

Prantner GmbH
Verfahrenstechnik

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ
Department Technische Umweltchemie

Entwicklung eines adsorptiv-katalytischen Kombinationsverfahrens zur effizienten dezentralen Abluftreinigung - 2. Phase

Projektlaufzeit
09.09.2010 – 31.03.2013

Abschlussbericht

gefördert unter dem Aktenzeichen: 23730/02
von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Verfasst unter der Leitung von

Dr. Ulrich Korherr (Prantner GmbH)
Dr. Ulf Roland (UFZ)
und
Dr. Markus Kraus (UFZ)

Verfasst in Leipzig und Reutlingen
April bis Juni 2013

Bezugsquelle:

PRANTNER GmbH Verfahrenstechnik
Ferdinand-Lassalle-Str. 46
72770 Reutlingen
DEUTSCHLAND

Tel.: +49 71 21 / 91 05-0
Fax.: +49 71 21 / 91 05-55
Email: Info@prantner.de
web: www.prantner.de

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	23730/02	Referat	24	Fördersumme	172.660,00 €
Antragstitel		Entwicklung eines adsorptiv-katalytischen Kombinationsverfahrens zur effizienten dezentralen Abluftreinigung - 2. Phase			
Stichworte		<ul style="list-style-type: none"> - Abluftreinigung - Radiowellentechnologie - Klimaschutz und Energie 			
Urspr. Laufzeit	Projektbeginn	Urspr. Projektende	Projektverlängerung bis	Projektphase(n)	
22 Monate	09.09.2010	09.07.2012	31.03.2013	derzeit 2	
Zwischenberichte	09.09.2010 – 31.12.2010 01.01.2012 – 31.06.2012	01.01.2011 – 31.06.2011 01.07.2012 – 31.12.2012	01.07.2011 – 31.12.2011 01.01.2013 - 31.03.2013		
Bewilligungsempfänger		Prantner GmbH Verfahrenstechnik Ferdinand-Lassalle-Str. 46 D-72770 Reutlingen		Tel	07121 / 9105 16
				Fax	07121 / 9105 55
				Projektleitung	
				Dr. Ulrich Korherr	
				Bearbeiter	
				Dipl.-Ing. Corinna Themann	
Kooperationspartner		Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ Permoserstr. 15 D-04318 Leipzig			
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Trotz erheblicher Anstrengungen bei der Entwicklung und Implementierung neuartiger Abluftreinigungstechnologien existiert vor allem für stark schwankende Schadstoffemissionen organischer Verbindungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und ca. 2 g C m⁻³ aus verschiedenartigsten Produktionsquellen und –prozessen nach wie vor eine verfahrenstechnische Lücke, die beim Einsatz etablierter Verfahren derzeit nur mit einem erhöhten Energieaufwand geschlossen werden kann.</p> <p>Ziel des Projektes war es daher, unterschiedliche Optionen eines neuartigen Verfahrensansatzes unter Nutzung der Radiowellentechnologie zu entwickeln und unter praxisnahen Bedingungen zu erproben. Die Methode zur Abluftreinigung, welche auf einer Kombination von Adsorption und thermischer Regenerierung mit dielektrischer Erwärmung beruht, soll sich dabei im Vergleich zum Stand der Technik primär durch eine erhöhte energetische und Kosteneffizienz auszeichnen.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Neben dem Aufbau und Versuchen an einer Pilotanlage wurden auch Laboruntersuchungen durchgeführt, mit deren Hilfe Erkenntnisse zur dielektrischen Erwärmung mittels Radiowellen, zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten von potentiellen Schadstoffen an Adsorbentmaterialien sowie zur Verfahrensrealisierung unter praxisrelevanten Randbedingungen gewonnen wurden.</p>					
<small>Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de</small>					

Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend des Arbeitsplans wurden alle Teilaufgaben bearbeitet, wobei die Ergebnisse immer in Hinblick auf eine erfolgreiche Verfahrensrealisierung geprüft wurden. Je nach Aufgabenstellung kamen für die Versuche Anlagen im Labor-, im Technikums- sowie im Pilotmaßstab zum Einsatz.

Zu Beginn des Projekts wurden Materialuntersuchungen durchgeführt. Hierbei standen sowohl die dielektrische Erwärmbarkeit als auch Adsorptionsuntersuchungen im Fokus der Arbeiten. Die Laboruntersuchungen konzentrierten sich dabei vor allem auf die Untersuchung der Adsorption der Schadstoffverbindungen in Konkurrenz zur Wasseradsorption an den diversen Adsorbentmaterialien, da in realen Abluftströmen neben den Schadstoffkomponenten auch Wasserdampf enthalten ist. Es wurden Materialien identifiziert, die sowohl eine gute Aufnahmekapazität von Schadstoffen in Anwesenheit von Wasser aufwiesen als auch dielektrisch ausreichend erwärmt werden konnten.

Im nächsten Schritt erfolgten Untersuchungen zu katalytisch aktiven Materialien, da das Verfahren eine katalytische Oxidation direkt im Adsorbenschüttbett vorsah. Mithilfe der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass für das angestrebte Verfahrenskonzept ein Mischbett, bestehend aus Mischmetalloxidkatalysator und ultra stabilem Y-Zeolith, optimal ist.

