

RALF HACKER
EDELSTAHL



Fraunhofer
Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT

Entwicklung von Kohlenstoffmolekularsieben für Druckwechseladsorptionsanlagen zur Gastrennung für Metall verarbeitende KMU's

Schlußsachbericht
für die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)

DBU-Az: 22122; Referat 21/0

Ralf Hacker
Manfred Nagel
Karl Meller
Volker Heil

Oberhausen, Februar 2007

Inhalt

1	Projektkenndaten	1
2	Projekthintergrund	2
3	Projektziel	3
4	Lufttrennung mit Hilfe von CMS	4
5	CMS-Herstellung nach Stand der Technik	8
5.1.1	Klassifizierung nach der Herstellungsmethode	8
6	Einsatzstoffe	10
6.1	Pyrolysesubstanzen	10
6.1.1	Eigenschaften und Gefährdungspotenziale von Pyrolysesubstanzen	10
6.1.2	Nicht-Benzol-Aromaten	11
6.1.3	Langkettige und verzweigte Aliphaten	12
6.1.4	Ringförmige Aliphaten	13
6.2	Basissorbentien	13
6.2.1	Aktivkohlen	13
6.2.2	Karbonisate und Extrudate	14
6.2.3	Vorbehandlung	15
6.3	Referenz-CMS	15
7	CMS-Charakterisierung	16
7.1	N ₂ - und CO ₂ -Adsorptionsisothermen	16
7.2	Lufttrennungsversuche in einem Labor-PSA-Einzelzylinder	17
7.2.1	Screeningtests 1	19
7.2.2	Screeningtests 2	22
8	CMS-Herstellung im Labormaßstab	26
8.1	Laborversuche CVD 1	26
8.1.1	Theoretischer Ansatz	26
8.1.2	Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung	26
8.1.3	Versuchsergebnisse	28
8.1.4	Schlussfolgerungen	34

8.2	Laborversuche: Flüssigkeitscracken 1	35
8.2.1	Theoretischer Ansatz	35
8.2.2	Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung	36
8.2.3	Versuchsergebnisse	37
8.2.4	Schlussfolgerungen	40
8.3	Konstruktion eines speziellen Muffelofens für weitere Laborversuche	40
8.4	Laborversuche CVD 2	41
8.4.1	Theoretischer Ansatz	41
8.4.2	Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung	41
8.4.3	Versuchsergebnisse	45
8.4.4	Schlussfolgerungen	45
8.5	Laborversuche: Flüssigkeitscracken 2	45
8.5.1	Theoretischer Ansatz	45
8.5.2	Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung	45
8.5.3	Versuchsergebnisse	48
8.5.4	Schlussfolgerungen	55
8.6	Laborversuche Flüssigkeitscracken 2 mit Nachaktivierung	56
8.6.1	Theoretischer Ansatz	56
8.6.2	Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung	56
8.6.3	Versuchsergebnisse	56
8.6.4	Schlussfolgerungen	68
9	Karbonisatherstellung	70
9.1	Einsatzstoffe der Karbonisatherstellung	70
9.2	Maßstabslimitierende Faktoren	70
9.3	Mahlen des Kohlenstoffträgers	71
9.3.1	Apparativer Aufbau und Mahlvorgang	72
9.3.2	Konditionierung des Mahlgutes	74
9.4	Trocknen des Mahlgutes	75
9.5	Mischgutherstellung	75
9.6	Formgebung	75
9.7	Rohformlingstrocknung	77
9.8	Karbonisierung (Pyrolyse)	77
9.8.1	Anlagenaufbau	78
9.8.2	Durchführung der Karbonisierung	80
10	CMS-Herstellung im Technikumsmaßstab	81
10.1	Versuchsdurchführung	81
10.1.1	Karbonisatherstellung und Tränken	81
10.1.2	Flüssigkeitscracken	82

10.2	Versuchsparameter und Ergebnisse	83
11	CMS-Anwendung im Technikumsmaßstab	85
11.1	Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung	85
11.2	Versuchsergebnisse	87
11.3	Schlussfolgerungen	89
12	Statistische Aussagekraft der Ergebnisse	90
13	Ökologische und ökonomische Bilanzierung	95
14	Verbreitung der Ergebnisse	98
15	Zusammenfassung und Ausblick	99
16	Literatur	102

1 Projektkenndaten

11/95		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	22122	Referat	21/0	Fördersumme	78.000,00 €
Antragstitel		Entwicklung von Kohlenstoffmolekularsieben für Druckwechseladsorptionsanlagen zur Gastrennung für Metall verarbeitende KMU's			
Stichworte		Produkt, Abgas, Adsorption, Ressource, Transport			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
18 Monate		01.07.2004		24.09.2006	
Zwischenberichte:		alle 6 Monate Kurzbericht			
Bewilligungsempfänger		Ralf Hacker Edelstahl Industriestr. 13 32609 Hüllhorst		Tel 05744/511515 Fax 05744/511516	
				Projektleitung Herr Hacker	
				Bearbeiter	
Kooperationspartner		Fraunhofer UMSICHT Bereich Umwelttechnik Osterfelder Str. 3 46047 Oberhausen			

2 Projekthintergrund

Mittelständische Metallverarbeitungsunternehmen benötigen häufig Stickstoff in der Größenordnung von 500 Nm³/Tag zum Einsatz in Laser- und Plasmaschneidanlagen oder vergleichbaren Apparaten. Eine ähnliche Bedarfslage herrscht bei mittelständischen Unternehmen der Lebensmittel- und Verpackungsindustrie. Derzeit ist der Bezug von Stickstoff in Form von Flüssigstickstoff oder Gasflaschenbündeln die kostengünstigste Möglichkeit, einen solchen Stickstoffbedarf zu decken. Die Anlieferung erfolgt (manchmal täglich) über die Straße mit Lastkraftwagen. Ziel des beantragten Projekts ist es, einen Beitrag für ein Verfahren zur Stickstofferzeugung direkt vor Ort zu leisten, um damit einen Teil der LKW- Lieferungen einzusparen.

Aus ökonomischer Sicht könnte sich für die Vor-Ort-Erzeugung des Stickstoffs der Einsatz von Druckwechseladsorptionsanlagen (»Pressure Swing Adsorption«, PSA) anbieten, welche mit Kohlenstoffmolekularsieben (»Carbon Molecular Sieves«, CMS) gefüllt sind. Diese werden nach Stand der Technik durch pyrolytische Behandlung von Aktivkohlen mit Benzol hergestellt. PSA-Anlagen für die hier relevanten Durchsätze sind jedoch derzeit nur zu Investitions- und Wartungskosten marktverfügbar, die gegenüber der beschriebenen Versorgung Flüssigstickstoff oder Gasflaschenbündeln nicht konkurrenzfähig sind.

3 Projektziel

Es soll ein Verfahren entwickelt werden, um CMS zur Stickstoffabtrennung aus Luft mit alternativen Pyrolysesubstanzen zu gewinnen. Diese Pyrolysesubstanzen sollen im Vergleich zu Benzol weniger umweltgefährdend, insbesondere deutlich weniger wassergefährdend sein. Hierbei ist insbesondere die Verwendung aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu prüfen.

Diese neuen CMS sollen im Technikumsmaßstab hergestellt und in einer eigens aufzubauenden Versuchs-PSA mit Gasanalytik zur Stickstoffgewinnung aus Luft eingesetzt werden.

Bei erfolgreichem Projektverlauf plant die Firma Ralf Hacker Edelstahl, wirtschaftlich konkurrenzfähige Druckwechsel-Adsorptionsanlagen zur Stickstoffversorgung für Laserschneidanlagen kleiner und mittelständischer Unternehmen anzubieten.

Der erste umweltrelevante Nutzen des Projekts liegt also in der deutlichen Einsparung von Kraftstoff und der Verringerung des Schwerlastverkehrs.

Der zweite umweltrelevante Nutzen des Projekts liegt in der Verringerung von Gefahrguttransporten und der Absenkung der Umweltgefährdung bei der Lagerung und dem Handling der Pyrolysesubstanzen mit Hilfe der Substitution des Benzols durch weniger wassergefährdende Substanzen.

4 Lufttrennung mit Hilfe von CMS

Kohlenstoff-Molekularsiebe sind kohlenstoffbasierte Adsorbentien. Ihr Name (englisch: Carbon molecular sieves »CMS« oder molecular sieving carbon »MSC«) leitet sich von ihrer Fähigkeit ab, Moleküle aufgrund ihrer Größe oder Form voneinander zu trennen (»sieben«).

CMS stellen eine spezielle Klasse von Aktivkohlen dar. Aktivkohlen besitzen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche (in technischen Qualitäten üblicherweise bis ca. 1 500 m²/g) ein hohes Adsorptionsvermögen, insbesondere für kleine Moleküle. Durch Wahl der Ausgangsmaterialien und Beeinflussung der Karbonisierungs- (Pyrolyse-) und Aktivierungsbedingungen kann eine Vielzahl von Aktivkohlen mit unterschiedlichen Porenradienspektren erzielt werden. Aktivkohlen werden meist als Granulat, Formaktivkohlen oder Aktivkohlepulver eingesetzt, können durch kontrollierte Karbonisierung und Aktivierung textiler Fasern aber auch als Fasern oder Gewebe hergestellt werden.

Aktivkohlen besitzen sehr weite Porenradienverteilungen mit Radien zwischen 0,2 und 2 000 nm /Myas-94/, wodurch eine geringe Selektivität bedingt ist. In CMS hingegen liegt eine sehr enge Porengrößenverteilung vor. Wie in Abb. 4.1 gezeigt, weisen CMS charakteristischerweise einen großen Anteil an Mikroporen auf, sowie einen deutlichen Anteil wesentlich größerer Zugangsporen.

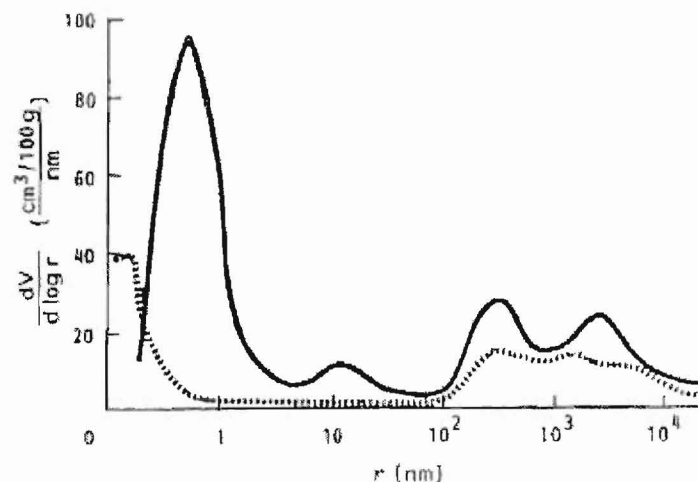


Abb. 4.1: Typische Porenradienverteilungen von CMS und Aktivkohle; aus: /Schröter-93/

Als Grundlage der nachfolgenden Ausführungen dient die Porenklassifikation der IUPAC nach Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Poreneinteilung nach IUPAC /Guo-00/

	Porendurchmesser (Å)	Porendurchmesser (nm)
	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m	1 nm = 10 ⁻⁹ m
Submikroporen	< 4	< 0,4
Mikroporen	4-20	0,4-2
Mesoporen	20-500	2-50
Makroporen	> 500	>50

Bei der Adsorption kleiner Moleküle dienen Makro- und Mesoporen als Transport- oder Zugangsporen, während Mikro- und Submikroporen den Separationseffekt hervorrufen.

Im Gegensatz zu den kristallinen zeolithischen Molekularsieben sind Kohlenstoffmolekularsiebe amorph (nichtkristallin) /Foley-95/. CMS bieten gegenüber Zeolithen vielfältige Vorzüge wie beispielsweise hydrophobes (wasserabweisendes) Verhalten und Beständigkeit gegen Säuren, Basen und erhöhte Temperaturen /Vyas-93/.

Zur weiteren Beschreibung ist es zunächst notwendig, die Größenordnungen der betrachteten Gasmoleküle zu betrachten; Tab. 4.2 gibt einige Zahlenwerte an.

Tab. 4.2: Molekülgrößen wichtiger Gase als Kinetischer Durchmesser (Lennard-Jones-Wert) und Kritischer Moleküldurchmesser (van der Waals-Wert)

Gas	Kinetischer Durchmesser (Lennard-Jones-Wert)		Kritischer Moleküldurchmesser (van der Waals-Wert)	
	(Å)	(nm)	(Å)	(nm)
CO ₂	3,3	0,33		
O ₂	3,46	0,346	2,80	0,28
N ₂	3,64	0,364	3,00	0,30
CH ₄	3,8	0,38	4,00	0,40
C ₆ H ₆	3,7	0,37	6,70	0,67

In der Adsorptionstechnik werden zwei grundsätzliche Separationsmechanismen unterschieden:

»Klassische« adsorptive Gastrennverfahren beruhen häufig auf einer gleichgewichtsbasierten Stofftrennung. Hier wird eine Gasmischung hinreichend lang-

sam über ein Adsorbens geleitet, um einen Gleichgewichtszustand zu ermöglichen oder anzunähern. Die adsorbierte Menge jedes Einzelgases hängt dann von seinem Sorptionsgleichgewicht ab.

Die meisten Autoren schreiben CMS eine kinetisch basierte Stofftrennwirkung zu, was sie als Vorteil gegenüber Aktivkohle werten. Schröter und Knoblauch erwähnen, dass CMS je nach Größe der zu trennenden Moleküle nicht nur eine kinetisch basierte, sondern auch eine gleichgewichtsbasierte Stofftrennung ermöglichen. Bei der Trennung von Gasen mit kleinen Molekülen wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid tritt demnach auch bei CMS eine gleichgewichtsbasierte Stofftrennung auf /Schröter-93/Knoblauch-93/.

Die Lufttrennung durch CMS hingegen geschieht durch kinetisch basierte Stofftrennung: unabhängig von ihren Sorptionsgleichgewichten führen hier unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten zu einem Trenneffekt.

Die »trennaktiven« Poren dieser CMS besitzen Porendurchmesser (oder zumindest Porenmänder mit solchen Durchmessern), deren Durchmesser etwa dem Moleküldurchmesser der zu trennenden Moleküle entspricht. Die (größeren) Stickstoffmoleküle können nicht oder nur sehr langsam eindringen und daher zunächst kaum adsorbiert werden. Die (kleineren) Sauerstoffmoleküle hingegen besitzen innerhalb dieser Poren höhere Diffusionsgeschwindigkeiten und werden daher bevorzugt adsorbiert, wodurch der Trenneffekt hervorgerufen wird. Die Literaturangaben für das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zueinander schwanken zwischen 3-30 /Seaton-97/Reid-99/ und 100-1 000 /Foley-95/.

Diese Zusammenhänge lassen sich auch an den in Abb. 4.2 gezeigten Schaubildern verdeutlichen:

- Die nahezu identischen Gleichgewichtsisothermen für reinen Stickstoff und reinen Sauerstoff an CMS nach Abb. 4.2.a lassen vermuten, dass nur eine geringe Trennwirkung auftritt, die nicht als Basis für technische PSA-Systeme dienen kann.
- Die Kinetik der Simultanadsorption von Sauerstoff und Stickstoff an CMS nach Abb. 4.2.b zeigt hingegen, dass in der Anfangszeit die Adsorptionsrate von Sauerstoff deutlich höher ist als die von Stickstoff. Dieser als »kinetische Selektivität« bezeichnete Trenneffekt ist zwischen 1 und 2 Minuten Betriebszeit am größten. Unter den gegebenen Bedingungen sollte eine Adsorption zur Stofftrennung daher spätestens nach 2 Minuten abgebrochen werden. Danach »schleicht« sich der Stickstoff aufgrund seines erhöhten Partialdrucks in die Submikroporen und verdrängt dort den Sauerstoff von seinen Adsorptionsplätzen.

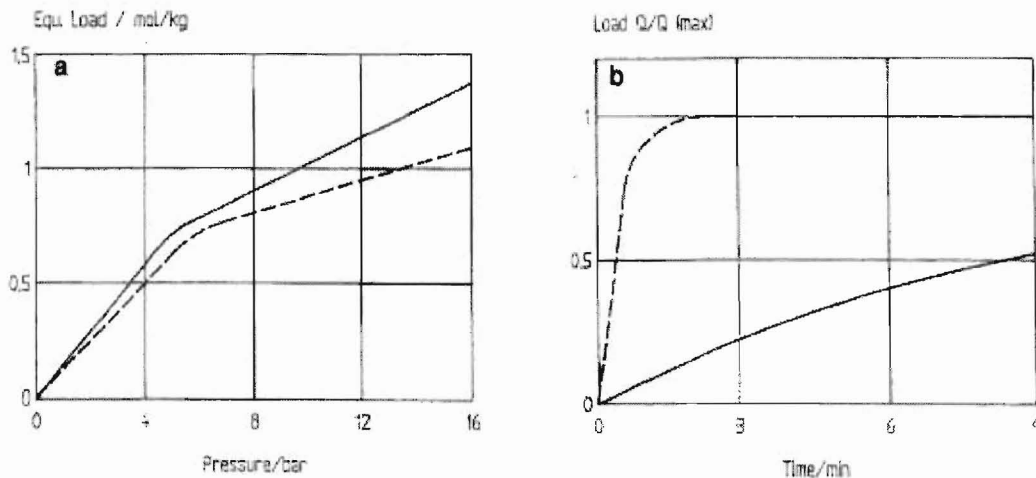


Abb. 4.2: a): Gleichgewichtsisothermen von Sauerstoff (-----) und Stickstoff (- - - -) an CMS; aufgetragen: Gleichgewichtsbeladung [mol/kg] über Systemdruck [bar]; aus: /Schulte-93/
b) Kinetik der Simultanadsorption von Sauerstoff (-----) und Stickstoff (- - - -) an CMS; aufgetragen: relative Beladung $[(\text{mol/kg})/(\text{mol/kg})_{\text{max}}]$ über Adsorptionszeit [min]; aus: /Schulte-93/

Kohlenstoffmolekularsiebe zur Sauerstoff-Stickstoff-Trennung durch Druckwechseladsorption sollten eine hohe kinetische O₂/N₂-Selektivität, hohe Adsorptionsgeschwindigkeiten und ein hohes Adsorptionsvermögen besitzen. Nach Moreira sollte CMS eine hohe volumetrische Sauerstoffadsorptionskapazität aufweisen, was sowohl zu höheren Ausbeuten als auch zu höherer Produktivität im PSA-Stickstoffgewinnungsprozess führt /Moreira-01/.

Die eng beieinander liegenden Werte der kinetischen Durchmesser von Stickstoff und Sauerstoff (N₂: 0.364 nm, O₂: 0.346 nm) stellen hohe Anforderungen an das für diese Trennaufgabe zu verwendende CMS.

5 CMS-Herstellung nach Stand der Technik

5.1.1 Klassifizierung nach der Herstellungsmethode

Die verschiedenen Methoden der CMS-Produktion lassen sich nach Horikawa et al. in eine fünfgliedrige Klassifizierung einordnen /Horikawa-02/:

Tab. 5.1: Klassifizierung der CMS-Produktion nach *Horikawa et al.* /Horikawa-02/

1	Pyrolyse- methoden	Ein kohlenstoffhaltiges Material wird unter geeigneten Bedingungen (Temperatur, chemische Zusammensetzung der Atmosphäre etc.) pyrolysiert ¹ .
2	Aktivierungs- methoden	Ein karbonisiertes Material mit Kohle oder Phenol-Formaldehydharzen als Ausgangssubstanz wird unter exakt kontrollierten Bedingungen schwach aktiviert.
3	Überzugs- methoden	Ein karbonisiertes poröses Material wird mit chemischen Substanzen vermischt, und die Mischung wird weiter pyrolysiert, um die Porengröße durch Überziehen der Pore mit Kohlenstoff aus der Pyrolyse der chemischen Substanzen zu verringern.
4	Chemical vapour deposition (CVD) – Methoden ²	Ein karbonisiertes poröses Material, beispielsweise Aktivkohle, wird in einem kohlenwasserstoffhaltigen Gasstrom wärmebehandelt, um die Porengröße durch Ablagerungen von Kohlenstoff aus der Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe in der Pore zu verringern.
5	Thermische Kontraktions- methoden	Ein karbonisiertes poröses Material wird bei einer Temperatur über 1 000 °C behandelt, um die Poren thermisch zu verengen.

Darüber hinaus finden sich in der Literatur Herstellungsmethoden, welche mehrere der genannten Methoden nacheinander als Einzelschritte durchführen. Ein Beispiel ist die CMS-Herstellung aus Macadamia-Nusschalen nach *Nguyen* und

¹ pyrolysiert: bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Sauerstoff umgesetzt

² CVD: chemische Abscheidung aus der Gasphase

Do. Hierbei wird das Ausgangsmaterial zunächst gemahlen, karbonisiert und mit CO_2 aktiviert. Es folgt ein CVD-Prozess mit Benzol in N_2 und schließlich eine erneute Aktivierung mit CO_2 , um die durch CVD von Benzol blockierten Poren-münder kontrolliert durch Vergasungsreaktionen wieder zu öffnen /Nguyen-95/. Dieses Verfahren umfasst also die Methoden 4 und 2 aus Tab. 5.1.

Bei den CVD-Verfahren ist nach Freitas et al. die Wahl der richtigen Temperatur entscheidend für den Erfolg eines CVD-Schrittes. Bei zu niedrigen Temperaturen läuft die Diffusion in den Poren schneller ab als die Abscheidungsreaktion, und Kohlenstoff wird (unerwünschterweise) gleichförmig auf der Porenoberfläche verteilt. Bei zu hohen Temperaturen läuft die Zersetzungsreaktion so schnell ab, dass die CVD-Ablagerungsreaktion (unerwünschterweise) bereits auf deren äußerer Oberfläche stattfindet. Nur in einem begrenzten Temperaturintervall findet die Zersetzung wie gewünscht an den Porenmündern statt, wodurch die angestrebten verengten Poren-Flaschenhälse erzeugt werden. Die Autoren erhielten mit CVD von Benzol in N_2 an Aktivkohlen (deren Ausgangsmaterial nicht beschrieben wird) bei 600-950 °C CVD-Temperatur »zufrieden stellende« Ergebnisse /Freitas-01/.

6 Einsatzstoffe

6.1 Pyrolysesubstanzen

Die »klassische« Pyrolysesubstanz bei der CMS-Herstellung ist Benzol, das im Normalfall als Benzol-Stickstoff-Gemisch vorgelegt wird (Vyas-92/Nguyen-95/Ziegler-90). Andere Aromaten, teils auch aliphatische Substanzen, werden in der Literatur als mögliche Alternativen genannt, teils auch im Labormaßstab angewendet.

In diesem Projekt sollte die CMS-Herstellung unter Verzicht auf Benzol bei gleichzeitiger Verwendung nachwachsender Rohstoffe als Grundstoffe der Basissorbentien bis in den Technikumsmaßstab entwickelt werden. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf aliphatische CVD-Substanzen gelegt werden. Neben diesem chemisch-strukturellen Merkmal war die Umweltverträglichkeit, insbesondere die Wassergefährdung, der CVD-Substanzen ein wichtiges Kriterium.

Um geeignete Ausgangsbedingungen für die Verfahrensentwicklung mit Alternativchemikalien zu schaffen, wurden jeweils zunächst Testreihen mit dem in der Literatur favorisierten Benzol durchgeführt.

Alle eingesetzten Substanzen wurden in der Qualität *pro synthesis* verwendet.

6.1.1 Eigenschaften und Gefährdungspotenziale von Pyrolysesubstanzen

Bevor die ausgewählten Substanzen nachfolgend diskutiert werden, soll zunächst ein tabellarischer Überblick über deren Gefährdungspotenziale gegeben werden.

Tab. 6.1: Ausgewählte Eigenschaften und Kennwerte der verwendeten CVD-Substanzen

Stoff	Chemische Formel	Molare Masse	Schweizer Giftklasse ³	Wasser-gefährdungsklasse (WGK)	Den Bestimmungen der TA Luft unterworfen	Abgas Max.-Konz. [mg/m ³]
Benzol	C ₆ H ₆	78.11	1	3	1	5
Toluol	C ₆ H ₅ -CH ₃	92.14	4	2	1	100
Xylol	H ₃ C-C ₆ H ₄ -CH ₄	106.17	4	2	0	-
Dicyclopentadien	C ₁₀ H ₁₂	132.21	3	2	1	20
Ethanol	H ₃ C-CH ₂ -OH	46.07	-	1	1	150
Isobutanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74.12	4	1	1	150
n-Pentanol	H ₃ C-(CH ₂) ₃ -CH ₂ -OH	88.15	4	1	1	150

Darüber hinaus ist von den eingesetzten Stoffen einzig Benzol als krebserzeugend (Kategorie EU: 1) und erbgutverändernd (Kategorie erbgutverändernde Stoffe: 2) eingestuft; Dicyclopentadien ist nach einigen Angaben möglicherweise fortpflanzungsgefährdend. Als gefährlich für die Ozonschicht ist keiner dieser Stoffe klassifiziert.

6.1.2 Nicht-Benzol-Aromaten

Toluol und Xylol werden in Berichten über Forschungsvorhaben als mögliche CVD-Substanzen genannt. Toluol wurde von Qiu für die CMS-Herstellung zur N₂-Gewinnung aus Luft nur bedingt erfolgreich verwendet [Qiu-95]; auch für die Trennung CO₂/CH₄ (mit karbonisierten Phenol-Formaldehydharz-Abfällen als Basissorbentien) lieferte Benzol bessere Ergebnisse [Horikawa-02]. Abe setzte Toluol erfolgreich zur Herstellung von CMS zur N₂-O₂-Trennung ein; jedoch wurden die dargestellten Versuche nur im Labormaßstab (ca. 2 g CMS-Masse) durchgeführt, und als Basissorbentien kamen Phenolharzformlinge und aus Kokosnussschalenkohlepulver hergestellte, steinkohleteergebundene Karbonisat-

³ Die »Schweizer Giftklassen« (1* sehr starke Gifte; cancerogen, mutagen, teratogen, 1-2 sehr starke Gifte, 3 starke Gifte, 4 nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse, nicht klassifiziert: sonstige Stoffe) sind zwar seit August 2005 durch die europäischen Gefahrensymbole, Gefahrenbezeichnungen und Sicherheitsratschläge abgelöst, werden hier aber zur besseren Übersichtlichkeit noch verwendet.

formlinge zum Einsatz [Abe-90]. Chang setzte Toluol als Pyrolysesubstanz ein, um für andere Aufgaben optimierte CMS an die Abtrennung von HF und HCl aus FCKW anzupassen. In seinen Beispielen benutzte er CMS der damaligen Bergbau Forschung GmbH, Essen, welche im Allgemeinen Steinkohle als Basis für ihre CMS verwendete [Chang-90].

Xylole bewirken größere Durchmesser der Trennporen als Benzol oder Toluol, so dass sich mit o-Xylol und m-Xylol im Labormaßstab geeignete CMS zur Trennung C_3H_8/C_3H_6 herstellen ließen [Horikawa-02].

Praxisrelevante Synthesewege für qualitativ hochwertiges CMS zur N_2-O_2 -Trennung mit Toluol oder Xylol als Pyrolysesubstanz und vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Basissorbentien wären daher keinesfalls die Wiederholung des Standes der Technik, sondern als deutlicher wissenschaftlicher Fortschritt anzusehen. Wie Kapitel 6.1.1 zeigt, wäre dies zudem ein deutlicher ökologischer Fortschritt, da Toluol und Xylol zwar aromatisch, aber deutlich weniger wassergefährdend und gesundheitsschädlich sind als Benzol.

Aus diesem Grunde und wegen ihrer chemischen Nähe zu Benzol wurden zunächst Toluol und Xylol (eingesetzt als Isomerengemisch) als Pyrolysesubstanzen verwendet, bevor auf aliphatische Alternativen zurückgegriffen wurde.

6.1.3 Langkettige und verzweigte Aliphaten

Während die räumliche Struktur des Benzolmoleküls aufgrund der delokalisierten Pi-Elektronen im Ring verhältnismäßig starr und in etwa planar ist und sich an die Ringstruktur eines Graphitgitters annähert, besitzen nicht ringförmige Moleküle die Möglichkeit, sich an ihren Einfachbindungen zu verdrehen. Langkettige und verzweigte Aliphaten erscheinen als Ersatz für Benzol als Pyrolysesubstanz daher zunächst weniger geeignet. Ganz kurze Aliphaten wie Acetylen (C_2H_2) bieten sich nach Literaturangaben nicht als Pyrolysesubstanz an; als Grund wird vermutet, dass sie zu tief in die Poren eindringen können und so zu einer Kohlenstoffablagerung tief im Poreninneren führen, anstatt wie vorgesehen die Porenmünder einzuengen [Vyas-92]. Daher sollten einige etwas längerkettige, typische Vertreter dieser Substanzklasse in die Untersuchungen aufgenommen werden.

Die nicht funktionalisierten Aliphaten sind ökologisch ähnlich bedenklich wie Benzol und würden daher der Aufgabenstellung dieses Projektes nur formal, nicht aber vom Grundgedanken her entsprechen. Langkettige organische Säuren führten bei einem ähnlichen Projekt nicht zum Erfolg [Kümmel-03], so dass mit Ethanol, Isobutanol und Pentanol drei doppelbindungsfreie, einwertige Alkohole mit relativ geringem Gefährdungspotenzial (siehe Tab. 6.1) ausgewählt wurden.

In den Bewilligungsaufgaben wurde Isobutylen als zu verfolgendes Beispiel möglicher unbedenklicher aliphatischer Pyrolysesubstanzen genannt. Die anfänglichen Versuche mit Benzol und die ersten Experimente mit Toluol und Xylol wiesen jedoch in eine Richtung, die einen flüssigen Aggregatzustand bei Umgebungsbedingungen voraussetzt. Daher wurde statt des gasförmigen Isobutylens auf die oben genannten Substanzen zurückgegriffen.

6.1.4 Ringförmige Aliphaten

Es existieren eine Reihe ringförmiger Aliphaten, die aufgrund von nichtaromatischen Doppelbindungen oder Fremdatomen im Ring die starre Ringstruktur des Benzols annähern. Als Beispiele sind hier 1,4-Dioxan, 1,4-Dioxin, Chinon oder Cyclopentadien zu nennen. Aufgrund der toxikologischen und ökologischen Eigenschaften wurde Dicyclopentadien (das polymerisiert als Dicyclopentadien vorliegt, welches sich aber am Siedepunkt $> 170\text{ °C}$ in monomeres Cyclopentadien zersetzt) ausgewählt, um die Liste der Pyrolysesubstanzen abzurunden.

6.2 Basissorbentien

Als Ausgangsstoffe (hier »Basissorbentien« genannt) zur CMS-Herstellung durch CVD oder verwandte Verfahren werden in der Literatur verschiedenste Kohlenstoffträger regenerativen Ursprungs (Holzkohlen, Nußschalenderivate,...) und nicht regenerativer Herkunft (insbesondere fossile Kohlen) genannt. Antragsgemäß beschränken sich die hier berichteten Untersuchungen auf regenerative Kohlenstoffträger.

Aus der Literatur ist bekannt, dass beispielsweise schon die Wahl einer bestimmten Holzkohle den Erfolg bei der CMS-Herstellung ermöglichen oder verhindern kann /Qiu-95/. Bei Formaktivkohlen als Basissorbentien kann bereits die Wahl des Bindemittels darüber entscheiden, für welche Trennaufgabe sich CMS herstellen lassen /Ziegler-90/. Es wird daher bewusst eine große Bandbreite an Basissorbentien untersucht, da ansonsten durch zufällige Wahl eines ungeeigneten Rohstoffs (z. B. eines Holzkohletyps) leicht ein prinzipiell sinnvolles Verfahren als vermeintlich ungeeignet verworfen werden kann.

6.2.1 Aktivkohlen

In der Literatur wird vielfach über die Herstellung von CMS durch CVD-Behandlung von Aktivkohle berichtet /Horikawa-02/Vyas-92/Freitas-01/ /Cabrera-93/Hu-95/Nguyen-95/, so dass dieser Weg auch im vorliegenden Vorhaben verfolgt wurde. Nachfolgend sind die eingesetzten Aktivkohlen kurz beschrieben.

SC44 ist eine vorwiegend mesoporöse, holzstämmige, wasserdampfaktivierte, zylindrische 4 mm-Formaktivkohle der Firma Silcarbon, Oberhundertm mit einer spezifischen Oberfläche (BET) von 1 200 m²/g. Sie wurde für die ersten Versuche trotz ihres nicht optimalen Porenradienspektrums ausgewählt, da aus vorangegangenen Untersuchungen bekannt ist, dass sich diese Aktivkohle gut mit unterschiedlichsten organischen Substanzen imprägnieren lässt /Kümmel-03/.

SIL-40 ist ebenfalls eine zylindrische 4 mm-Formaktivkohle der Firma Silcarbon. Sie weist eine relativ enge Mikroporenverteilung mit einem mittleren Mikroporenradius von 0,24 nm auf.

Die von der Firma NORIT Nederland B.V., Amersfoort, NL, vertriebene zylindrische 3 mm-Formaktivkohle R2030 wird vorwiegend zur Gasreinigung eingesetzt. Diese ebenfalls durch Wasserdampfaktivierung hergestellte Aktivkohle besitzt eine spezifische Oberfläche (BET) von 800 m²/g. Ihre Mikroporengrößenverteilung ist breiter als die der SIL-40 mit einem mittleren Mikroporenradius von 0,26 nm.

6.2.2 Karbonisate und Extrudate

Neben Aktivkohlen werden auch unaktivierte Vorprodukte als Basismaterialien zur Aktivkohleherstellung eingesetzt, so etwa karbonisierte⁴ Formlinge aus Holzkohlemehl und Abfallflüssigkeit aus der Sulfatzellstoffherstellung /Qui-95/ oder karbonisierte 1-mm-Partikel aus Phenol-Formaldehydharz-Abfällen /Horikawa-02/. Dieser Weg wurde hier ebenfalls erfolgt; die Einsatzstoffe werden wiederum nachfolgend kurz charakterisiert.

SIL-40-Extrudat ist ein unaktiviertes Vorprodukt der im vorhergehenden Unterkapitel beschriebenen Aktivkohle SIL-40. Es nimmt kaum Stickstoff auf (spezifische Oberfläche (BET) etwa 17 m²/g). Der Anteil an kleinen Mikroporen (mittlerer Mikroporenradius 0,28 nm) ist größer als bei den zuvor beschriebenen Aktivkohlen.

Die Karbonisate K1-K5 wurden im Projektrahmen als zylindrische Formlinge mit 2 mm Durchmesser aus Holzkohlemehl und einem wasserbasierten Bindemittel hergestellt. Als Holzkohlemehl wurde Buchenholzkohlemehl mit einer Korngröße < 63 µm der (auf Holzkohlen zur industriellen Verwendung spezialisierten) Firma Otto Schütte, Oberkirchen, eingesetzt. Als Bindemittel kam Glucose-sirup zum Einsatz. Dieser zeichnet sich gegenüber alternativen wasserbasierten Bindemitteln wie beispielsweise Melasse durch seine nahezu vollständige Aschefreiheit aus. Für die Herstellung von CMS ist dies besonders vorteilhaft:

⁴ »karbonisiert« = »pyrolysiert«; siehe Kapitel 9.8, S. 77 ff.

eventuelle katalytische Effekte von Ascheanteilen sind hier ohne Belang, so dass ein Ascheanteil des Bindemittels ausschließlich zur Absenkung der Festigkeit und zur Verblockung des Zugangsporensystems führt.

Die Karbonisate wurden wie in Kapitel 8.6 (S. 56 ff.) beschrieben hergestellt und unterscheiden sich im Wesentlichen in der Korngröße des verwendeten Holzkohlemehls. Sie besitzen Rütteldichten um 500 g/l.

Die Karbonisate K1 und K2 wurde mit Holzkohlemehl wie angeliefert (Korngröße $100 < 63 \mu\text{m}$ nach Herstellerangaben) gefertigt.

Für die Karbonisate K3 und K5 wurde das Holzkohlemehl auf eine Korngröße 70 Vol.-% $\leq 10 \mu\text{m}$ zerkleinert. Für K3 wurde dies durch eine Trockenmahlung (siehe die Eingangsbemerkung in Kapitel 9.3, S. 71), für K5 durch eine Nassmahlung mit Tensidzugabe (siehe Kapitel 9.3.2, S. 74 ff.) erreicht. Die erzielte Partikelgrößenverteilung für das Vorprodukt des Karbonisats K3 ist in Abb. 9.1 (S. 72) angegeben.

Für das Karbonisat K4 wurde das Holzkohlemehl mittels Nassmahlung mit Optimierung des Zeta-Potenzials (siehe ebenfalls Kapitel 9.3.2, S. 74 ff.) auf eine Korngröße 70 Vol.-% $\leq 16 \mu\text{m}$ zerkleinert.

6.2.3 Vorbehandlung

Sämtliche Basissorbentien werden in allen Maßstäben, Rezepturen und Versuchsvorschriften vor ihrem Einsatz zur CMS-Herstellung über Nacht bei 105 °C im Trockenschrank entgast, sofern sie nicht im Institut pyrolytisch erzeugt und luftdicht verpackt wurden.

6.3 Referenz-CMS

Als Referenzprodukte wurden 2 industriell hergestellte CMS-Typen verwendet. Hier ist zuerst die japanische »Takeda CMS 220« zu nennen; die Zahl »220« ist dabei eine Maßzahl für die Produktivität: 1 kg dieser CMS kann 220 l/h N₂ mit einer Reinheit von 99,5 % aus Luft erzeugen. In diesem Bericht wird die Kurzform »Takeda 220« zur Bezeichnung gewählt. Des Weiteren wurde eine CMS gleicher Produktivität aus chinesischer Produktion verwendet, die hier als »China 220« bezeichnet wird. Dieses Material wird über ein chinesisches Handelshaus vertrieben; der Hersteller ist nicht bekannt.

7 CMS-Charakterisierung

Um die erzeugten CMS-Proben hinsichtlich ihrer Lufttrennungseignung zu überprüfen und mit kommerziell erhältlichen CMS vergleichen zu können, wurden verschiedene Apparaturen und Testverfahren eingesetzt, teils auch speziell entwickelt. Hierbei musste dem Maßstab der Laborversuche Rechnung getragen werden, bei denen in der Regel nicht mehr als 30 g Probe produziert wurde. Die Auswahl des jeweiligen Testverfahrens richtete sich einerseits nach der konkreten Fragestellung, andererseits nach der Verfügbarkeit der Apparaturen, und schließlich auch nach dem Entwicklungsstand der Testverfahren. Daher sind immer die Ergebnisse einer Versuchsreihe, nicht aber unbedingt auch die verschiedener Versuchsreihen untereinander vergleichbar.

7.1 N₂- und CO₂-Adsorptionsisothermen

Als erstes Charakterisierungsverfahren wurden aus Adsorptionsisothermen von CO₂ und N₂ abgeleitete Kennwerte herangezogen. Die N₂-Isothermen wurden (wie in der Sorptionstechnik üblich) bei 77 K aufgenommen und als Kennwerte daraus die spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (»BET«) [DIN 66131] sowie das Mikroporenvolumen nach Dubinin und Radushkevich [Rouquerol-99] ermittelt. Für die CO₂-Isothermen wurde eine Temperatur von 273 K gewählt; die Gleichgewichtseinstellung erfolgt bei dieser Temperatur noch schnell genug für akzeptable Versuchsdauern, und es liegen verlässliche Literaturdaten für die zur Auswertung benötigten Stoffwerte vor. Zur Auswertung wurde eine spezifische Oberfläche analog zur BET und ein Mikroporenvolumen analog zur Dubinin / Radushkevich errechnet.

