adsorptionsverhaltens an dem neuen Wirbelschicht TGA-Reaktor durchgeführt. Bevor die ersten Versuche mit der Versuchsanlage beginnen konnten, waren vorbereitende Maßnahmen erforderlich. Unter anderem wurden die Ein- und Auslassrohre sowie der Bypass isoliert. Der Trockenofen wurde mit einer Isoliermatte umhüllt. Im Zuge der ersten Versuche stellte sich heraus, dass die vorhandene Beheizung des Wirbelschichtreaktors nicht ausreichend war. Als Lösung wurde eine Heizmanschette angebracht. Erst aufgrund dessen war die präzise Temperaturregelung des Wirbelschichtreaktors möglich. Im Rahmen der Versuche hat sich das Anbringen der Heizmanschette als zielführende Maßnahme herausgestellt. Nicht unerheblich im Zuge der Vorarbeiten war der Aufwand zur richtigen Parametrierung zur Temperaturregelung der Heizkreise (Heizmanschette, Trockenofen, Rohrleitungen). Als großer Vorteil erwies sich die Automatisierung (SPS) des Versuchsablaufes. Wegen der Empfindlichkeit der Waage wird empfohlen, vorab Maßnahmen zu treffen, um allenfalls den Prozess beeinflussende Erschütterungen zu vermeiden. Zusammenfassend hat sich die Versuchsanlage im Labormaßstab bewährt und kann für gleichartige oder ähnliche Messungen eingesetzt werden. Co-Adsorptions-Messungen zur Ermittlung von Synergie-Effekten bei gleichzeitiger Adsorption von CO₂ und H₂O könnten einen sinnvollen nächsten Schritt darstellen.

6 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AC	Alternating Current
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BK	Braunkohle
CCS	Carbon Capture Storage
CLC	Chemical Looping Combustion
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CSA	Composition Swing Adsorption
H ₂ O	Wasser
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IVET	Institut für Verfahrens- und Energietechnik
MFC	Mass flow controller
MOF	Metal Organic Framework
N ₂	Stickstoff
PID	Proportional-Integral-Derivative
PSA	Pressure Swing Adsorption
PT	Platin
RSS	residual sum of squares
SK	Steinkohle
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TSA	Temperature Swing Adsorption
VSA	Vakuum Swing Adsorption

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
b_L	(1/bar)	Affinitätsparameter Langmuir-Modell
b_T	(1/bar)	Affinitätsparameter Toth-Modell
p_i	(bar)	Partialdruck der Komponente i
q_i	(mol/kg Adsorbens)	Gleichgewichtsbeladung mit der Komponente i
q_{mL}	(mol/kg Adsorbens)	Monomolekulare Beladung Langmuir
q_{mT}	(mol/kg Adsorbens)	Monomolekulare Beladung Toth
R	(J/mol K)	Allgemeine Gaskonstante
T	(K)	Temperatur
t	(-)	Toth-Parameter
q_{mT0}	(mol/kg Adsorbens)	Monomolekulare Beladung bei Referenztemperatur
V	(mol/kg Adsorbens)	Gesamt adsorbiertes Volumen
V_{Mono}	(mol/kg Adsorbens)	Volumen bei monomolekularer Beladung
C_{BET}	(-)	BET-Parameter
U_{mf}	(m/s)	Lockerungsgeschwindigkeit
n	(-)	BET-Parameter
g	(-)	BET-Parameter
p_{H_2O}	(bar)	Partialdruck von H ₂ O
$p_{H_2O sat}(T)$	(bar)	Sättigungsdampfdruck von H ₂ O
R^2	(-)	Determinationskoeffizient
T_0	(K)	Referenztemperatur
t_0	(-)	Toth-Parameter bei Referenztemperatur
b_0	(1/bar)	Affinitätsparameter Toth-Modell bei Referenztemperatur
p_0	(1/bar)	Sättigungsdampfdruck des Adsorptives
y_i	(-)	Messwert
\hat{y}_i	(-)	Schätzwert