Die Untersuchungen zur Adsorption und katalytischen Oxidation ergaben, dass aufgrund der hohen Wasserbeladung des Abluftstroms das ursprünglich angestrebte Reinigungskonzept, welches auf einem thermochromatographischen Puls (TCP) beruht, wirtschaftlich nicht realisierbar ist. Daher wurden alternative Konzepte erarbeitet, die auf anderen Methoden der selektiven Erwärmung beruhen. Mit der sogenannten „rückläufigen Regenerierung“ (energetisch effiziente Regenerierung eines beladenen Adsorbentbettes mit einer durch eine thermisch initiierte Totaloxidation hervorgerufenen und dem Gasstrom entgegengesetzten Reinigungsfront) wurde für die vorhandenen Randbedingungen ein neues Verfahrenskonzept entwickelt, welches wirtschaftlich vielversprechend war und dessen Realisierbarkeit im Labormaßstab aufgezeigt werden konnte.

Die während der Regenerierung des Schüttbetts auftretenden Phänomene (wie z.B. Verkokung) führten weder zu einer signifikanten Reduzierung der Adsorptionskapazität noch zu einer Beeinträchtigung der nachfolgenden Regenerierung und beeinflussten dadurch das Verfahren nicht signifikant. Auf dieser Verfahrensgrundlage wurde deshalb eine Pilotanlage konstruiert und aufgebaut, an welcher das Prinzip der „rückläufigen Regenerierung“ getestet wurde.

Mit der Pilotanlage konnte die prinzipielle Machbarkeit der „rückläufigen Regenerierung“ auch im größeren Maßstab gezeigt werden. Die Tatsache, dass sich die heiße Zone entgegen den Erwartungen nicht homogen in der Schüttung ausbildete und somit ein signifikanter Anteil des Toluols unoxidiert ausgetragen wurde, zeigt, dass vor allem bezüglich der Reaktorkonstruktion noch erheblicher Optimierungsbedarf besteht.

In einer weiteren Verfahrensvariante in welcher der Schadstoff nach der Adsorptionsphase wieder thermisch desorbiert wurde konnte gezeigt werden, dass eine effiziente Oxidation mit einem nachgeschalteten Katalysator möglich ist. Mit dieser Entkopplung der Verfahrensschritte konnte eine hohe Effizienz des Gesamtverfahrens erreicht werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Im Rahmen des Projektes wurden die Projektergebnisse bereits vielfach publiziert. Neben vielfältigen Veröffentlichungen in diversen Fachmagazinen (z.B. Kraus, M. et al., *J. Microwave Power Electromagnetic Energy* 46, 2012) wurden die gewonnenen Erkenntnisse auch auf Fachtagungen in Form von Vorträgen (Kraus, M. et al., *2nd Global Congress on Microwave Energy Applications (2GCMEA)*, Long Beach 2012) und Postern (z.B. Kraus M. et al., *24th German zeolite conference*, Magdeburg, 2012) vorgestellt. Zudem konnte die Verfahrensidee auch auf Fachmessen (z.B. *TerraTec-Internationale Fachmesse für Umwelttechnik und Dienstleistungen*, Leipzig, 2013) der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden.

Fazit

Im Rahmen des durchgeführten Projekts wurden sowohl die Möglichkeiten als auch die noch zu überwindenden Schwierigkeiten der radiowellen-gestützten Abluftreinigung aufgezeigt. Als größtes Hindernis für eine erfolgreiche Markteinführung ist die Verfahrenssicherheit im Sinne einer kontinuierlichen Schadstoffeliminierung zu sehen. Die gewünschte Betriebssicherheit konnte mit dem eingesetzten Reaktortyp (Koaxialreaktor) nicht realisiert werden. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse war es aber möglich, neue Reaktorkonzepte zu entwerfen, mit deren Hilfe eine effiziente sowie betriebssichere Abluftreinigung möglich erscheint.

Inhaltsverzeichnis

1	Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	1
2	Verzeichnis von Abkürzungen und Formelzeichen.....	5
3	Zusammenfassung.....	6
4	Einleitung.....	7
5	Hauptteil.....	9
5.1	Eingesetzte Versuchsanlagen.....	9
5.1.1	Grundlegende Komponenten der experimentellen Anlagen.....	9
5.1.2	Aufbau der verschiedenen Laboranlagen.....	10
5.1.3	Aufbau der Technikumsanlage.....	13
5.1.4	Aufbau der Pilotanlage bei der Firma Prantner.....	14
5.2	Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab.....	19
5.2.1	Adsorptionsuntersuchungen.....	19
5.2.2	Dielektrische Erwärmung der Materialien.....	21
5.2.3	Test verschiedener Regenerierungsverfahren.....	25
5.2.4	Untersuchung der Verkokung des Zeoliths HiSiv1000.....	33
5.2.5	Konstruktive Ansteuerung zweier Reaktoren.....	34
5.3	Untersuchungen an der Pilotanlage.....	36
5.3.1	Vortests an der Pilotanlage.....	36
5.3.2	Adsorption und Oxidation von Benzin.....	37
5.3.3	Adsorption und Oxidation von Toluol.....	39
5.3.4	Adsorption und Desorption von Toluol mit externer Oxidation.....	46
5.3.5	Wirtschaftlichkeitsanalyse.....	49
5.4	Untersuchung und Entwicklung der Sensorik.....	52
5.4.1	Druckbasierte Temperatursensoren.....	52
5.4.2	Eindimensionale Temperaturmessung über 300°C.....	54
5.4.3	IR-Sensoren einfacher Bauart zur Gasanalyse.....	54
5.5	Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	55
6	Fazit.....	58
7	Literaturverzeichnis.....	60