Auch wenn die Lufttrennungswirkung von CMS auf adsorptionskinetischen Effekten beruht und Isothermen von Natur aus Gleichgewichtseinstellungen betrachten, ergibt sich bei praxistauglichen CMS das in Tab. 7.1 dargestellte Verhalten: sie besitzen einen merklichen Anteil an Poren, die zu klein sind, um N₂ zu adsorbieren, in die aber CO₂ (dessen kinetischer Durchmesser noch unter dem von O₂ liegt, siehe Tab. 4.2 auf S. 5) sehr wohl eindringen kann. Größere Mikroporen, die mit Hilfe der N₂-Adsorption bestimmbar wären, sind kaum vorhanden; dies ist notwendig, um den Lufttrennungseffekt der nur für O₂ passierbaren Poren nicht durch Adsorptionsmöglichkeiten in den größeren Mikroporen zu verwischen. Dementsprechend ergeben sich spezifische Oberflächen um < 10 m²/g (N₂) und 300 m²/g (CO₂) sowie Mikroporenvolumina um 2,0 mm³/g (N₂) und 140 mm³/g (CO₂).

Tab. 7.1: Kennwerte aus N_2 - und CO_2 -Adsorptionsisothermen von kommerziellen CMS

	Spezifische Oberfläche [m ² /g]		Mikroporenvolumen [mm ³ /g]	
	N_2	CO_2	N_2	CO_2
China 220	5,35	301,70	1,5	140,0
Takeda 220	5,80	313,67	2,8	143,9

Ähnliche Vorgehensweisen sind auch aus der Literatur bekannt. Jasiénko-Hałat und Kędzior verwendeten statische Sorptionsmessungen mit Benzol und CO_2 , um zwischen dem Porenvolumen der Submikroporen (mit Porenweiten von $< 0,4$ nm nur für CO_2 als Sorptionsstellen) und der Mikroporen (mit Porenweiten von $0,4-2,0$ nm auch für Benzol verfügbar) zu unterscheiden /Jasiénko-05/ (zur Einteilung der Porenklassen siehe Tab. 4.1, S. 5).

Lozano-Castello verwenden N_2 (77 K)- und CO_2 (273 K)-Isothermen zur Beschreibung des Mikroporensystems von CMS nach Dubinin – Radushkevich. Für die kommerzielle Lufttrennungs-CMS »Takeda 3A« sowie eine selbst hergestellte CMS zur CH_4/CO_2 -Trennung (»CB3«) ermittelten sie mit CO_2 ein Mikroporenvolumen von jeweils $200 \text{ mm}^3/\text{g}$; mit N_2 ließ sich in beiden Fällen keine Auswertung durchführen. Sorbentien mit höheren CO_2 -ermittelten, aber auch merklichen N_2 -ermittelten Mikroporenvolumina werden als weniger oder gar nicht CMS-geeignet beschrieben (z.B.: CO_2/N_2 -Werte in mm^3/g : $800/790$ oder $340/260$). Stets werden jedoch auch andere Charakteristika, die beispielsweise die Adsorptionskinetik betreffen, zur Beschreibung der Produkte herangezogen /Lozano-03/Lozano-05/.

7.2 Lufttrennungsversuche in einem Labor-PSA-Einzelzylinder

Für Screeningtests wurde eine spezielle Testapparatur zur Untersuchung von jeweils 16 g Probenschüttung entworfen und gefertigt. Es handelt sich dabei im Prinzip um die Miniaturfassung eines einzelnen PSA-Zylinders, der ein Innenvolumen von 100ml aufweist und manuell betrieben wird. Im Austrittsstrom wird mit Hilfe eines Massenspektrometers (Fa. Pfeiffer Vacuum GmbH/Pfeiffer Vacuum Technology AG, Asslar, Typ GSD 300) die Sauerstoffkonzentration bestimmt. Abb. 7.1 zeigt den PSA-Zylinder als Foto mit Mimik.

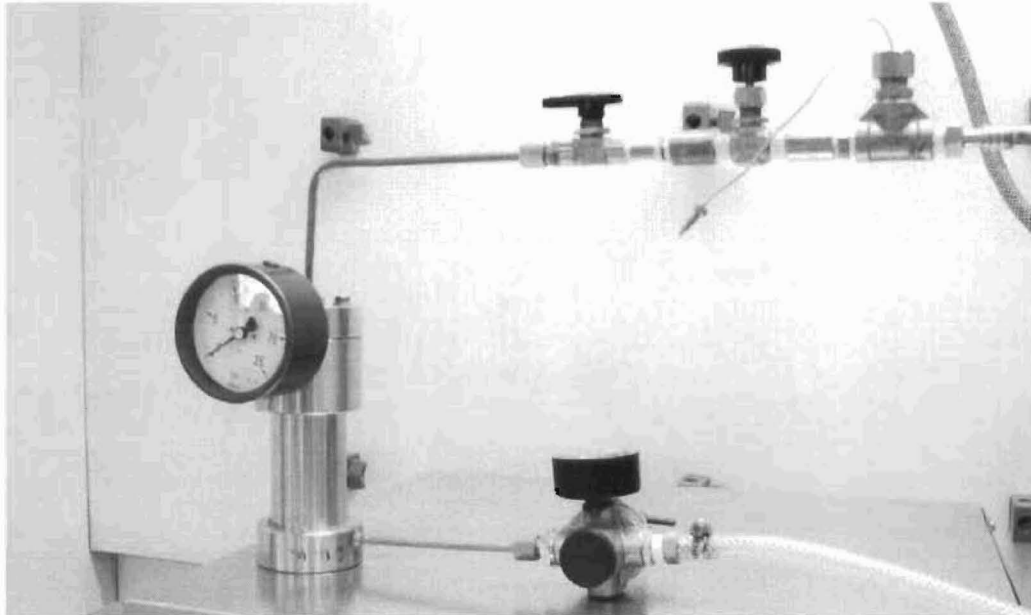


Abb. 7.1: Der PSA-Zylinder der Screeningapparatur mit umgebender Mimik (die Kapillare mit freiem Ende ist der Anschluss des Massenspektrometers)

Das Fließbild der Screeningapparatur ist in Abb. 7.2 dargestellt. Die Hähne [H430] und [H432] dienen zum Absperrern der Ein- und Ausgangsleitungen; die Ventile [V431] und [V433] geben den Druck vor und nach der Testmaterialschüttung [X406] an, welche im Druckbehälter [B400] auf dem Lochblech [X405] liegt. Die Anlage wird mit entölter, auf einen Taupunkt von -10 °C getrockneter und zweifach gefilterter Pressluft beschickt. Nach der letzten Armatur [V433] liegt Atmosphärendruck an; hier wird vor der Volumenstrommessung [FI470] vom Verdichter [P440] des Massenspektrometers [QIR480] ein Teilstrom von $6\text{ cm}^3/\text{min}$. zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes abgezogen.

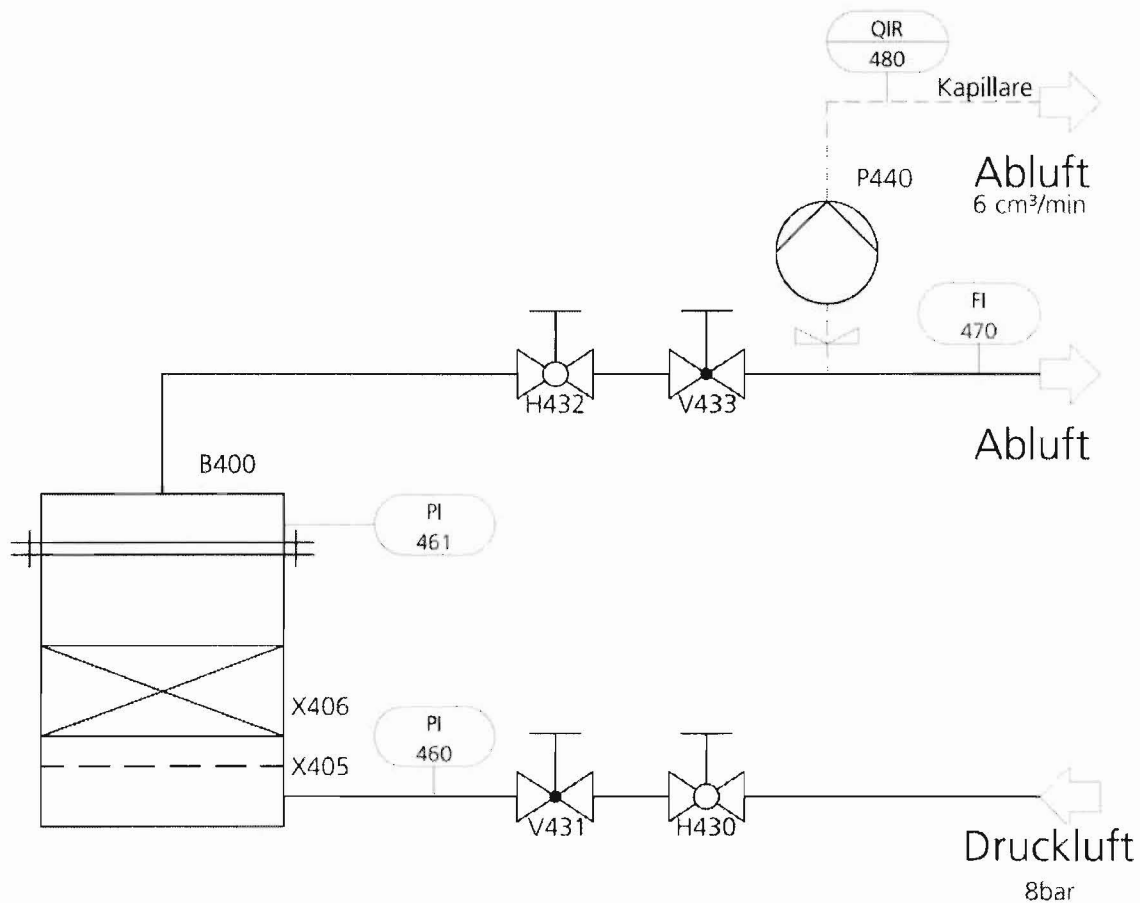


Abb. 7.2: Das Fließbild der Screeningapparatur

7.2.1 Screeningtests 1

Das erste Screening-Testverfahren untersucht die zeitabhängige Sauerstoffkonzentration beim definierten Entspannen der beladenen CMS-Schüttung. Es läuft in den aufeinander folgenden Stufen Spülen / durchströmendes Beladen, statisches Beladen und Entspannen wie nachfolgend beschrieben ab.

Zum Spülen / durchströmenden Beladen werden zunächst die Hähne [H430] und [H432] geöffnet. Mit den Ventilen [V431] und [V433] wird ein Druckluftstrom (gemessen an [FI470]) von 200 l/min bei einem Druck von 8 bar (gemessen an [PI460]) durch das Schüttungsbett geleitet. Während dieser Phase wird einerseits der Gasraum im Prüfzylinder ausgetauscht und frische Druckluft eingeleitet, andererseits findet aufgrund des bereits anliegenden Betriebsdruckes schon ein Beladen der Probeschüttung aus der durchströmenden Luft heraus statt. Nach einer Zeit t_s wird [H432] und direkt im Anschluss auch [H430] geschlossen; beim nun folgenden »statischen« Beladen findet ein Stoffaustausch

nur noch zwischen der Probeschüttung und der im System befindlichen Druckluft statt. Nach einer Haltezeit t_B wird [H432] bei unveränderter Stellung des Ventils [V433] geöffnet, und der Behälterinhalt entspannt sich. Die Messung wird fortgeführt, bis der Sauerstoffgehalt des Abgases, gemessen vom Massenspektrometer [FI470], den normalen Luftsauerstoffgehalt von 21 Vol.-% unterschreitet. Der Vorgang wird mehrfach wiederholt.

Abb. 7.3 zeigt das Profil des Sauerstoffgehaltes für einen Screeningtest an kommerziellem CMS (China 220, siehe 6.3, S. 15) mit 3 Prüfzyklen. Die Haltezeit t_B wurde hier zu 6 min. bei einer Spüldauer t_S zwischen 2 und 3 min. gewählt. Nach den Literaturangaben zur Kinetik der O_2 - und N_2 -Adsorption an CMS (Abb. 4.2.b, S. 7) ist für eine Gesamtbeladungsdauer von $t_S+t_B = 8 - 9$ min. zu erwarten, dass die Maximalsättigung der CMS für O_2 zu 100 %, für N_2 zu ca. 50 % erreicht ist.

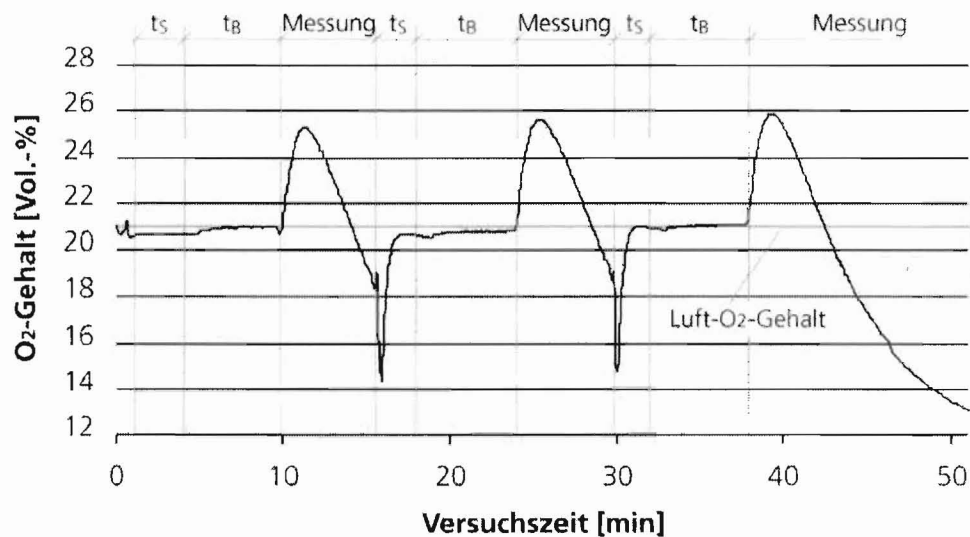


Abb. 7.3: O_2 -Profil für einen Screeningtest 1 an kommerziellem CMS (China 220, siehe 6.3, S. 15)

Ein Großteil der erzeugten Proben erzielt bei diesem Testverfahren maximale O_2 -Gehalte deutlich unter 22 Vol.-% bei gleichzeitig extrem langen Messzeiten, so dass bereits während des Testvorgangs eine mangelnde Eignung des Produktes festgestellt werden konnte. In diesen Fällen wurde die Messung nach Durchlaufen des ersten Maximums abgebrochen. Zur Quantifizierung der Ergebnisse bieten sich daher Kennwerte an, die aus dem aufsteigenden, vor Abbruch der Messung aufgenommenen Ast der Messwertkurve generierbar sind. Abb. 7.4 verdeutlicht die gewählten Größen am Beispiel des ersten Prüfzyklus aus Abb. 7.3.

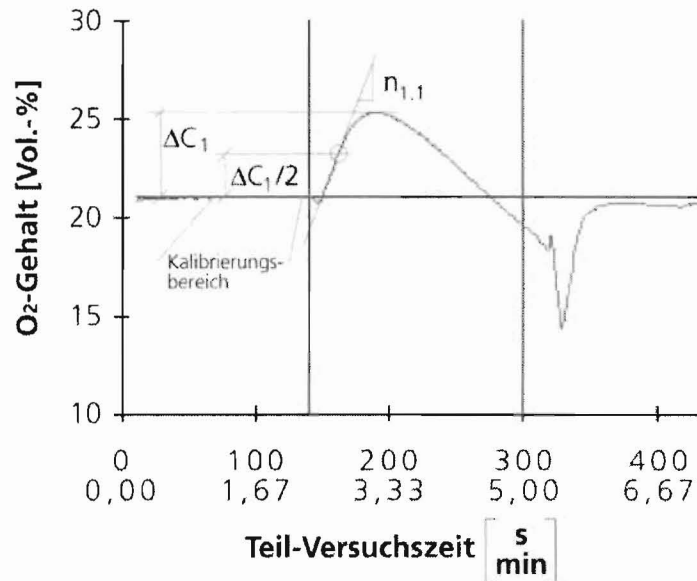


Abb. 7.4: Definition von Kennwerten für die »Screeningtests 1« am Beispiel des ersten Prüfzyklus aus Abb. 7.3

Die offensichtlichste ableitbare Größe ist die maximale Erhöhung der O₂-Konzentration ΔC_1 ⁵. Als Maß für die Sorptionskinetik wurde die Steigung $n_{1,1}$ der Konzentrationskurve in der Mitte des aufsteigenden Astes (am Punkt des Konzentrationsanstiegs $\Delta C_1/2$) gewählt. In der Grafik ist ein »Kalibrierungsbereich« angedeutet; um Kalibrierungsungenauigkeiten des Messgerätes auszugleichen, werden die Messwerte vor der Auswertung mit einem Faktor multipliziert, der die Durchschnittswerte im Kalibrierungsbereich auf 21,0 Vol.-% setzt. Weiterhin wird die Kurve vor der Auswertung geglättet (gezeigt ist der geglättete Verlauf). Die senkrechten Linien kennzeichnen den Auswertebereich für den jeweiligen Prüfzyklus. Die Auswertung aller 3 Prüfzyklen des gezeigten Versuchs ist in Tab. 7.2 zusammengefasst.

Tab. 7.2: Quantitative Ergebnisse des Screeningtests 1 an kommerziellem CMS aus Abb. 7.3

Zyklus	1	2	3	Mittelwerte
Max. Konzentrationserhöhung ΔC_1 [Vol.-%]	4.33	4.67	4.91	4.50
Steigung $n_{1,1}$ [Vol.-%/s]	0.0807	0.0830	0.0912	0.0819

⁵ Der Index »1« in ΔC_1 und der erste Index »1« in $n_{1,1}$ kennzeichnen Größen aus Screeningtest 1. Die zweite 1 in $n_{1,1}$ bezieht sich auf die erste definierte Steigung; bei Screeningtest 2 kommt hier eine weitere dazu.

Deutlich ist zu erkennen, dass sowohl ΔC_1 als auch $n_{1,1}$ von Zyklus zu Zyklus ansteigen. Dies deutet darauf hin, dass die kinetische Hemmung der N_2 -Adsorption und -Desorption zu einem »Aufschaukeln« der Beladungszustände führt. Für eine exakte Beurteilung erzeugter Produkte müsste die Gesamtbeladungsdauer t_s+t_B erhöht werden; im Rahmen der Versuchsreihen, für die Screeningtests 1 verwendet wurden, ist die erzielte Genauigkeit jedoch völlig ausreichend, um Aussagen über die erzeugten Produkte zu treffen.

Eine Erhöhung der Gesamtbeladungsdauer bis zur Konstanz der Kennwerte würde das sowieso schon sehr langwierige Prüfverfahren unter Umständen auf einige Stunden Versuchszeit bei 3 Prüfzyklen verlängern und es damit für Screeningtests unbrauchbar machen. Stattdessen wurde daher das nachfolgend beschriebene alternative Prüfverfahren entwickelt.

7.2.2 Screeningtests 2

Das zweite Screening-Testverfahren untersucht die zeitabhängige Sauerstoffkonzentration nicht beim Entspannen, sondern beim Beladen der CMS-Schüttung. Nach einem einmaligen Einstellen des Druckluftstromes für jede einzelne Probe besteht es nur noch aus zwei aufeinander folgenden, beliebig oft wiederholbaren Stufen, dem Beladen und dem Entspannen.

Zum Einstellen wird wie beim Spülen in Screeningtest 1 über die Ventile [V431] und [V433] ein Druckluftstrom (gemessen an [FI470]) von 200 l/min. bei einem Druck von 8 bar (gemessen an [PI460]) eingeregelt. Danach wird der eingangseitige Hahn [H430] geschlossen, der Systemdruck entspannt sich auf Umgebungsniveau, und die Probe wird regeneriert. Zum Beladen wird der Hahn [H430] wieder geöffnet. Der Systemdruck steigt wieder auf die voreingestellten 8 bar an, und das Probematerial kann seinen Trenneigenschaften entsprechend O_2 und N_2 adsorbieren. Wird die gemessene O_2 -Konzentration im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, wird die Messung dieses Zyklus abgebrochen. Hahn [H430] wird wieder geschlossen, so dass durch erneutes Entspannen die Regeneration der Probe wiederholt und ein weiterer Beladungszyklus vorbereitet wird. Abb. 7.5 zeigt das Profil des Sauerstoffgehaltes für einen Screeningtest 2 an kommerziellem CMS (China 220, siehe 6.3, S. 15) mit 3 Prüfzyklen.

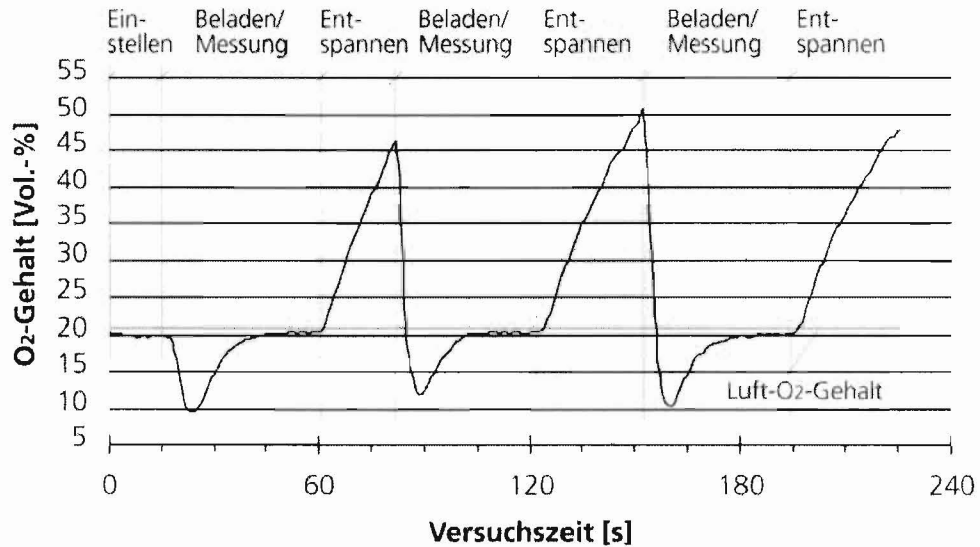


Abb. 7.5: O₂-Profil für einen Screeningtest 2 an kommerziellem CMS (China 220, siehe 6.3, S. 15)

Zur Quantifizierung der Ergebnisse lassen sich wieder Kennwerte generieren. Abb. 7.6 illustriert den ersten Teil der Auswertung am Beispiel des zweiten Prüfzyklus aus Abb. 7.5.

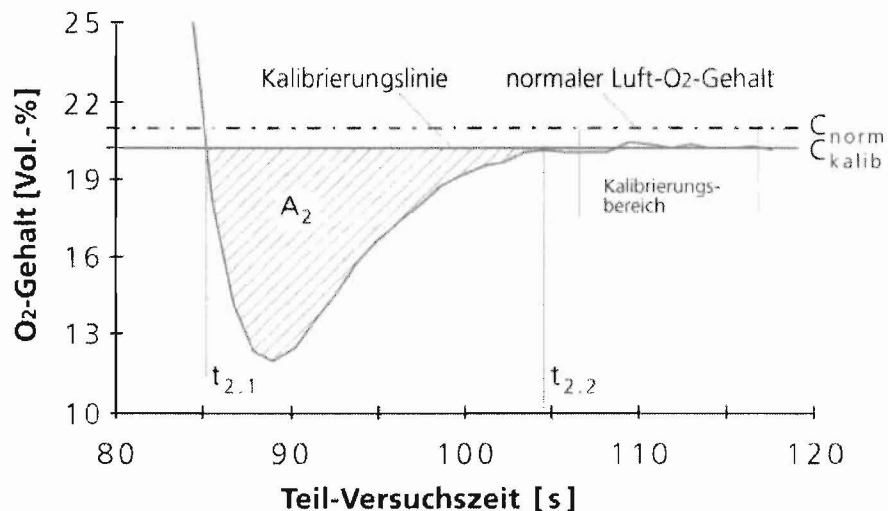


Abb. 7.6: Definition von Kennwerten für die »Screeningtests 2« Teil 1, am Beispiel des zweiten Prüfzyklus aus Abb. 7.5.

Die Messkurve läuft in einen konstanten Plateaubereich aus, welcher zur Ermittlung der Kalibrierungslinie (Konzentration C_{kalib}) verwendet wird. Da die Ka-

pazität der Probe hier augenscheinlich erschöpft ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um nahezu unveränderte Luft mit einem O₂-Gehalt von 21 Vol.-% handelt. Sämtliche Ergebnisgrößen werden für die Auswertung mit dem Kalibrierungsfaktor C_{norm}/C_{kalib} (mit $C_{norm} = 21$ Vol.-%) multipliziert.

Aus der Fläche A_2 zwischen der Messkurve und der Kalibrierungslinie ist nach Gleichung 7.1 die aufgenommene Sauerstoffmenge errechenbar:

$$m_{O_2,ads} = A_2 \cdot \dot{V} \cdot \rho_{Luft,8bar} \quad \text{mit} \quad A_2 = \int_{t_{2,1}}^{t_{2,2}} C_{O_2}(t) dt \quad 7.1$$

Dabei sind $t_{2,1}$ und $t_{2,2}$ diejenigen Versuchszeiten, bei denen die Kalibrierungskurve beim Versuchsstart und –ende geschnitten wird, $\rho_{Luft,8bar} = 9,37 \text{ kg/m}^3$ ist die Luftdichte bei 8 bar und 25 °C, und \dot{V} ist der eingestellte Volumenstrom von 200 l/h. Hier liegt natürlich die Vereinfachung zugrunde, dass Dichte und Volumenstrom der Luft durch die O₂-Adsorption nicht beeinflusst werden und der Einfluss der N₂-Adsorption ebenfalls vernachlässigbar ist.

Weitere ableitbare Größen sind die maximale Absenkung der O₂-Konzentration ΔC_2 sowie die Steigungen $n_{2,1}$ und $n_{2,2}$ der Konzentrationskurve in der Mitte des absteigenden und des aufsteigenden Astes (jeweils am Punkt der Konzentrationsabsenkung $\Delta C_2/2$). Die Definitionen verlaufen analog zu den Ausführungen zum Screeningtest 1; Abb. 7.7 illustriert diesen zweiten Teil der Auswertung wieder am Beispiel des zweiten Prüfzyklus aus Abb. 7.5.

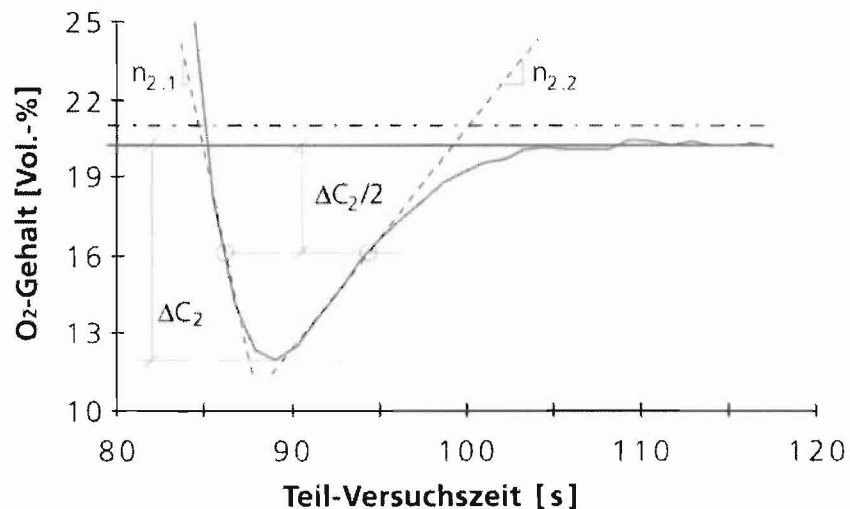


Abb. 7.7: Definition von Kennwerten für die »Screeningtests 2« Teil 2, am Beispiel des zweiten Prüfzyklus aus Abb. 7.5.

Die Auswertung aller 3 Prüfzyklen des Versuchs aus Abb. 7.5 ist in Tab. 7.3 zusammengefasst.

Tab. 7.3: *Quantitative Ergebnisse des Screeningtests 2 an kommerziellem CMS aus Abb. 7.5.*

Zyklus	1	2	3	Mittelwerte
Max. Konzentrationsabsenkung ΔC_2 [Vol.-%]	10.98	8.64	9.98	9.87
Steigung $n_{2,1}$ [Vol.-%/s]	-2.44	-3.46	-4.23	-3.37
Steigung $n_{2,2}$ [Vol.-%/s]	0.947	0.795	0.899	0.881
Adsorbierte O ₂ -Masse $m_{O_2,Ads}$ [g]	67.7	40.2	51.5	53.1

8 CMS-Herstellung im Labormaßstab

Bei der Ausarbeitung der CMS-Syntheseroute im Labormaßstab wurde zunächst mit Benzol als bekanntermaßen geeigneter Pyrolysesubstanz sowie mit Toluol und Xylol als artverwandte Substitute gearbeitet, um ein prinzipiell Erfolg versprechendes Herstellungsprinzip zu generieren.

Nachfolgend sind die verschiedenen apparativen Lösungen, ihre Grundlagen und die mit ihnen erhaltenen experimentellen Ergebnisse in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

8.1 Laborversuche CVD 1

8.1.1 Theoretischer Ansatz

Bereits im Projektantrag wurde aus den verschiedenen Herstellungsprinzipien nach Tab. 5.1 die Chemical Vapour Deposition als anzuwendendes Verfahrensprinzip ausgewählt. Zur technischen Umsetzung wurde zunächst ein bereits am Institut vorhandener Laborreaktor mit zugehörigem Muffelofen als Beheizung ausgewählt, um mit diesem erste Erfahrungen in der CMS-Herstellung mit den angestrebten Ausgangsmaterialien zu sammeln und nachfolgend – sofern notwendig – in einem Nachfolgemodell mit gezielten Modifikationen auf sichtbar werdende Zusatzanforderungen reagieren zu können.

8.1.2 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

Der Anlagenaufbau ist im Fließbild in Abb. 8.1 skizziert. Die Aktivkohle wird als Festbett [X107] in einem Reaktor [C100] vorgelegt und von unten mit dem CVD-Gas [e1] durchströmt. Zur Strömungsvergleichmäßigung wird eine Schüttung aus M3-Edelstahlmuttern [X106] vorgeschaltet, die auf einer Lochplatte [X105] aufliegt. Die Beheizung geschieht durch einen Muffelofen [C109] mit Temperatursteuerung [W129, TIC159].

Das (noch nicht erwärmte) CVD-Gemisch [d1] wird erzeugt, indem einem N_2 -Trägergasstrom [a1] mit manuell eingestelltem Volumenstrom [V130, FI170] die flüssige Pyrolysesubstanz [b1], vorgelegt in Behälter [B113] und dosiert durch die kalibrierte Dosierpumpe [143], zugemischt wird. Im Falle einer gasförmigen Pyrolysesubstanz [c1] kann diese in einer Gasflasche [B114] vorgelegt und ebenfalls dem N_2 -Strom manuell zudosiert [V134, FI174] werden. Das erzeugte CVD-Gemisch [d1] wird in den Muffelofen [C109] geleitet, dort in einem Wärmetau-

scher [W120] erwärmt und (falls eine flüssige Pyrolysesubstanz eingesetzt wurde) verdampft. Das erwärmte Pyrolysegas [e1] wird wie oben beschrieben in den Reaktor [C100] geleitet.

Nach Durchlaufen des Reaktors bildet das Trägergas gemeinsam mit der nicht umgesetzten Pyrolysesubstanz und den gasförmigen Reaktionsprodukten das Abgas [h1], welches aus dem Reaktor ausgetragen und abgeleitet wird [X190].

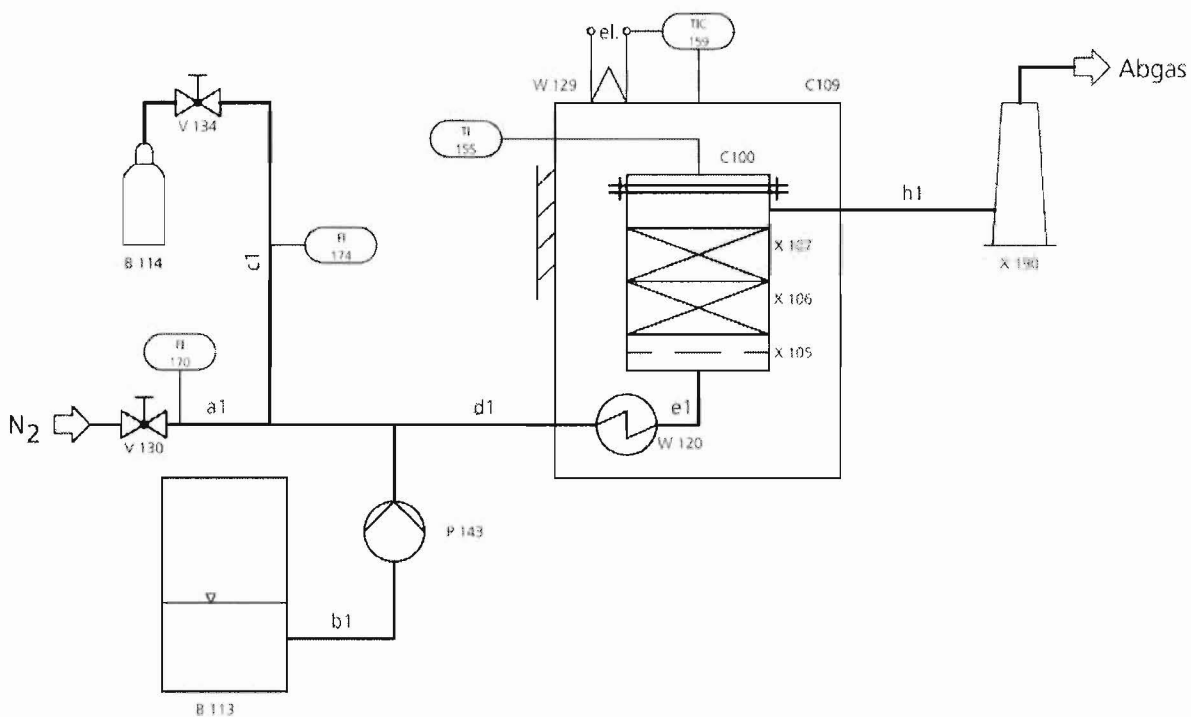


Abb. 8.1: Fließbild der ersten Laboranlage zur CMS-Herstellung mittels CVD

Abb. 8.2.a zeigt ein Foto des Reaktors [C100], der aus Edelstahl gefertigt ist und einen Innendurchmesser von 54 mm bei einer Wandstärke von 6 mm besitzt. Die gesamte innere Höhe beträgt 124 mm, die lichte Höhe oberhalb des Siebbodens [X105] 126 mm.

Die Zuleitung des CVD-Gemisches [d1] ist in 4 Windungen um den eigentlichen Reaktor gewickelt und formt so den Wärmetauscher [W120] zur Erhitzung und Verdampfung des eingeleiteten Stoffstromes durch die Atmosphäre im aufgeheizten Muffelofen. Das Abgas [h1] wird seitlich aus dem Reaktor geleitet, während zentrisch im aufgeflossenen Reaktordeckel eine Durchföhrung für einen Temperaturenfnehmer [TI150] angeordnet ist.

In Abb. 8.2.b ist der Reaktor im aufgeheizten Muffelofen [C109] dargestellt. An der hinteren Oberkante des Muffelofens ist die Durchleitung der Ver- und Ent-

sorgungsleitungen [d1, h1] erkennbar. Die Messstelle für die Reaktorinnentemperatur [TI150] ist in dieser Abbildung nicht bestückt.

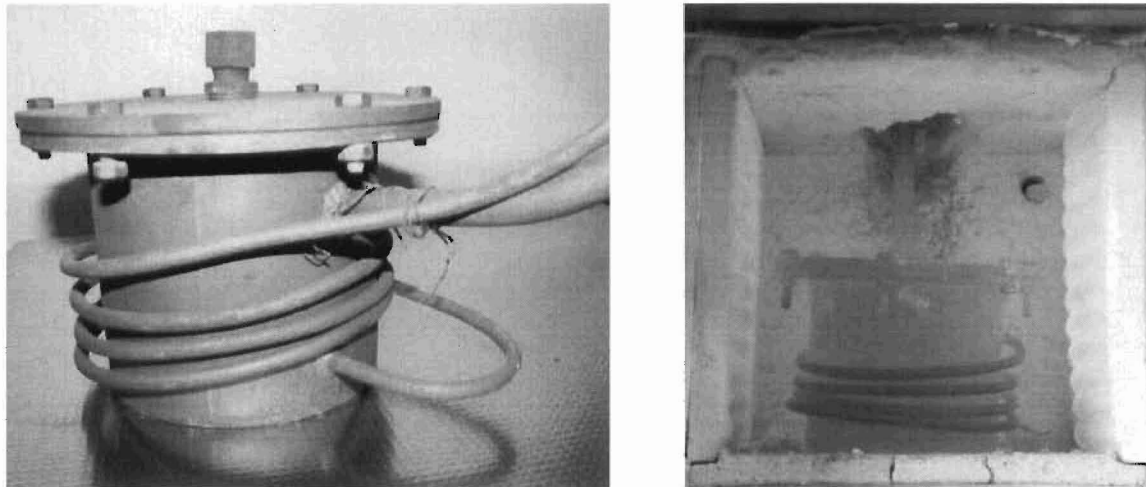


Abb. 8.2: Der Reaktor [C100] der ersten Laboranlage zur CMS-Herstellung:
a) als Einzelansicht, b) im aufgeheizten Muffelofen [C109].

8.1.3 Versuchsergebnisse

In einer ersten Versuchsreihe wurde die kommerziell erhältliche Aktivkohle SC44 im CVD-Verfahren mit Benzol behandelt. Es wurden zwischen 0,46 und 1,50 ml/min. Benzol über 15 bzw. 30 min. bei 600-880 °C zudosiert; hinzu kamen Referenzversuche ohne Benzolzugabe (»Zudosierung 0 ml/min«). Die Auswertung geschah mittels Vergleich der spezifischen Oberflächen und Mikroporenvolumina bei CO₂- und N₂-Intrusion.

Abb. 8.3 zeigt die Versuchsergebnisse für 15 min. Haltezeit als Absolutwerte. Der Abbildung lässt sich entnehmen, dass die für die Referenz-CMS typischen, in Kapitel 7.1 (S. 16) beschriebenen Eigenschaften (spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen bei der CO₂-Messung übertreffen die Werte bei der N₂-Messung um ca. 300 m²/g bzw. 140 mm³/g), bei keinem der erzeugten Produkte zu beobachten ist.