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	(-)	Toth-Parameter
ΔH	(J/mol)	Adsorptionenthalpie
ϵ	(-)	Residuum
φ	(%)	Relative Luftfeuchtigkeit
χ	(-)	Toth-Parameter

7 Literaturverzeichnis

- [1] IPCC., (2013): Klimaänderung 2013 - Naturwissenschaftliche Grundlagen. Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger. Beitrag der Arbeitsgruppe I zum fünften Sachstandsbericht des zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (IPCC). 1-34. Online: <https://www.ipcc.ch/pdf/reports-nonUN-translations/deutch/ar5-wg1-spm.pdf> [20.05.2018].
- [2] APCC., (2014): Zusammenfassung für Entscheidungstragende (ZfE). In: Österreichischer Sachstandsbericht Klimawandel 2014 (AAR14). Austrian Panel on Climate Change (APCC), Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien, Österreich.
- [3] ESRL., (2017): Full Mauna Loa CO₂ record. U.S. Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division. Online: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html> [22.12.2017].
- [4] Kempkens, W., (2016): CO₂-Wert durchbricht wichtige 400-ppm-Grenze. Online: <https://www.wiwo.de/technologie/green/kohlendioxid-co2-wert-durchbricht-wichtige-400-ppm-grenze/13737942.html> [22.05.2018]
- [5] WMO., (2017): WMO Greenhouse Gas Bulletin. The State of Green house Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2016, No.13. Online: https://ane4bf-datap1.s3-eu-west-1.amazonaws.com/wmocms/s3fs-public/ckeditor/files/GHG_Bulletin_13_EN_final_1_1.pdf?LGJNmHpwKkEG2Qw4mEQjdm6bWxgWAJHa [07.11.2017].
- [6] IPCC., (2014): Climate Change 2014: Synthesis Report. In: Intergovernmental Panel on Climate Change (Hrsg.): Summary for Policymakers. 1-32. Online: https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf [06.11.2017]
- [7] Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft., (2017): Energie in Österreich - Zahlen, Daten, Fakten. bmwfw, Wien.
- [8] Anderl, M., Burgstaller, J., Gössl, M., et.al., (2017): Klimaschutzbericht 2017. Report-0622, Österreichisches Umweltbundesamt, Wien.
- [9] Balas, M., Essl, F., Felderer, A., Formayer, H., Prutsch, A., Uhl, M., (2010): Klimaänderungsszenarien und Vulnerabilität. Aktivitätsfelder, Natürliche Ökosysteme und Biodiversität, Österreichisches Umweltbundesamt, Wien.
- [10] Fishedick, M., Görner, K., Thomeczek, M.; (2015): CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung - Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie. Springer Vieweg, Heidelberg.