1 Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildungen

- Abbildung 1 Isoliertes dünnes Probenrohr. *Links*: zur selektiven dielektrischen Erwärmung gefüllt mit einem Mischschüttbett bestehend aus CrTiCu-Katalysator und Zeolith HiSiv1000 im Masseverhältnis 1:1; *Mitte*: in Laboranlage eingebautes Probenrohr inklusive Isolierung; *rechts*: während eines Referenzexperiments mit selektiver ohmscher Erwärmung, gefüllt mit dem Zeolith HiSiv1000/Pt (0,5 Ma.-% Pt-Gehalt). 11
- Abbildung 2 Fotos des Reaktors mit dickem Glasrohr; *Links*: Schüttbett einer mechanischen Mischung aus Zeolith HiSiv1000 und Eggshell Katalysator Pt/Pd auf Al₂O₃ in einem Massenverhältnis von 2:1 für die homogene HF-Erwärmung; *rechts*: teilweise geschichtetes Schüttbett aus Zeolith HiSiv1000 und CrTiCu-Katalysator zur selektiven HF-Erwärmung. 12
- Abbildung 3 Schema und Fotos des Koaxialreaktors mit faseroptischen Temperatursensoren. 13
- Abbildung 4 *Links*: Schematische Darstellung des Technikumsreaktors sowie der dazugehörigen HF-Technik. Es wurde ein koaxialer Aufbau des Reaktors gewählt; *rechts*: Foto des Reaktors. 14
- Abbildung 5 Konstruktionszeichnung (Vorderansicht und Draufsicht) der Pilotanlage. 14
- Abbildung 6 *Links* und *Mitte*: technische Zeichnungen der beiden Reaktoren. Die Bemaßung ist in Millimetern angegeben. *Rechts*: schematischer Aufbau der HiSiv1000/CrTiCu-Katalysator-Schüttung, die für Untersuchungen zur *in-situ*-Oxidation von Toluol als Schadstoff genutzt wurde. 15
- Abbildung 7 Fotos von der Pilotanlage bei der Firma Prantner in Reutlingen. 16
- Abbildung 8 (A) Foto während des Füllvorgangs mit den sichtbaren Quarzglasrohren, in denen die Temperatursensoren geführt werden; (B) Schüttbett nach der Füllung mit dem Zeolith 13XBF; (C) Übergangszone von Glaskugeln und HiSiv1000; (D) für die *in-situ*-Oxidation genutztes Mischschüttbett, bestehend aus dem CrTiCu-Katalysator und HiSiv1000. 17
- Abbildung 9 Nach Vorversuchen ermitteltes Design der Kontaktierung der heißen Elektrode. Diese ist entlang einer fest installierten Kupferstange verschiebbar, wobei der Abgriff durch einen Gleitkontakt realisiert wird. 17
- Abbildung 10 Zwei Möglichkeiten, die Anpassung durch den Umbau der Matchbox zu verbessern; *links*: Einbau des Kondensators in Reihe vor der Spannungsmessung; *rechts*: Optimierung der Anpassung durch eine zum Load-Kondensator geschaltete parallele Spule. 18
- Abbildung 11 Konkurrenzverhalten von Toluol und Wasser während der Adsorption an einem pelletierten Zeolith 13X (1,6-2,5 mm) bei Zimmertemperatur. 19

Abbildung 12	Übersicht über die Toluoladsorption bis zum Durchbruch, die adsorbierte Toluolmenge nach Erreichen des Konzentrationsgleichgewichtes zwischen Ein- und Ausgangsstrom von Wasser und Toluol sowie die Toluoldurchbruchzeiten von 20 bis 80 % der Durchbruchkonzentration bei gleichzeitigem Wassereintrag.	20
Abbildung 13	Übersicht über die erreichten Temperaturen bei unterschiedlicher Vorbehandlung des Katalysators mit und ohne thermische Isolierung des Reaktors.	22
Abbildung 14	Homogene Erwärmung eines Mischschüttbetts (73,5 g), bestehend aus HiSiv1000 und CrTiCu-Katalysator im Masseverhältnis von 1:1.....	23
Abbildung 15	Stationäre Temperaturverteilung bei 300 W eingestrahelter HF-Leistung mit und ohne Durchströmung (808 ml min^{-1}). Die gelben Linien skizzieren die Lage der Elektroden und die schwarz gepunkteten Linien die Bereiche der Schüttung, in der auf Grund fehlender Sensoren keine Aussagen über die Temperatur getroffen werden können.	24
Abbildung 16	Temperaturverteilung zwischen innerer und äußerer Elektrode eines Koaxialreaktors (heiße Elektrode als gelbe Linien schematisch angedeutet).	25
Abbildung 17	Schematische Darstellung eines adsorptiv-regenerativen Abluftreinigungsverfahrens mit Stoffrückgewinnung.	26
Abbildung 18	Wiederholter TCP in einem Hisiv1000/NaY-Mischschüttbett, initiiert durch eine dreiminütige Befeuchtung des einfließenden Stickstoffstroms.....	27
Abbildung 19	Schematische Darstellung des Verfahrenskonzeptes mit rückläufiger Regenerierung	27
Abbildung 20	Rückläufige Regenerierung eines zuvor mit Toluol beladenen Pt/HiSiv1000-Schüttbetts. Die Reinigungsfront durchläuft dabei das Schüttbett entgegen der Gasstromrichtung von (Temperatursensor 6) in Richtung (Temperatursensor 1).	28
Abbildung 21	Größtenteils autotherm verlaufende Regeneration eines zuvor mit Toluol und Wasser beladenen Schüttbetts (HiSiv1000 + CrTiCu-Katalysator). Zum Zeitpunkt $t = 17 \text{ min}$ wurde die HF-Energie ausgeschaltet. Die Oxidationszone („Reinigungsfront“) läuft entgegen der Gasstromrichtung durch das Schüttbett.	29
Abbildung 22	Teilweise autotherm verlaufende Regeneration eines mit Toluol und Wasser beladenen CrTiCu/HiSiv1000-Mischbetts.	30
Abbildung 23	Fotos des in einen Laborreaktor eingebauten CrTiCu/UK8-Schüttbetts, <i>links</i> : vor, <i>Mitte</i> : während und <i>rechts</i> : nach der ersten Regeneration. Während der Regeneration ist es so heiß, dass das Schüttbett glüht.	31
Abbildung 24	Regeneration eines mit Toluol und Wasser beladenen Mischschüttbetts, bestehend aus CrTiCu-Katalysator und Zeolith UK8. Anstatt den Puls mittels RW-Erwärmung während der Abbrennphase erneut zu etablieren, wurde hier eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration zur Reinitiiierung verwendet.....	32