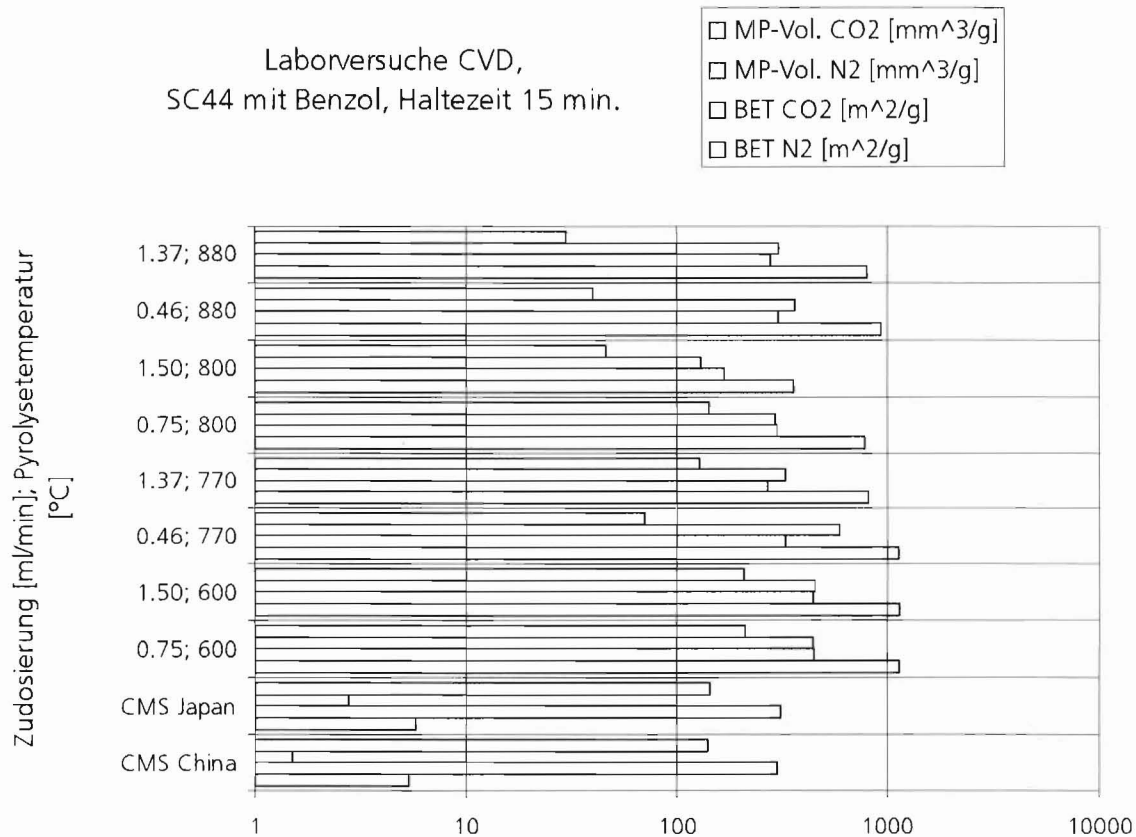


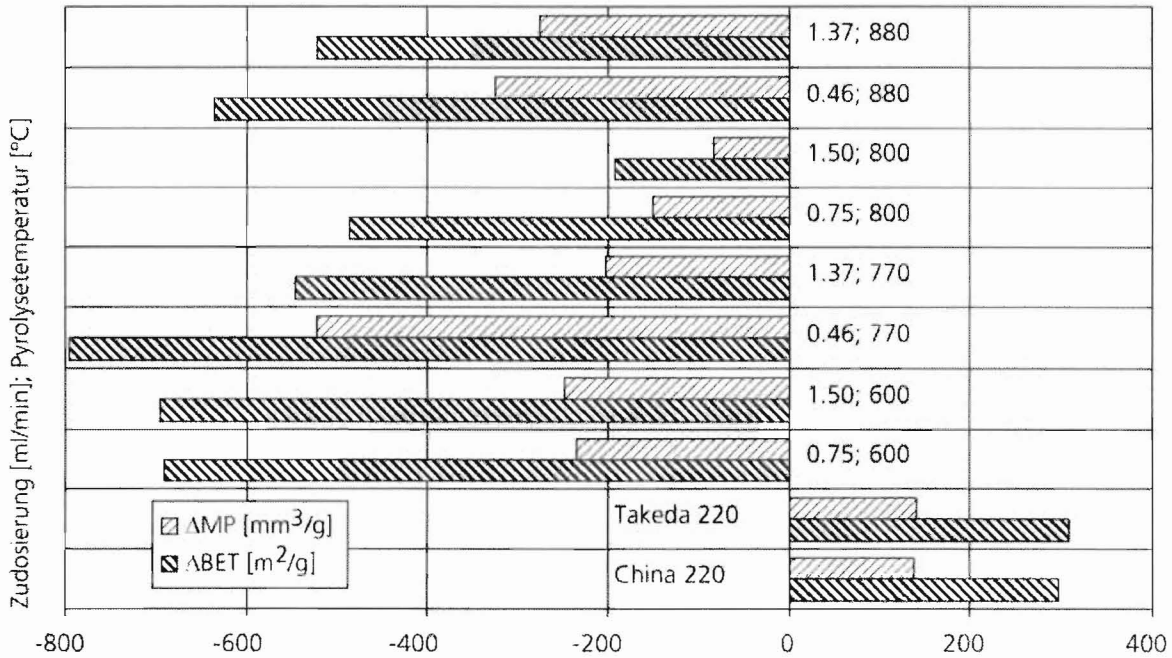
Abb. 8.3: Ergebnisse der CVD-Laborversuche SC44 mit Benzol, Haltezeit 15 min., absolute Zahlenwerte

Aufgrund der schlechten Übersichtlichkeit dieser Grafik wird nachfolgend auf die Angabe der Absolutwerte verzichtet und eine differentielle Darstellung gewählt, wie sie in Abb. 8.4.a zum Vergleich mit Abb. 8.3 noch einmal für 15 min. Haltezeit und in Abb. 8.4.b für 30 min. Haltezeit ausgeführt ist. Hierbei sind die in den Gleichungen 8.1 und 8.2 definierten Differenzen aufgetragen:

$$\Delta MP = MP\text{-Vol. (CO}_2) - MP\text{-Vol. (N}_2) \quad 8.1$$

$$\Delta BET = BET (CO_2) - BET (N_2) \quad 8.2$$

Laborversuche CVD, SC44 mit Benzol, Haltezeit 15 min.



Laborversuche CVD 1, SC44 mit Benzol, Haltezeit 30 min.

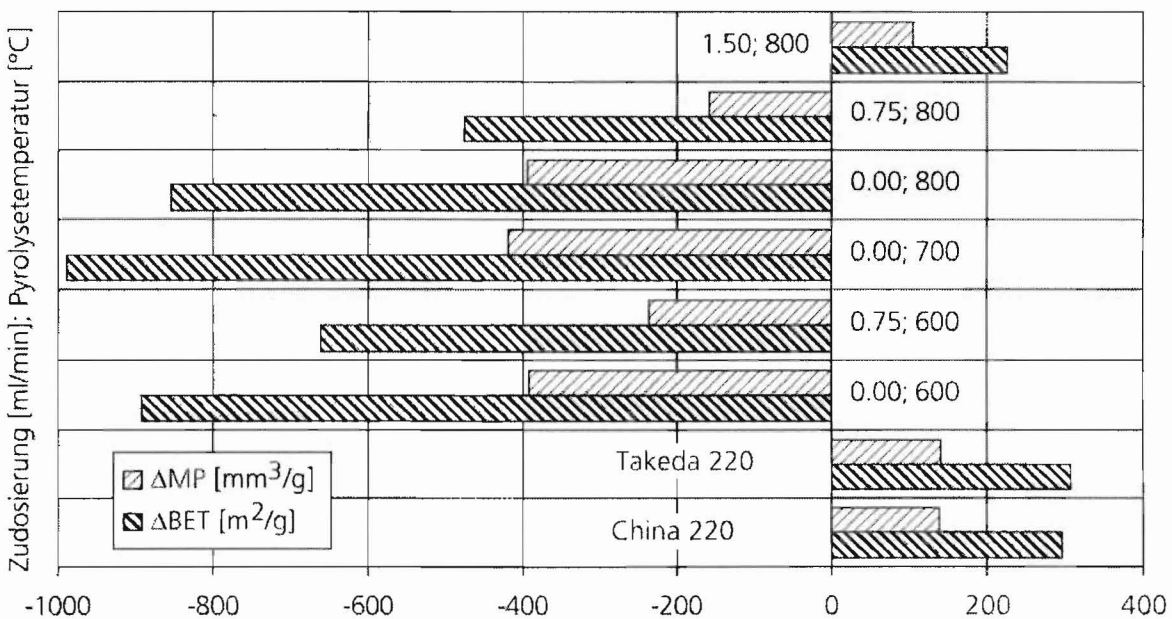


Abb. 8.4: Ergebnisse der CVD-Laborversuche SC44 mit Benzol, Haltezeit 15 und 30 min., differenzielle Darstellung

Bei fast allen Versuchen zeigen sich ungeeignete Kennwerte: sowohl die Differenzen der Mikroporenvolumina als auch der spezifischen Oberfläche erreichen negative Werte. Allgemein zeigt sich bei Erhöhung des Benzolvolumenstroms eine Tendenz in die gewünschte Richtung; gleiches gilt bei Erhöhung der Temperatur bis zu 800 °C. Bei 15 min. Haltezeit führt eine weitere Temperaturerhöhung von 800 °C auf 880 °C selbst bei einer erhöhten Zudosierung von 1,37 statt 0,75 ml/min zu einer Verschlechterung; für die weiteren Versuche wurde die Temperatur daher auf maximal 800 °C begrenzt.

Bei 0,75 ml/min. Benzolzugabe führt die Erhöhung der Haltezeit von 15 auf 30 min. zu keinen nennenswerten Veränderungen. Bei 1,50 ml/min. Benzolzugabe und 800 °C Pyrolysetemperatur werden jedoch erstmals deutlich positive Werte der systembeschreibenden Differenzen erreicht, die mit $\Delta MP = 225 \text{ mm}^3/\text{g}$ Mikroporenvolumendifferenz und $\Delta BET = 104.7 \text{ m}^2/\text{g}$ Differenz der spezifischen Oberfläche schon 73 bzw. 74 % der Werte der Referenz-CMS Takeda 220 erreichen.

Eine gewisse Systematik scheint in dem Verhältnis der systembeschreibenden Differenzen zueinander zu liegen. Hierfür wird die nachfolgende Definition eingeführt:

$$\gamma = \frac{\Delta BET}{\Delta MP} \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad 8.3$$

Bei den Referenz-CMS ergeben sich Zahlenwerte von $\gamma = 2,1$ (China 220) und $\gamma = 2,2$ (Takeda 220). Das mit 30 min. Haltezeit, 1,50 ml/min. Benzolzugabe und 800 °C Pyrolysetemperatur hergestellte Produkt weist ebenfalls einen Wert von $\gamma = 2,2$ auf.

Abb. 8.5 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe mit SC-44 und Xylol bei 15 und 30 min. Haltezeit. Wiederum führt nur die längere Haltezeit von 30 min. zu positiven Werten der systembeschreibenden Differenzen; der beste Versuch mit 0,75 ml/min. Xylolzugabe bei 800 °C Pyrolysetemperatur erreicht mit $\Delta MP = 208 \text{ mm}^3/\text{g}$ und $\Delta BET = 95,1 \text{ m}^2/\text{g}$ 68 bzw. 67 % der Takeda 220-Werte. Der Quotient beider Differenzen liegt auch hier bei $\gamma = 2,2$; das Produkt aus 30 min. Haltezeit, 1,50 ml/min. Xylolzugabe und 800 °C Pyrolysetemperatur erzielt einen Quotienten von $\gamma = 2,4$.

Laborversuche CVD 1, SC44 mit Xylol, Haltezeit 15 und 30 min.

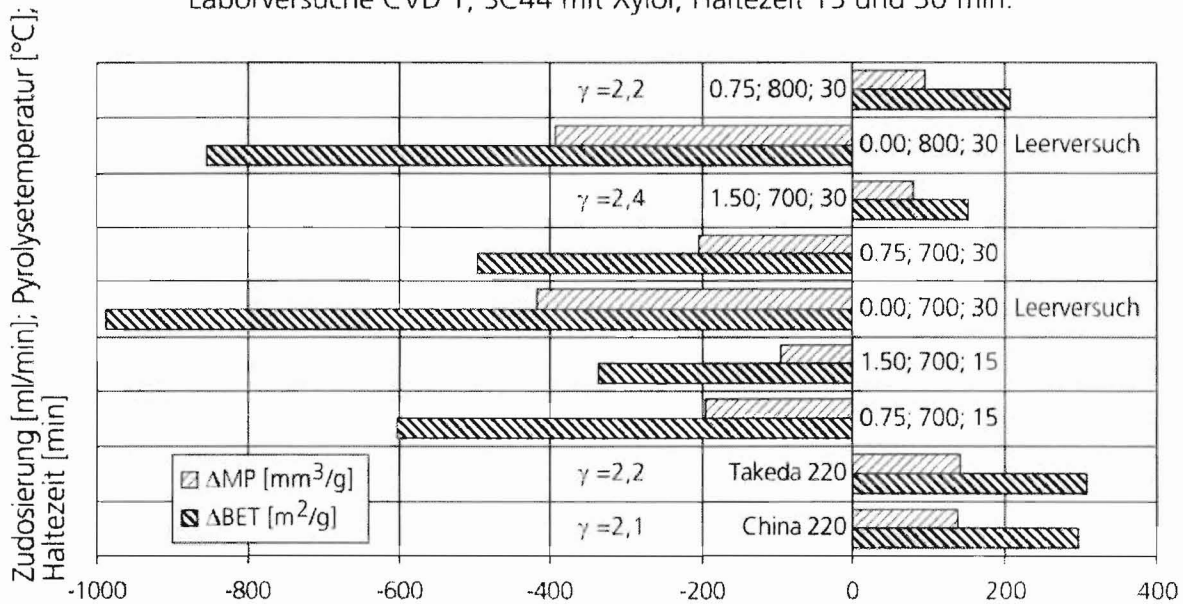


Abb. 8.5: Ergebnisse der CVD-Laborversuche SC44 mit Xylol, Haltezeit 15 und 30 min., differenzielle Darstellung

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit SC-44 und Toluol sind in Abb. 8.6 dargestellt. Erneut führt nur die längere Haltezeit von 30 min. zu positiven Werten der systembeschreibenden Differenzen. Durchgängig ist jedoch mindestens eine der Differenzen deutlich unterhalb der Referenzwerte. Zudem fällt auf, dass die in der Grafik mit aufgetragenen Quotienten γ hier deutlich von dem Referenzwert 2,1 – 2,2 abweichen.

Laborversuche CVD 1, SC44 mit Toluol, Haltezeit 15 und 30 min.

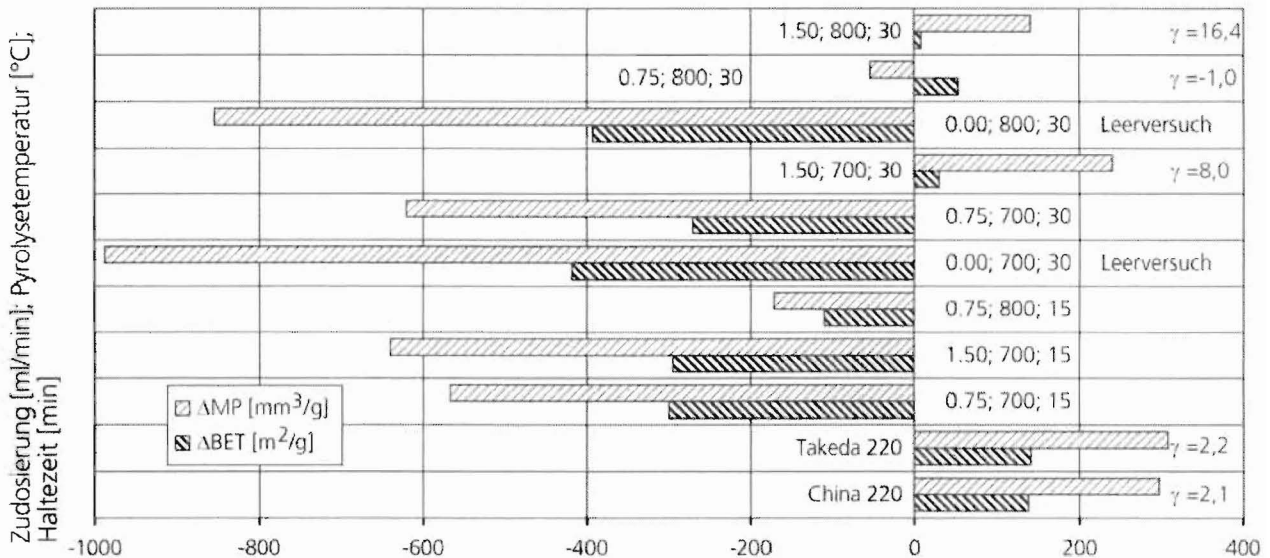


Abb. 8.6: Ergebnisse der CVD-Laborversuche SC44 mit Toluol, Haltezeit 15 und 30 min., differenzielle Darstellung

Abb. 8.7 schließlich zeigt die Ergebnisse einer ergänzenden Versuchsreihe mit der Referenzsubstanz Benzol, in der mit der R2030 eine im Vergleich zur SC44 weniger stark durchaktivierte Aktivkohle eingesetzt wurde. Hier konnten bereits bei 15 min. Haltezeit, 770 °C Pyrolysetemperatur und hinreichend hoher Benzoldosierung positive Ergebnisse erzielt werden: der Δ BET-Wert übertrifft den der Referenz-CMS um ca. 10%, jedoch bleibt der Δ MP-Wert deutlich hinter den Referenzwerten zurück, so dass sich ein untypischer Quotient von $\gamma=4,7$ ergibt. Eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 880 °C ergibt jedoch systembeschreibende Differenzen nahe 0, so dass hier keine CMS-Eigenschaften zu erwarten sind.

Laborversuche CVD 1, R2030 mit Benzol, Haltezeit 15 min.

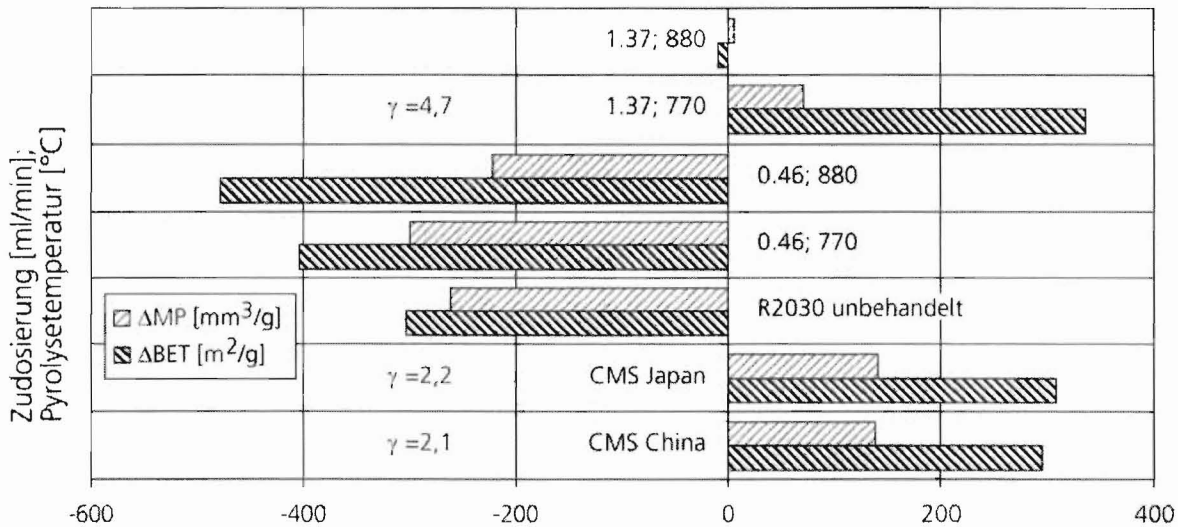


Abb. 8.7: Ergebnisse der CVD-Laborversuche R2030 mit Benzol, Haltezeit 15 min., differentielle Darstellung

Die hier beschriebenen ersten Versuchsreihen lieferten neben den gezeigten Ergebnissen auch Betriebserfahrungen mit der (von vorneherein nur für orientierende Anfangstests gedachten) Apparatur, mit deren Hilfe ein spezifisch für die CMS-Herstellung mittels CVD geeigneter Laborreaktor konstruiert werden sollte.

Hier ist zum einen die Gefahr zu nennen, dass sich die Pyrolysesubstanz bereits in der Zuleitung zum Reaktor zersetzt, was durch hinreichend kurze Zuleitungswege zu begrenzen ist. Des Weiteren zeigte sich, dass die Freiheitsgrade der Reaktionsführung erhöht werden mussten, um gewünschte Betriebspunkte zielgenau anfahren zu können.

8.1.4 Schlussfolgerungen

Sowohl mit Benzol (als Referenzsubstanz) als auch mit Xylol (als zwar aromatische, aber ökologisch im Vergleich zu Benzol deutlich unbedenklichere Pyrolysesubstanz) ließen sich in einfachen Screening-Testreihen ohne Optimierung Produkte herstellen, welche bereits ca. 70 % der Leistungskennwerte der Referenz-CMS aufweisen. Ein Weiterverfolgen dieser Syntheseroute erschien daher aussichtsreich. Gleichzeitig war der Abstand zu den Zielprodukten jedoch noch zu hoch, um alleine auf diese Vorgehensweise zu setzen. Für das weitere Vorgehen wurde daher eine Doppelstrategie verfolgt. Zum einen sollten die apparativen Möglichkeiten für das CVD-Verfahren derart verbessert werden, dass ein Cracken der Pyrolysesubstanz weitestmöglich in den Basissorbentien (und nicht

auf dem Weg dorthin) bei gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionskontrolle und der Freiheitsgrade ermöglicht wurde. Hierzu war neben einer kompletten Neukonstruktion des Reaktors auch ein neuer, speziell anzufertigender Muffelofen notwendig, was mit dem in den Kapiteln 8.3 (S. 40) und 8.4.2 (S. 41) beschriebenen Anlagenaufbau realisiert wurde. Zum anderen sollte eine Alternativroute zu den CVD-Verfahren untersucht werden, um die Anzahl der Verfahrensoptionen zu erhöhen, wie im anschließenden Kapitel 8.2 sowie in den Kapiteln 8.5 und 8.6 (S. 45 ff. und S. 56 ff.) ausgeführt wird.

8.2 Laborversuche Flüssigkeitscracken 1

8.2.1 Theoretischer Ansatz

Während bei den CVD-Verfahren die Pyrolysesubstanz bei Reaktionstemperatur gasförmig an die Basissorbentien herangeführt wird, ist es auch möglich, die Basissorbentien zunächst bei geringerer Temperatur mit der Pyrolysesubstanz zu belegen und nachfolgend beide gemeinsam auf die Reaktionstemperatur aufzuheizen. Die Pyrolysesubstanz kann dabei vom Prinzip her sowohl gasförmig als auch flüssig vorliegen.

Bei einer gasförmigen Pyrolysesubstanz besteht jedoch aufgrund der geringen Dichte die prinzipielle Schwierigkeit der Einbringung hinreichend großer Substanzmengen in die Basissorbentien. Weiterhin ist es problematisch, die eingebrachten Gase bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur im Porensystem der Basissorbentien zu halten. Falls letztere eine geeignete Porenstruktur aufweisen, können beide Schwierigkeiten unter Umständen durch adsorptive Bindung überwunden werden, was aber die Auswahl der Basissorbentien von vorneherein auf Aktivkohlen, Aktivkokse und andere mikroporöse Stoffe einschränkt. Diese Variante wurde daher zunächst zugunsten der stärker Erfolg versprechenden Flüssigkeitstränkung zurückgestellt.

Wird die Pyrolysesubstanz flüssig vorgelegt, so kann diese einen großen Teil des Porensystems des Basissorbens füllen. Die adsorptive Bindung an die innere Partikeloberfläche kann im gesamten zugänglichen Porensystem erfolgen; in den größeren Poren ist zudem die Einlagerung als Flüssigkeit möglich. Voraussetzung hierfür ist jedoch die zueinander passende Polarität der Substanzen: die Tränkung eines lipophilen Basissorbens mit stark polaren Pyrolysesubstanzen beispielsweise wird naturgemäß nur schlecht möglich sein.

Neben der hohen erzielbaren Stoffdichte im Porensystem sprechen zudem auch thermokinetische Ansätze für die Flüssigkeitstränkung. Ein hinreichend schnelles Aufheizen vorausgesetzt, wird bis zum Erreichen des Siedepunktes der Pyrolysesubstanz nur ein kleiner Teil der Porenfüllung verdampfen. Beim weiteren Aufheizen führt die Verdampfungsenthalpie (sowie bei den adsorbierten Mole-

külen zusätzlich die Adsorptionsenthalpie) zu einem Siedeverzug, der das Verdampfen und damit des Austreten der Pyrolysesubstanz aus dem Porensystem behindert. Dies stellt die verfahrenstechnische Option bereit, über die Aufheizgeschwindigkeit die Menge an Molekülen zu beeinflussen, die noch innerhalb des Porensystems (und dort in hinreichender Nähe der Mikroporen, die ja hauptsächlich beeinflusst werden sollen) die Pyrolysetemperatur erreichen und sich zersetzen.

In der Klassifizierung der CMS-Produktion nach *Horikawa et al.* (Tab. 5.1, S. 8) lässt sich diese Vorgehensweise unter die »Überzugsmethoden« einordnen.

8.2.2 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

Der Anlagenaufbau ist bis auf wenige Details identisch dem unter 8.1.2 (S. 26) beschriebenen und dort in Abb. 8.1 skizzierten Aufbau. Die Zuleitungen der Pyrolysesubstanzen [b1, c1] und die zugehörigen Aggregate entfallen. Stickstoff wird als Reinstoff vorgelegt (damit gibt es nur noch einen nicht erwärmten Stickstoffstrom [a1=d1]) und nach Erwärmung zur Inertisierung und als Trägergas für die gasförmigen Reaktionsprodukte und entweichenden Pyrolysesubstanzdämpfe in den Reaktor geleitet. Das Fließbild ist in Abb. 8.8 angegeben.

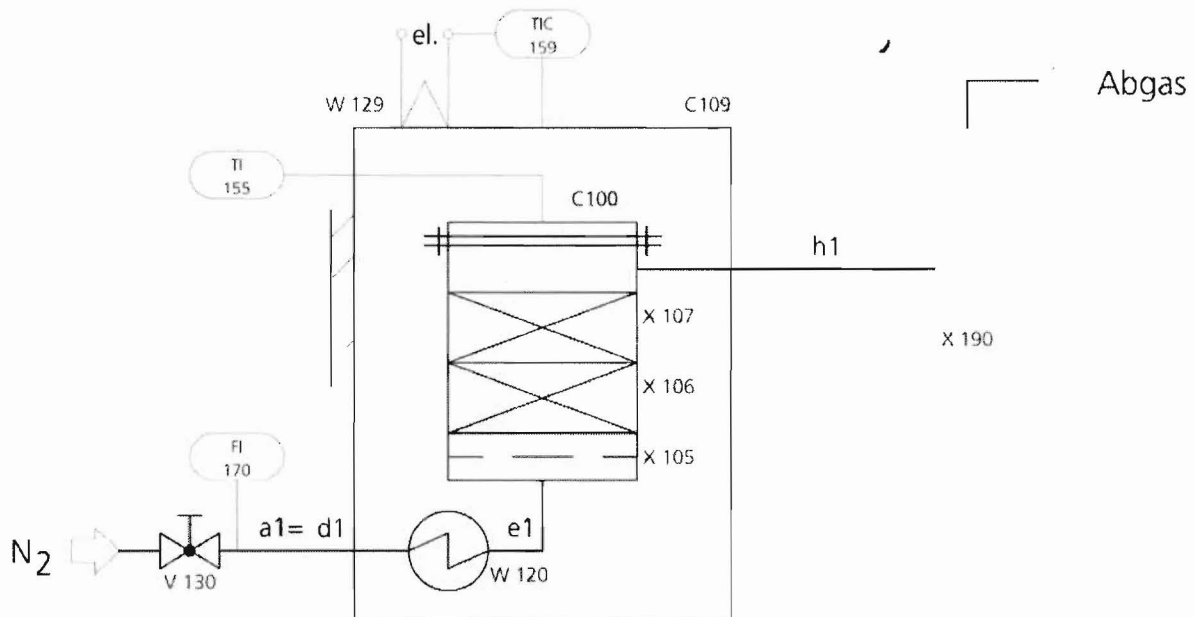


Abb. 8.8: Fließbild der ersten Laboranlage zur CMS-Herstellung mittels Flüssigkeitscracken

Es werden dieselben, in Abb. 8.2.a/b (S. 28) gezeigten Apparate (Reaktor, Muffelofen) wie bei den »Laborversuchen CVD 1« verwendet.

Vor Beginn des Versuches wird der Muffelofen [C109] auf Betriebstemperatur aufgeheizt und der Reaktor [C100] bei Raumtemperatur unter Raumatmosphäre geöffnet mit eingefüllter Inertmaterialschiicht [X106] vorgehalten. Die eigentliche Versuchsdurchführung beginnt mit dem Tränken der Basissorbentien in der flüssigen, ungerührten Pyrolysesubstanz bei Raumtemperatur für 5 min. Es folgt das Abtropfen der Flüssigkeit von den auf Filterpapier verteilten (nicht übereinander liegenden) Partikeln für weitere 5 min. Direkt im Anschluss daran werden die getränkten Partikel in den Reaktor [C100] gegeben. Dieser wird verschlossen, in den Muffelofen [C109] eingebracht, die Ver- und Entsorgungsleitungen [a1=d1, h1] und ggf. der Temperaturlaufnehmer [T155] werden angebracht, und der Muffelofen wird geschlossen. Der Ofen wird die angegebene Zeit bei Betriebstemperatur gehalten und anschließend mit eingestelltem Reaktor abgekühlt.

8.2.3 Versuchsergebnisse

Die Versuche wurden mit Holzkohlekarbonisat, Extrudat und der Aktivkohle R2030 durchgeführt; als Pyrolysesubstanz wurde Benzol verwendet. Die Pyrolysetemperatur wurde zwischen 700 und 1 000 °C variiert und jeweils über 30 min. gehalten.

Zur Beurteilung der Produktqualitäten wurde das erste Screening-Testverfahren (siehe 7.2.1, S. 19) herangezogen. Abb. 8.9 zeigt die maximal erreichte Differenz ΔC_1 des Sauerstoffgehaltes im Vergleich zur Prüfluft, Abb. 8.10 die Steigung $n_{1,1}$ als Maß für die Sorptionskinetik.

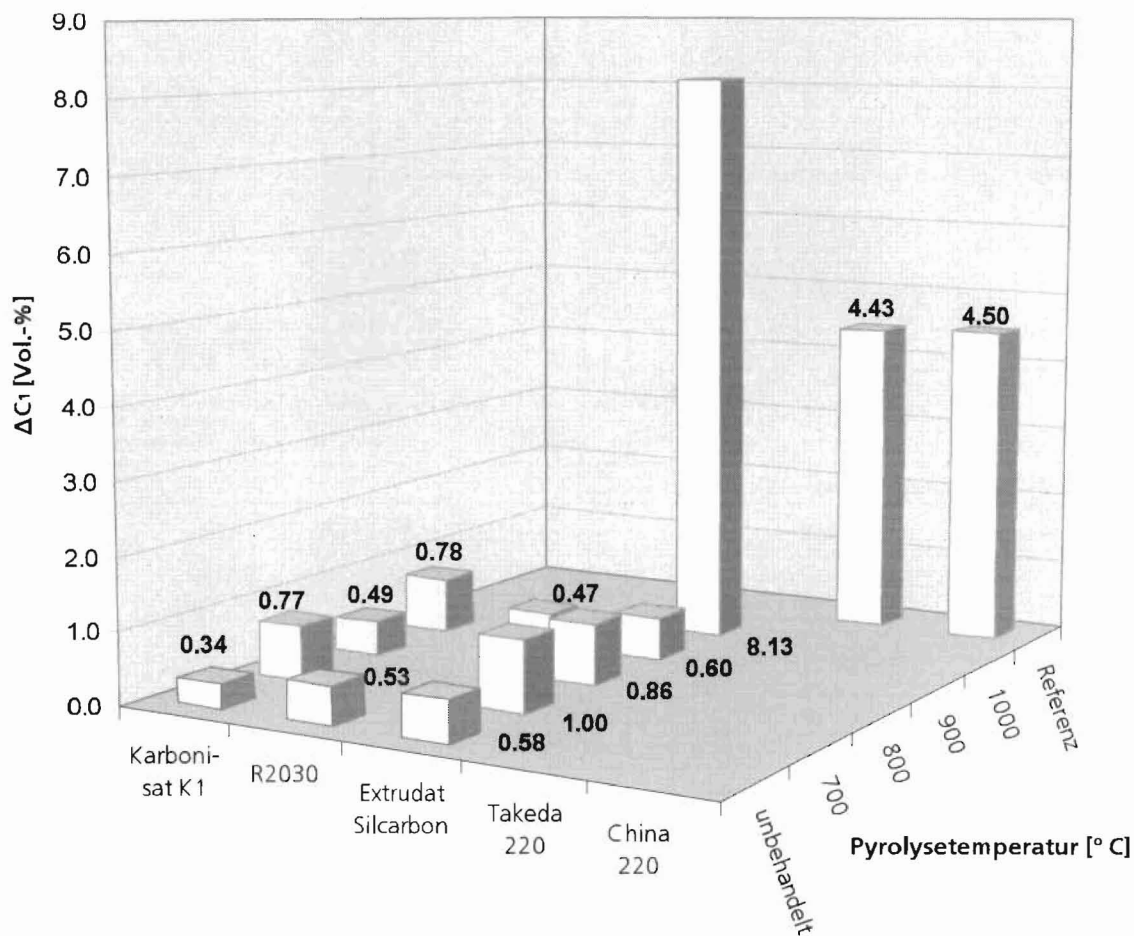


Abb. 8.9: Maximal erreichte Erhöhung der Sauerstoffkonzentration ΔC_1 nach Abb. 7.4 (S.21) im ersten Screeningtest für Produkte der Versuchsreihe »Flüssigkeitscracken 1« mit Benzol als Pyrolysesubstanz

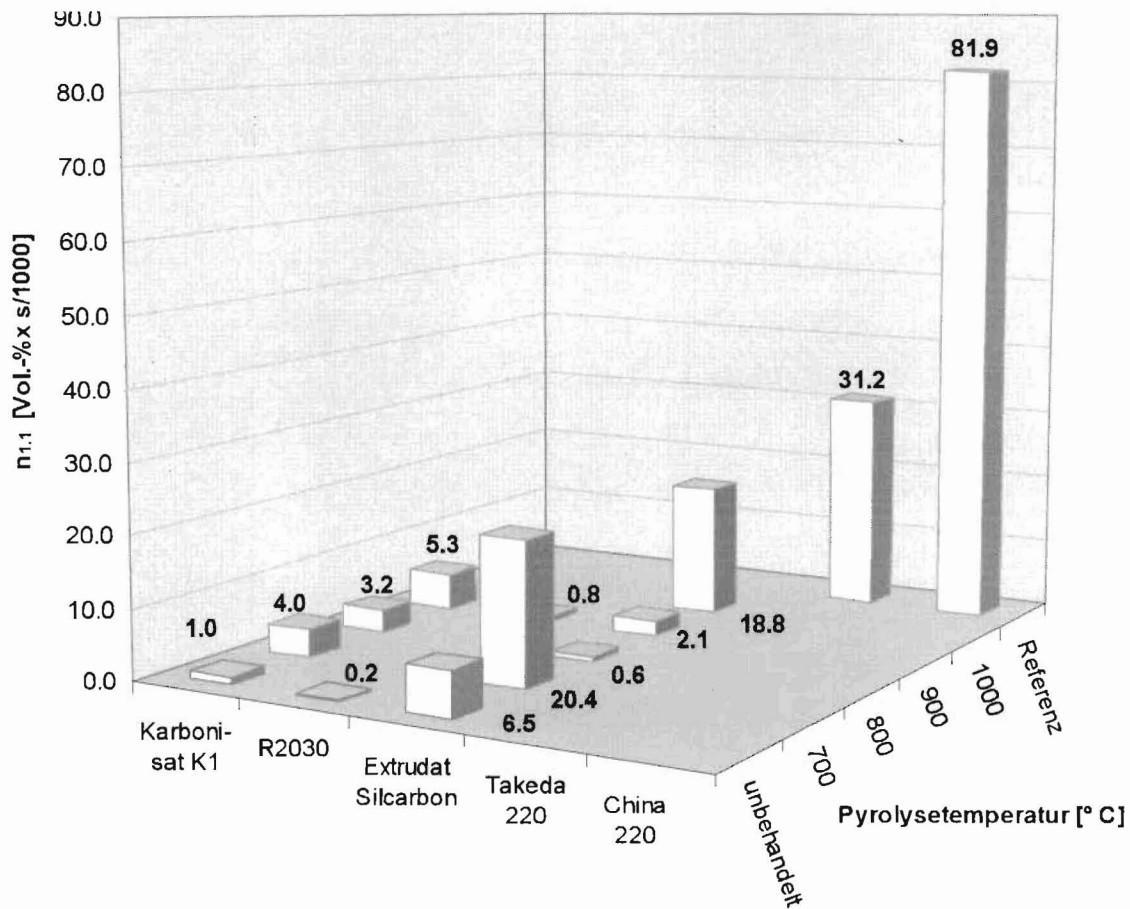


Abb. 8.10: Steigung $n_{1.1}$ der Kurve $C(O_2)/t$ in der Mitte des Anstiegsastes nach Abb. 7.4 (S.21) im ersten Screeningtest für Produkte der Versuchsreihe »Flüssigkeitscracken 1« mit Benzol als Pyrolysesubstanz

Die maximal erreichte Differenz des Sauerstoffgehaltes erreicht bei Einsatz von Extrudat und einer Pyrolysetemperatur von 1 000 °C mit 8,1 Vol.-% das 1,8-fache der Werte beider Referenz-CMS. Dies deutet auf eine sehr gute Aufnahmekapazität für Sauerstoff hin. Bei tieferen Pyrolysetemperaturen konnte kein vergleichbar gutes Ergebnis erzielt werden.

Die Kinetik der Desorption, welche sich in der angegebenen Steigung $n_{1.1}$ der Sauerstoffkonzentration-Zeit-Kurve ausdrückt, erreicht jedoch durchgängig weniger als 25 % bzw. 65 % der Werte der China 220 und Takeda 220. Tendenziell scheint hier jedoch Extrudat zu besseren Ergebnissen zu führen als Holzkohlekarbonisat.

8.2.4 Schlussfolgerungen

Trotz des für das »Flüssigkeitscracken« nur bedingt geeigneten Versuchsaufbaus konnten in einem Fall (Extrudat, 1 000 °C) Ergebnisse erzielt werden, die eine erfolgreiche CMS-Herstellung möglich erscheinen lassen. Weitere Arbeiten an diesem System verboten sich jedoch aus verschiedenen Gründen:

- aufgrund der hohen thermischen Masse des Reaktors musste davon ausgegangen werden, dass während des Aufheizens ein ungewollt großer Anteil der Pyrolyseflüssigkeit durch Verdampfen ungenutzt aus den Poren entwich;
- das komplizierte Handling des Reaktors beim Einbringen in den Muffelofen und Anschließen der Ver- und Entsorgungsleitungen machte ein reproduzierbares Arbeiten nahezu unmöglich.

Es bot sich also an, wie geplant einen geeigneteren Reaktor zu konstruieren, der einfaches, reproduzierbares Handling mit geringer thermischer Masse verbindet. Der resultierende Anlagenaufbau wird in den Kapiteln 8.3 (S. 40 ff.) und 8.6 (S. 56 ff.) beschrieben.

8.3 Konstruktion eines speziellen Muffelofens für weitere Laborversuche

Während sich das Prinzip der Muffelofenbeheizung in den vorangegangenen Versuchen ja durchaus bewährt hat, war zunächst eine grundsätzliche Schwierigkeit zu überwinden: die mangelnden äußeren Zugriffsmöglichkeiten auf den Innenraum des Ofens. Es wurde daher in Zusammenarbeit mit der Firma Brandhorst, Bremen, eine Muffelofen-Spezialkonstruktion entwickelt, die bei einem Innenraumvolumen von 14 l, einer Heizleistung von 3,6 kW und einer erreichbaren Maximaltemperatur von 1 100 °C eine kreisförmige, 3,5 cm durchmessende Zugangsöffnung in der Rückwand aufweist. Diese kann, wie weiter unten gezeigt wird, sowohl zum Durchführen von Ver- und Entsorgungsleitungen als auch als Zugang für komplette Laborreaktoren verwendet werden. Abb. 8.11 zeigt den Muffelofen in verschiedenen Ansichten.