-
- [11] Schöny, G., Dietrich, F., Fuchs, J., Pröll, T., Hofbauer, H., (2017): A multi-stage fluidized bed system for continuous CO₂ capture by means of temperature swing adsorption - First results from bench scale experiments. *Powder Technology*, vol. 316, 519-527.
- [12] Pröll, T., Schöny, G., Sprachmann, G., Hofbauer, H., (2016): Introduction and evaluation of a double loop staged fluidized bed system for post-combustion CO₂ capture using solid sorbents in a continuous temperature swing adsorption process. *Chemical Engineering Science*, vol. 141, 166-174.
- [13] IPCC., (2005): IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press. Online: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf [10.11.2017]
- [14] Bongartz, R., Markewitz, P., Biß, K., (2015): CO₂-Abscheidung. In: Wietschel, M., Ullrich, S., Markewitz, P., Schulte, F., Genoese, F., (Hrsg.) *Energietechnologien der Zukunft . Erzeugung, Speicherung, Effizienz und Netze*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 77-92.
- [15] Fishedick, M., Eskn, A., Luhmann, H., Schürer, D., Supersberger, N., (2007): Geologische CO₂-Speicherung als klimapolitische Handlungsoption: Technologien, Konzepte, Perspektiven. Wuppertal Institut für Klima. *Umwelt und Energie*, No.35.
- [16] Markewitz, P., Bongartz, R., (2012): Technologien zur CO₂-Abscheidung. In: Kuckshinrichs, W., Hake, J.-F., (Hrsg.). *CO₂-Abscheidung, -Speicherung und Nutzung: Technische, wirtschaftliche, umweltseitige und gesellschaftliche Prepektive*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie&Umwelt, Band 164, 15-46. ISBN: 978-3-89336-850-1
- [17] Mantripragada, H. C., Rubina, E. S., (2013): Chemical looping for pre-combustion CO₂ capture - Performance and cost analysis. *Energy Procedia*, vol. 37, 618-625.
- [18] Orth, M., (2014): Experimentelle Untersuchung des Chemical Looping Verfahrens an einer 1 MW Versuchsanlage. Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [19] Zerobin, F., (2013): Evaluation of a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier for Chemical Looping Combustion. Diplomarbeit, Technische Universität Wien.
- [20] Goedecke, R., (2006): *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*. 1. Auflage. Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co, Weinheim.
- [21] Bathen, D., Breitbach, M., (2001): *Adsorptionstechnik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [22] Hauffe, K., Morrison, S.R., (1974): *Adsorption: eine Einführung in die Probleme der Adsorption*. de Gruyter-Verlag, Berlin.
- [23] Lauth, G. J., Kowalczyk, J., (2016): *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

- [24] Worch, E., (2012): Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modelling. de Gruyter-Verlag, Berlin.
- [25] Reschetilowski, W., (2015): Einführung in die Heterogene Katalyse. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [26] Kast, W., (1988): Adsorption aus der Gasphase: ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- [27] Shahbeig, H., Bagheri, N., Ghorbanian, S.A., Ahmad, H., Poorkarimi, S., (2013): A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. World Journal of Modelling and Simulation, vol. 9, no.4, 243-254.
- [28] Sreńscek-Nazzal, J., Narkiewicz, U., Morawski, A.W., Wróbel, R. J., Michaelkiewicz, B., (2015): Comparison of Optimized Isotherm Models and Error Functions for Carbon Dioxide Adsorption on Activated Carbon. Journal of Chemical Engineering Data, vol. 60, no. 11, 3148-3158.
- [29] Lengerer, W., (2008): Sauerstoffanreicherung durch Druckwechseladsorption für Membran-Brennstoffzellensysteme. Logos Verlag, Berlin.
- [30] Serna-Guerrero, R., Belmabkhout, Y., Sayari, A., (2010): Modeling CO₂ adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1.A semi-empirical equilibrium model. Chemical Engineering Journal, vol.161, no. 1-2, 173-181.
- [31] Duong, D. Do., (1998): Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics - Series on Chemical Engineering. vol.2, Imperial College Press London, London.
- [32] Universität Bayreuth., (2008): Adsorption - Oberflächenbestimmung nach der BET Methode. Online: http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mcii/de/lehre/23489/iv_bet.pdf [20.05.2018]
- [33] Rosenfeld, H., Peper, S., Täffner, T., Kötke, M., Fonka, M.A., Temme, H., Niemeyer, B., (2011): Effektive Stofftrennung in Gas- und Flüssigphase durch selektive Adsorption. Chemie Ingenieur Technik, vol. 83, no.8, 1229-1236.
- [34] Kickelbick, G., (2008): Chemie für Ingenieure. Pearson Studium, München.
- [35] Wesenauer, F., (2017): Untersuchungen an Adsorbentien zur Trennung von CO₂/CH₄-Gasgemischen. Diplomarbeit, Technische Universität Wien.
- [36] Mayer, T., (2012): Über die Aufbereitung biogener Gase mittels Adsorption. Dissertation, Technische Universität Wien.
- [37] Hofer, G., Fuchs, J., Schöny, G., Pröll, T., (2016): Heat Transfer Challenge and Design Evaluation for a Multi-Stage Temperature Swing Adsorption (TSA) Process. Powder Technology, vol.316, 512-518.