Abbildung 25	TPD-Experiment von mit Toluol beladenem HiSiv1000 in synthetischer Luft (<i>oben</i>) und im Stickstoffstrom (<i>unten</i>). Das Toluolsignal ist für Konzentrationen > 0,5 Vol.-% nicht kalibriert.....	33
Abbildung 26	Erwärmungsverhalten eines Ytong-Steins als Last und des HF-Switchs bei der RW-Erwärmung mit einer maximalen HF-Leistung von 5 kW. Während das Schema die Lage der Messstellen skizziert, zeigt das Foto die experimentelle Anordnung.	35
Abbildung 27	Gemessene Temperaturprofile in der Pilotanlage. Zum Zeitpunkt dieses Erwärmungsversuchs (Aufheizung: 8 min 2,5 kW, 8 min 4 kW, 30 min 5 kW) ist das Schüttbett (13XBF) noch nicht durchströmt. Die beiden Messebenen E11 (<i>links</i>) und E12 (<i>rechts</i>) sind um 90° verdreht (siehe hierzu auch Abbildung 5).....	36
Abbildung 28	Selektive Erwärmung des binderfreien 13X-Schüttbetts für zwei unterschiedliche Elektrodenpositionen. Grüne, gestrichelte Linien: Ebenen der Temperaturmessung (jeweils 2 Sensoren); schwarz gepunktete Linien: Begrenzungen des Schüttbetts.....	37
Abbildung 29	Quarzglasrohr nach der Havarie. Es sind deutlich die Durchbruchsstelle sowie der horizontale Riss zu erkennen (siehe Pfeil).....	39
Abbildung 30	Erste Beladung des CrTiCu/HiSiv1000-Mischbetts. Da die Dosierung noch getestet wurde, wurden zuweilen kurzzeitig hohe Konzentrationen am Eingang detektiert.	39
Abbildung 31	Erste Regeneration des mit Toluol beladenen Schüttbetts. Zeitweise konnte auch eine autotherme Oxidation realisiert werden.	40
Abbildung 32	Zweiter Regenerationszyklus. An den Temperaturverläufen ist deutlich das „Anspringen“ der Oxidation nach Erreichen der Aktivierungstemperatur des Katalysators zu sehen.	42
Abbildung 33	<i>Links</i> : Blick in das Reaktorinnere bei ausgeschalteter HF-Leistung. <i>Rechts</i> : Proben aus dem Mischbett in der Nähe der Messstelle T114, getrennt in die beiden Komponenten Katalysator CrTiCu (<i>oben</i>) und Zeolith HiSiv1000 (<i>unten</i>) vor dem Einbau, nach dem Experiment sowie nach der C-Mat-Analyse (Aufheizen im Luftstrom auf 900°C).	43
Abbildung 34	Übersicht über die adsorbierten, desorbierten sowie oxidierten Toluolmengen in den einzelnen Versuchszyklen.....	45
Abbildung 35	Desorption durch selektive dielektrische Erwärmung. Die kurze Elektrode wurde dabei in Richtung des Gasstroms verschoben, um die Abwärme nutzen zu können.....	47
Abbildung 36	Desorption von Toluol durch eine homogene dielektrische Erwärmung. Die faseroptischen Sensoren wurden bei einer Temperatur von 250°C ein Stück aus der Schüttung (ca. 20 mm) herausgezogen.	48
Abbildung 37	Übersicht über die adsorbierten und desorbierten Toluolmengen. Die Kohlenstoffbilanz konnte im Rahmen der Messunsicherheiten geschlossen werden.....	48

Abbildung 38 Übersicht über die Wirtschaftlichkeit verschiedener Abluftreinigungsverfahren *links*: für $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; *rechts*: für $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 50

Abbildung 39 Schematischer Aufbau des auf der unterschiedlichen Ausdehnung zweier Stoffe beruhenden Temperatursensors. 52

Abbildung 40 *Ganz links*: Foto des Messkopfes mit eingespanntem druckabhängigem Widerstand; *links*: Druckabhängiger Widerstand; *rechts*: Fotos des eingebauten keramischen Drucksensors; *ganz rechts*: Anschlusskizze des keramischen Drucksensors sowie der dazugehörigen Auswertelektronik. 53