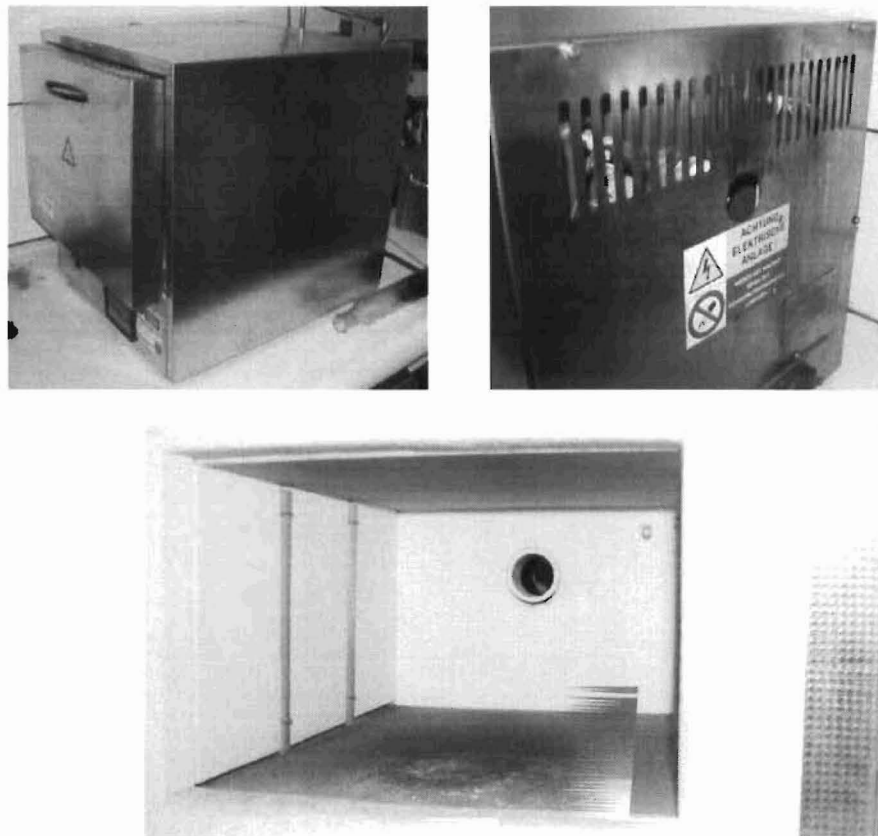


Abb. 8.11: Der speziell konstruierte Muffelofen Reaktor ([C209] in Abb. 8.12) in der Vorder-, Rück- und Innenansicht.

8.4 Laborversuche CVD 2

8.4.1 Theoretischer Ansatz

8.4.2 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

Der Anlagenaufbau ist im Fließbild in Abb. 8.12 skizziert. Wiederum wird in einem Reaktor [C200] eine Lochplatte [X205] mit einer Schüttung aus M3-Edelstahlmuttern [X206] beaufschlagt, auf welcher der CMS-Rohstoff als Festbett [X207] vorgelegt wird. Auch hier geschieht die Beheizung durch einen Muffelofen [C209] mit Temperatursteuerung [W229, TIC259].

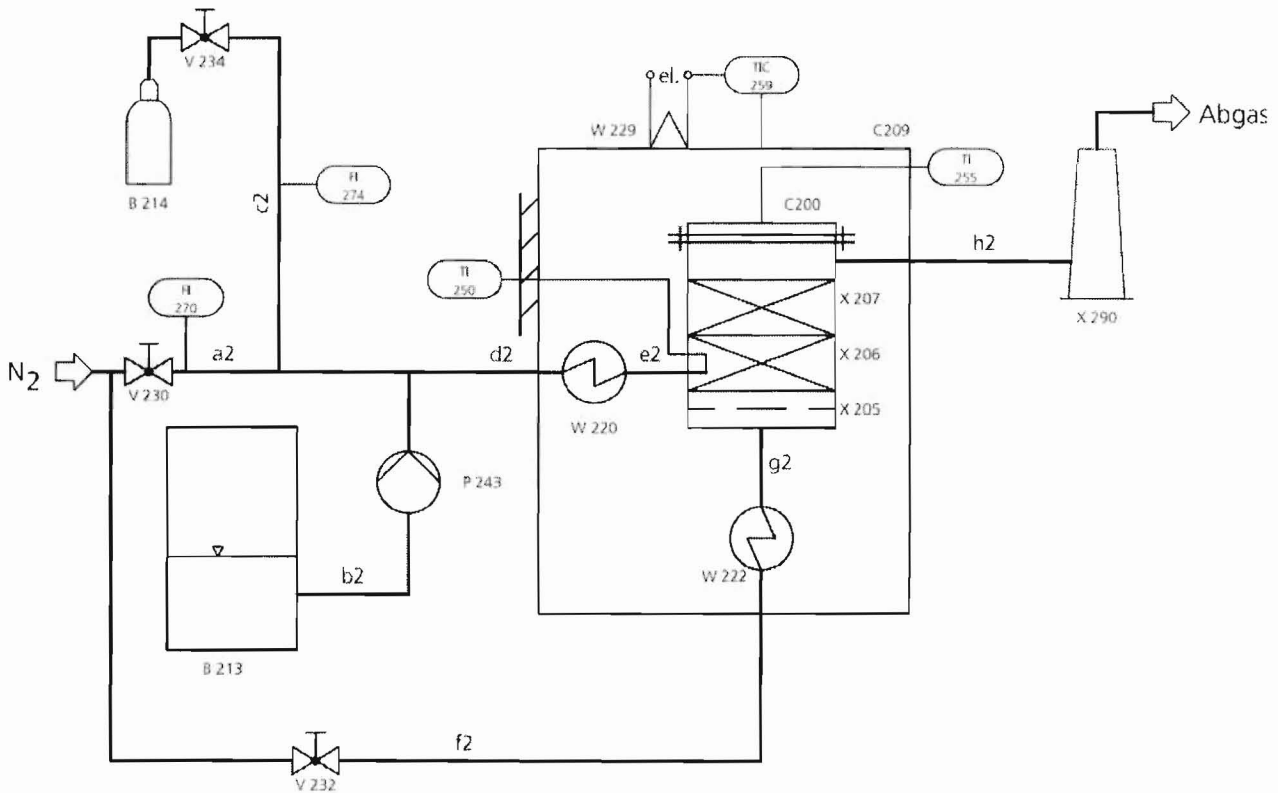


Abb. 8.12: Fließbild der zweiten Laboranlage zur CMS-Herstellung

Das CVD-Gemisch [d2] wird auch hier erzeugt, indem einem N_2 -Trägergasstrom [a2] mit manuell eingestelltem Volumenstrom [V230, FI270] Pyrolysesubstanz flüssig ([b1], vorgelegt in Behälter [B213] und dosiert durch die kalibrierte Dosierpumpe [P243]) oder gasförmig ([c2], aus einer Gasflasche [B114] manuell [V134, FI174]) zudosiert wird. Dieses Gemisch wird nun jedoch im Gegensatz zur ersten Anlagenvariante nicht durch eine Heizspirale geführt, sondern nach Eintritt in den Muffelofen [C209] auf dem kürzest möglichen Weg in den Reaktor [C200] geleitet. Dennoch wirkt die Rohrleitung bis in den Reaktor als (bewusst klein ausgelegter) Wärmetauscher [W220]. Über den Stickstoff-Volumenstrom [a2] kann bei konstanter Pyrolysesubstanzzugabe die Verweilzeit und damit der Wärmeübergang in diesem Wärmetauscher [W220] derart eingestellt werden, dass die jeweilige Zersetzungstemperatur der Pyrolysesubstanz bei Eintritt in den Reaktor [e2] gerade unterschritten wird. Hierzu ist der Temperaturfühler [TI250] an der Mündung der CVD-Gemisch-Zuleitung in den Reaktor angebracht. Die Eintrittsstelle dieses Gemisches [e2] ist in den unteren Bereich der Inertschüttung [X206] verlegt, die auf einem kegelförmigen Boden [X205] mit zentraler Bohrung aufliegt. Durch diese Bohrung wird der in einer Rohrwendel [W222] auf Reaktionstemperatur vorgewärmte Stickstoffstrom [g2] in den Reaktor geleitet, wo er innerhalb der Inertschüttung [X206] auf den Pyrolysegas-

strom [e2] trifft; die Mischungstemperatur wird von dem Temperaturfühler [TI255] aufgenommen. Der Stickstoffstrom [g2] fungiert als Trägergas und leitet das Pyrolysegas nach Vergleichmäßigung des Konzentrationsprofils in der Inertschüttung [X206] durch die Basissorbentienschüttung [X207]. Hierdurch wird verhindert, dass ein unnötig hoher Anteil der Pyrolysesubstanz bereits auf dem Zuleitungsweg pyrolysiert wird und so nicht mehr zur CMS-Herstellung zur Verfügung steht.

Das Abgas [h2] des Reaktors wird wiederum abgeleitet [X190].

Der Reaktor [C200] ist in Abb. 8.13 in zwei Fotografien dargestellt; Abb. 8.14 gibt eine Konstruktionsskizze an.

In der Seitenansicht in Abb. 8.13.a sind von links kommend 4 Zu- bzw. Ableitungen sichtbar. Die obere ist die Produktgasableitung [h2] aus dem Deckflansch. Darunter kommt die Zuleitung des Inertgasstroms [f2] ins Bild, die sich als Wärmetauscher [W222] um den Reaktor windet, bevor sie als aufgewärmter Strom in den unteren Teil des Reaktors geleitet wird. Die S-förmige Leitung dient der Zufuhr des CVD-Gemisches [e2]; aufgeschweißt ist ein Führungsrohr für den Temperaturfühler [TI250]. Der vor dieser Zuleitung sichtbare Anschluss (in der Konstruktionsskizze in Abb. 8.14 nicht dargestellt) ist die Durchführung für den Temperaturfühler [TI250].

In der Innenansicht des Reaktors in Abb. 8.13.b ist der kegelförmige Boden [X205] sichtbar, durch dessen zentral angebrachte Bohrung der Inertgasstrom eingeleitet wird. Direkt darüber ist das Endstück der S-förmigen Leitung für das CVD-Gemisch [e2] zu sehen.

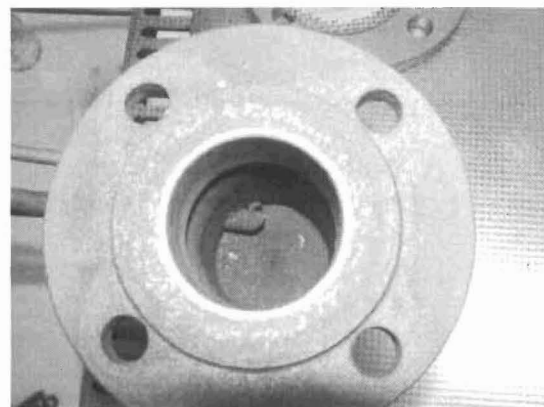
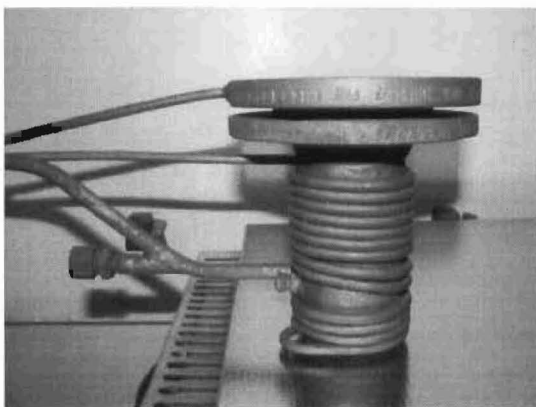


Abb. 8.13: Der Reaktor ([C200] in Abb. 8.12) der 2. Laboranlage zur CMS-Herstellung mittels CVD-Verfahren; a) als Seitenansicht des geschlossenen und b) als Aufsicht des geöffneten Reaktors.

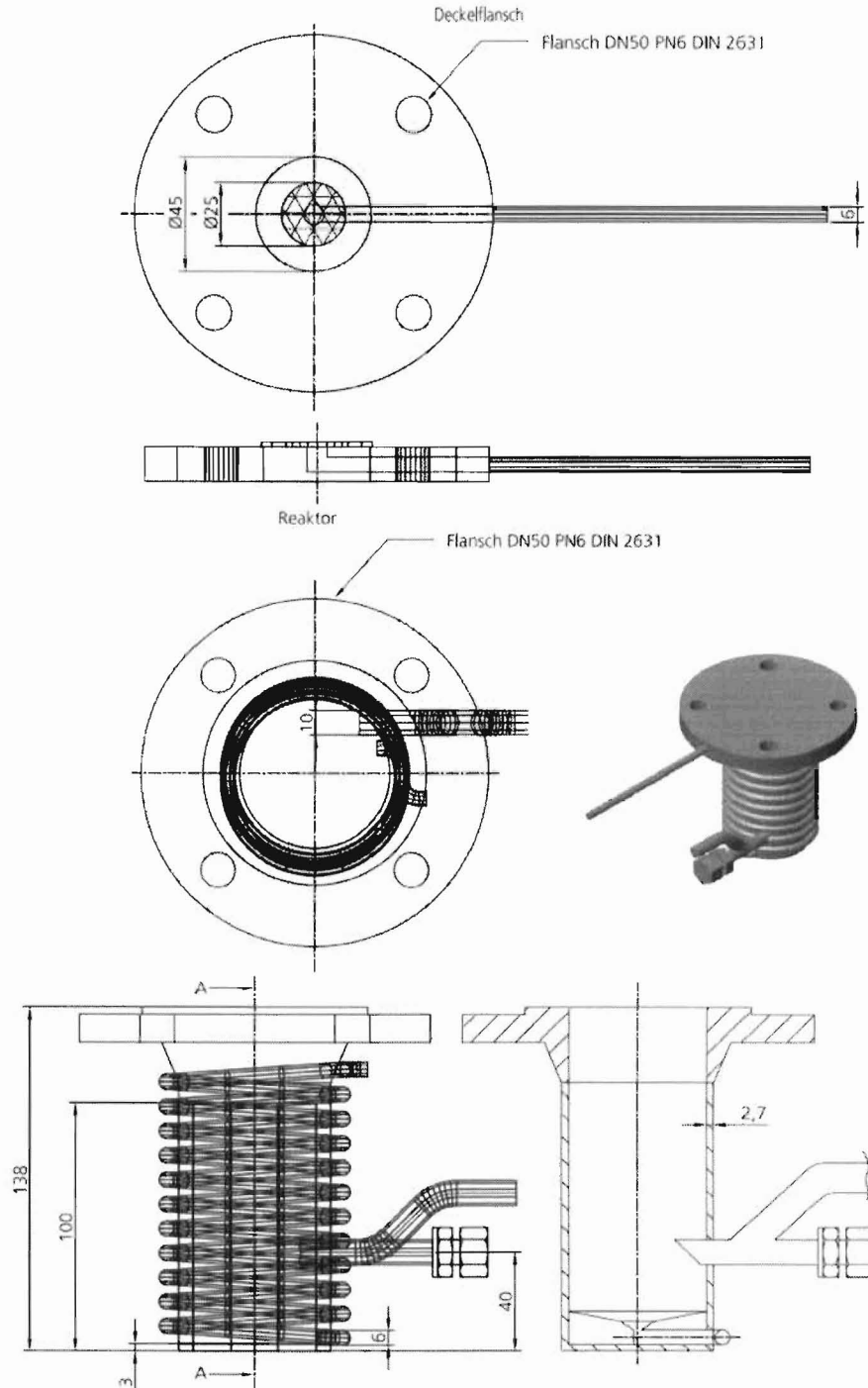


Abb. 8.14: Der Reaktor ([C200] in Abb. 8.12) der 2. Laboranlage zur CMS-Herstellung mittels CVD-Verfahren als Konstruktionsskizze (Durchführung für den Temperaturfühler [T1250] nicht dargestellt).

8.4.3 Versuchsergebnisse

Zur Inbetriebnahme des Reaktors wurden Blindversuche ohne CVD-Substanz durchgeführt. Ziel war, die Ströme [a2] und [f2] sowie die Ofentemperatur so einzuregulieren, dass die Temperatur an [TI255] die gewünschte Betriebstemperatur (600-880 °C) und die Temperatur an [TI250] mindestens 50 °C weniger erreichte. Dieses Ziel wurde nicht erreicht; offensichtlich überwog die Kombination aus Wärmestrahlung und Wärmeleitung den Kühleffekt des zugeführten Trägergases.

8.4.4 Schlussfolgerungen

Der nächste Schritt wäre nun gewesen, eine Isolierung oder Begleitkühlung des Zulaufrohres und gegebenenfalls auch eine weitgehende thermische Entkopplung des Zulaufrohres von der Behälterwand zu realisieren und so die Wärmeübertragungsleistung des Wärmetauschers [W220] zu minimieren.

Diese Optimierung wurde jedoch zunächst zugunsten der nachfolgend beschriebenen Versuche zum »Flüssigkeitscracken 2« zurückgestellt; da diese Versuche erfolversprechend verliefen, wurde der beschriebene Umbau im Projektrahmen nicht mehr ausgeführt. Der Reaktor [C200] wurde jedoch in seiner ursprünglichen Form, wie ebenfalls im folgenden Kapitel beschrieben, zur Nachaktivierung verwendet.

8.5 Laborversuche: Flüssigkeitscracken 2

8.5.1 Theoretischer Ansatz

Der grundsätzliche theoretische Ansatz des Flüssigkeitscrackens wurde bereits zu Beginn des Kapitels 8.2 auf S. 35 erläutert. Aufgrund der dort geschilderten positiven Ergebnisse ergaben sich als Anforderungen an einen speziellen Reaktor zum Flüssigkeitscracken, dass dieser im Zusammenspiel mit dem unter 8.3 (S. 40 ff.) beschriebenen Muffelofen reproduzierbare Versuchsbedingungen sowie gegenüber dem ersten Versuchsaufbau deutlich verkürzte Aufheiz- und Abkühlzeiten ermöglichen sollte.

8.5.2 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

Der Reaktor für das Flüssigkeitscracken wurde, wie in Abb. 8.15 und Abb. 8.16 gezeigt, als einfacher Rohrreaktor konstruiert, der am einen Ende geschlossen ist und am anderen Ende über eine Flanschverbindung mit Inertgaszuleitung, Abgasableitung und Durchführung eines Temperaturnehmern verfügt. Das

geschlossene Ende ist mit einem den halben Querschnitt überdeckenden Wehr versehen, so dass ein Schüttvolumen von 150ml im heißen Bereich des Reaktors aufgenommen werden kann.

Zur Beheizung wird der Reaktor inertisiert und durch die rückseitige Öffnung des vorgeheizten Muffelofens (siehe Abb. 8.11, S. 41) in diesen eingeführt, wie Abb. 8.17 zeigt. Die Abgasleitung wird über einen durchsichtigen Schlauch an die Absaugung des Abzugs angeschlossen, so dass eine Sichtkontrolle der entweichenden Dämpfe möglich ist.

Die Vorbehandlung der Einsatzstoffe erfolgt wie auf S. 37 für das »Flüssigkeitscracken 1« durch Tränken der Basissorbentien in der flüssigen Pyrolysesubstanz bei Raumtemperatur für 5 min., Abtropfen der Flüssigkeit von den auf Filterpapier befindlichen Partikeln für weitere 5 min. und die direkt darauf folgende Aufgabe der Partikel in den Reaktor.

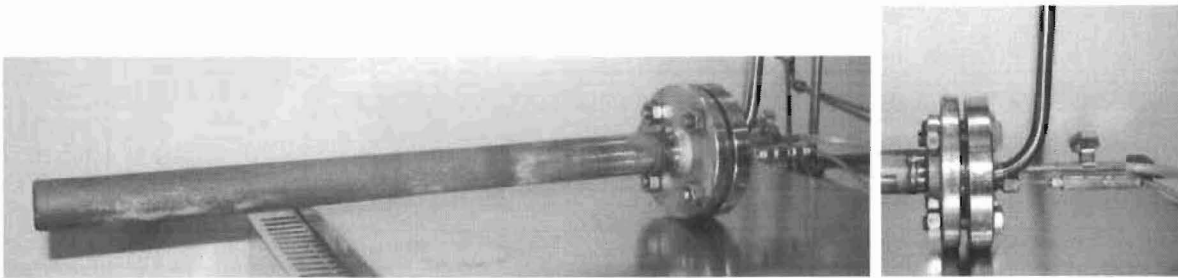


Abb. 8.15: Der Reaktor [C300] für die Versuche »Flüssigkeitscracken 2« als Gesamt- und Detailansicht

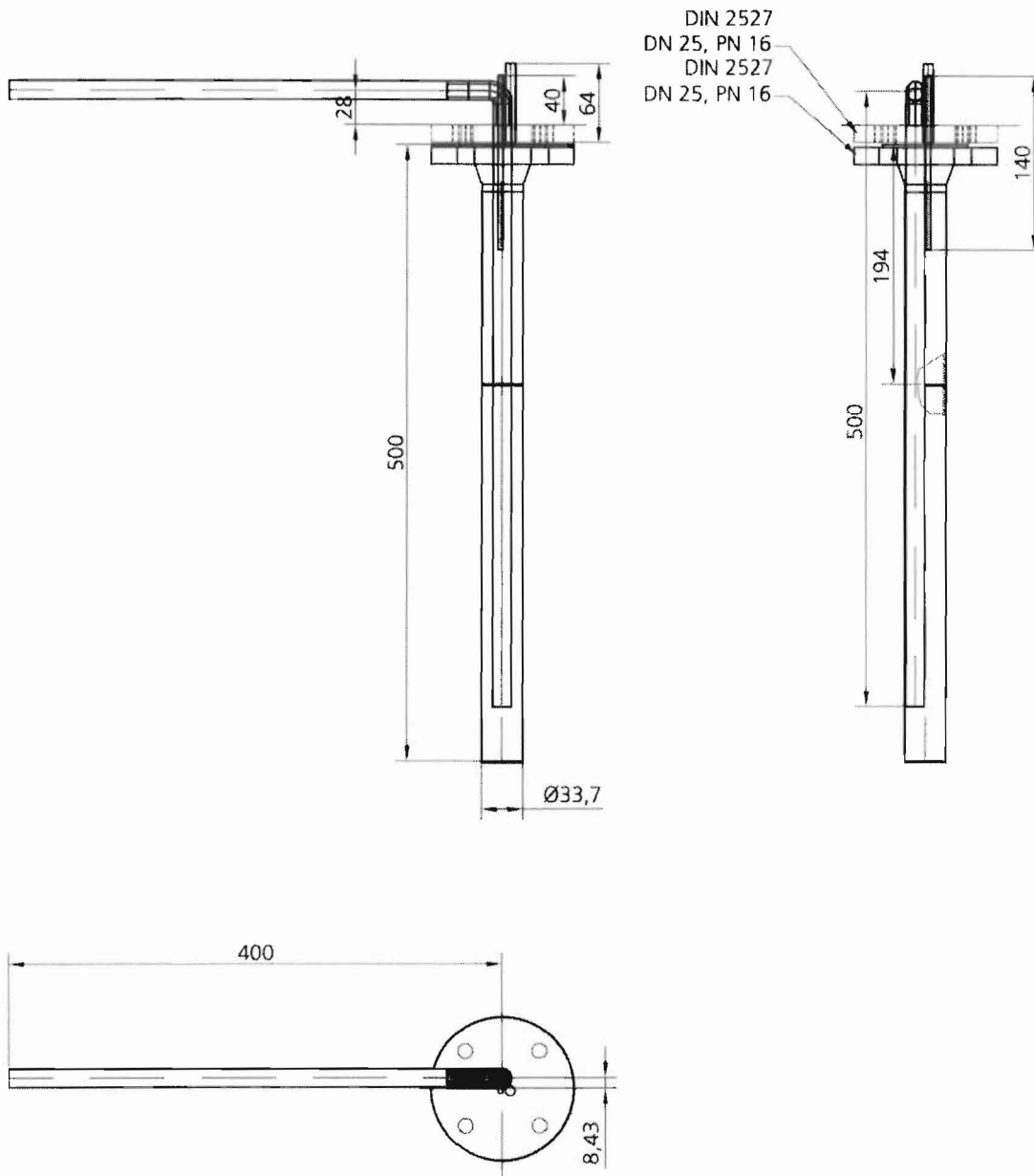


Abb. 8.16: Der Reaktor [C300] für die Versuche »Flüssigkeitscracken 2« als Konstruktionskizze

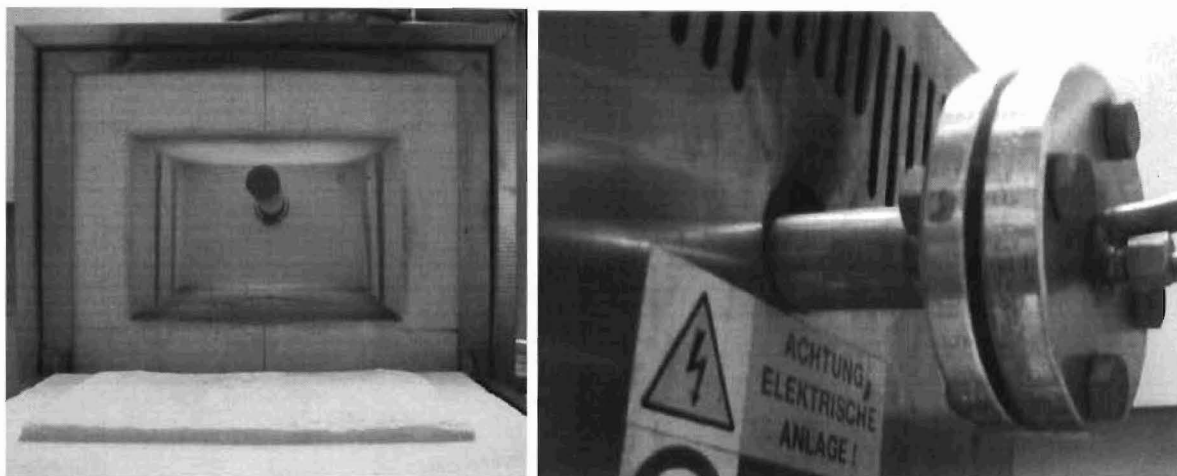


Abb. 8.17: Der Reaktor [C300] im Muffelofen.

8.5.3 Versuchsergebnisse

Die Beurteilung der Produktqualitäten geschah mit Hilfe des zweiten Screening-Testverfahrens (7.2.2, S. 22). Als Referenzwerte werden hier und im Folgenden die Eigenschaften der Referenz-CMS »China 220« (siehe 6.3, S. 15) verwendet. Weiterhin ist zum Vergleich die japanische Takeda 220 aufgeführt.

Anhand des zeitlichen Verlaufs des gut sichtbaren Gasaustritts aus dem Reaktor konnte die Vermutung aufgestellt werden, dass die Pyrolyse innerhalb einer Zeitspanne von 15 min. abgeschlossen ist. Zur Überprüfung dieser These wurde bei der Pyrolyse von Xylol in Karbonisat K4 die Pyrolysedauer zwischen 15 und 45 min. variiert. Die in Abb. 8.19 dargestellten Ergebnisse belegen, dass eine Anhebung der Pyrolysedauer auf 25 min. und höher kontraproduktiv ist. Die Pyrolysedauer wurde für alle nachfolgend beschriebenen Versuche zu 15 min. gewählt.

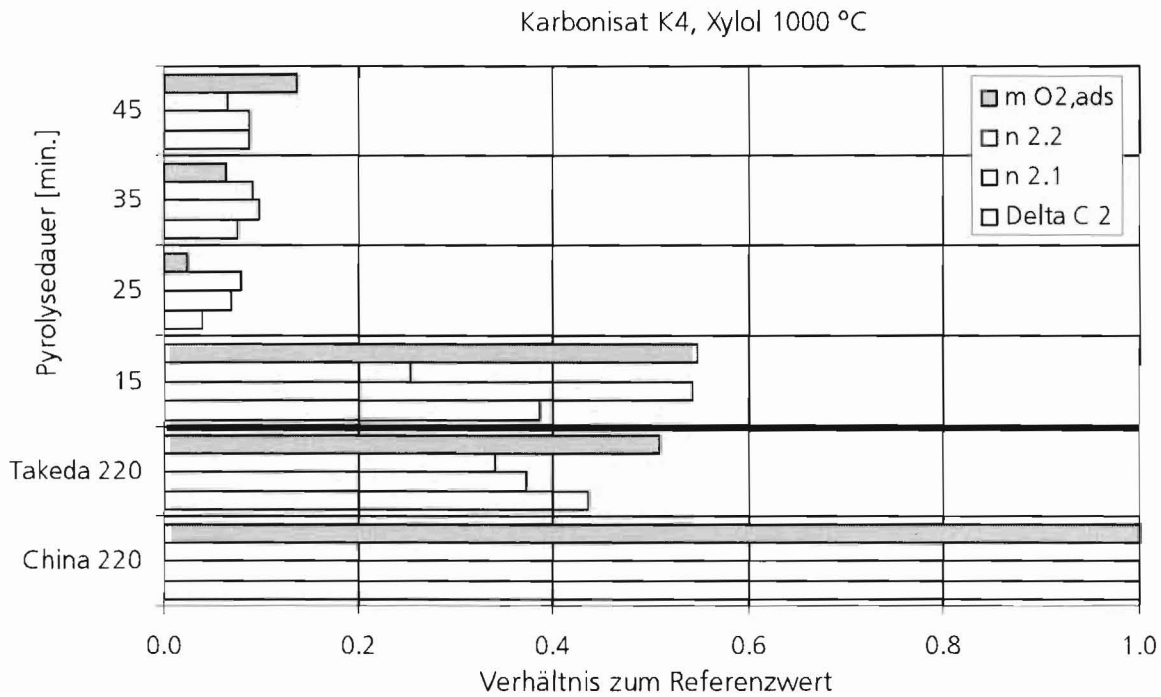


Abb. 8.18: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4; Pyrolyse mit Xylol bei 1.000 °C.

Wie Abb. 8.19 zeigt, sind zunächst verschiedene kommerzielle Aktivkohlen sowie selbst hergestellte Karbonisate nach Kapitel 6.2 (S. 13) auf ihre Eignung als Basissubstanz hin überprüft worden. Hierfür wurde exemplarisch die Pyrolyse bei 1 000 °C mit Benzol ausgewählt. Auffällig ist die gute Eignung der selbst hergestellten Karbonisate K3 und K4, deren Kennwerte im Bereich der kommerziellen Takeda 220 liegen.

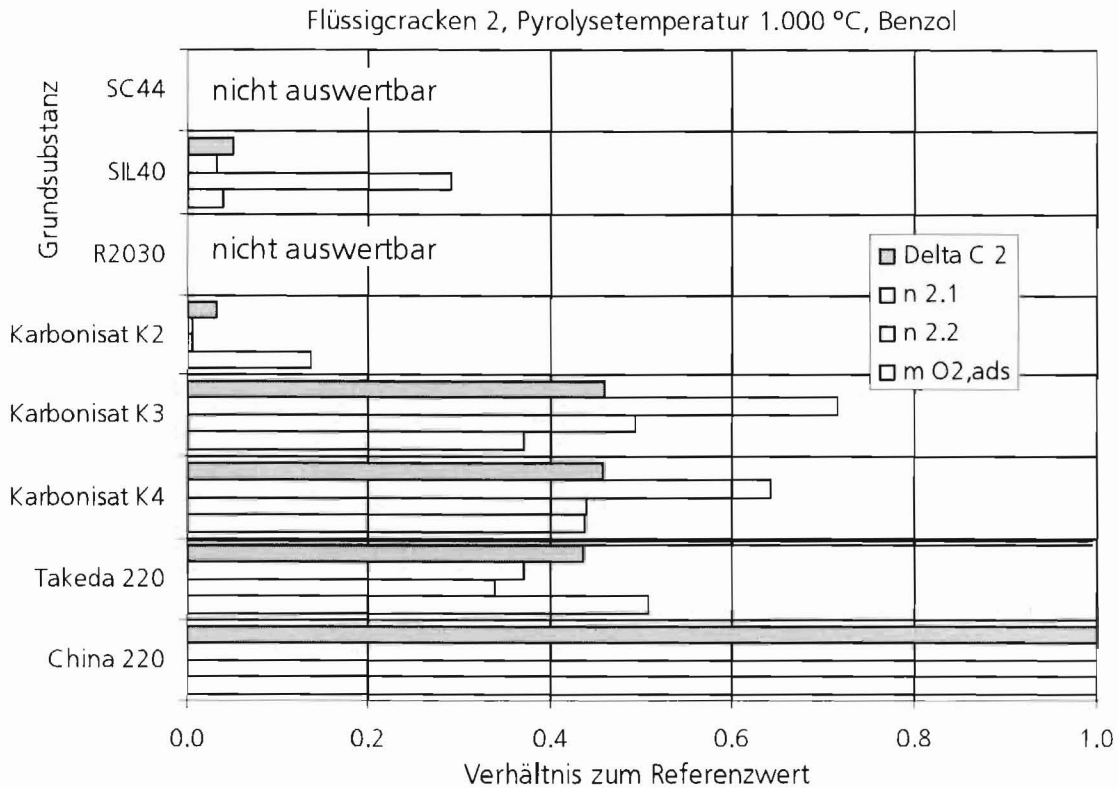


Abb. 8.19: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigcracken 2, Pyrolyse mit Benzol bei 1.000 °C; Grundsубstanz: kommerzielle Aktivkohlen und Karbonisate nach Kapitel 6.2 (S. 13).

Aufgrund dieser Eignung wurde das Karbonisat K4 dann auch für eine zweite Screeningreihe ausgewählt, bei der diesmal die Grundsубstanz beibehalten und die Pyrolysesubstanz variiert wurde. Als Pyrolysetemperatur wurde wieder 1.000 °C gewählt; Abb. 8.20 zeigt die Ergebnisse.

Die mit aliphatischen Alkoholen (Ethanol, Pentanol und Butanol) hergestellten Proben bleiben in allen Parametern weit hinter beiden kommerziellen CMS zurück. Die zyklischen Verbindungen (BTX-Aromate und Cyclopentadien) erreichen im Schnitt etwa 40 % der Referenzwerte und liegen damit in etwa im Bereich der Takeda 220. Die mit Cyclopentadien erzeugte Probe fällt dabei durch gegenüber den BTX-Aromaten-Proben leicht erhöhte Werte der kinetischen Parameter $n_{2,2}$ und $n_{2,1}$ auf.

Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4, Pyrolysetemperatur 1000 °C

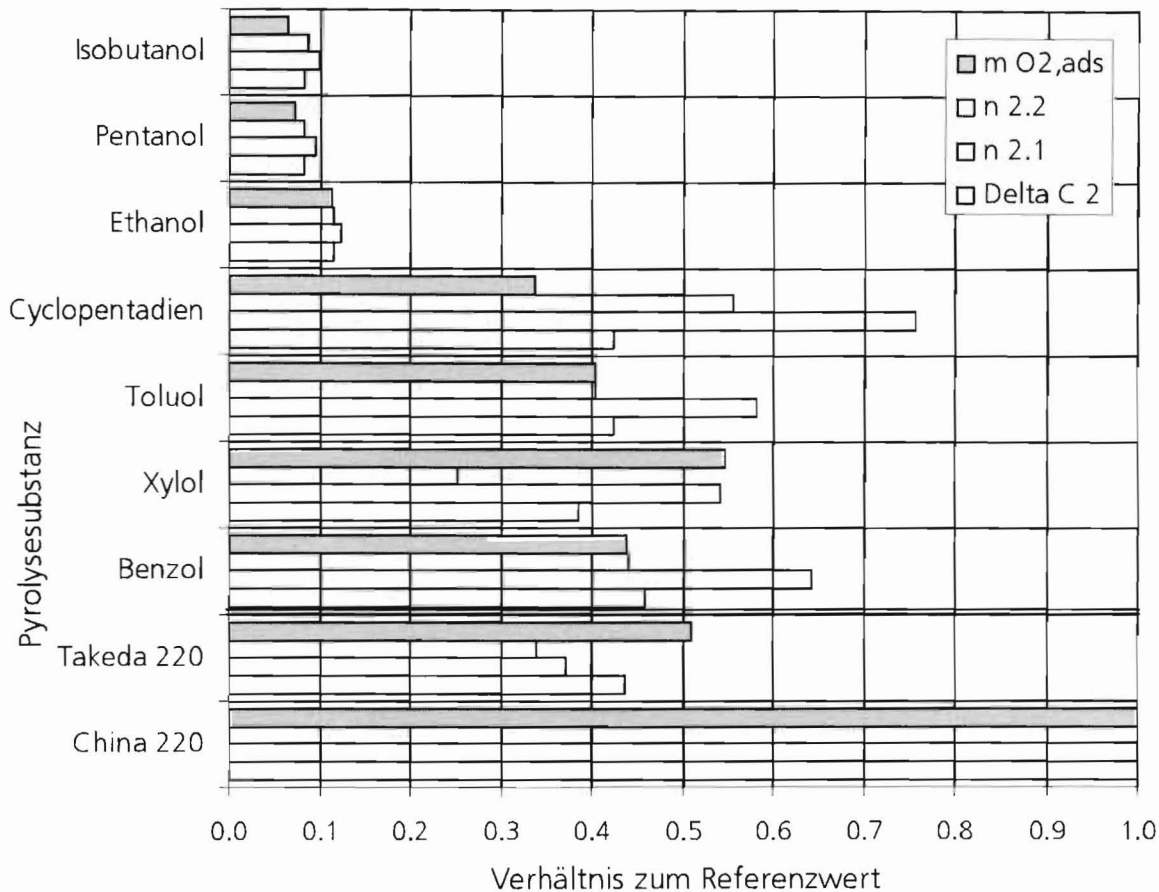


Abb. 8.20: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4; Pyrolysetemperatur 1.000 °C

Die Ergebnisse mit selbst hergestelltem Karbonisat und der Referenzsubstanz Benzol konnten durch Absenken der Pyrolysetemperatur noch verbessert werden, wie Abb. 8.21 zeigt. Die maximal erreichte Konzentrationsdifferenz ΔC_2 liegt bei 800 und 900 °C Pyrolysetemperatur mit jeweils 89 % des Referenzwertes deutlich über dem Ergebnis der Takeda 220, ebenso die adsorbierte Sauerstoffmasse $m_{O_2,ads}$ mit Werten von 56 und 67 %. Die kinetischen Parameter übertreffen durchgängig die der Referenzsubstanz und erreichen bis zu 185 %.