-
- [38] Schöny, G., Zehetner, E., Fuchs, J., Pröll, T., Sprachmann, G., Hofbauer, H., (2016): Design of a bench scale unit for continuous CO₂ capture via temperature swing adsorption - Fluid-dynamic feasibility study. *Chemical Engineering Research and Design*, vol.106, 155-167.
- [39] Sayari, A., Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R., (2011): Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no.3, 760-774.
- [40] Choi, S., Drese, J. H., Jones, C.W., (2009): Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*, vol.2, 796-854.
- [41] Sreedhar, I., Nahar, T., Venugopal, A., Srinivas, B., (2017): Carbon capture by absorption - Path covered and ahead. *Renewable and Sustainable Energy Review*, vol. 76, 1080-1107.
- [42] Fickinger, D., Castro-Gonzales, L., Kimmerle, K., Schippert, E., (2017): Findung und Charakterisierung von Adsorbentien zur CO₂-Adsorption aus feuchten Gasströmen. *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 89, no.3, 289-302.
- [43] Ünveren, E. E., Monkul, B.Ö., Sariođlan, Ş., Karademir, N., Alper, E., (2017): Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum*, vol.3, no.1, 37-50
- [44] Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., Borgna, A., (2011): CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy and Environmental Science*, vol. 4, no.1, 42-55.
- [45] Notz, R. J., (2010): CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption. Logos Verlag GmbH, Berlin.
- [46] Bollini, P., Didas, S.A., Jones, C.W., (2011): Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 39, 15100-15120.
- [47] Klingler, A., (2017): Co-adsorption of H₂O and CO₂ at amine-based sorbents. Diplomarbeit, Technische Universität Wien.
- [48] Lanxess., (2012): Produktinformation Lewatit VP OC 1065. Online: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-VP-OC-1065-De-L.pdf> [20.05.2018].
- [49] Dobrinski, P., Krakau, G., Vogel, A., (2006): Physik für Ingenieure. B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [50] Baehr, H. D., Kabelac, S., (2016): Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen. 16. Auflage, Springer Verlag, Berlin.
- [51] Venemann, R., Frigka, N., Zhao, W., Li, S., Kersten, S., Brillman, W., (2015): Adsorption of H₂O and CO₂ on supported amine sorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 41, 268-275.
- [52] Sonnleitner, E., Schöny, G., Hofbauer, H., (2017): Assessment of zeolite 13X and Lewatit® VP OC 1065 for application in a continuous temperature swing adsorption process for biogas upgrading. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
-

- [53] Leppäjärvi, T., Malinen, J., Kangas, J., Tanskanen, J., (2011): Utilization of P_i^{Sat} temperature-dependency in modelling adsorption on zeolites. Chemical Engineering Science, vol. 69, 503-513.
- [54] Ales, W.R., Kitchin, J.R., (2012): Evaluation of a Primary Amine-Functionalized Ion-Exchange Resin for CO₂ Capture. Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 51, no.19, 6907-6915.
- [55] ESSKA Maschinenvertriebs GmbH., (2018): Produktdatenblatt Heizbänder. Online: https://www.esska.de/esska_de/pdfdat/lpdf/70811594_20140902141751.pdf [01.06.2018].