Abbildung 41 Sensortest, bei dem ein keramischer Drucksensor als Sensor und ein 10 mm langer Keramikstab als Sensorspitze eingesetzt wurden. Zwischen Quarzstab und Sensor befand sich ein Gummistopfen..... 53

Abbildung 42 ODiSI-Messfaser im aufgewickelten Zustand: *links*: auf der vom Hersteller vorgesehenen Rolle; *rechts*: lose, nachdem sie in einen Teflonschlauch eingefädelt wurde. 54

Tabellen

Tabelle 1 Schüttdichte, Dichte der Pellets und wahre Dichte der im Pilotmaßstab eingesetzten Materialien. Die Unsicherheit beträgt ca. $\pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ 16

Tabelle 2 BET-Analysen von Proben, die an verschiedenen Stellen des Schüttbetts nach den Versuchen entnommen wurden. Die Zahlen in der Probenbezeichnung entsprechen den Temperaturmessstellen, an denen die entsprechende Probenahme erfolgte. 44

2 Verzeichnis von Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen	
FID	Flammenionisationsdetektor
HF	Hochfrequenz
MW	Mikrowellen
NF	Niederfrequenz
RKO	regenerative katalytische Oxidation
RW	Radiowellen
D_i	Innendurchmesser
D_a	Außendurchmesser
$h_{Schüttung}$	Schüttbetthöhe
$V_{Schüttung}$	Schüttbettvolumen
ε_r''	Permittivität (Maß der dielektrischen Erwärmbarkeit der Stoffe)

3 Zusammenfassung

Das Kooperationsprojekt zwischen der Fa. Prantner GmbH Verfahrenstechnik und dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ hatte das Ziel, neue Verfahrensansätze für die Optimierung von Techniken zur Reinigung von mit organischen Schadstoffen belasteten Abluftströmen weiter zu entwickeln und diese im Pilotmaßstab zu erproben. Hierbei sollten vor allem Potenziale und Grenzen der praktischen Anwendung herausgearbeitet werden. Besonderes Augenmerk galt der Aufgabe, die vorhandene technologische Lücke, die zu einem wirtschaftlichen Effizienzproblem führt, für die Behandlung von stark schwankenden Schadstoffkonzentrationen zu schließen

Das grundlegende Konzept bestand dabei in einer Kombination von einer adsorptiven mit einer katalytisch-regenerativen Prozessphase. Die Aufheizung beim Übergang zur Regenerierungsphase wurde durch eine dielektrische Erwärmung mittels Radiowellen realisiert, wobei eine Frequenz von 13,56 MHz zum Einsatz kam.

Neben einer homogenen Erwärmung des Schüttbettes, die im Gegensatz zur Mikrowellen-Erwärmung bei der Verwendung von parallelen Plattenelektroden möglich war, wurden dabei auch verschiedene Varianten einer selektiven Erwärmung, welche mit der kontrollierten Ausbildung von räumlichen Temperaturpulsen verbunden war, erprobt. Genannt seien hier vor allem Schichtanordnungen sowie thermo-chromatographische Pulse (TCP). Zudem wurde eine entgegen der Gasstromrichtung laufende Oxidationsfront zur Schüttbettegeneration untersucht. Das Fortschreiten dieser Front beruht hier vor allem auf der freiwerdenden Verbrennungswärme nach Erreichen der Aktivierungstemperatur des Katalysators.

Die durchgeführten stofflichen Untersuchungen führten zur Identifizierung von Materialien, die entweder stärker für die Adsorption von Wasser oder von organischen Stoffen wie Toluol geeignet sind. Da in der Regel die schadstoffbelasteten Gasströme eine natürliche Feuchte aufweisen, war die Untersuchung der Konkurrenzadsorption beider Stoffe essentiell. Die entsprechenden Experimente an einer Vielzahl von kommerziell erhältlichen Proben ergaben die Eignung insbesondere von hydrophoben Zeolithen wie dem dealuminierten Y-Zeolith. Daneben wurde untersucht, inwieweit diese Materialien mit akzeptablen Hochfrequenz-Spannungen ausreichend erwärmbar sind, um die Thermodesorption und die katalytische Oxidation der Schadstoffe zu erlauben. Hier erwies es sich als praktikabel, hydrophobe Zeolithe mit besser dielektrisch erwärmbaren Materialien zu mischen.

Eine besondere Herausforderung des Projektes bestand in der Maßstabsübertragung vom Labor- und Technikums- in den Pilotmaßstab. Hierzu wurde im Laufe des Projektes bei der Firma Prantner eine Pilotanlage aufgebaut, an der in der letzten Projektphase eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt wurde. Obwohl der prinzipielle Nachweis der im Labor verifizierten Grundprinzipien beim Scaling-Up gelang, traten im Pilotmaßstab Probleme auf, die derzeit noch einen Praxiseinsatz verhindern und weitere Entwicklungsarbeiten erfordern. Dies betrifft insbesondere die auftretenden relativ großen Temperaturgradienten in der koaxialen Reaktorordnung, einen auftretenden Kohlenwasserstoffschlupf bei der Regenerierung sowie die Bildung von Koksablagerungen, die längerfristig zur Verringerung des zur Verfügung stehenden Porenvolumens führen können.