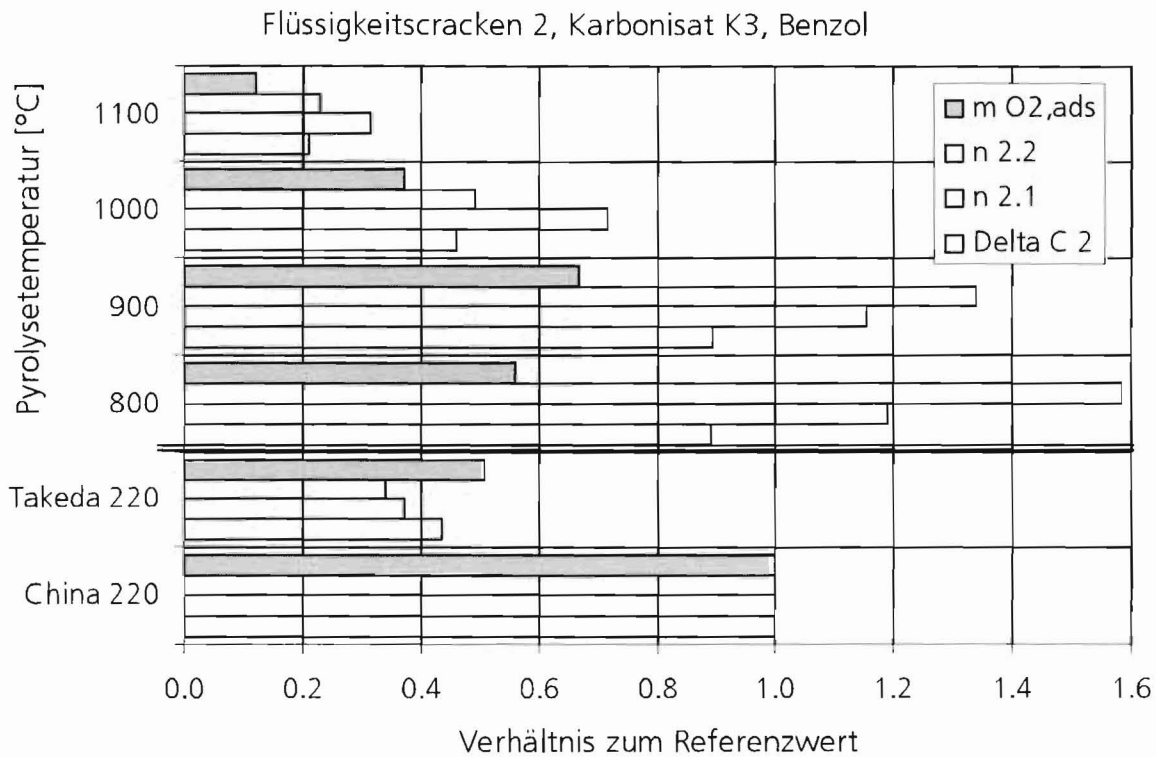


Abb. 8.21: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K3; Pyrolysesubstanz Benzol

Hingegen konnten mit dem Karbonisat K2, das bereits im Screeningtest bei 1 000 °C Pyrolysetemperatur (Abb. 8.19, S. 50) deutlich schlechter abgeschnitten hat als K3, auch bei 800 und 900 °C nur unzufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, wie Abb. 8.22 zeigt.

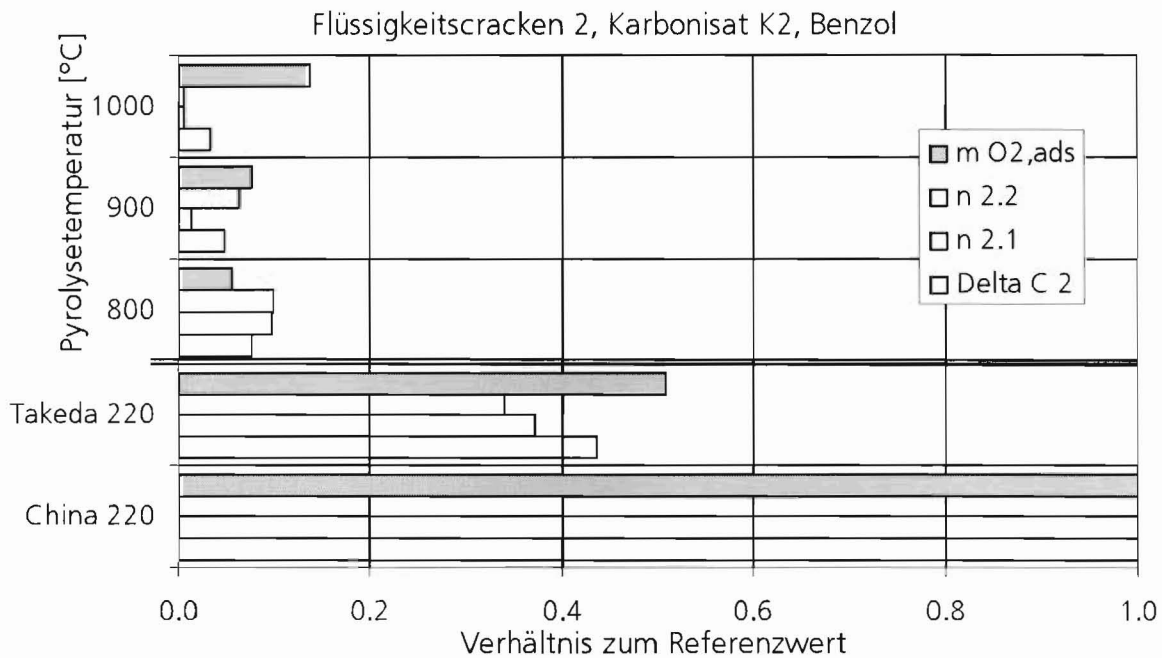


Abb. 8.22: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K1; Pyrolysesubstanz Benzol

Auch die Norit R2030 und die Silcarbon-Aktivkohlen SIL40 und SC44 konnten nicht erfolgreich als Basissubstanzen zum Flüssigkeitscracken 2 mit Benzol eingesetzt werden. Abb. 8.23 zeigt die Ergebnisse für Norit R2030. Abgesehen von dem in Abb. 8.19, S. 50 gezeigten Ergebnis für SIL40 bei 1 000 °C Pyrolysetemperatur ließ sich keine der erzeugten Proben mit dem verwendeten Verfahren sinnvoll beschreiben, da die Messkurven qualitativ zu stark vom CMS-typischen Verlauf abwichen. Dieses Verhalten wird hier und im Folgenden ebenso wie Messkurven ohne merklichen Ausschlag als »nicht auswertbar« beschrieben.

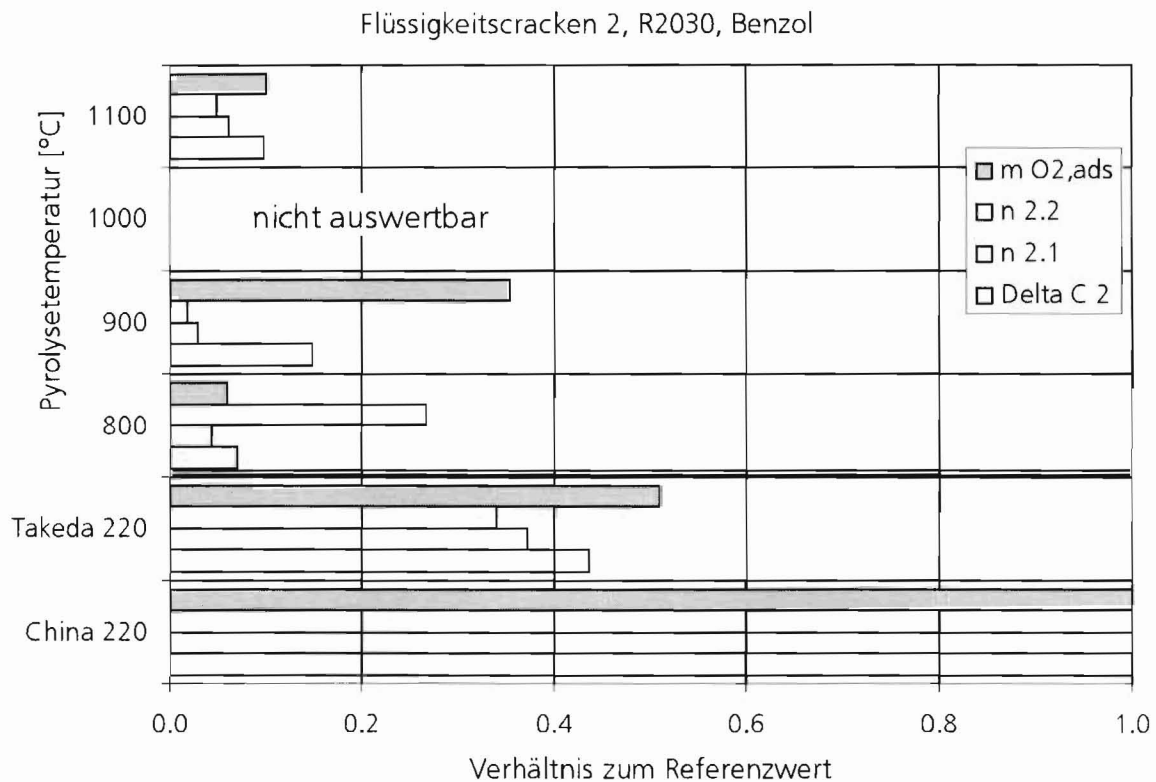


Abb. 8.23: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Norit R2030; Pyrolysesubstanz Benzol

Während die Versuchsreihen für das Flüssigkeitscracken 2 mit Benzol eine Temperatur von 800-900 °C als sinnvollen Bereich ergeben (Abb. 8.21, S.52), nehmen die Produktqualitäten der mit Cyclopentadien hergestellten Proben mit sinkender Pyrolysetemperatur ab, und das Optimum der erzeugten Proben liegt hier bei 1 000 °C, wie Abb. 8.24 zeigt. Die Kennwerte liegen hier bei den statischen Größen $m_{O_2,ads}$ und ΔC_2 leicht unterhalb, bei den kinetischen Parameter $n_{2,2}$ und $n_{2,1}$ oberhalb derjenigen der Takeda 220.

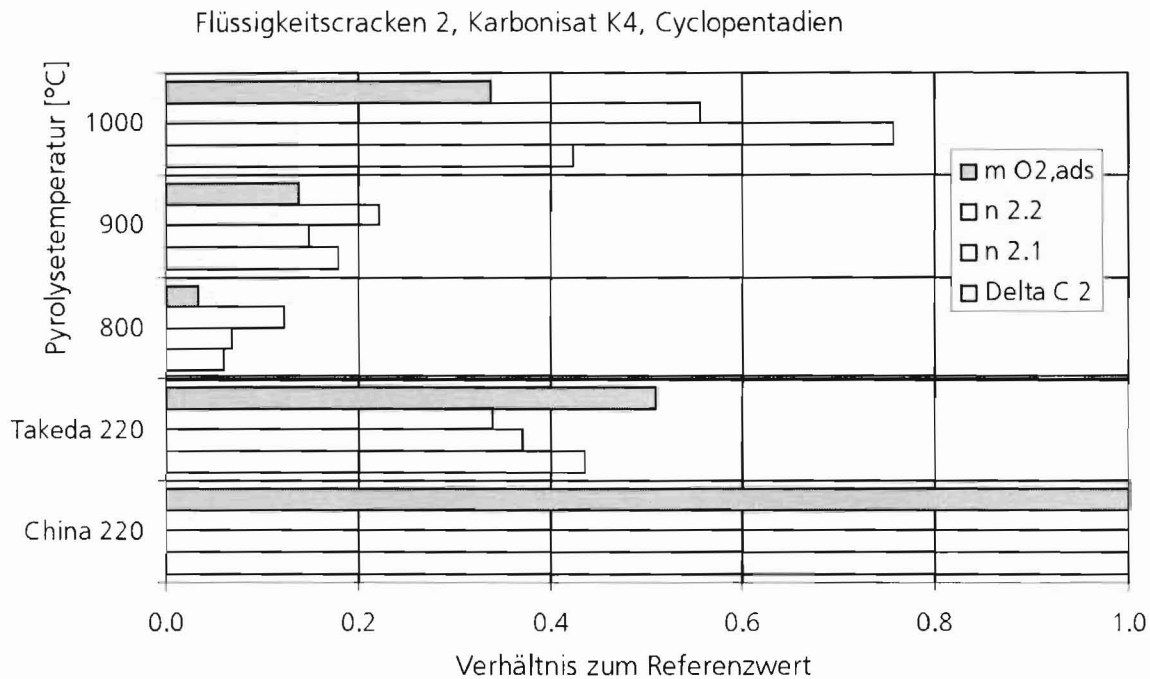


Abb. 8.24: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K2; Pyrolysesubstanz Cyclopentadien

8.5.4 Schlussfolgerungen

Mit der Referenz-Pyrolysesubstanz Benzol konnte gezeigt werden, dass sich die selbst hergestellten Karbonisate K3 und K4 am ehesten als Basissubstanz zur CMS-Herstellung eignen. Für die nachfolgenden Versuchsreihen wurden daher diese als Grundstoff ausgewählt.

Die Screeningversuche weisen zudem darauf hin, dass Cyclopentadien als Pyrolysesubstanz geeigneter sein könnte als die untersuchten nichtringförmigen Aliphaten; sein Einsatz sollte daher trotz der im Gegensatz zu den untersuchten Alkoholen geringeren ökologischen Unbedenklichkeit weiterverfolgt werden.

Selbst im besten Versuch mit Benzol konnten nicht alle Kennwerte der kommerziellen CMS China 220 erzielt werden. Daher wurde für die eigentlich relevanten Untersuchungen mit alternativen Pyrolysesubstanzen auf ein Nachstellen der Benzolveruche verzichtet und stattdessen eine Verfahrensvariante ausgewählt, wie sie im nachfolgenden Kapitel beschrieben ist. Als Pyrolysetemperatur wurde dafür 1 000 °C ausgewählt, da diese bei Cyclopentadien als aussichtsreichster aliphatischer Pyrolysesubstanz zu den besten Resultaten führte.

8.6 Laborversuche Flüssigkeitscracken 2 mit Nachaktivierung

8.6.1 Theoretischer Ansatz

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei der CMS-Herstellung an eine Pyrolyse noch eine Nachaktivierung zur Öffnung der zuvor verschlossenen Poren-
münder anschließen kann, um zu maßgeschneiderten Trenneigenschaften zu
gelangen (siehe z.B. die Ausführungen zur CMS-Herstellung aus Macadamia-
Nusschalen nach *Nguyen* und *Do* auf S. 8). Nach Abschluss der orientierenden,
im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Vorversuche sollten daher durch
»Flüssigkeitscracken 2« erzeugte Primärprodukte jeweils einer Nachaktivier-
ungs-Versuchsreihe unterzogen werden.

8.6.2 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

Die Nachaktivierung der thermisch-chemisch behandelten Zwischenprodukte
wird, wie ihre Herstellung durch »Flüssigkeitscracken 2«, in dem in Kapitel 8.3
(S. 40 ff.) beschriebenen speziell konstruierten Muffelofen durchgeführt. Je-
doch wird nun der Reaktor [C200] und die zugehörige Peripherie aus Kapitel
8.4.2 (S. 41 ff.) verwendet. Wasser als Aktivierungssubstanz wird in Behälter
[B213] flüssig vorgelegt und über die Dosierpumpe [P243] dem Stickstoffstrom
[a2] zugeführt.

Die Nachaktivierung wurde aufgrund von Betriebserfahrungen mit Aktivierun-
gen im Reaktor [C100] bei 850 °C durchgeführt. Um die Aktivierungsintensität
zu variieren, wurden unterschiedliche Wasser-Volumenströme bei gleich blei-
bender Aktivierungsdauer (60 min.) gewählt.

8.6.3 Versuchsergebnisse

Bei den Versuchsreihen zum Flüssigkeitscracken mit Nachaktivierung wurden
Pyrolysate, die durch Flüssigkeitscracken 2 mit verschiedenen Pyrolysesubstan-
zen aus den Karbonisaten K3, K4 und K5 nach Kapitel 6.2.2 (S. 14) hergestellt
wurden, bei Wasserdampfdosierungen bis zu 1,67 ml/min. aktiviert. Ein Groß-
teil der Zwischenprodukte ist in Abb. 8.20 (S. 51) dargestellt. Bei den mit BTX-
Aromaten getränkten, pyrolysierten Proben wurde eine Einsatzmasse von 30 g
für die Aktivierungen verwendet.

Abb. 8.25 zeigt die Ergebnisse für mit Benzol hergestelltes Zwischenprodukt. Es
zeigt sich ein Optimum bei einer Dampfzugabe von 0,08-1,3 ml/min. Hier über-
treffen die Kennwerte sowohl die des nicht nachaktivierten, primären Pyrolyse-
produkts als auch die der Takeda 220. Bei 0,08 ml/min. erreicht die adsorbierte
Sauerstoffmasse $m_{O_2,ads}$ sogar erstmals das Niveau der China 220. Bei Erhöhung

der Dampfdosierung nimmt die Produktqualität zunächst ab, um dann bei 0,30 ml/min. wieder etwa auf die Werte des Primärproduktes anzusteigen.

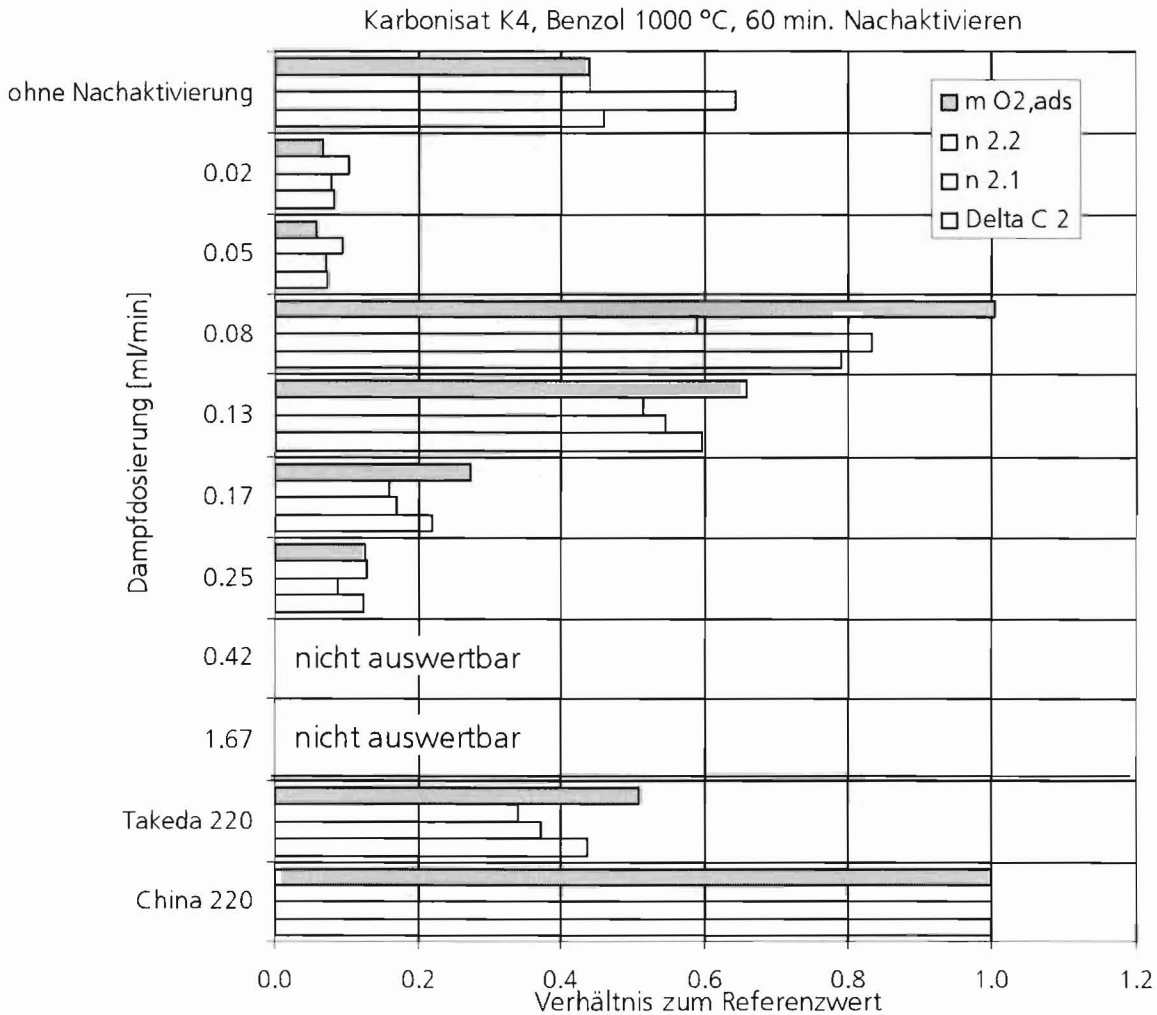


Abb. 8.25: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4; Pyrolyse von Benzol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

Die Versuche mit Toluol als Pyrolysesubstanz wiesen, wie in Abb. 8.26 dargestellt ist, ihr Optimum bei einer gegenüber den Optima der Benzolveruche leicht erhöhten Dampfzugabemenge von 1,3 ml/min. auf; eine Erhöhung der Dampfmenge führt auch hier erst zu einem Abfall, dann aber bei 0,67 ml/min. wieder zu einem leichten Anstieg der Kennwerte. Die statischen Parameter $m_{O_2,ads}$ und ΔC_2 bleiben jedoch durchgängig unterhalb derjenigen des Primärproduktes, die kinetischen Größen $n_{2,2}$ und $n_{2,1}$ liegen nur beim Optimum von 1,3 ml/min. in der Region der Ausgangswerte.

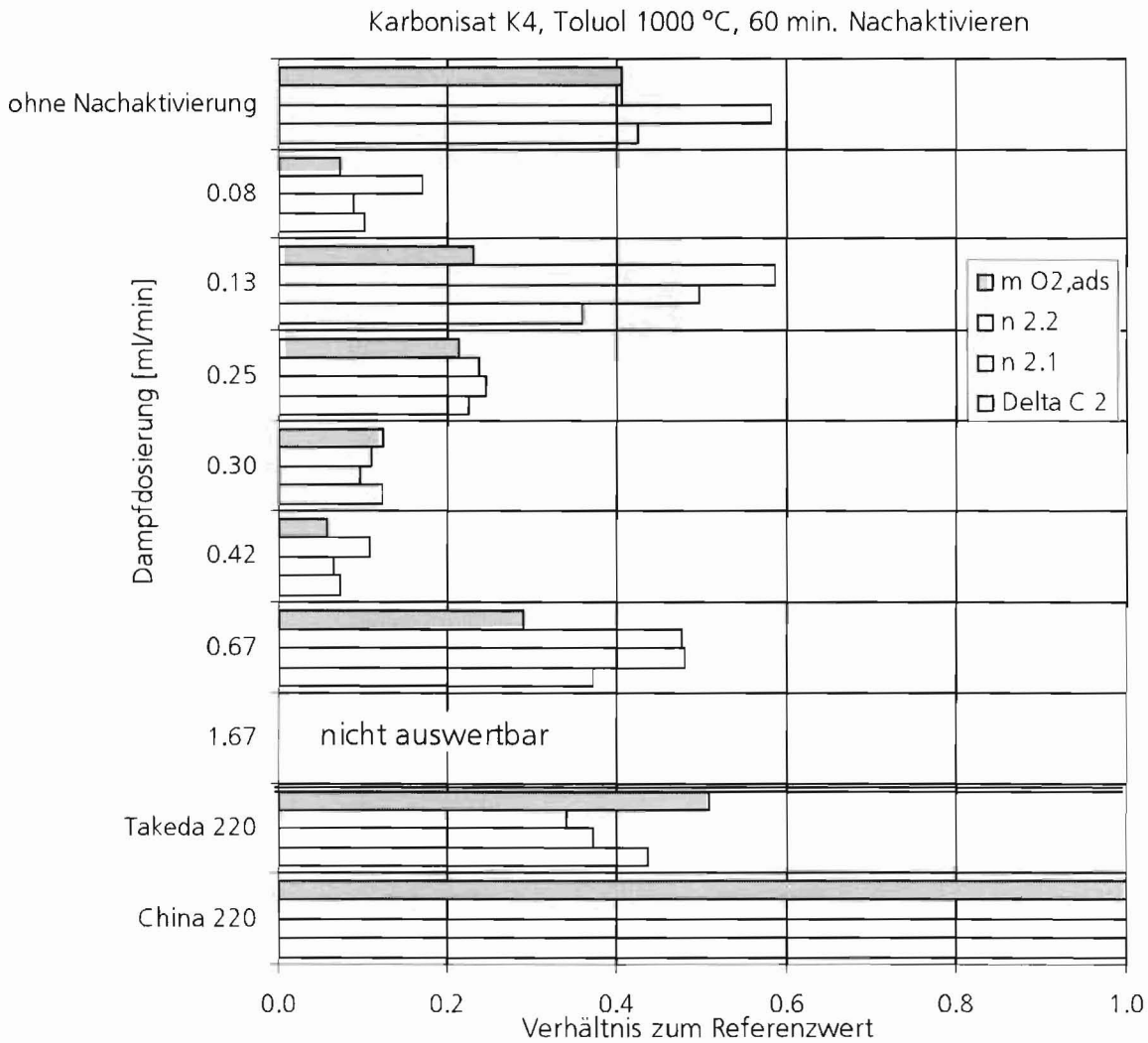


Abb. 8.26: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4; Pyrolyse von Toluol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

Mit Xylol als Pyrolysesubstanz wurde das Optimum wiederum bei 0,08 ml/min. erzielt. Die statischen Parameter $m_{O_2,ads}$ und ΔC_2 erreichen hierbei 75 bzw. 81 %, die kinetischen Größen $n_{2,2}$ und $n_{2,1}$ 80 und 108 % der Referenzwerte; die Kenngrößen liegen damit durchgängig nicht nur deutlich oberhalb derjenigen des Primärproduktes, sondern auch über den Werten der kommerziellen Takeda 220. Wie schon bei den Benzol- und Toluol-Primärprodukten ist auch hier mit zunehmender Dampfmenge zunächst ein Qualitätsrückgang, nachfolgend aber wieder ein Anstieg zu beobachten. Das Minimum der Kennwerte wird bei 25 ml/min. erreicht; bei 42 ml/min. liegen die Kennwerte wieder in

etwa bei denen des Primärproduktes. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.27 aufgetragen.

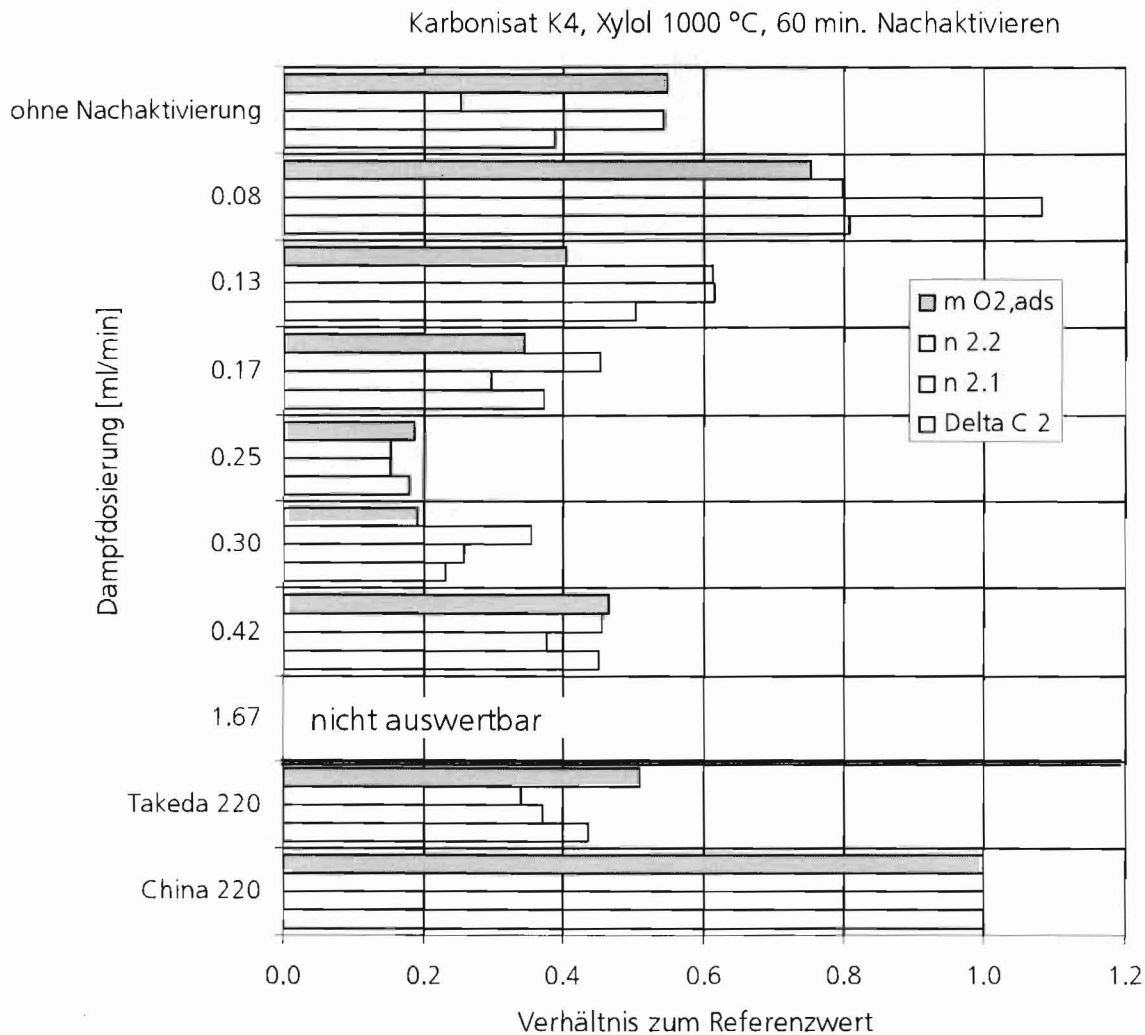


Abb. 8.27: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4; Pyrolyse von Xylol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

Die Abbildungen Abb. 8.28 - Abb. 8.30 zeigen die Versuchsergebnisse mit den BTX-Aromaten und Karbonisat K3 nach Kapitel 6.2.2 (S. 14). Im Vergleich zu den oben gezeigten Werten fällt auf, dass die primären Pyrolysesubstanzen bei K3 durchweg schlechter abschneiden als bei K4, dass jedoch die Aktivate teils wesentlich bessere Ergebnisse erzielen. Die geringere Korngröße von 70 Vol.-% $\leq 10 \mu\text{m}$ bei K3 gegenüber 70 Vol.-% $\leq 16 \mu\text{m}$ bei K4 ist hierfür demnach als vorteilhaft anzusehen.

Wie schon bei den Versuchen mit K4 zeigt sich durchweg, dass die besten Werte bei relativ geringen Dampfmengen erzielt werden und eine Erhöhung der Dampfzugabe zunächst zum Absinken und dann wieder zu einem Anstieg der Kennwerte, welcher jedoch nicht das anfängliche Niveau erreicht, führt.

Teilweise sind Messungen doppelt ausgeführt worden; diese werden in Kapitel 12 ab S. 90 gesondert behandelt.

Die besten Ergebnisse werden wieder mit Benzol erzielt; die Ergebnisse übertreffen teilweise sogar die der Referenz-CMS China 220. Mit Toluol konnten auch die Eigenschaften der Takeda 220 nicht erreicht werden, während mit dem Xylol-Produkt bei 0,08 ml/min. Dampf dosierung mit statischen Kennwerten von 0,67 und 0,82 sowie kinetischen Kennwerten von 0,55 und 0,90 die Takeda 220 deutlich übertroffen wird.

Karbonisat K3, Benzol 1000 °C, 60 min. Nachaktivieren

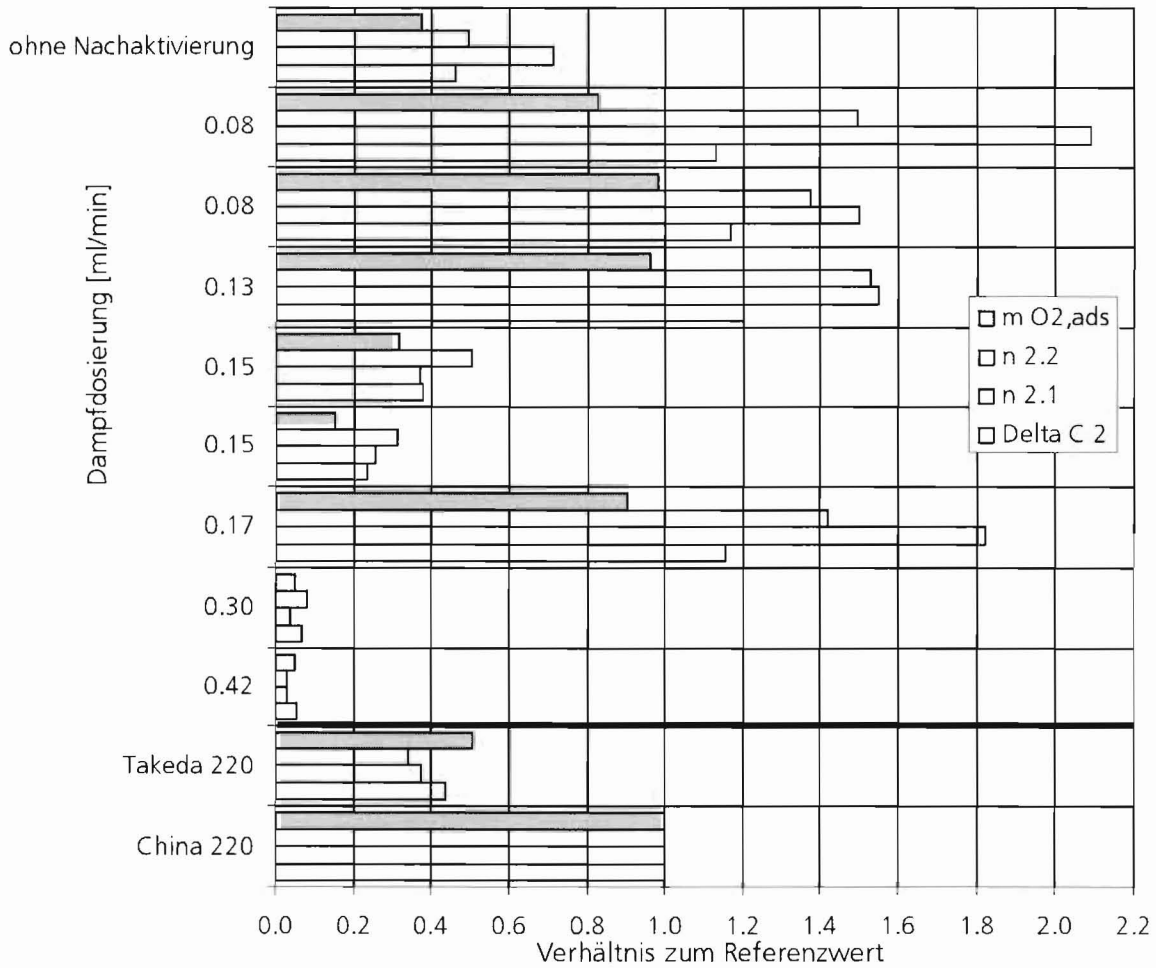


Abb. 8.28: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K3; Pyrolyse von Benzol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

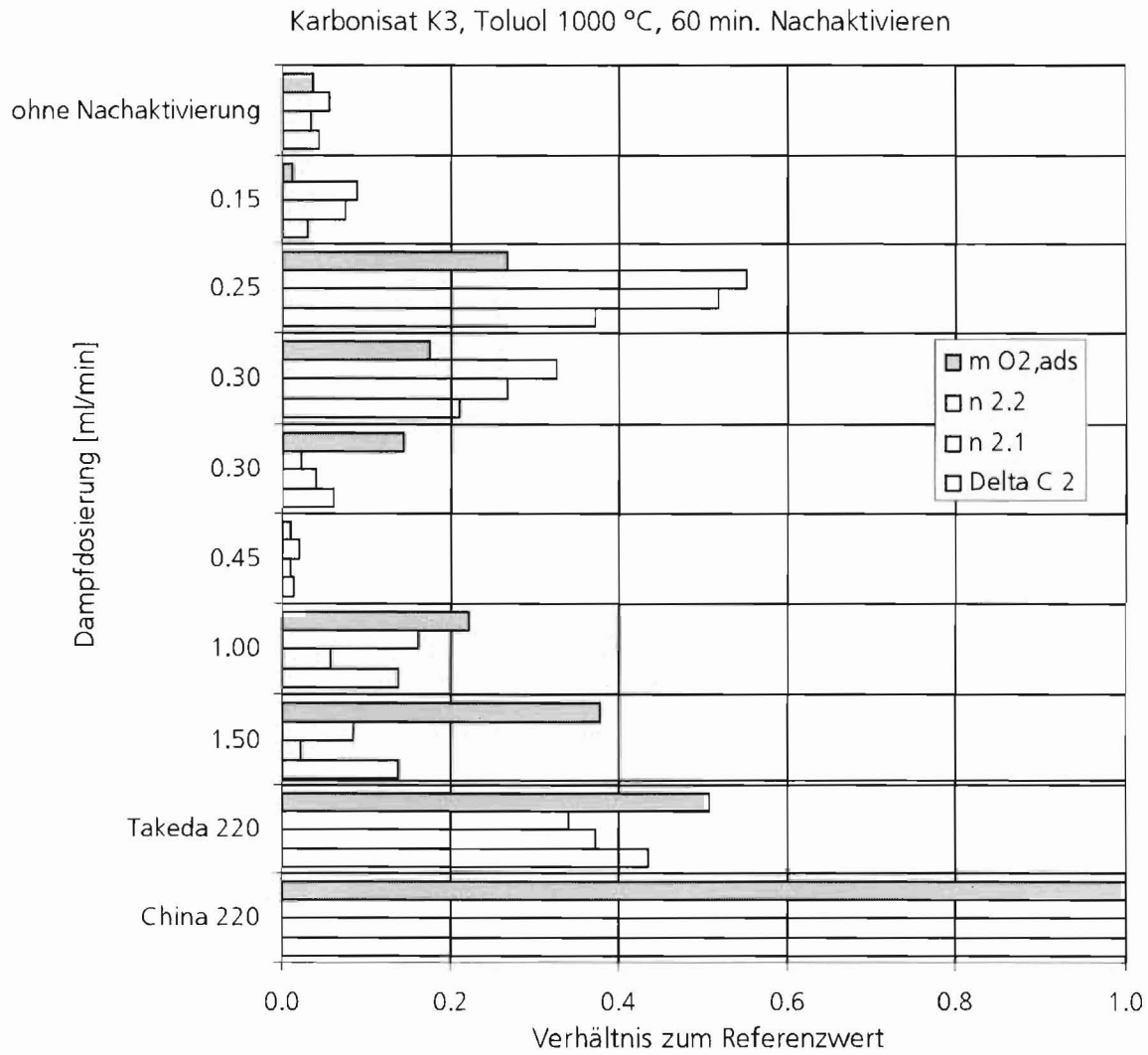


Abb. 8.29: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K3 Kapitel 6.2.2; Pyrolyse von Toluol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

Karbonisat K3, Xylol 1000 °C, 60 min. Nachaktivieren

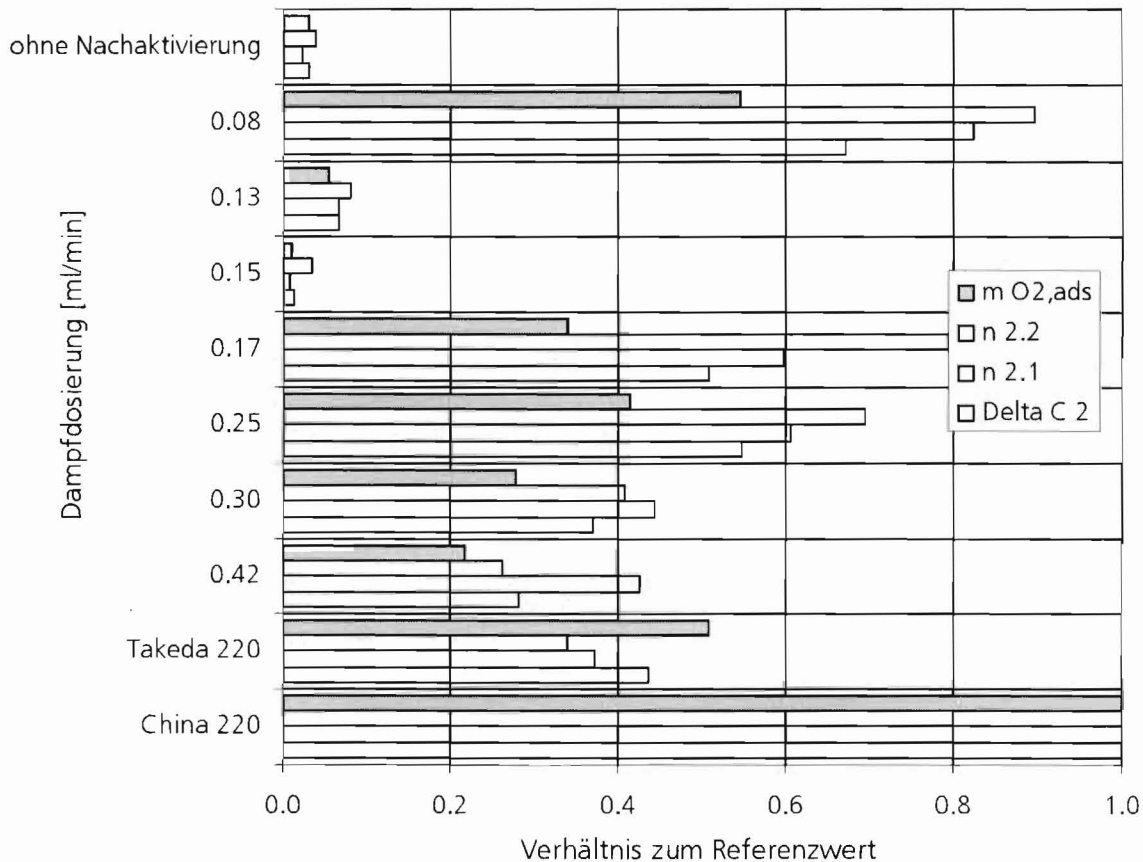


Abb. 8.30: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K3 Kapitel 6.2.2; Pyrolyse von Xylol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

Die Aktivierungen der mit Aliphaten getränkten, pyrolysierten Zwischenprodukte wurden mit jeweils 16 g Einsatzmenge durchgeführt. Durch diese Absenkung wird die Gefahr einer Dampfkonzentrations-Gradientenbildung innerhalb der Schüttung verringert.