8 Abbildungsverzeichnis

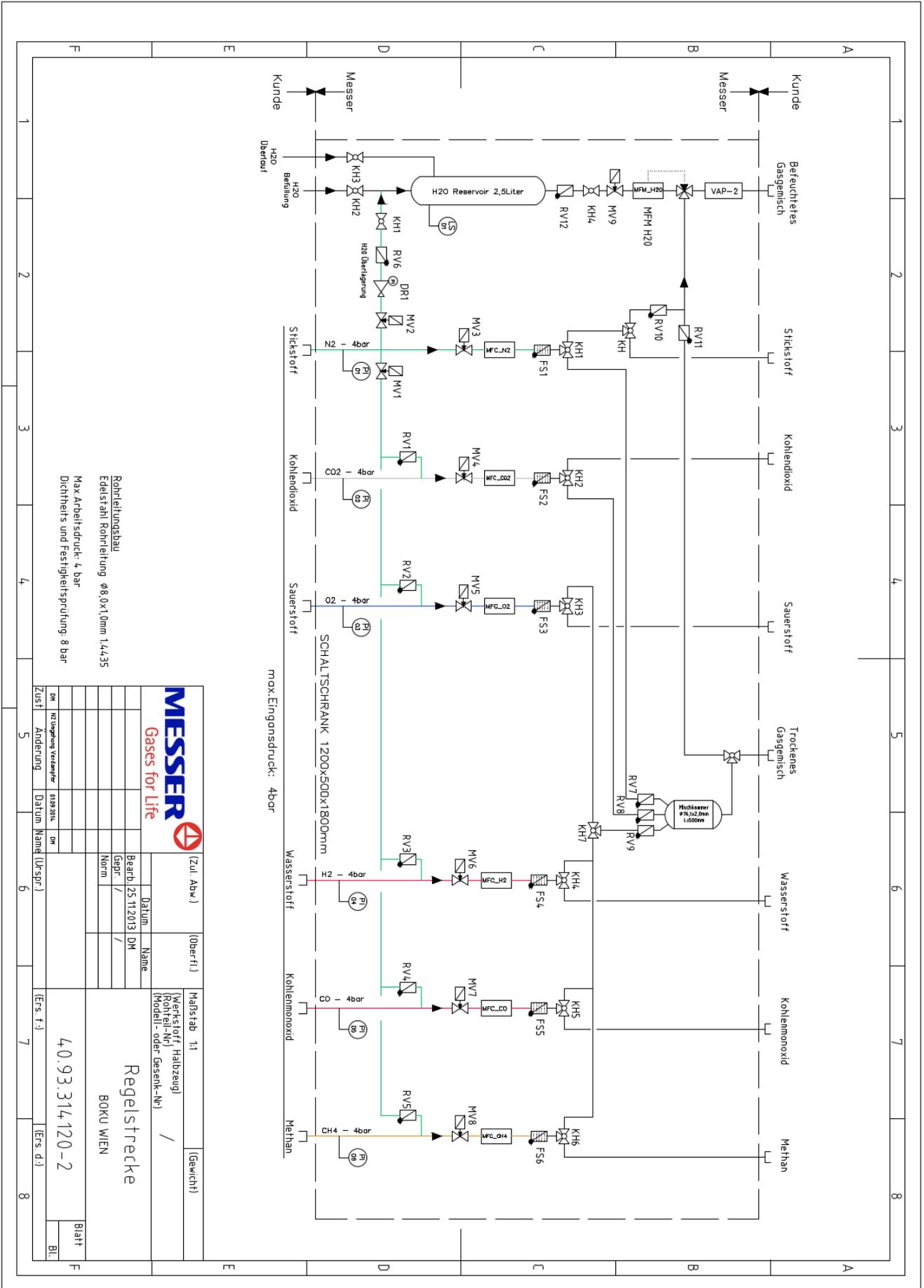
<i>Abbildung 1: CO₂-Konzentration in der Atmosphäre [3]</i>	1
<i>Abbildung 2: Schematische Darstellung der CCS-Prozesskette [10]</i>	5
<i>Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Post-Combustion Verfahren [10]</i>	6
<i>Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Pre-Combustion Verfahrens [10]</i>	7
<i>Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Oxyfuel-Verfahrens [10]</i>	8
<i>Abbildung 6: Verfahrensablauf des Chemical-Looping-Verfahrens[19]</i>	9
<i>Abbildung 7: Grundbegriffe der Adsorption[21]</i>	11
<i>Abbildung 8: Klassifizierung der Isothermentypen nach IUPAC [53]</i>	13
<i>Abbildung 9: Grundlegendes Schema des mehrstufigen, TSA- Wirbelschichtreaktorsystem [35].</i>	19
<i>Abbildung 10: Bildung von Carbamat-Reaktion von CO₂ mit einem primären Amin [40]</i>	22
<i>Abbildung 11: Bildung von Hydrogencarbonat durch die Basisch-katalytische Hydratation von tertiären Aminen [40]</i>	22
<i>Abbildung 12: Gesamtansicht der Versuchsanlage</i>	23
<i>Abbildung 13: R&I Fließschema Wirbelschicht TGA Reaktor [47]</i>	24
<i>Abbildung 14: Funktionelle Gruppe primär Benzylamin [54]</i>	25
<i>Abbildung 15: 3-D Modell Heizmanschette</i>	26
<i>Abbildung 16: 3-D Modell des Wirbelschichtreaktors mit Heizmanschette</i>	26
<i>Abbildung 17: Wirkungsweise der Heizmanschette und dessen PID-Regler</i>	27
<i>Abbildung 18: Rotameter</i>	28
<i>Abbildung 19: Innenansicht des Wirbelschichtreaktors mit dem darin enthaltenden Lewatit</i>	30
<i>Abbildung 20: Temperatur und Probenmasse sowie die CO₂-Konzentration im Zeitverlauf eines typischen Adsorptionsversuches bei 50°C</i>	35
<i>Abbildung 21: Toth Modell</i>	36
<i>Abbildung 22: Paritätsplot</i>	36
<i>Abbildung 23:Vergleich des eigenen Toth Modells mit Toth Modellen aus der Literatur bei verschiedenen Temperaturen</i>	38