Unter ökonomischen Aspekten muss, bei einer Übertragung des Verfahrens in den technischen Maßstab, deshalb vor allem noch die Betriebssicherheit wesentlich erhöht sowie der Investitionsaufwand minimiert werden um mit etablierten Technologien konkurrieren zu können. Der für die Betriebskosten wesentliche Energieverbrauch lag dagegen schon im Pilotmaßstab im wirtschaftlichen Bereich.

4 Einleitung

Ziel des Projektes war die Entwicklung, Erprobung und Demonstration eines neuartigen Verfahrens zur Entfernung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Abluftströmen für eine, in der Praxis häufig vorkommende und dadurch typische, Emissionscharakteristik.

Die Hauptzielrichtung der bestehenden verfahrenstechnische Lücke betrifft vor allem mittlere und stark schwankende Schadstoffkonzentrationen (typischerweise zwischen etwa $0,1 \text{ gC/m}^3$ und $2,0 \text{ gC/m}^3$). Diese Verhältnisse treten insbesondere in der industriellen Abgasreinigung bei schadstoffemittierenden Arbeitsvorgängen, welche diese Schwankungen verursachen, häufig auf. Diese, derzeit in Bezug auf die gesetzlich geforderten Reinigungsziele, bestehende Lücke kann derzeit nur mit hohem technischem und energetischem Aufwand geschlossen werden.

Häufigste Verunreinigung ist dabei die Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds VOC), welche bei vielen industriellen Produktionsverfahren, in der Abfallbehandlung sowie in der Altlastensanierung auftreten.

Die derzeit, nach dem Stand der Technik, hauptsächlich zur Verfügung stehenden Verfahren bestehen insbesondere aus einer thermischen oder katalytische Oxidation, einer Adsorption an Aktivkohle oder an Zeolithen, einer Absorption durch Gaswäscher, der Kondensation sowie in eingeschränktem Maße einer Biofiltration.

Thermische und katalytische Technologien sind betriebssicherere Verfahren, bei denen die Schadstoffe durch eine Oxidation unschädlich gemacht werden. Diese haben aber bei geringen Schadstoffkonzentrationen, welche regelmäßig in Schwachlastphasen auftreten, einen hohen Energieverbrauch. Adsorptive Verfahren (z.B. Aktivkohlefiltration) sowie absorptive Techniken (z.B. Gaswäsche) sind bei Beachtung der wesentlichen verfahrenstechnischen Randbedingungen zwar von hoher Effizienz, führen aber schon bei relativ niedrigen bis mittleren Schadstoffkonzentrationen durch den häufigen Wechsel und die Entsorgung des Adsorbens zu unwirtschaftlichen Kosten. Gaswäscher können außerdem nur bei einer stark eingeschränkten Stoffgruppe (polaren Stoffe) wirtschaftlich eingesetzt werden. Zudem muss immer eine individuelle Lösung für die Entsorgung der flüssigen Phase gefunden werden. Biofilter haben ebenfalls ein eingeschränktes Anwendungsspektrum und haben zudem im Vergleich zu den beschriebenen Techniken wesentlich geringere stoffliche Wirkungsgrade.

Zusammenfassend arbeiten im Zielbereich weder Adsorptions- noch Oxidationsverfahren optimal und wirtschaftlich, da entweder ein häufiger Austausch des Adsorberbetts erfolgen muss oder zusätzlich Hilfsenergie zum Aufrechterhalten der Arbeitstemperatur des Oxidationsverfahrens notwendig ist.

Die wesentliche Zielsetzung des Projektes war deshalb, diese verfahrenstechnische Lücke durch ein neuartiges Kombinationsverfahren zu schließen. Dieses besteht aus dem Adsorptionsschritt zur Aufkonzentrierung der Schadstoffe sowie der dielektrischen Erwärmung zur direkten Aufheizung des Adsorbens und des Katalysators, welche zur Desorption und zur Oxidation der Schadstoffe und damit zur Regenerierung des Adsorbens führen.

Das neue Verfahrenskonzept bietet die Möglichkeit einer einfachen und kontinuierlichen Schadstoffeliminierung aus dem Gasstrom in Schüttbetten, wobei die bei der Schadstoffeliminierung entstehende Oxidationswärme optimal genutzt wird.

Bei einer angestrebten Ersparnis von 30-50% des Energieeinsatzes gegenüber herkömmlichen Verfahren (z. B. gegenüber einer regenerativ katalytischen Oxidationsanlage (RKO) wäre bei einer angenommenen mittleren Anlagengröße mit einer Durchsatzleistung von $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und einer jährlichen Betriebszeit von 6000 Arbeitsstunden eine Ersparnis in einer Größenordnung von bis $500'000 \text{ kWh}$ möglich, was gemäß einer Studie des Umweltbundesamtes [Sch07] einer eingesparten CO_2 -Menge von etwa 325 t a^{-1} entspricht. Dies würde bei der derzeitigen Energiekostensituation einer Kosteneinsparung von ca. $35'000 \text{ €}$ pro Jahr entsprechen.

Einer Abschätzung zufolge sind allein 9000 industrielle Anlagen in den nächsten Jahren von einer Novellierung der Emissionsrichtlinie betroffen, so dass das Potential entsprechend hoch bewertet werden kann.