Abb. 8.31 zeigt die Ergebnisse für das Produkt aus Karbonisat K4 und Cyclopentadien. Die Kennwerte liegen durchweg unterhalb des 0,2-fachen der Referenzwerte und sind damit ausnahmslos deutlich schlechter als die des nicht nachaktivierten Primärproduktes, deren Kennwerte teils leicht unterhalb ($m_{O_2,ads}$ und ΔC_2), teils auch oberhalb ($n_{2,2}$ und $n_{2,1}$) derjenigen der Takeda 220 liegen.

Die Versuche mit 0,02 und 0,05 ml/min. sind jeweils zweifach ausgeführt worden; zur Diskussion der auftretenden Schwankungen sei auf Kapitel 12 (S. 90) verwiesen.

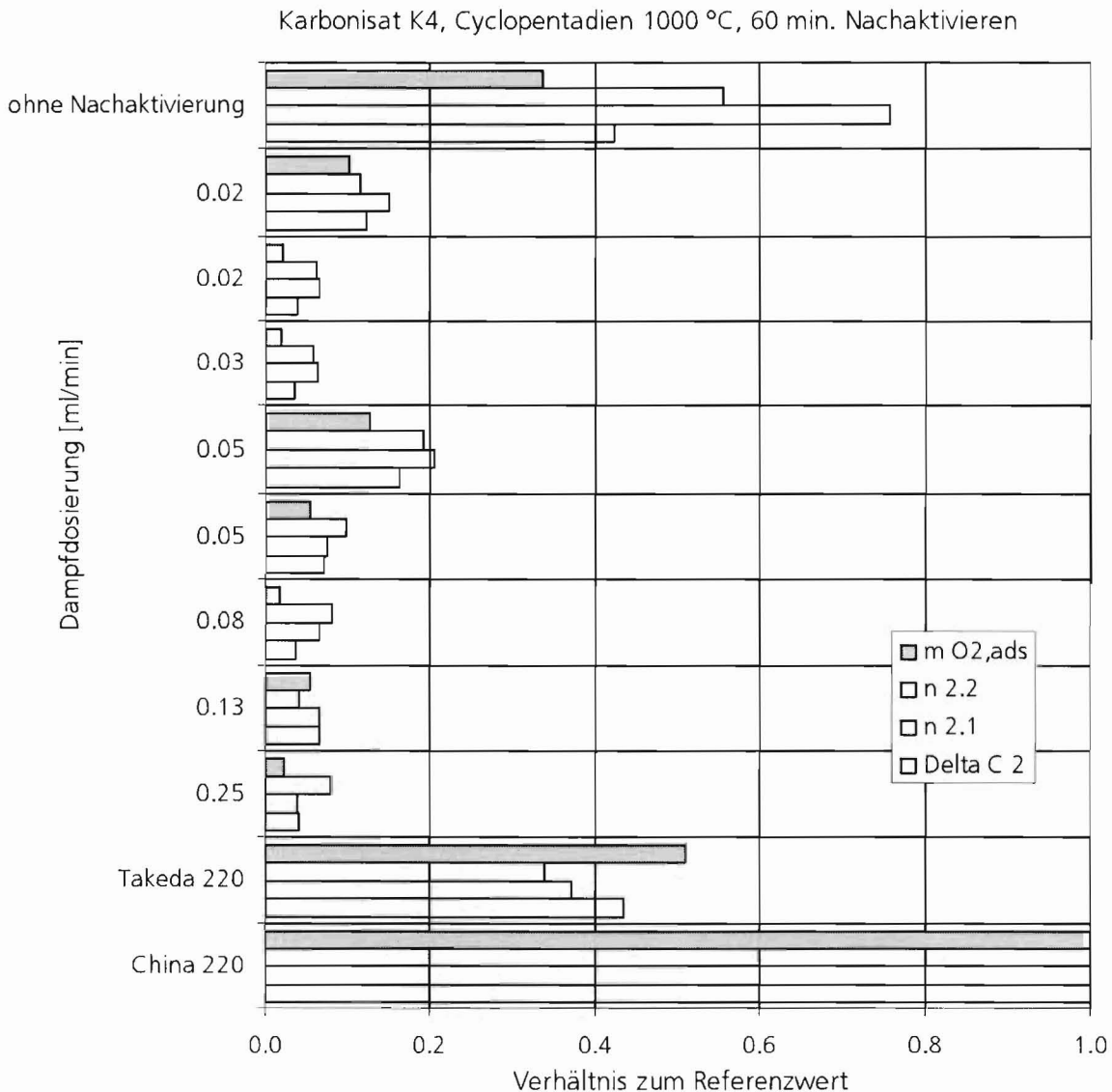


Abb. 8.31: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4; Pyrolyse von Cyclopentadien bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

In Abb. 8.32 sind die Ergebnisse einer zweiten Versuchsreihe mit Karbonisat K4 und Cyclopentadien dargestellt. Bei der gewählten Pyrolysetemperatur von 900 °C konnten mit Benzol bereits ohne Nachaktivierung interessante Ergebnisse erzielt werden (siehe Abb. 8.21, S. 52). Mit Cyclopentadien hingegen ergeben sich nur Kennwerte um das 0,2-fache der Referenzwerte, was auch durch Nachaktivierung nicht verbessert werden konnte.

Karbonisat K4, Cyclopentadien 900 °C, 60 min. Nachaktivieren

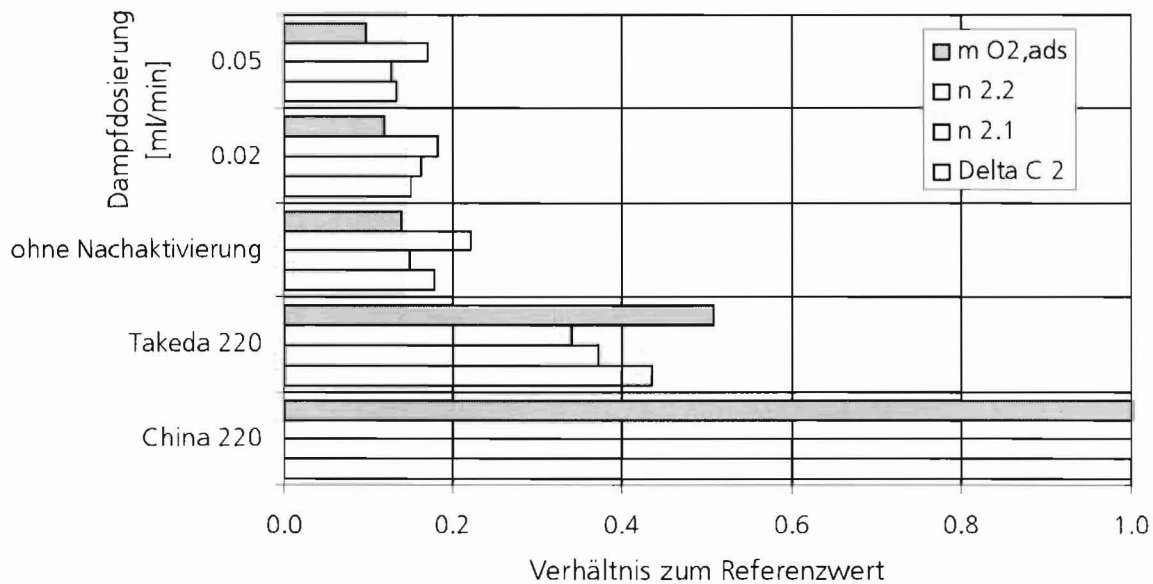


Abb. 8.32: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisat K4; Pyrolyse von Cyclopentadien bei 900 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

Abb. 8.33-Abb. 8.35 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihen mit den Alkoholen Ethanol, Isobutanol und n-Pentanol. Die statischen Parameter $m_{O_2,ads}$ und ΔC_2 erreichen maximal 18 bzw. 15 %, die kinetischen Größen $n_{2.2}$ und $n_{2.1}$ maximal 23 und 21 % der Referenzwerte. Durch Nachaktivierung konnten diese Ergebnisse nicht verbessert werden.

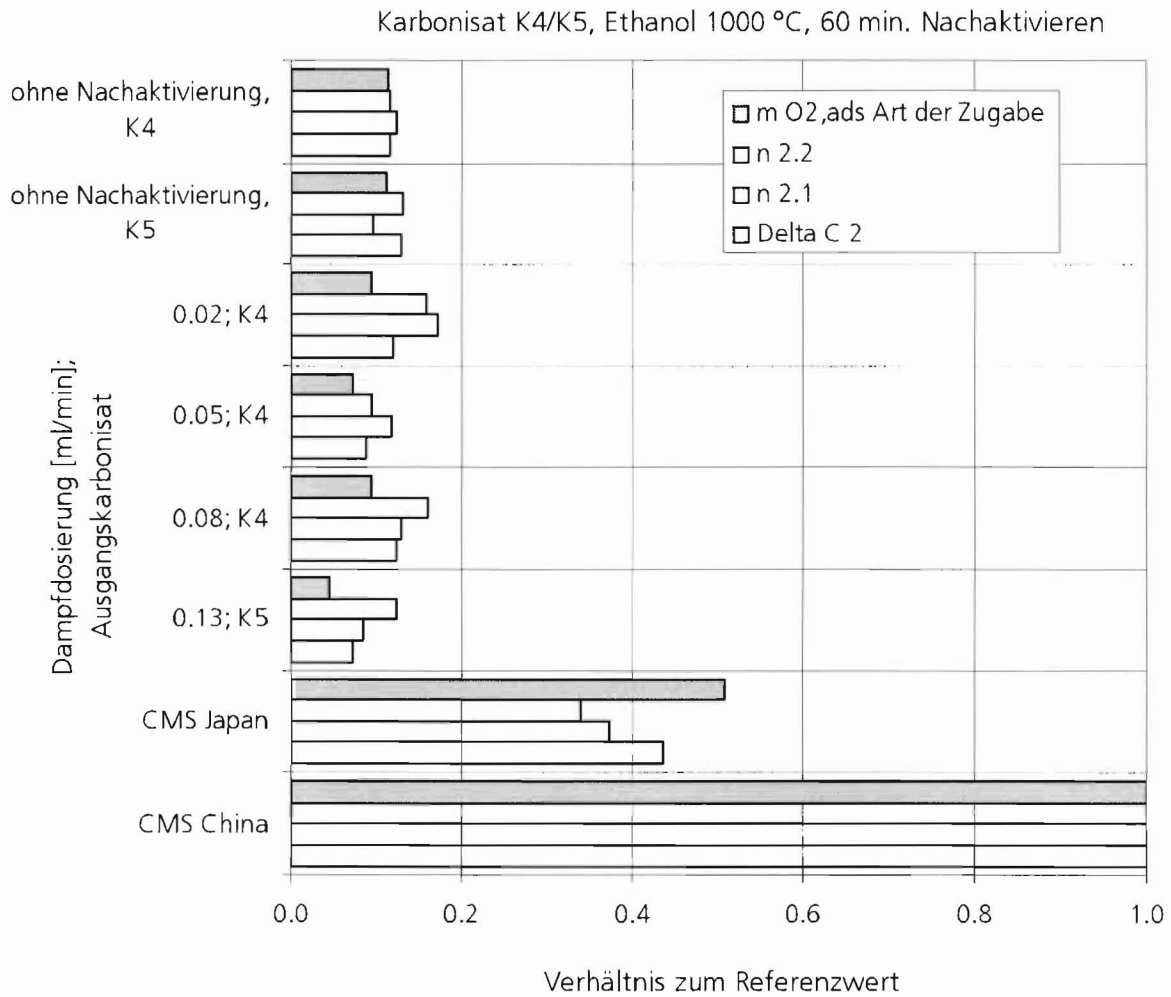


Abb. 8.33: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisate K4 und K5; Pyrolyse von Ethanol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

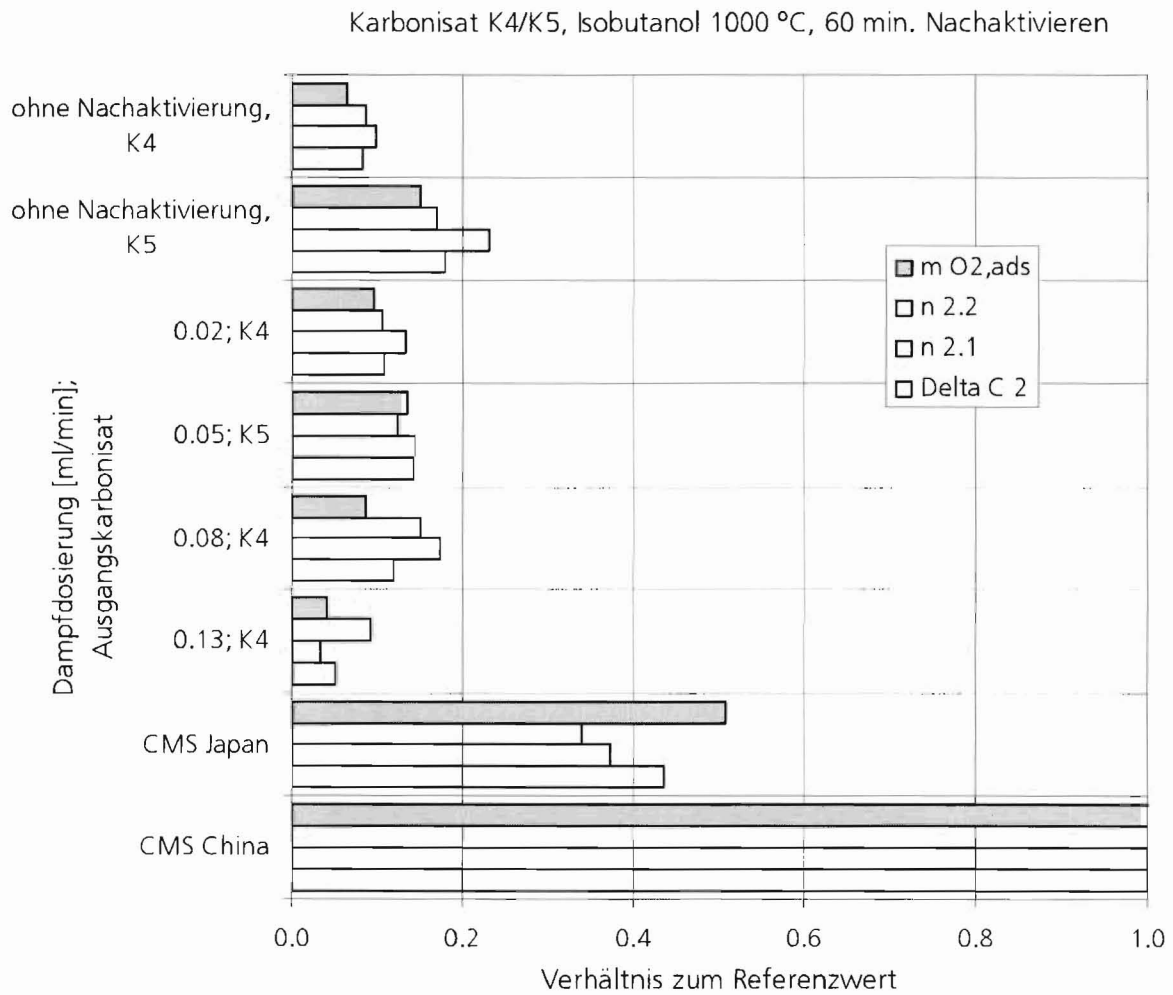


Abb. 8.34: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisate K4 und K5; Pyrolyse von Isobutanol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

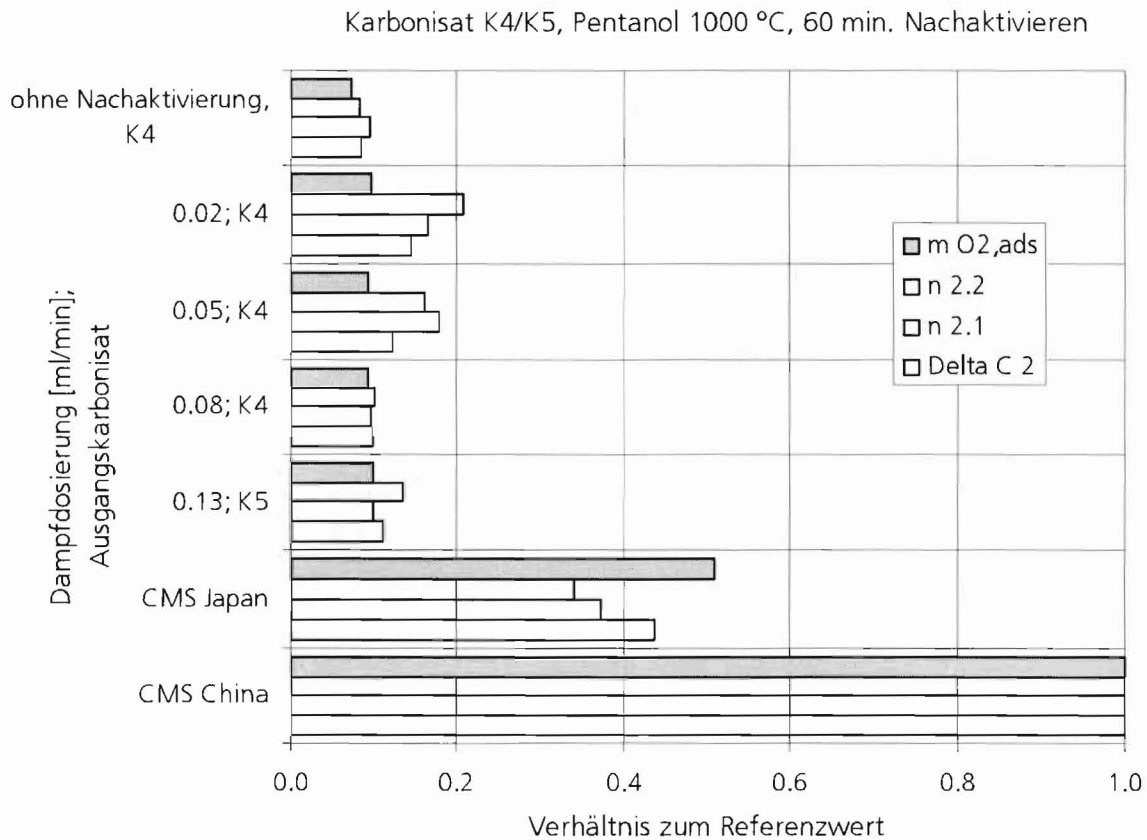


Abb. 8.35: Ergebnisse der Laborversuche Flüssigkeitscracken 2, Karbonisate K4 und K5; Pyrolyse von Pentanol bei 1 000 °C, mit Wasserdampf-Nachaktivierung über 60 min.

8.6.4 Schlussfolgerungen

Bei den durch Pyrolyse von BTX-Aromaten erzeugten Produkten zeigt die Nachaktivierung vielfach die erwünschte Verbesserung des Lufttrennungsverhaltens. Mit der kommerziellen CMS China 220 vergleichbare Ergebnisse ließen sich zwar nur mit Benzol erzielen. Unter Verwendung des deutlich weniger umweltbelastenden Xylols konnte jedoch durch die Nachaktivierung ein Material erzeugt werden, welches die Kennwerte der China 220 zu 80 % erreicht und damit deutlich bessere Testergebnisse aufweist als die kommerzielle Takeda 220.

Die Eigenschaften der durch Tränken mit aliphatischen Substanzen und anschließender Pyrolyse hergestellten Produkte ließen sich hingegen durch Nachaktivieren nicht verbessern.

Für die Umsetzung des Verfahrenskonzeptes in den Technikumsmaßstab wurde mit Cyclopentadien die am erfolgreichsten getestete aliphatische Pyrolysesubstanz ausgewählt. Da hierbei eine Nachaktivierung wie gezeigt eher kontraproduktiv sein kann, sollte nur eine einfache Pyrolyse ausgeführt werden. Insbesondere bei der Wahl aromatischer Einsatzstoffe wie Xylol stellt die Nachaktivierung jedoch eine interessante Verfahrensalternative zur Produktverbesserung dar.

9 Karbonisatherstellung

9.1 Einsatzstoffe der Karbonisatherstellung

Zur Karbonisatherstellung werden Buchenholzkohle als Kohlenstoffträger und Glucosesirup als wasserbasiertes Bindemittel verwendet (siehe 6.2.2, S. 14). Einerseits wird damit erzielt, dass das hergestellte CMS (abgesehen von der Pyrolysesubstanz) auf Derivaten nachwachsender Rohstoffe basiert. Andererseits kann hierdurch die am Institut vorhandene Infrastruktur und das Know-how zur Adsorbentienherstellung (siehe /Guderian-00/) optimal genutzt werden.

9.2 Maßstabslimitierende Faktoren

Die Projektarbeiten setzten die Verwendung einer ganzen Reihe von Labor- und Technikumsapparaturen voraus, die aufgrund des begrenzten Kostenrahmens nicht neu angeschafft werden konnten, sondern, so wie am Institut vorhanden, verwendet werden mussten. Einige dieser Apparate waren bereits bei der Antragstellung zur Verwendung eingeplant, andere kamen während der Projektlaufzeit dazu. Insbesondere im Zuge der Karbonisatherstellung resultierten daraus Maßstabslimitierungen, die nachfolgend aufgezeigt sind.

Die Herstellung von Karbonisaten erfolgt in einem 6-stufigen Verfahren, bestehend aus Mahlen des Kohlenstoffträgers, Trocknen des Mahlgutes, Vermischen des Mahlgutes mit einem Bindemittel, Formgebung, Trocknen und Karbonisieren. Zum Mahlen des Kohlenstoffträgers zählt zusätzlich noch eine Konditionierung des Mahlgutes.

Die Karbonisatherstellung erfolgt bis zum Trocknen für den Labor- und Technikumsmaßstab in identischen Apparaturen. Aus vorhergehenden Forschungsarbeiten⁶ ist bekannt, dass bei Verwendung wasserbasierter Bindemittel die Verwendung von Flachmatrizenpressen vorteilhaft ist. Diese wiederum sind nicht unterhalb des verwendeten und in Kapitel 9, S. 70 ff. beschriebenen Maßstabs verfügbar. Für die Versuche im Labormaßstab wurde daher jeweils eine Karbonisatcharge als Zwischenprodukt für eine Versuchsreihe hergestellt.

Bei der Herstellung von Formaktivkohle wird – vereinfacht ausgedrückt – beim Karbonisieren das Porensystem geschaffen, und nachfolgend werden beim Ak-

⁶ Unveröffentlichte Studien im Industrieauftrag, daher ohne Angabe einer Referenz

tivieren die Poren erweitert. Dies führt zu der für Aktivkohlen typischen breiten Porenradienverteilung. Diese ist bei CMS jedoch gerade unerwünscht. Die angestrebte bimodale Porenradienverteilung kann nur erzielt werden, indem die Kohlenstoffträger die trennwirksamen Submikroporen und das Bindemittel die Zugangsporen ausbildet. Dies wiederum bedeutet, dass die trennwirksamen Bereiche des CMS-Kohlenstoffgerüsts, die aus den Kohlenstoffträgerpartikeln gebildet werden, nur in ihren Außenbereichen mit vertretbaren Diffusionszeiten beladen werden können, da sich in ihrem Inneren ja kaum Zugangsporen befinden. Von der Theorie her ist daher zu erwarten, dass die kinetischen Eigenschaften der CMS mit zunehmender Partikelfeinheit besser werden. Dies führte zur Verwendung der nachfolgend beschriebenen Kolloidmühle, mit welcher nicht mehr als 2-3 kg Holzkohlepulver täglich mit den geforderten Feinheiten hergestellt werden konnte. Da erst die Verwendung dieser Mahltechnologie die Erzeugung zufrieden stellender CMS im Labormaßstab ermöglicht hatte, wurde die zur Verfügung stehende Labor-Kolloidmühle auch für den Technikumsmaßstab verwendet, wo sie naturgemäß zum maßstabslimitierenden Faktor wurde.

9.3 Mahlen des Kohlenstoffträgers

Das Feinvermahlen des Buchenholzkohlemehls wurde nahezu ausschließlich in der nachfolgend beschriebenen Weise als Nassmahlung ausgeführt. Einzige Ausnahme war die Herstellung des Karbonisates K3 (siehe Kapitel 6.2.2, S. 14); hier wurden Chargen zu je 100 g jeweils 40 min. in einer Laborkugelmühle gemahlen. Es wurde eine Korngröße ≤ 10 mm erzielt. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes und der mit der Nassmahlung vorhandenen besseren Alternative wurde dieses Vorgehen nicht weiter verfolgt.

Sämtliche Korngrößenbestimmungen wurden auf einem mittels Laserbeugung arbeitenden Partikelgrößen-Analysegerät durchgeführt (Typ »Mastersizer 2000« der Firma Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, UK). Abb. 9.1 zeigt beispielhaft die erzielte Partikelgrößenverteilung für das Vorprodukt des Karbonisats K3.

Volumen Mittelwert D[4,3]:	10.574 μm	Fit (gewichtet):	0.219 %	Breite der Verteilung:	3.445
Oberflächen Mittelwert D[3,2]:	3.953 μm	Spezifische Oberfläche	1.52 m^2/g		
d(0.1):	2.064 μm	d(0.5):	5.573 μm	d(0.9):	21.265 μm

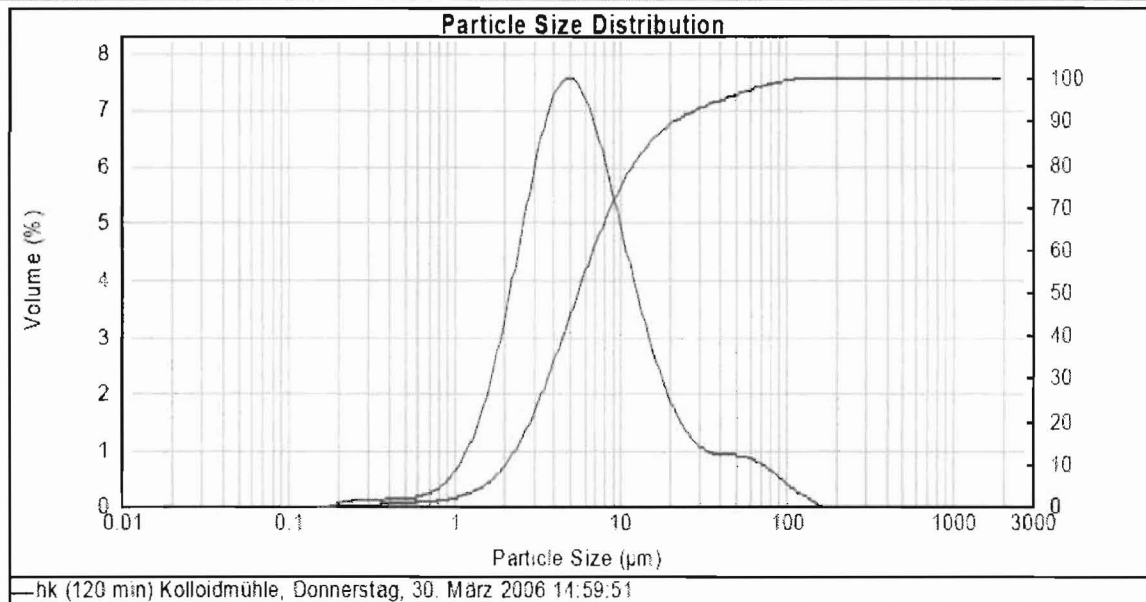


Abb. 9.1: Partikelgrößenverteilung des Karbonisats K3

9.3.1 Apparativer Aufbau und Mahlvorgang

Zur Nassmahlung wurde eine Pearlmühle von Typ GDD-24-35-912 der Firma EKK Freudenberg eingesetzt. Sie besitzt ein Mahlvolumen von 0,25 l und ist mit ihrer Peripherie in Abb. 9.2 gezeigt.

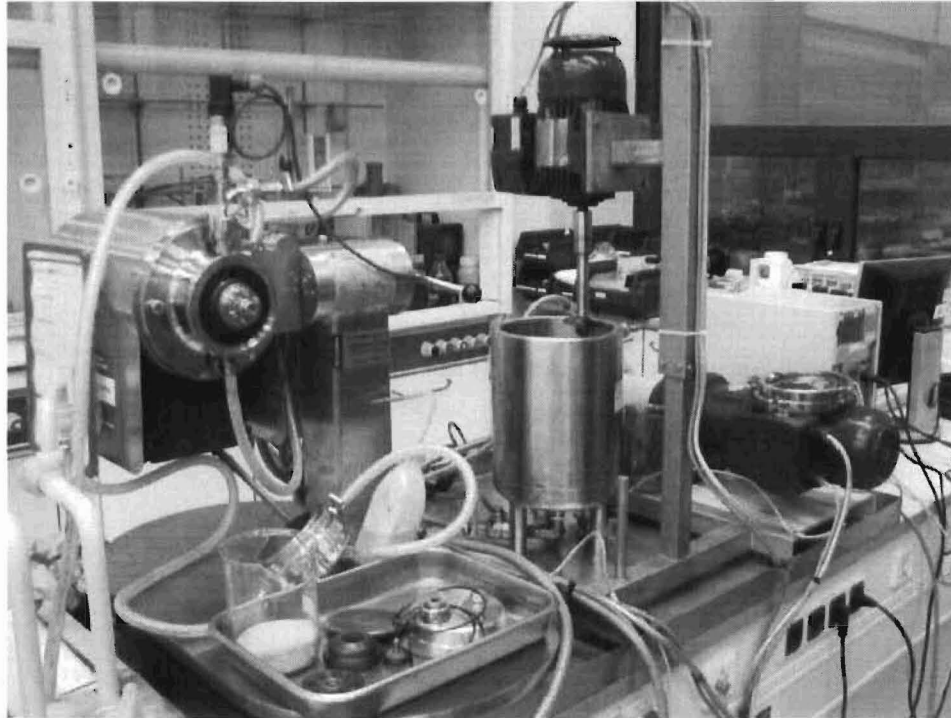


Abb. 9.2: Die zur Holzkohlezerkleinerung eingesetzte Kolloidmühle. (Links oben ist die eigentliche Mühle mit offengelegtem Mahlraum zu sehen, darunter die Aufsätze des Mahlraums einschließlich der Siebronde und einem Becherglas mit den Glasperlen. Mittig steht der Vorlagebehälter mit Rührer und rechts die Schlauchpumpe.)

Bei diesem Mahlverfahren wird der Einsatzstoff als wässrige Suspension in einem Vorlagebehälter vorgelegt und kontinuierlich gerührt. Über eine Schlauchpumpe wird kontinuierlich Suspension in den eigentlichen Mahlraum gefördert. Hier sorgt ein Scheibenrührer bei 3 000 U/min. für Umwälzung. Mahlkugeln, die in der Suspension rotieren, zerreiben das Mahlgut. Durch eine Siebronde, welche die Glasperlen zurückhält, wird kontinuierlich Suspension abgezogen und in den Vorlagebehälter zurückgeführt.

Als Mahlkugeln wurden »Silibeads«, Typ 4502 (Durchmesser 0,5-0,75 μm), der Sigmund Lindner GmbH, Warmensteinach, eingesetzt. Es wurden Chargen von je 1 kg Holzkohlemehl vermahlen. Während des Mahlvorganges wurden bei den ersten Mahlgängen stündlich Proben aus dem Vorlagebehälter gezogen, um die aktuell erzielte Feinheit mittels des oben beschriebenen »Mastersizers« zu bestimmen. Nachdem Erfahrungswerte für den Betrieb vorlagen, wurde jeweils über 3 h vermahlen und die Analytik auf eine Endkontrolle jeder einzelnen Charge reduziert.

9.3.2 Konditionierung des Mahlgutes

In ersten Versuchen zur Nassmahlung ohne Konditionierung ließ sich die Korngröße von $< 63 \mu\text{m}$ nur auf ca. $30 \mu\text{m}$ absenken.

Durch Zugabe eines Tensids (Igepal) zur Suspension konnte eine Korngröße von $10 \mu\text{m}$ erreicht werden.

Beim Nasszerkleinern von Feststoffen auf Korngrößen in der Größenordnung von $10 \mu\text{m}$ tritt häufig das Phänomen auf, dass die erzeugten feinen Partikel sich zu Agglomeraten zusammensetzen und so die effektive Zerkleinerungsleistung abgeschwächt wird. Dies kann von der Theorie her verhindert werden, indem das Zeta-Potenzial der Partikel (das elektrische Potenzial an der Oberfläche der bewegten Partikel) derart eingestellt wird, dass sich die Partikel soweit wie möglich gegenseitig abstoßen /Schubert-89/.

Mit Hilfe eines »Zeta-Sizers« vom Typ »Nano ZS« der Firma Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, UK, wurde das Zeta-Potenzial der Partikel bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht; Abb. 9.3 zeigt das Ergebnis.

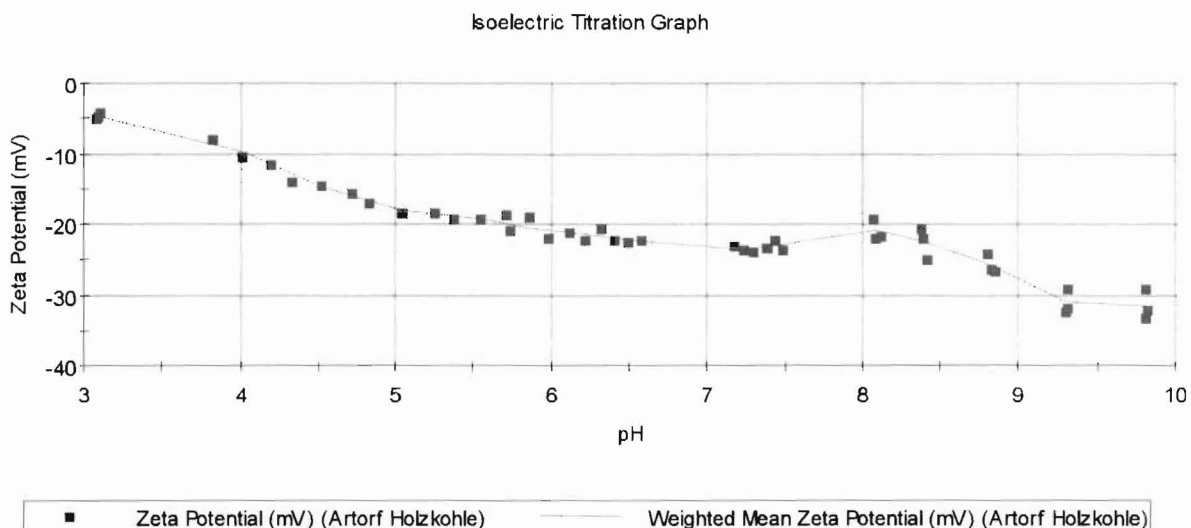


Abb. 9.3: Zeta-Potenzial einer Buchenholzkohlesuspension in Abhängigkeit von ihrem pH-Wert.

Wie aus der Abbildung deutlich wird, ergibt sich ein lokales Maximum des Zeta-Potenzial-Absolutwertes für $\text{pH } 7,3$. Ein höherer Absolutwert wird nur bei deutlich basischeren Bedingungen ($> \text{pH } 8,6$) erzielt; die hierzu einzutragenden Ionen finden sich jedoch nach der Karbonisierung als Asche im Zwischenprodukt wieder, die zur Vermeidung von Qualitätseinbußen ausgewaschen werden muss. Mahlversuche wurden daher bei $\text{pH } 7,3$ durchgeführt; sie lieferten eine Korngröße von $16 \mu\text{m}$.

Die einfache Zugabe eines Tensids führt also beim vorliegenden System zu kleineren erzielbaren Korngrößen als die Einstellung des Zeta-Potenzials und ist daher vorzuziehen.

9.4 Trocken des Mahlgutes

Die in der Kolloidmühle erzeugte Suspension wird unfiltriert als Suspension in einem Trockenschrank bei 105 °C eingedampft und getrocknet.

9.5 Mischgutherstellung

Beim Homogenisieren hochviskoser Pasten mit Feststoffeintrag sind häufig Agglomerate zu zerstören. Hierzu bieten sich bei diskontinuierlicher Fahrweise Knetzer an, da hier durch eine dreidimensionale Relativbewegung der einzelnen Stoffelemente zueinander und durch zusätzliche intensive Scherbeanspruchungen in engen Spalten Agglomerate aufgebrochen werden und eine homogene Verteilung der Einzelkomponenten erreicht wird /Schubert-86/.

Die Holzkohlepartikel werden daher in einem Technikums-Z-Knetzer der Firma Readco, York, PA, USA, der in Abb. 9.4 gezeigt ist, mit dem Bindemittel vermischt. Das Mischungsverhältnis beträgt etwa 63% Holzkohle / 37 % Bindemittel; das exakte Verhältnis wird nach haptischer Prüfung durch den Anlagenfahrer aufgrund von Erfahrungswerten eingestellt (das Mischgut muss sich mit der Hand zu formstabilen Gebilden formen lassen, die durch Zerreiben zwischen den Fingern wieder zerstörbar sind).

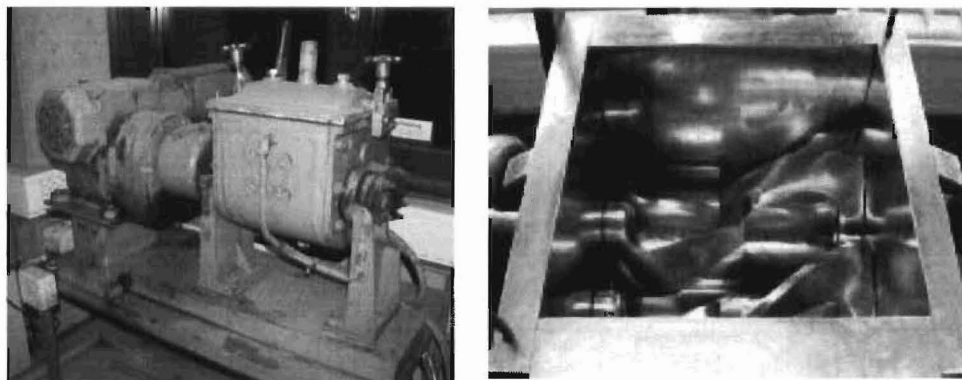


Abb. 9.4: Gesamtansicht und Verfahrensraum des verwendeten Z-Knetzers.