<i>Abbildung 24: Versuchsablauf bei einer Temperatur von 50°C.....</i>	<i>39</i>
<i>Abbildung 25: Anpassung beider BET-Modellfunktionen and die experimentellen Daten</i>	<i>40</i>
<i>Abbildung 26:Partitätsdiagramm beider Adsorptionsmodelle.....</i>	<i>42</i>
<i>Abbildung 27: Fehlerabweichung für das erweiterte BET Modell im Zeitverlauf.....</i>	<i>43</i>
<i>Abbildung 28: Residuen Plot beider Adsorptionsmodelle</i>	<i>44</i>

9 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Leistungsmerkmale von CCS-Technologie bei Steinkohle- und Braunkohlekraftwerken [14]</i>	<i>10</i>
<i>Tabelle 2: Eigenschaften von Lewatit VP OC 1065 [48].....</i>	<i>25</i>
<i>Tabelle 3: Technischen Daten der Heizmanschette [55]</i>	<i>26</i>
<i>Tabelle 4: Ermittlung der Lockerungsgeschwindigkeit.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabelle 5: Versuchsreihen zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von H₂O.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabelle 6: Versuchsreihen zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte von CO₂.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabelle 7: Toth Modell Parameter der eigenen Modelanpassung für Lewatit</i>	<i>37</i>
<i>Tabelle 8: Parameter der beiden BET-Modelle.....</i>	<i>41</i>

10 Anhang



Rohrleitungsbau
 Edelstahl Rohrleitung $\varnothing 8,0 \times 1,0 \text{ mm}$ 1.4435
 Max. Arbeitsdruck: 4 bar
 Dichtheits und Festigkeitsprüfung: 8 bar

		(Zul. Abw.)		(Oberfl.)		Maßstab 1:1		(Gewicht)	
		Name		Name		Wertstoff (Halbzug)		/	
Bearb. 25.11.2013 DM Gepr. / Norm. /		Datum		Name		(Wertstoff) (Halbzug) (Kontroll-Nr.) (Modell- oder Gesenk-Nr.)		/	
4.0.93.314.120-2 BOKU WIEN		01.09.2016 DM Änderung		Datum Name (Urspr.)		Ers. f.:		Ers. d.:	
MFC Umgehung Ventile 01.09.2016 DM		Datum Name		Datum Name		Datum Name		Datum Name	
Zust.		Datum		Datum		Datum		Datum	
Blatt		Blatt		Blatt		Blatt		Blatt	