Der Arbeitsplan für das Vorhaben bestand im Wesentlichen aus folgenden Schritten:

- Durchführung von Laborversuchen zum Screening verschiedener Materialien im Hinblick auf die Adsorptionsfähigkeit sowie die Einbringung des Kopplungsmediums und der benötigten HF-Spannungen. Ermittlung der zugehörigen konstruktiven und verfahrenstechnischen Basisparameter als Vorbereitung für das Scaling-up in den Pilotmaßstab,
- Realisierung eines thermo-chromatographischen Pulses (TCP) sowie eines rücklaufenden Temperaturpulses sowie Verhinderung einer unkontrollierten Überhitzung (Thermal Runaway),
- Konzeption, Konstruktion und Aufbau einer Modellanlage im Pilotmaßstab mit anschließendem Funktionstest der Anlage mit ausgewählten Modellschadstoffen sowie der Aufklärung spezieller Effekte der dielektrischen Erwärmung auf die Katalysatoraktivität,
- Etablierung spezieller Test-, Analysen und Messmethoden zur stofflichen Charakterisierung der eingesetzten Materialien sowie für die Effizienzkontrolle und Prozesssteuerung,
- Energetische Bilanzierung des Verfahrens auf der Basis der Pilotversuche sowie Durchführung einer ersten Wirtschaftlichkeitsanalyse im Vergleich zu Verfahren, welche dem Stand der Technik entsprechen.

5 Hauptteil

In diesem Bericht werden die Grundlagen der Vorhabensdurchführung sowie die wesentlichen Ergebnisse dokumentiert. Aufgrund der großen Bandbreite der experimentellen Untersuchungen ist im Rahmen des Berichtes keine detaillierte Darstellung aller Untersuchungen möglich. Aus diesem Grund erfolgt eine Konzentration auf Schlüsselexperimente sowie auf Resultate, die die wesentlichen Schlussfolgerungen des Projektes unterstützen. Weitere Informationen sind den Zwischenberichten sowie den zitierten Literaturquellen zu entnehmen.

5.1 Eingesetzte Versuchsanlagen

5.1.1 Grundlegende Komponenten der experimentellen Anlagen

Hochfrequenz(HF)-Komponenten

Alle genutzten HF-Anlagen weisen den gleichen prinzipiellen Aufbau auf. Die durch einen wassergekühlten HF-Generator (Fa. Hüttinger Elektronik, Freiburg/Brsg., maximale HF-Leistungen 1, 3 bzw. 5 kW) bereitgestellte HF-Energie mit einer Frequenz von 13,56 MHz wird über ein Koaxialkabel zu einem elektronischen Anpassungsnetzwerk, einer so genannten Matchbox, geleitet (PFM 3000A bzw. PFM 10000A, ebenfalls Hüttinger). Diese ist über Kupferbänder mit dem Elektrodensystem, bestehend aus sogenannter „heißer“, spannungsführender, und „kalter“, geerdeter Elektrode, verbunden. Die Impedanz der zu erwärmenden Last kann durch die Matchbox so verändert und an den Innenwiderstand des Generators angepasst werden, dass die vom Generator bereitgestellte Energie nicht von der Last reflektiert wird [Rol08A]. Ein Schema des prinzipiellen Aufbaus ist weiter unten noch in **Abbildung 4** am Beispiel des Technikumsreaktors dargestellt.

Temperaturmessung

Die Temperaturmessung an diskreten Messpunkten im HF-Feld erfolgte hauptsächlich mit faseroptischen Messgeräten der Firma Nortech Fibronic (Quebec, Kanada), heute Neoptix. Das Messprinzip beruht auf der Auswertung der vom HF-Feld unbeeinflussten, jedoch temperaturabhängigen Verschiebung der spektralen Absorptionskante eines GaAs-Kristalls, welcher am Ende einer Lichtleitfaser angebracht ist [Rol03]. Die Verbindung zwischen Glasfaser und Kristall wird bei Temperaturen oberhalb von 300°C zerstört und begrenzt damit den Messbereich.

In einigen Experimenten wurde die Temperatur an der Oberfläche des Schüttbettes zudem mit einer IR-Kamera orts- und zeitaufgelöst gemessen. Dazu wurde eine Thermokamera vom Typ VarioTherm der Firma Infratec (Dresden) mit Durchglasfilter verwendet, die die Planck'sche Schwarzkörperstrahlung zwischen 1 µm und 5 µm auswertet [Pla01].

Außerhalb des elektromagnetischen Feldes kamen zudem Thermoelemente und Widerstandsthermometer (hauptsächlich Pt100) verschiedener Hersteller für die Temperaturmessung zum Einsatz. Zudem wurden selbst- bzw. weiterentwickelte Verfahren für die Temperaturmessung im elektromagnetischen Feld getestet, worauf in Kapitel 5.4 näher eingegangen wird.

Gasflussregelung, Dosierung und Gasanalyse

Im Labormaßstab kamen zur Regelung der Gasflüsse fast ausschließlich Durchflussregler vom Typ GFC 17 der Firma Analyt-MTC (Müllheim) mit einem Regelbereich von bis zu 5 l min⁻¹ zum Einsatz. Im Technikums- bzw. Pilotmaßstab wurden Ventilatoren bzw. Seitenkanalverdichter genutzt, die bei Bedarf mittels Einstellung der Frequenz bzw. durch Drosselung von Schiebern oder Klappen geregelt wurden.

Die Gasleitungssysteme bestanden aus Kupferrohren, Stahlrohren oder PTFE-Schläuchen, die durch Verbindungsstücke und Hähne aus denselben Materialien oder aus Messing miteinander verbunden wurden.