9.6 Formgebung

Zur Formgebung wird eine Technikums-Flachmatrizenpresse mit Dosiereinheit der Firma Amandus Kahl, Reinbeck, Typ 14 175, eingesetzt (Abb. 9.5).

Flachmatrizenpressen (»Kollergangpressen«) besitzen scheibenförmige Matrizen, durch welche das Gut mit Hilfe umlaufender »Kollerrollen« gepresst wird. Auf der Austragsseite der Matrize begrenzen synchron zu den Kollerrollen rotierende Messer die Länge der Formlinge. Zwischen Kollerrollen und Matrize verbleibt ein Freiraum, der »Kollerspalt«. Beim Pressen des zugeführten Guts über den Kollerspalt in die Matrizenbohrungen wird die Masse geknetet, was zu einer zusätzlichen Vermischung führt. Durch einen Austausch der Matrize und Umjustieren des oben genannten Messers ist eine Umstellung zwischen verschiedenen Formlingsabmessungen realisierbar.

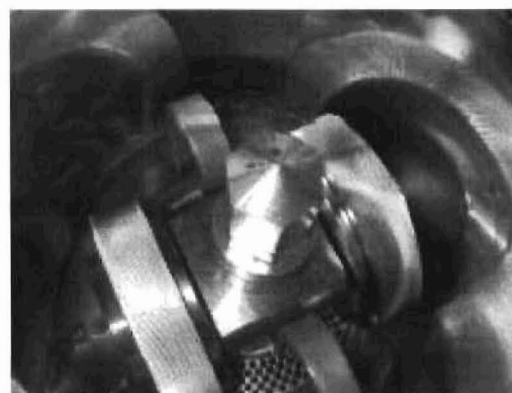
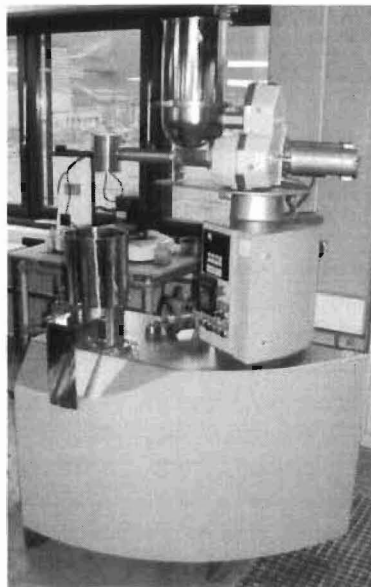


Abb. 9.5: a) Gesamtansicht, Verfahrensraum b) ohne und c) mit Kollerrollen sowie d) Austragsbereich der verwendeten Flachmatrizenpresse.

Die verwendete Flachmatrizenpresse ist über den Lieferumfang hinaus mit einer Druckluftzufuhr im Austrag versehen, welche das Zusammenkleben der erzeugten Rohformlinge weitgehend unterbindet (Abb. 9.5.c).

Bei der Produktion von Karbonisat-Rohformlingen mit 2 mm Durchmesser ist ein Durchsatz von 3 kg/h realisierbar. Zur Erzielung definierter Produkteigenschaften ist eine minimale Produktionsmenge von etwa 10 kg notwendig.

9.7 Rohformlingstrocknung

Würden die Rohformlinge ohne Vorbehandlung in den 500 °C heißen Karbonisator gegeben, so würde der Wasseranteil des Bindemittels explosionsartig verdampfen und die Struktur der Formlinge zerstören. Daher ist eine schonende Trocknung als Vorbehandlung notwendig /Guderian-00/. Die Rohformlinge werden daher zunächst 16 Stunden bei 80 °C und anschließend eine Stunde bei 105 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Bei diesem Prozess entweicht das in dem Bindemittel enthaltene Wasser bis auf eine Restfeuchte von ca. < 1% Gew.-% aus den pelletierten Formlingen und das Produkt härtet aus. Es erreicht eine Rütteldichte von 600-650 g/l.

Zudem wird durch die Trocknung eine begrenzte Lagerstabilität erzeugt, sofern ein hinreichender Luftabschluss gewährleistet werden kann (die Trockenformlinge sind hygroskopisch).

9.8 Karbonisierung (Pyrolyse)

Werden die Trockenformlinge bei Temperaturen um 400-600 °C pyrolysiert, so geschieht im Wesentlichen zweierlei:

- die Trockensubstanz des Bindemittels zersetzt sich unter Ausbildung eines Kohlenstoffgerüsts, welches sich fest mit dem Kohlenstoff der Holzkohle verbindet, und
- die nach dem Trocknen noch im Holzkohleanteil der Trockenformlinge verbliebenen flüchtigen Bestandteile entweichen bzw. spalten sich aus der Holzkohle ab, werden ausgetrieben und bilden so ein primäres Porensystem aus.

Die Resultate sind bei geeigneter Versuchsführung unter Umgebungsluft lagerstabile Formlinge mit einem hohen Gehalt an graphitischem und amorphem Kohlenstoff (daher die Bezeichnung »Karbonisierung«), hohen Festigkeitskennwerten und einem primären Porensystem.

9.8.1 Anlagenaufbau

Die Karbonisierung wurde in diesen Versuchen in einer für die Formaktivkohleherstellung ausgelegten Drehrohr-Technikumsanlage durchgeführt, die auch zur Flüssigkeitspyrolyse (siehe Kapitel 10, S. 81 ff.) eingesetzt wurde.

Herzstück der Technikumsanlage ist ein Drehrohrreaktor der Baureihe Xrotate der Fa. Xerion Advanced Heating Ofentechnik GmbH, Freiberg. Das Arbeitsrohr besitzt eine Länge von 2 200 mm und einen Innendurchmesser von 200 mm bei einer beheizten Länge von 1 200 mm. Eine indirekte dreizonige Mantelheizung ermöglicht eine Arbeitsrohrtemperatur von bis zu 1 100 °C. Der Neigungswinkel ist zwischen -10 und $+10$ ° einstellbar; bei der gewählten diskontinuierlichen Fahrweise wird die Neigungsverstellung jedoch nur zum Austrag des aktivierten Produktes, aber nicht während der Karbonisierungen/Aktivierungen genutzt.

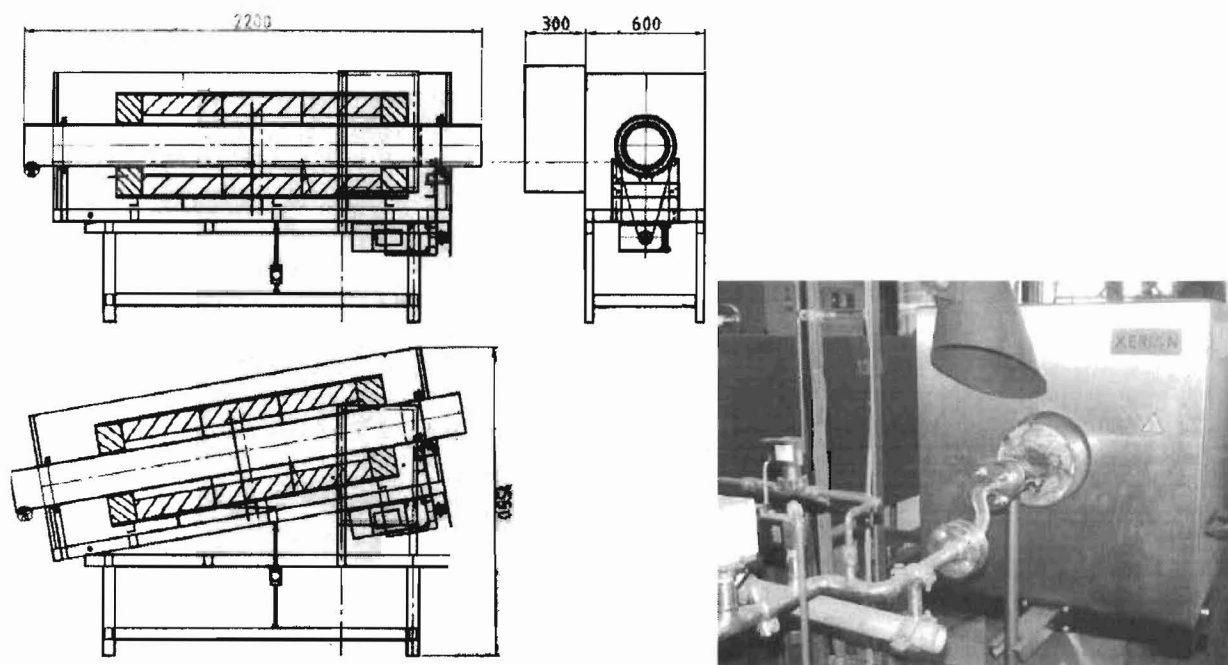


Abb. 9.6: a) Skizze und b) Vorderansicht des verwendeten Drehrohrreaktors.

Um eine gleichmäßige Behandlung aller Einzelformlinge zu gewährleisten, sind innerhalb des Drehrohres Hubschaufeln angebracht, welche die Ausbildung einer formstabilen Schüttgutschicht verhindern und sowohl für eine radiale als auch für eine axiale Durchmischung der Drehrohrfüllung sorgen. Abb. 9.7 zeigt die Hubschaufeln im kalten Reaktor sowie während des laufenden Drehrohrbetriebs.



Abb. 9.7: Innenansicht des Drehrohrreaktor-Arbeitsrohres mit Hubschaufeln beim kalten Ofen und im laufenden Betrieb

Zur Inertisierung wird Stickstoff durch den Reaktor geleitet, der in dem in Abb. 9.8 gezeigten, bei Aktivierungen als Verdampfer fungierenden Röhrenofen vorgewärmt wird. Die Dosierung des Stickstoffs geschieht manuell über Nadelventile und Schwebekörperdurchflussmesser.

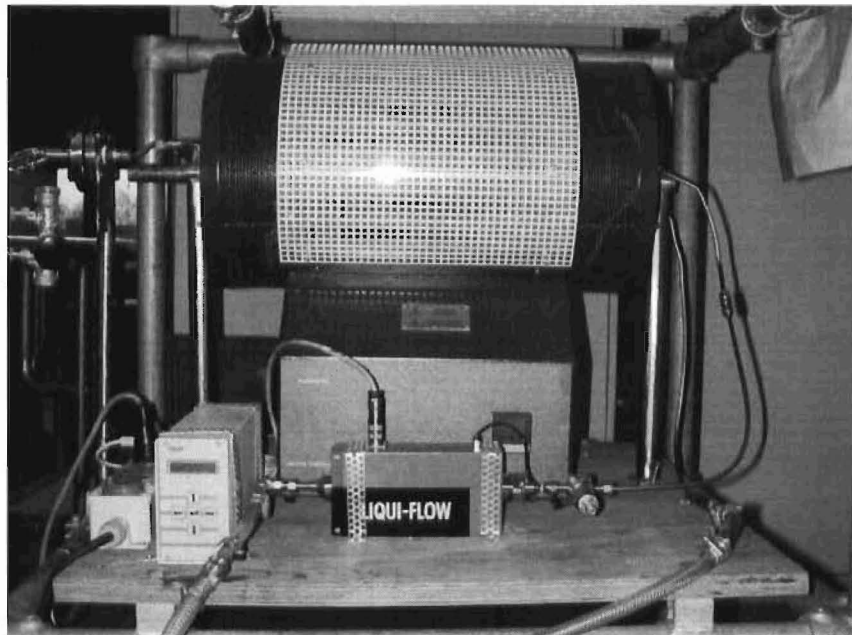


Abb. 9.8: Verdampfer-Gasvorwärmer-Einheit mit Wasserdosierung und deren elektronischer Steuerung.

Die Rohstoffaufgabe erfolgt beim Karbonisieren an der Gasaustrittsseite in das kalte, geöffnete Drehrohr. Das Drehrohr wird an dieser Seite nach oben geneigt

und rotiert in Betriebsdrehrichtung; eine Eintragungsschnecke fördert das Aufgabegut in den Verfahrensraum. Zum Feststoffaustrag wird der Reaktor im abgekühlten Zustand in entgegengesetzte Richtung geneigt und rotiert gegen die Betriebsdrehrichtung; die vorher erwähnte Schnecke fungiert nun als Austragschnecke.

Der Gasaustrag des Reaktors führt zunächst in einen wassergefüllten Abscheider, in welchem kondensierbare Bestandteile (insbesondere Teere) aus dem Gasstrom entfernt werden, um ein Zusetzen der abschließenden thermischen Nachverbrennung (TNV) vom Typ H4/250-M der Firma Meister Industrieheizungen, Neuenrade, zu verhindern. Abb. 9.9 zeigt beide Anlagenkomponenten.

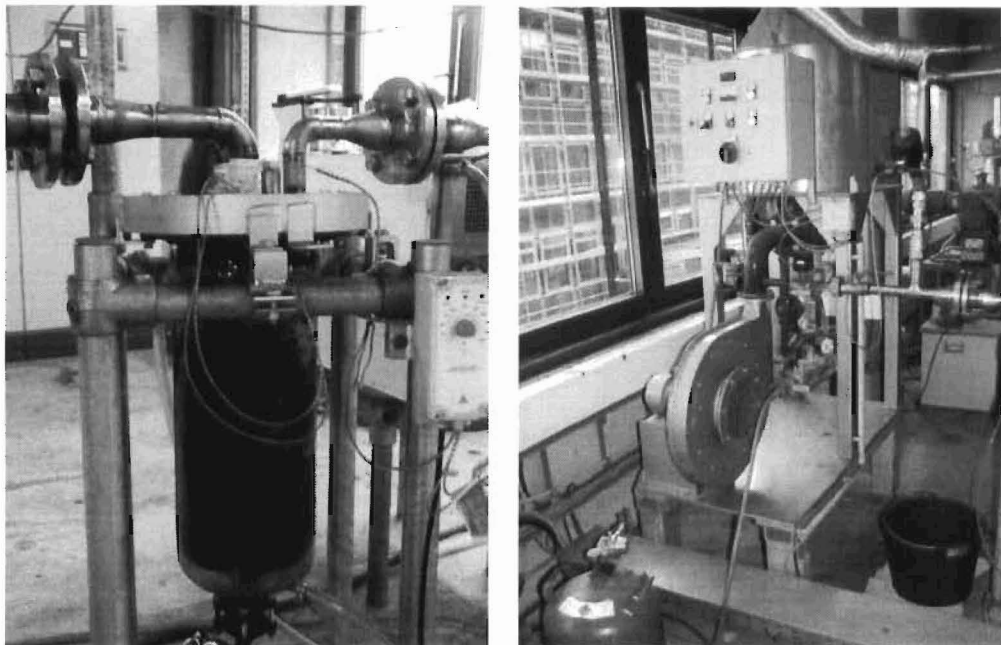


Abb. 9.9: a) Abscheider und b) thermische Nachverbrennung der Drehrohranlage

9.8.2 Durchführung der Karbonisierung

Die Karbonisierung wurde mit einer Füllmenge von 3 kg Trockenformlingsmasse bei einer Temperatur von 500 °C über 50 min. durchgeführt. Da die Feststoffaufgabe und -entnahme bei Raumtemperatur erfolgt, sind die Formlinge während der Aufheiz- und Abkühlphase ebenfalls den Reaktortemperaturen ausgesetzt (Aufheizrate: 10 K/min). Der Stickstoffstrom betrug 500 Nl/h. Die hergestellten Karbonisate sind in Kapitel 6.2.2 (S. 14) beschrieben.

10 CMS-Herstellung im Technikumsmaßstab

Für die CMS-Herstellung im Technikumsmaßstab wurde das in den Laborversuchen erfolgreichste aromatenfreie Verfahren, die Herstellung von Holzkohlemehl-Karbonisat mit anschließendem Flüssigkeitscracken von Cyclopentadien, ausgewählt. Der ursprünglich nicht vorgesehene Zerkleinerungsschritt wurde dabei, wie bereits im Kapitel 9.2 (S. 70) ausgeführt, zum maßstabslimitierenden Faktor. Je Ansatz wurden 3 l Trockenformlinge zur Karbonisierung verwendet.

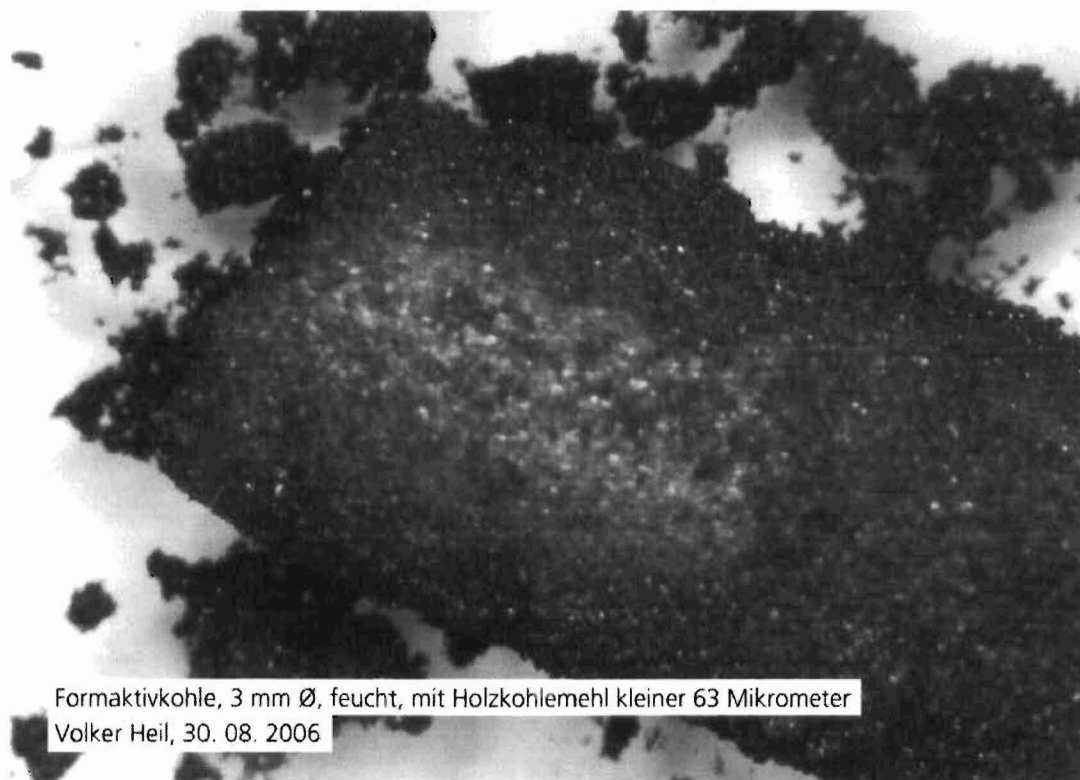
10.1 Versuchsdurchführung

10.1.1 Karbonisatherstellung und Tränken

Die Karbonisatherstellung folgte dem in Kapitel 8.6 (S. 56 ff.) geschilderten Vorgehen. Die Buchenholzkohle wurde ohne Zugabe von Detergentien bis auf eine Korngröße $70\% < 16\ \mu\text{m}$ vermahlen. Auf die Vermahlung auf $70\% < 10\ \mu\text{m}$ wie bei Karbonisat K3 (siehe Kapitel 6.2.2, 14) musste verzichtet werden, da die dafür notwendige Trockenmahlung in 100 g-Chargen in einer Laborkugelmühle für die benötigten Holzkohlemengen deutlich zu aufwändig war.

Zum Tränken wurde das nach seiner Erzeugung luftdicht verschlossen gelagerte Karbonisat 5 min. in Cyclopentadien getaucht, auf einem Papierfilter abgetropft und in ersten Versuchen ohne Zeitverzug in der nachfolgend beschriebenen Weise in den Drehrohrreaktor gegeben. Diese Versuche führten jedoch zu nur wenig aussagekräftigen Ergebnissen, da die Feuchtigkeit des getränkten Karbonisats zu einem undefinierten Eintragsverhalten in den Reaktor führte: ein Teil der Formlinge blieb bis zum Versuchsende an den Wänden des Vorlagebehälters haften.

Um ein schüttfähiges Aufgabegut zu erhalten, wurden daher die feuchten Formlinge nach dem Abtropfen bis zur Fließfähigkeit mit trockener Pulveraktivkohle vermischt. Es bildet sich eine außen trockene Pulverhülle um die Pellets, welche diesen eine gute Schüttfähigkeit verleiht. Abb. 10.1 verdeutlicht den Effekt in einer lichtmikroskopischen Aufnahme aus einem Vorversuch. Die so präparierten Formlinge ließen sich problemlos in die Drehrohrapparatur eintragen; die Pulveraktivkohle fällt im Reaktor ab. Es wurde Pulveraktivkohle gewählt, da diese unter den Pyrolysebedingungen keine gasförmigen Pyrolyseprodukte freisetzt (wie dies beispielsweise bei Holzkohlemehl der Fall wäre) und sich gemeinsam mit dem Produktabrieb der Formlinge nach dem Crackprozess als Unterkorn abziehen und wieder einsetzen lässt.



Formaktivkohle, 3 mm Ø, feucht, mit Holzkohlemehl kleiner 63 Mikrometer
Volker Heil, 30. 08. 2006

Abb. 10.1: Feuchtes Aktivkohlepellet (NORIT R2030, Durchmesser 3 mm), welches zur Erhöhung der Fließfähigkeit in Holzkohlemehl < 63 µm gewälzt wurde.

10.1.2 Flüssigkeitscracken

Das Flüssigkeitscracken wurde in der in Kapitel 9.8 (S. 77 ff.) beschriebenen Drehrohranlage durchgeführt. Während beim Karbonisieren im Drehrohrreaktor die Trockenformlinge mit dem Reaktor aufgeheizt werden konnten, musste für das Flüssigkeitscracken eine Möglichkeit gefunden werden, das getränkte Karbonisat bei Betriebstemperatur aufzugeben. Hierzu wurde der in Abb. 10.2 gezeigte Aufgabebehälter konstruiert. Das getränkte Gut wird in den Behälter eingefüllt, und dieser wird exzentrisch an dem gasaustragsseitigen Drehrohr-Abschlussflansch angebracht. Während der Aufheizphase rotiert das Drehrohr entgegen seiner eigentlichen Betriebsdrehrichtung (ein Betrieb ohne Drehung kann zu Durchbiegungen des Rohres führen und ist daher zu vermeiden); durch die Neigung des Aufgabebehälters wird ein Austrag der Formlinge vermieden. Ist die Zieltemperatur des Reaktors erreicht, wird seine Drehrichtung umgekehrt, und die Formlinge fallen (wiederum aufgrund seiner Neigung) aus dem Aufgabebehälter in die Randzone des Drehrohrs, von wo sie durch die bereits erwähnte Ein- und Austragsschnecke in den heißen Verfahrensraum transportiert werden. Der Austrag wird durch Einleiten eines Stickstoffstromes in den Krümmer des Aufgabebehälters mechanisch unterstützt.

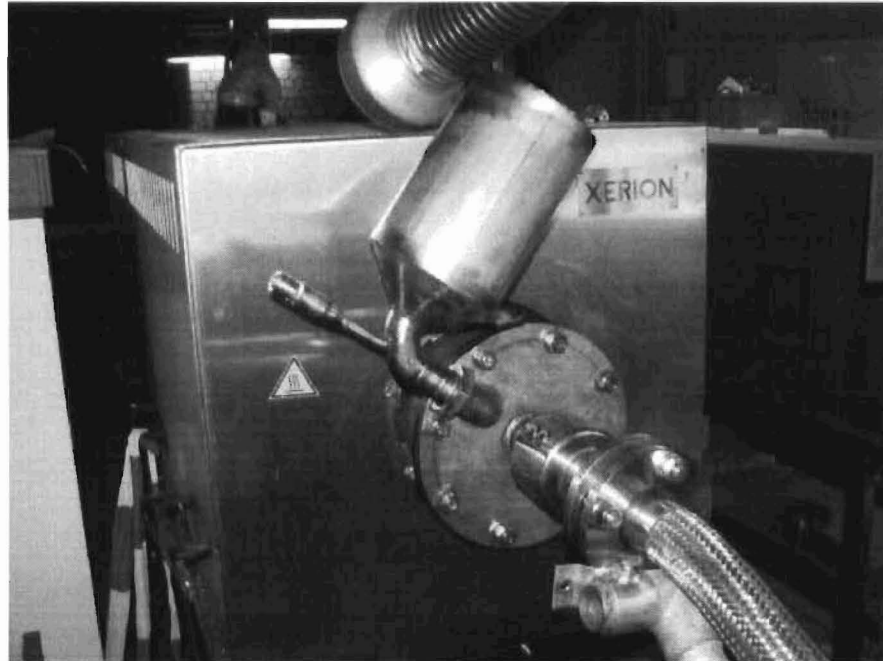


Abb. 10.2: Aufgabebehälter der Drehrohranlage für das Flüssigkeitscracken mit Stickstoffanschluss im Krümmer

Zum Flüssigkeitscracken wurde über 15 min. eine Temperatur von 1 000 °C gehalten.

Anschließend wird die Drehrichtung des Reaktors erneut umgekehrt, der Reaktor wird um einige Grad in Austragsrichtung geneigt, und das Produkt wird so durch die Ein- und Austragschnecke in den nicht beheizten und nicht isolierten Aufgaberaum des Drehrohrs gefördert. Nachdem der (jetzt entleerte) heiße Bereich auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der Reaktor geöffnet, das Produkt wird ausgetragen und luftdicht abgeschlossen gelagert.

10.2 Versuchparameter und Ergebnisse

Die oben beschriebene Apparatur zur Aufgabe der getränkten Karbonisate und der zugehörige Verfahrensablauf wurden zunächst in einer eigenen Vorversuchsreihe entwickelt und optimiert. Es sollte sich eine Versuchsreihe mit Cyclopentadien-getränktem Karbonisat K4 anschließen.

Hierzu wurden 3 l getränktes Karbonisat im Aufgabebehälter vorgelegt. Dies entspricht der Füllmenge, mit welcher der Reaktor zur Dampffaktivierung bei der Aktivkohleherstellung erfolgreich betrieben wird. Im Zuge der genannten Optimierungen konnte in einem letzten Versuch ohne Aktivkohlepulverummantelung der Pellets ein Großteil des Aufgabeguts in den Reaktor eingetragen wer-

den, auch wenn ca. merkliche Reste (ca. 14 %) im Aufgabeebehälter zurückblieben. Dieses Produkt wird nachfolgend mit »T1« bezeichnet.

Nachfolgend wurde der Versuch mit Aktivkohlepulverummantelung wiederholt; das Produkt wird im Folgenden unter der Kennung »T2« behandelt. Der Eintrag in den Drehrohrreaktor verlief problemlos. Durch die bei der Pyrolyse spontan entstehenden Dampfmengen war das Abgasführungssystem der Anlage jedoch überfordert, so dass keine weiteren Versuche mit dieser Karbonisatmenge durchgeführt werden konnten. Daraufhin wurde die Aufgabemenge auf 300 ml Schüttung verringert (Produkt »T3«), was jedoch nicht zu einer hinreichenden Entlastung des Abgassystems führte. Die Versuche im Drehrohrtechnikum wurden daraufhin eingestellt.

Die Basisdaten der verschiedenen Produkte sind in Tab. 10.1 zusammengestellt.

Tab. 10.1:

Eckdaten der im Technikum erzeugten Proben

Probe	Schüttvolumen Karbonisateinsatz [ml]	Herstellung mit Aktivkohlepulver ummantelung	Masse Produkt [g]	Schüttvolumen n Produkt [ml]
T1	3.000	nein	406	610
T2	3.000	ja	474	705
T3	300	ja	95	125

11 CMS-Anwendung im Technikumsmaßstab

11.1 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

Zur Überprüfung der im Technikum erzeugten Produktqualitäten wurde eine Druckwechseladsorptionsanlage im kleinen Technikumsmaßstab aufgebaut, die in Abb. 11.1 abgebildet ist.

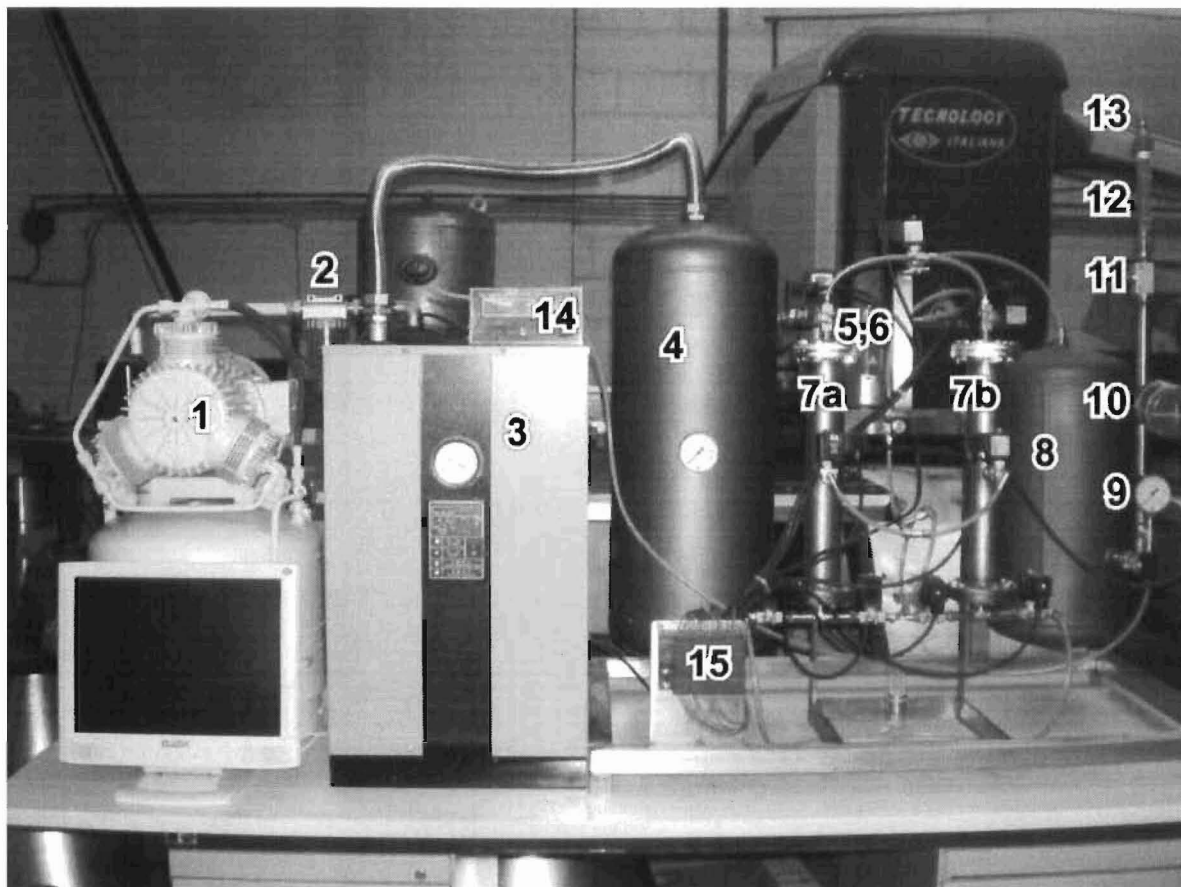


Abb. 11.1: Gesamtansicht der Technikums- Druckwechseladsorptionsanlage

Umgebungsluft wird zunächst im ölfreien Kompressor [1] verdichtet und in einem Ölabscheider [2] und einem Kältetrockner [3] gereinigt. Aus dem anschließenden Vorlagebehälter [4] wird die Druckluft über einen Grobfilter [5] und einen 0,01 μm -Feinstfilter [6] wechselseitig in einen der beiden PSA-Zylinder [7a] und [7b] geleitet, von wo sie in den N_2 -Behälter [8] gelangt. Über eine Mess-

und Regelstrecke, bestehend aus Druckmessgerät [9], Volumenstrommesser (druckunabhängig arbeitendes Mass-Flow-Meter) [10], Nadelventil [11], zweitem Volumenstrommesser (Rotameter) [12] und Auslass [13] wird der erzeugte Stickstoff in die Umgebungsluft entlastet. Das Konzentrationsmessgerät [14] greift ebenfalls in dieser Mess- und Regelstrecke ein. Die Magnetventile zur Steuerung der oben beschriebenen Adsorptions- und Regenerationszyklen werden durch eine SPS Siemens 7-200 [15] gesteuert.

Die PSA-Zylinder, die in Abb. 11.2 mit ihren Magnetventilen noch einmal gezeigt sind, besitzen bei 54 mm Innendurchmesser ein Volumen von jeweils 870 ml. Bei den Versuchen wurde ober- und unterhalb der CMS-Schüttung auf 20 mm Höhe Aluminiumoxid eingebracht, um die Restfeuchte abzutrennen.

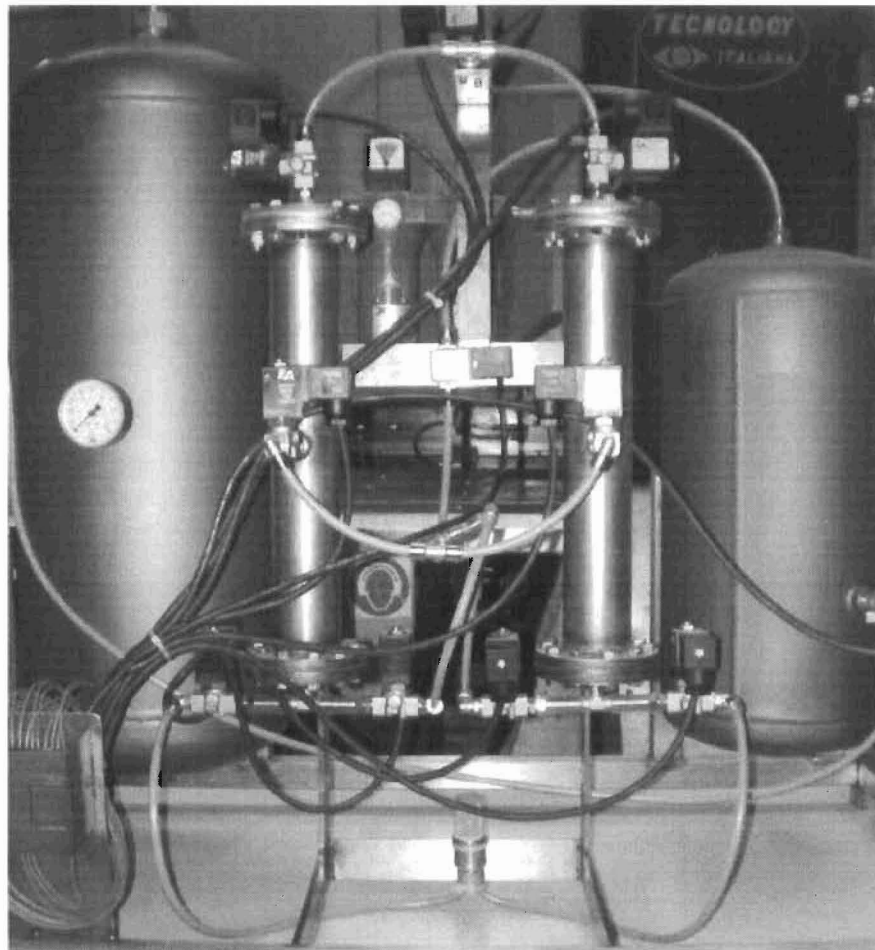


Abb. 11.2: Die PSA-Zylinder der Technikums-Druckwechseladsorptionsanlage mit Magnetventilen und deren SPS. Im Hintergrund die Vorratsbehälter für Luft und Stickstoff sowie die beiden Luftfilter.

Bei Versuchen mit den kommerziellen CMS Takeda 220 und China 220 zeigte sich, dass die »Referenzreinheit« von 99,5 % (siehe Kapitel 6.3, S. 15) am besten bei Drücken von 9 bar im Luftvorlagebehälter [4] und 6 bar im Stickstoffspeicher [8] erzielt werden können. Diese Werte wurden daher auch für die Versuche mit den im Projekt hergestellten Proben eingestellt. Sofern notwendig, wurde auftretender Leerraum mit Inertmaterial (Styropor) aufgefüllt. Es wurde ein Volumenstrom von 2,48 Nl/min (gemessen an der Mess- und Regelstrecke [9-13]) durchgesetzt.

11.2 Versuchsergebnisse

Abb. 11.3 zeigt die Ergebnisse der Lufttrennungsversuche. Die mit Aktivkohlepulverummantelung hergestellte Probe T2 weist mit durchschnittlich 81,6 Vol.-% N₂ (Durchschnitt im Plateau ab 22 min. Versuchszeit) eine leicht höhere Stickstoffreinheit auf als Probe T1; akzeptable Reinheiten (99,5 Vol.-%) werden jedoch nicht erreicht. Die Ergebnisse der Probe T3 sind aufgrund der im Vergleich zu den anderen Proben deutlich geringeren Füllmenge nicht direkt mit diesen zu vergleichen. Es fällt jedoch auf, dass sie trotz deutlich geringerer Füllmenge (ca. 20 % der anderen Proben, siehe Tab. 10.1, S. 84) mehr als 60 % der von T1 und T2 erreichten N₂-Konzentrationsdifferenz erzielt, wie Tab. 11.1 zeigt.

Lufttrennung in der Technikums-PSA

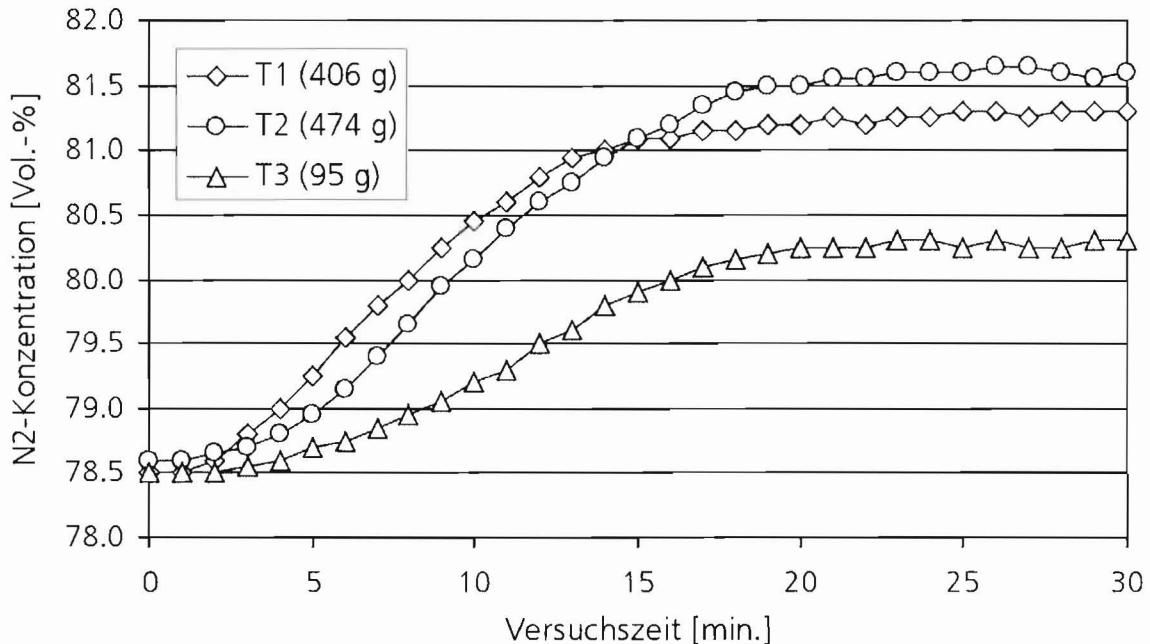


Abb. 11.3: Ergebnisse der Lufttrennungsversuche in der Technikums-Druckwechseladsorptionsanlage.

Tab. 11.1: Ergebnisse der im Technikum erzeugten Proben

Probe	Erzielte Aufkonzentrierung (Vol.-% N ₂)
T1	2,8
T2	3,0
T3	1,8

Die den Zahlenwerten nach die leicht erhöhte Aufkonzentrierungsleistung des Produktes T1 gegenüber T2 ist kaum als relevant anzusehen, da aufgrund der fehlenden Aktivkohleummantelung von T1 nur 85 % der Masse von T2 produziert und in den PSA-Versuchen eingesetzt werden konnte.

Im Screening-Testverfahren 2 zeigt keine der Proben auswertbare Lufttrennungseigenschaften.

11.3 Schlussfolgerungen

Die erzeugten Proben zeigen zwar tendenziell Lufttrennungseigenschaften, sind jedoch in keiner Weise als zufrieden stellendes Produkt anzusehen. Dies ist jedoch nicht als Hinweis auf eine mangelnde Umsetzbarkeit des Verfahrenskonzeptes in den Technikumsmaßstab zu sehen; vielmehr sind Versuchsreihen und Optimierungen im Technikum notwendig, um zu einer guten Lufttrennung-CMS gelangen. Diese sind jedoch nicht ohne bauliche Veränderungen an der Anlage möglich, wie sie im Rahmen des Projektes nicht durchgeführt werden konnten.

Für diese im nächsten Schritt anstehenden Untersuchungen bietet sich die Beibehaltung der Aktivkohlepulverummantelung der feuchten Karbonisate an. Die Ergebnisse zeigen keine Beeinträchtigung des Produktes durch dieses Vorgehen. Des Weiteren sollten dann die (mittlerweile durch Hinzuziehen externer Kapazitäten vorhandenen) Möglichkeiten zur Nutzung von feinerer Holzkohle 70 Vol.-% $\leq 10 \mu\text{m}$) zur Karbonisatherstellung genutzt werden.

Die Tatsache, dass bei den im Technikum erzeugten Proben im Screening-Testverfahren 2 keine Lufttrennungseigenschaften nachgewiesen werden konnte, ist als Indiz dafür zu sehen, dass die nicht zufriedenstellenden Ergebnisse in der Technikums-PSA auf die nicht optimierten Herstellungsbedingungen im Technikum zurückzuführen sind. Auf die Herstellungsmethodik an sich sind diese Ergebnisse nicht übertragbar, da im Labormaßstab ja Proben mit deutlich ausgeprägteren Lufttrennungseigenschaften erzeugt werden konnten.

12 Statistische Aussagekraft der Ergebnisse

Der Schwerpunkt der durchgeführten Arbeiten lag auf der Methodenentwicklung, und so sind die dargelegten Versuchsergebnisse eher qualitativer als quantitativer Natur. Auf Mehrfachmessungen musste in den allermeisten Fällen verzichtet werden, da diese zu Lasten des Untersuchungsumfangs gegangen wären. Aus dem gleichen Grund wurden keine statistisch auswertbaren Versuchspläne durchgeführt. Durch die Vielzahl an Versuchsreihen mit Parametervariationen für die unterschiedlichsten Herstellungsverfahren lassen sich jedoch, wie oben beschrieben, systematische Trends erkennen, die eine Beurteilung der Ergebnisse ermöglichen.

Für die Genauigkeit der BET- und Mikroporen-Volumen-Messungen wird der ungünstigste Fall der »Reproduzierbarkeit« der gemessenen Stickstoffisothermen nach Herstellerangaben des Messgerätes angesetzt; es ergibt sich $\delta_{\text{BET}} = \pm 3\%$ und $\delta_{\text{MP}} = \pm 3\%$. Für die Fehlergrenzen der Differenzen ΔMP und ΔBET nach Gleichung 8.1 und 8.2 (S. 29) ergibt sich damit /Bronstein-81, Kap. 2.1.2.2/

$$\delta_{\Delta\text{MP}} = 2 \cdot \delta_{\text{MP}} = \pm 6\% \quad 12.1$$

$$\delta_{\Delta\text{BET}} = 2 \cdot \delta_{\text{BET}} = \pm 6\% \quad 12.2$$

Angesichts der großen Differenzen von mehreren 100 % zwischen den aussichtsreichen und den als nicht geeignet getesteten Produkten sind diese statistischen Abweichungen untergeordneter Natur.

Für den Fehler des Parameters γ nach Gleichung 8.1 (S. 31) ergibt sich /Bronstein-81, Kap. 2.1.2.2/

$$\delta_{\gamma} \approx \frac{\delta_{\Delta\text{BET}}}{|\Delta\text{MP}|} + \delta_{\Delta\text{MP}} \cdot \frac{|\Delta\text{BET}|}{\Delta\text{MP}^2} \quad 12.3$$

Bei den »Screeningtests 1« nach Kapitel 7.2.1 (S. 19) zeigt eine beispielhafte Mehrfachmessung für die kommerzielle CMS China 220 (siehe Tab. 7.2, S. 21) auf den Mittelwert normierte, von den vorliegenden Daten als Stichprobe ausgehende Standardabweichungen von 6,5 % für ΔC_1 und 6,7 % für $n_{1,1}$. Da zu diesen Abweichungen noch eine merkliche Drift der Ergebnisse kommt (siehe die Diskussion der oben angegebenen Tab. 7.2), kann dieses Messverfahren ohne Modifikation nur für orientierende Vorversuche verwendet werden, wie im Rahmen dieser Untersuchungen geschehen.

Bei den »Screeningtests 2« nach Kapitel 7.2.2 (S. 22) zeigten sich für dieselbe Substanz bei einer Dreifachbestimmung normierte, von den vorliegenden Daten als Stichprobe ausgehende Standardabweichungen von 11,9 und 26,0 % für die statischen Größen $m_{O_2,ads}$ und ΔC_2 sowie von 8,8 und 26,6 % für die kinetischen Parameter $n_{2,2}$ und $n_{2,1}$. Angesichts dieser hohen Unsicherheiten wurden meist Dreifachmessungen durchgeführt. Bei einzelnen Versuchsreihen unterschied sich systematisch der erste Messzyklus von den nachfolgenden; dieser wurde dann bei der Auswertung nicht berücksichtigt, so dass nur aus den restlichen Messzyklen für die weitere Auswertung der Mittelwert gebildet wurde.

Bei einigen Versuchsreihen zum Flüssigkeitscracken 2 mit Nachaktivierung, bei denen dieser »Screeningtest 2« zur Anwendung kam, wurden Wiederholungsversuche bei der Nachaktivierung durchgeführt. Abb. 12.1 zeigt eine Übersicht über diese Versuche; in Abb. 12.2 sind die Abweichungen der Einzelwerte von ihrem Mittelwert, bezogen auf den Mittelwert, angegeben.

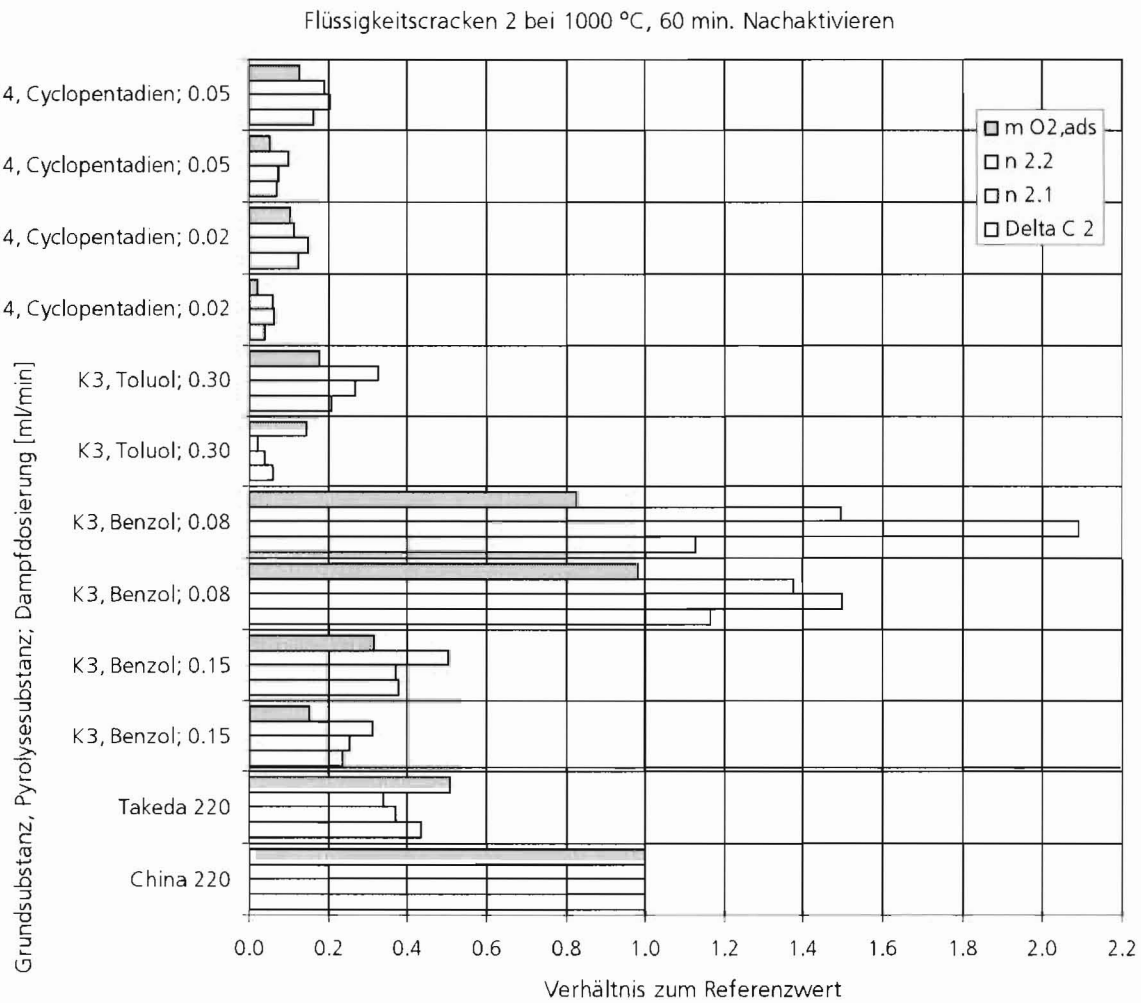


Abb. 12.1: Doppel-Laborversuche beim Flüssigkeitscracken 2 aus verschiedenen Versuchsreihen

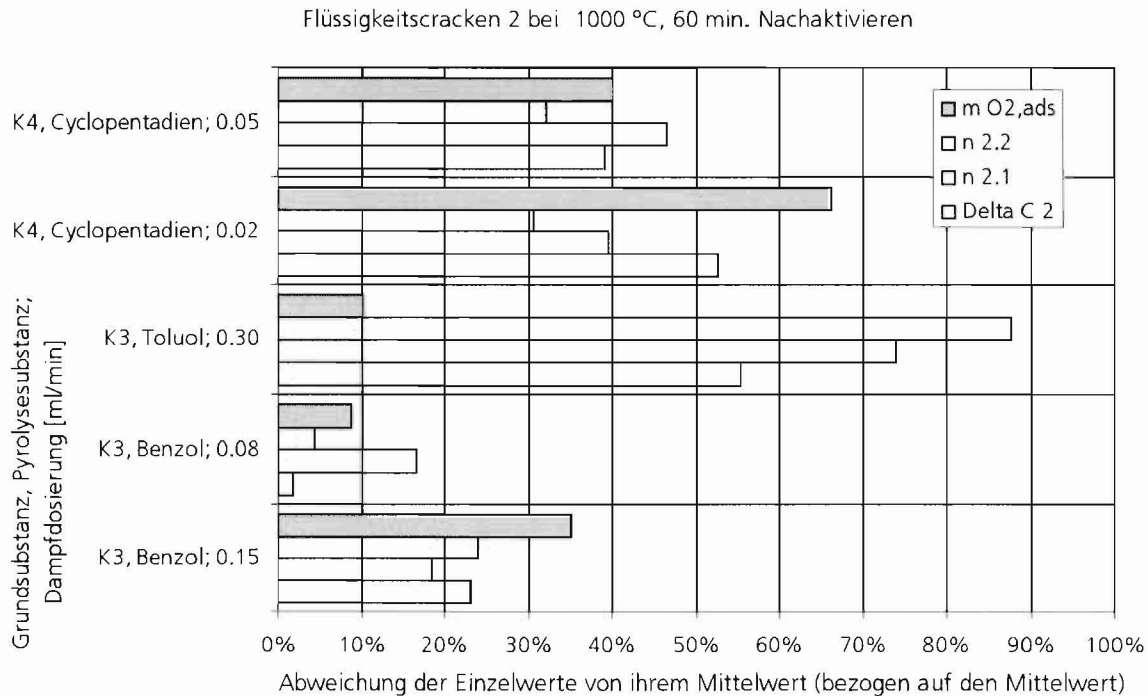


Abb. 12.2: Doppel-Laborversuche beim Flüssigkeitscracken 2: Abweichungen der Einzelwerte von ihrem Mittelwert, auf den jeweiligen Mittelwert bezogen

Die in Abb. 12.2 gezeigten Fehlergrößen von bis zu 88 % lassen zunächst Zweifel an der grundsätzlichen Aussagekraft der diskutierten Ergebnisse aufkommen. Dies relativiert sich jedoch durch einen Vergleich mit den Absolutwerten aus Abb. 12.2: die großen relativen Fehler treten nur bei Produkten auf, deren Kenngrößen sie als ungeeignet zur Lufttrennung ausweisen; die Schwankungen ändern auch nichts an dieser Einordnung.

Eine Betrachtung der absoluten Werte liefert denn auch ein völlig anderes Bild, wie Abb. 12.3 zeigt. Die Abweichung der Einzelkennwerte von ihrem Mittelwert liegt für die statischen Parameter $m_{O_2,ads}$ und ΔC_2 bei maximal 0,075 und 0,082. Angesichts der Tatsache, dass die Messlatte für zufrieden stellendes Produkt mit ca. 0,5 (Takeda 220) bis 1,0 (China 220) deutlich höher liegt, werden diese Ungenauigkeiten kaum zu einer wirklichen Fehleinschätzung einer Probe führen.

Etwas ungünstiger liegt der Fall bei den kinetischen Größen $n_{2.2}$ und $n_{2.1}$, für die sich Abweichungen von bis zu 0.297 und 0.152 ergeben. Die Aussagekraft dieser Parameter muss daher im Vergleich zu $m_{O_2,ads}$ und ΔC_2 als geringer eingestuft werden; daher sind sie in der vorliegenden Studie immer nur unterstützend und nie ohne die gleichzeitige Betrachtung der statischen Parameter zur Auswertung herangezogen worden.

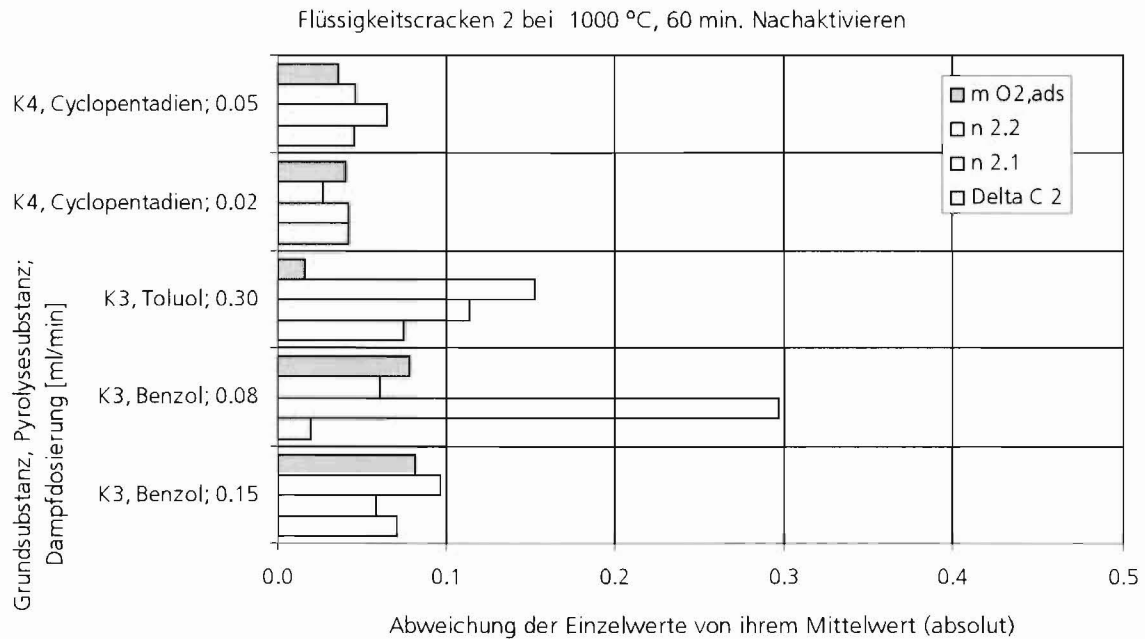


Abb. 12.3: Doppel-Laborversuche beim Flüssigkeitscracken 2 : Abweichungen der Einzelwerte von ihrem Mittelwert, absolut

13 Ökologische und ökonomische Bilanzierung

Eine ökonomische Bilanzierung ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur qualitativ möglich. CMS zur Lufttrennung wird auf dem europäischen Markt quasi nur in Zusammenhang mit den zugehörigen PSA-Anlagen vertrieben, und die Produktionsmethoden werden nicht offen gelegt, so dass hier kein verwertbarer Referenzwert ableitbar ist. Auf dem internationalen Markt wird hochwertige Lufttrennungs-CMS aus Fernost zu Preisen von 7 €/kg angeboten. Allerdings kann die mittel- und langfristige Versorgungssicherheit hier nicht als gegeben angesehen werden.

Hinsichtlich der Versorgungssicherheit können die Referenzwerte ebenfalls nur abgeschätzt werden. Bei Fernost-Produkten ist diese naturgemäß nur eingeschränkt gegeben. Bei europäischen steinkohlebasierten Produkten wäre hier die verbliebene Ergiebigkeit der die entsprechenden Kohlequalitäten führenden Flöze abzuschätzen; diese Informationen sind natürlich nicht öffentlich zugänglich.

Das im Projektrahmen entwickelte Verfahren ist aufgrund seiner vielen Verfahrensschritte recht aufwändig. Unabhängig vom Maßstab soll aufgrund der doppelten thermischen Behandlung mit zwischenzeitlicher Kühlung der 1,5-fache Marktpreis handelsüblicher hochwertiger Formaktivkohlen von 2,20 €/kg als Richtwert für die Kosten der Formgebung, der thermischen Behandlung, der Konfektionierung/ Verpackung sowie der Holzkohle und des Bindemittels angesetzt werden. Hinzu kommen geschätzte 1 €/kg für die feine Mahlung sowie noch einmal 1 €/kg für den Arbeitsschritt der Tränkung und die Pyrolysesubstanz. Es resultiert ein überschlägiger Betrag von 5,70 €/kg, was 80 % des Preises der Fernost-Produkte ausmacht. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kann unter den getroffenen Annahmen daher als gegeben angesehen werden.

Die Versorgungssicherheit hinsichtlich der Rohstoffe ist sehr hoch: für Buchenholzkohle und Glucosesirup als Derivate nachwachsender Rohstoffe sind keine Versorgungsengpässe zu erwarten. Dicyclopentadien, das industriell für Holzbeizen und Lacke verwendet wird, und Xylol zählen zu den »High production volume chemicals« mit US-Jahresproduktionsmengen von mehr als 0,45 Millionen kg /Scorecard-07/. Auch hier kann die Versorgung daher als gesichert angesehen werden.

Für die ökologische Bilanzierung der Herstellung von CMS-Formkörpern zur Lufttrennung werden nachfolgend die einzelnen Bausteine *Kohlenstofflieferant* des Basissorbens, *Bindemittel* des Basissorbens und *Pyrolysesubstanz* getrennt qualitativ betrachtet. Der *Stand der Technik* muss dabei abgeschätzt

werden, da die veröffentlichten Rezepturen vielfach nur als Stand der Forschung und Wissenschaft angesehen werden können.

Als *Kohlenstofflieferant* wird laut Literatur vielfach fossile Kohle verwendet /Jüntgen-81/Ziegler-90/Vyas-92/Schröter-96/. Es kann vermutet werden, dass zumindest die CMS-Produktion des PA Bergwerksverband GmbH, Essen, und seiner Nachfolgefirmlen ihren Schutzrechten folgend auf Steinkohle basiert.

Dem gegenüber hebt sich das vorgestellte Verfahren durch die Verwendung von Buchenholzkohle als Derivat eines nachwachsenden, nachhaltig produzierbaren, heimischen Rohstoffs deutlich ab. Allerdings ist die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen und ihren Derivaten, wie Holzkohle /Qiu-95/ oder Walnussschalenkohle /Xu-96/, bereits in Forschungsberichten beschrieben.

Jedoch werden auch bei den letztgenannten Kohlenstofflieferanten häufig ganz oder teilweise Bindemittel verwendet, die auf fossilen Rohstoffen basieren; Beispiele sind hier Kohleteer und Phenol-Formaldehydharz /Xu-96/, Pech- Benzol-Stärke-Gemische /Stanciu-99/ oder Steinkohlenteerpech /Ziegler-90/. Daneben liegen auch Synthesewege vor, in denen Formlinge aus synthetischen Harzen wie Phenol-Formaldehydharz ohne Zugabe weiterer Kohlenstofflieferanten als CMS-Rohstoffe verwendet werden /Horikawa-02/. In Einzelfällen werden jedoch auch Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen genannt, wie zum Beispiel Stärkelösungen zum Abbinden von oxidiertem Steinkohlepulver /Ziegler-90/.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Glucosesirup ist ein Derivat heimischer Landwirtschaftsprodukte und markiert daher, ebenso wie die oben diskutierte Buchenholzkohle, das ökologische Optimum bei der Bereitstellung der Rohstoffe.

Wie in Kapitel 6.1.2 (S. 11) diskutiert, muss Benzol als Pyrolysesubstanz als Stand der Technik angesehen werden. Demgegenüber weist das in diesen Untersuchungen verwendete Cyclopentadien bzw. seine Transportform Dicyclopentadien Vorteile hinsichtlich der Ökologie und der Gesundheitsgefährdung bei der Anwendung auf. Wie Kapitel 6.1.1 (S. 10) zeigt, unterliegt zwar auch Dicyclopentadien der TA Luft, seine maximale Abgaskonzentration ist aber um einen Faktor 4 höher als die von Benzol. Auch die (aufgrund des notwendigen Transports auf der Straße gerade für den Einsatz in mittelständischen Betrieben bedeutsame) Wassergefährdung ist bei Dicyclopentadien mit der Wassergefährdungsklasse (WGK) 2 zwar gegeben, aber deutlich geringer als bei Benzol mit WGK 3. Auch beim Gesundheitsschutz für die handhabenden Personen stellt sich Dicyclopentadien mit der Schweizer Giftklasse 3 (»starke Gifte«) deutlich günstiger dar als Benzol (Schweizer Giftklasse 1, »sehr starke Gifte«).

cancerogen, mutagen, teratogen⁷«). Xylol, mit dem ebenfalls ermutigende Resultate erzielt wurden, ist hinsichtlich seiner Wassergefährdung (WGK 2) nicht bedenklicher als Dicyclopentadien einzuschätzen, besitzt jedoch ein deutlich geringeres Gefährdungspotenzial für die mit seiner Verarbeitung beschäftigten Personen (Schweizer Giftklasse 4 »nicht unbedenkliche Stoffe und Erzeugnisse«). Xylol weist zudem als nicht den Bestimmungen der TA Luft unterworfenen Stoff ein wesentlich geringeres Gefährdungspotenzial für die Luft auf als Benzol.

⁷ »teratogen« = potenziell Fehlbildungen hervorrufend

14 Verbreitung der Ergebnisse

Ein Kurzbericht über dieses Projekt wird im Internetauftritt von Fraunhofer UMSICHT veröffentlicht. Durch gezieltes Einbauen der wichtigsten Schlagworte wird sichergestellt, dass Interessenten bei einfachen Internetrecherchen zu den Themen CMS, Luftzerlegung oder Stickstoffbereitstellung auf diesen Bericht aufmerksam gemacht werden. Zur ausführlichen Information wird in dem Kurzbericht der vorliegende Abschlußbericht (ohne das Projektkennblatt und mit anonymisierten kommerziell verfügbaren Adsorbentien) zum Download zur Verfügung gestellt.

Die in diesem Bericht beschriebene CMS-Herstellung über Karbonisatherstellung, Flüssigkeitscracken und Nachaktivierung ist am 29. September 2006 beim Deutschen Patentamt zum Schutzrecht angemeldet worden und wird dort unter dem Amtsaktenzeichen DE 10 2006 046 662.4 geführt. Mit einer Veröffentlichung seitens des Deutschen Patentamts ist Ende März 2008 zu rechnen.

15 Zusammenfassung und Ausblick

Mittelständische Unternehmen der Metallverarbeitung-, Lebensmittel- und Verpackungsindustrie benötigen häufig Stickstoff in der Größenordnung von 500 Nm³/Tag. Um die derzeit übliche Lkw-Anlieferung des Stickstoffs zu reduzieren, sollte ein Beitrag zur Vor-Ort-Erzeugung durch Druckwechseladsorptionsanlagen (»Pressure Swing Adsorption«, PSA) geleistet werden. Hierzu sollten Rezepturen zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben (»Carbon Molecular Sieves«, CMS) erarbeitet werden, welche ohne das nach Stand der Technik zu ihrer Herstellung als Pyrolysesubstanz verwendete, stark umweltbelastende Benzol auskommen. Insbesondere sollte hier die Eignung alternativer, insbesondere aliphatischer Kohlenwasserstoffe geprüft werden, wobei explizit Isobutylen als Pyrolysesubstanz untersucht werden sollte. Diese im Labormaßstab entwickelten CMS sollen im Technikumsmaßstab hergestellt und in einer eigens aufzubauenden Versuchs-PSA mit Gasanalytik zur Stickstoffgewinnung aus Luft eingesetzt werden.

Zur Bewertung der hergestellten Probenmengen von maximal 30 g wurden Auswertungsmethoden entwickelt, welche teils auf N₂- und CO₂-Adsorptionsisothermen, teils auf Lufttrennungsmessungen an einer neu konstruierten, eine PSA-Halbzelle simulierenden Versuchsapparatur basieren.

Die Laborversuche zur CMS-Herstellung folgten zunächst zwei unterschiedlichen Wegen: der »Chemical Vapour Deposition« (CVD), bei der dem Basismaterial eine organische Substanz bei Pyrolysetemperatur in der Gasphase zugeführt und simultan in den Poren gecrackt wird, sowie einem konsekutiven Verfahren aus Tränken des Basismaterials bei Umgebungsbedingungen und nachfolgender Pyrolyse. Auf beiden Wegen konnten in Vorversuchen mit BTX-Aromaten Produkte hergestellt werden, welche ähnliche Eigenschaften wie zwei Referenzmaterialien aufweisen. Auf dieser Basis wurde ein Pyrolyseofen mit individuellen Reaktoren für beide Wege konstruiert und gefertigt, bei dessen Betrieb sich die konsekutive Vorgehensweise mit Flüssigkeitstränken als zielführender herausgestellt hat und daher für die weiteren Versuche gewählt wurde.

Das bei Umgebungsbedingungen gasförmige Isobutylen konnte nun nicht mehr als Pyrolysesubstanz verwendet werden und wurde durch das aliphatische, von seiner räumlichen Struktur dem Benzol nicht unähnliche Cyclopentadien sowie die aliphatischen Alkohole Ethanol, Isobutanol und Pentanol ersetzt. Mit den BTX-Aromaten und Cyclopentadien konnten im Labormaßstab Produkte erzeugt werden, welche in den Testergebnissen einer, im Fall von Benzol auch aller, kommerziellen Referenz-CMS mindestens entsprechen. Mit den aliphatischen Alkoholen konnten keine Erfolge erzielt werden.

Als Basismaterial erwiesen sich im Rahmen des Projektes entwickelte holzkohlemehl-basierte, Glucosesirup-gebundene Karbonisatformkörper als besonders vorteilhaft. Hierbei kommt dem Vermahlungsschritt eine besondere Rolle zu: selbst eine erhöhte Aufmahlung des Pulvers von $70\% < 16\ \mu\text{m}$ auf $70\% < 10\ \mu\text{m}$ resultiert noch in einer Verbesserung der Produkte.

Literaturangaben folgend wurden ausgewählte Pyrolyseprodukte anschließend einer schonenden Nachaktivierung mit Wasserdampf unterzogen, um zuvor verschlossene Porenmünder gezielt und dosiert wieder zu öffnen. Dies verlief für Benzol und Xylol erfolgreich; bei Cyclopentadien und Toluol hatte es eine teils erhebliche Verschlechterung der Eigenschaften zur Folge, und die von vorneherein nicht zufrieden stellenden mit den Alkoholen hergestellten Materialien konnten auch durch Nachaktivierung nicht merklich verbessert werden.

Die CMS-Herstellungsmethode mit Flüssigkeitstränken und nachgelagerter Aktivierung wurde mit Hilfe einer Versuchsanlage zur Aktivkohleherstellung in den Technikumsmaßstab umgesetzt. Als Pyrolysesubstanz wurde Cyclopentadien eingesetzt. Da hierbei die getränkten Basisorbentien nicht mehr händisch umgefüllt werden können, musste eine Möglichkeit gefunden werden, die »Klebewirkung« der Tränkflüssigkeit zu überwinden. Dies konnte durch Abbinden mit Pulveraktivkohle erzielt werden, welche in den pyrolytischen Prozess mit eingebracht wird, sich dort inert verhält und am Ende getrocknet zurückgewonnen werden kann.

Das erzeugte Produkt wurde in einer eigens aufgebauten kleintechnischen Druckwechseladsorptionsanlage eingesetzt, wies jedoch keine merklichen Lufttrennungseigenschaften auf. Hier wären Optimierungsversuche bei der Herstellung im Technikumsmaßstab notwendig gewesen, um die positiven Laborergebnisse nachzubilden. Dies war jedoch nicht möglich, da die Abgasführung des Reaktorsystems durch die entstehenden Dämpfe überlastet war und die Versuchsreihe abgebrochen werden musste.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich Cyclopentadien und Xylol-Isomerenmischungen als relativ umweltfreundliche Alternativen zur Pyrolysesubstanz Benzol anbieten. Mit beiden Flüssigkeiten ließen sich aus speziellem Holzkohle-Glucosesirup-Karbonisat Produkte herstellen, welche in einer Labor-PSA-Zelle bessere Ergebnisse hervorbrachten als die kommerzielle CMS Takeda 220. Eine Umsetzung in den kleintechnischen Maßstab ist jedoch aufgrund apparativer Beschränkungen nicht gelungen.

Als Ausblick bleibt festzuhalten, dass die erfolgreiche Umsetzung der CMS-Herstellung durch Flüssigkeitstränken mit gegenüber Benzol weniger umweltbelastenden Substanzen in den kleintechnischen Maßstab als nächster Schritt ansteht. Im Falle von Cyclopentadien als Pyrolysesubstanz wird dabei nach den vorliegenden Ergebnissen wahrscheinlich ein einstufiges Verfahren zum Tragen kommen; für Xylol kann eine deutliche Produktverbesserung durch eine zusätz-

liche Nachaktivierung erwartet werden. Dies setzt jedoch eine Technikumsanlage voraus, deren Abgasführung für die auftretenden Spitzenbelastungen ausgelegt ist. Alternativ könnte ein kontinuierliches oder teilkontinuierliches Verfahren realisiert werden, bei dem durch eine kontinuierliche Zufuhr getränkter Karbonisate in den Reaktor Spitzenbelastungen des Abgassystems vermieden werden. Beides muss jedoch aufgrund des hohen technischen Aufwands kommenden Projekten vorbehalten bleiben.

16 Literatur

- Abe-90 Abe, Kunio
Carbon molecular sieve
Europäische Patentschrift EP425822B1; Anmelder: PA Kuraray Chemical Co., Ltd.;
Anmeldedatum: 28.09.1990; Veröffentlichungsdatum: 28.12.1994
- Bronstein-81 Bronštejn, Il'ja Nikolaevic; Semendjajew, K. A.
Taschenbuch der Mathematik
Verlag Thun, Frankfurt/Main, 21. Auflage 1981
- Cabrera-93 Cabrera, A.L.; Zehner, J.E.; Coe, C.G.; Gaffney, T.R.; Farris, T.S.; Armor, J.N.
Preparation of carbon molecular sieves. Two step hydrocarbon deposition with a single hydrocarbon.
Carbon 31 (1993), No. 6, pp. 969-976.
- Chang-90 Chang Chin-Hsiung
Verwendung von Kohlenstoffmolekularsieben zur Reinigung von
Chlorfluorkohlenwasserstoffen.
Deutsche Patentschrift DE69012102T2; Anmelder: PA Allied Signal Inc, US;
Anmeldedatum: 03.01.1990; Veröffentlichungsdatum: 02.03.1995
- DIN 66131 DIN 66131
*Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach
Brunauer, Emmett und Teller (BET)*
Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1993
- Foley-95 Foley, H.C.
Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications
Microporous materials 4 (1995), pp. 407-433.
- Freitas-01 Freitas, M.M.A.; Figueriedo, J.L..
*Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore size
of the activated carbon*
Fuel 80 (2001), pp. 1-6.

- Guderian-00 Guderian, Joachim; Heil, Volker; Horn, Christian; Feseker, Michael; Sohnemann, Jens
Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle / Method for Producing Shaped, Activated Charcoal
Patentschrift WO002000078138A3; Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V.
Anmeldedatum: 06.06.2000; Veröffentlichungsdatum: 13.12.2001
- Guo-00 Guo, J.; Lua, A.C.
Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation
Carbon 38 (2000), pp. 1985-1993.
- Horikawa-02 Horikawa, T.; Hayashi, J.; Muroyama, K.
Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition
Carbon 40 (2001), pp. 709-714.
- Hu-95 Hu, Z.; Vansant, E.F.
Carbon molecular sieves produced from walnut shell
Carbon 33 (1995), No. 5, pp. 561-567.
- Jasiénko-05 Jasiénko-Hałat, Maria; Kędzior, Katarzyna
Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide
Carbon 43 (2005), pp. 944-953
- Jüntgen-81 Jüntgen, H.; Knoblauch, K.; Harder, K.
Carbon molecular sieves: production from coal and application in gas separation
Fuel 60 (1981), pp. 817-822.
- Knoblauch-93 Knoblauch, K.
Editorial: *Activated carbon and carbon molecular sieves in gas separation and purification*
Gas Separation and Purification 7 (1993), No. 4, pp. 195-196.
- Kümmel-03 Kümmel, Rolf et al.
Imprägnierung mikroporöser Substanzen aus der überkritischen Phase
Abschlußbericht zum gleichnamigen Vorhaben, gefördert über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V., AiF-FV-Nr.: 46 Z;
Oberhausen, 2003
http://www.veu.de/46z-Dateien/Abschlussbericht_AiF_46_Z.pdf

- Lozano-03 Lozano-Castello, D.; Cazorla-Amarós, D.; Linares-Solano, A.
Microporous solid characterization: use of classical and "new" techniques
Chemical Engineering & Technology 26 (2003), No. 8, pp. -857
- Lozano-05 Lozano-Castello, D. et al.
Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis
Carbon 43 (2005), pp. 1643-1651
- Moreira-01 Moreira, R.F.P.M.; Jose, H.J.; Rodrigues, A.E.
Modification of pore size in activated carbon by polymer deposition and its effects on molecular sieve selectivity
Carbon 39 (2001), pp. 2269-2276.
- Nguyen-95 Nguyen, C., Do, D.D.
Preparation of Carbon molecular sieves from Macadamia nut shells
Carbon 33 (1995), No. 12, pp. 1717-1725.
- Qiu-95 Qiu, J.; Guo, S.
Synthesis of carbon molecular sieves from chars produced in a coal retorting process
Coal Science (1995), Elsevier Science B.V.
- Reid-99 Reid, C.R.; Thomas, K.M.
Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity
Langmuir 15 (1999), No. 9, pp. 3206-3218.
- Rouquerol -99 Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing K.
Adsorption by Powders and Porous Solids
Academic Press, San Diego, 1999, pp. 224
- Schröter-96 Schröter, Hans-Jürgen; Heimbach, Heinrich; Henning, Klaus-Dirk; Knoblauch, Karl; Schulte-Schulze Berndt, Alfons; Tarnow, Ferdinand
Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben
Deutsche Patentschrift DE4132971C2; Anmelder: PA Bergwerksverband GmbH, Essen;
Anmeldedatum: 04.10.1991, Veröffentlichungsdatum: 01.02.1996.
- Schröter-93 Schröter, H.J.
Carbon molecular sieves for gas separation processes
Gas Separation and Purification 7 (1993), No. 4, pp. 247-251.

- Schubert-86 Schubert, Heinrich; Heidenreich, Eberhard.; Liepe, Friedrich.; Neeße, Thomas
Mechanische Verfahrenstechnik
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2. Auflage, 1986
- Schubert-98 Schubert, Helmar; Armbruster, Harald
Prinzipien der Herstellung und Stabilität von Emulsionen
Chemie Ingenieur Technik 61 (1989), S. 701-711
- Schulte-93 Schulte-Schulze-Berndt, A.; Krabeill, K.
Nitrogen generation by pressure swing adsorption based on carbon molecular sieves
Gas Separation and Purification 7 (1993), No. 4, pp. 253-257.
- Scorecard-07 Scorecard / The pollution information site
Chemical profiles / industrial uses: dicyclopentadiene
Chemical profiles / industrial uses: xylene (mixed isomers)
http://scorecard.org/chemical-profiles/uses.tcl?edf_substance_id=77-73-6,
Downloaddatum 13.02.2007 12
- Seaton-97 Seaton, N.A.; Friedman, S.P.; MacElroy, J.M.D.; Murphy, B.J.
The molecular sieving mechanism in carbon molecular sieves; A molecular dynamics and critical path analysis
Langmuir 13 (1997), No. 5, pp. 1199-1204.
- Srivastava-94 Srivastava, M.; Singh, H.
Carbon Molecular Sieves Preparation, Applications and Recent Trends
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 47 (1994), No. 6, pp. 242-245.
- Stanciu-99 Stanciu, V.; Stefanescu, D.; David, E.
Separation of nitrogen from air by selective adsorption on carbon molecular sieves
Romanian reports in physics 51 (1999), No. 7-8-9-10, pp. 797-808.
- Vyas-92 Vyas, S.N., Patwardhan, S.R., Gangadhar, B.
Carbon molecular sieves from bituminous coal by controlled coke deposition
Carbon 30 (1992), No. 4, pp. 605-612.
- Vyas-93 Vyas, S.N.; Patwardhan, S.R.; Vijayalakshmi, S.; Gangadhar, B.
Synthesis of carbon molecular sieves by activation and coke deposition
Fuel 72 (1993), No. 4, pp. 551-555.
- Vyas-94 Vyas, S.N.; Patwardhan, S.R.; Vijayalakshmi, S.; Ganesh, K.S.
Adsorption of gases on carbon molecular sieves
Journal of colloid and interface science 168 (1994), pp. 275-280.

- Xu-96 Xu, S.; Guo, S.; Jiang, S.; Wang, T.
Carbon molecular sieves from walnut shell
Fuel Science & Technology Int'l 14 (1996), No. 10, pp. 1447-1459.
- Ziegler-90 Ziegler, Alois; Knoblauch, Karl; Henning, Klaus-Dirk; Degel, Josef; Wybrands, Klaus;
Bongartz, Wolfgang,
Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben
Deutsche Patentschrift DE 40 31 580 A1; Anmelder: PA Bergwerksverband GmbH, Essen;
Anmeldedatum: 05.10.1990; Veröffentlichungsdatum: 09.04.1992