Zur Beladung der Gasströme wurden diese durch diverse Gassättiger geleitet. Im Labormaßstab bestanden sie aus einem mit Quarzsand und der gewünschten Flüssigkeit gefülltem U-Rohr, welches in einem Umwälzthermostat z.B. der Firma Julabo (Seelbach) temperiert werden konnte. Im Pilotmaßstab wurde der Gasstrom zur Einstellung der Kohlenwasserstoffgehalte direkt durch Benzin oder Toluol geleitet. Die gewünschte Konzentration wurde dann über die geregelte Beimischung eines unbeladenen Gasstroms erreicht. Wenn feuchte Gasströme benötigt wurden, wurde z.T. aber auch Raumluft als Trägergas verwendet. Ein Schema der Gasflüsse der genutzten Laboranlage ist in [Kra12] zu finden.

Die Durchflussrate des Gasstroms wurde im Labor und Technikumsmaßstab mit einem digitalen Masseflussmesser Serie 358 der Firma Analyt-MTC (Müllheim) bestimmt, der nach demselben Messprinzip wie die verwendeten Gasflussregler arbeitet. Im Pilotmaßstab wurden Staudruckrohre zur Messung des Volumenstroms eingesetzt und mit Anemometermessungen überprüft.

Zur Gasanalyse wurden neben Flammenionisationsdetektoren (FIDs) nach dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarotabsorption arbeitende Gasanalytoren der Firma Saxon Junkalor (Dessau) verwendet, bei dem die im IR-Bereich liegende, bindungsspezifische Strahlungsabsorption des zu analysierenden Moleküls ausgenutzt wird [Sch03]. Neben CO₂, das in verschiedenen Konzentrationsbereichen von ca. 10 ppmv bis 10 Vol.-% gemessen werden konnte, wurden auch CO und NO_x in einem Bereich zwischen 10 ppmv und 10000 ppmv sowie Kohlenwasserstoffe quantitativ und zeitaufgelöst gemessen. Im Vorfeld der Versuche wurde der HC-Messkanal auf Toluol in einem Bereich zwischen 10 ppmv und 10000 ppmv kalibriert.

Die Messung der Gasfeuchte wurde mithilfe des Feuchtemessgeräts HygroPalm 2 der Firma ROTRONIC AG (Ettlingen, Schweiz) durchgeführt. Als Messsensoren wurden zwei nach einem kapazitiven Messprinzip arbeitende Fühler der Standardvariante HygroClip S verwendet. Bei diesem Analysenverfahren wird bei bekannter Temperatur die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften eines hygroskopischen Polymers von der Feuchte ausgenutzt [Ele05]. Im Pilotmaßstab wurde als kontinuierliche Vergleichsmessung ein Sensor der Firma E + E verwendet.

5.1.2 Aufbau der verschiedenen Laboranlagen

Um die einzelnen Fragestellungen des Projektes adäquat beantworten zu können, wurden im Labormaßstab verschiedene Anlagen eingesetzt, die sich vor allem hinsichtlich der Elektrodengeometrie sowie der Geometrie der eingebrachten Probe unterschieden. Das Gesamtensemble aus Elektroden, Probe und gegebenenfalls Probenhalterung (z.B. Glasgefäße) wird dabei allgemein als Reaktor bezeichnet. Die einfachste Form ist die eines Plattenreaktors, der sich durch zwei parallele plattenförmige Elektroden (im Labor typischerweise mit einer Fläche von 150 x 150 mm² und einem Abstand von 12 mm) und damit durch ein homogenes HF-Feld auszeichnet. Da diese einfache Geometrie jedoch für Durchflussschüttbetten nicht praxisrelevant ist, wurden im Laufe des Projektes anwendungsnähere Reaktorgeometrien entwickelt, von denen im Folgenden drei Varianten näher beschrieben werden sollen.

Isoliertes dünnes Glasrohr

Reaktoren zur Adsorption aus der Gasphase besitzen auf Grund der einfachen Bauart sowie der guten Druckfestigkeit zumeist eine Rohrgeometrie, wobei das Rohr zur Minimierung der Wärmeverluste üblicherweise noch isoliert ist. Diese beiden Hauptmerkmale wurden im isolierten Glasreaktor realisiert, welcher in den in **Abbildung 1** dargestellten Fotos zu sehen ist.



Abbildung 1 Isoliertes dünnes Probenrohr. *Links*: zur selektiven dielektrischen Erwärmung gefüllt mit einem Mischschüttbett bestehend aus CrTiCu-Katalysator und Zeolith HiSiv1000 im Masseverhältnis 1:1; *Mitte*: in Laboranlage eingebautes Probenrohr inklusive Isolierung; *rechts*: während eines Referenzexperiments mit selektiver ohmscher Erwärmung, gefüllt mit dem Zeolith HiSiv1000/Pt (0,5 Ma.-% Pt-Gehalt).

Das Glasrohr ($D_i = 12 \text{ mm}$) wurde typischerweise mit einer Schüttbetthöhe von etwa 20 cm gefüllt, was einer Masse (reine HiSiv1000 Schüttung) von etwa 14 g entsprach, und mit einem Glaswollequader (120x120x240 mm) isoliert. Die Temperaturmessung wurde je nach erwarteter Spitzentemperatur entweder durch faseroptische Sensoren im Schüttbett (bis 300°C) oder mit Hilfe der IR-Kamera und durch die Isolierung geführter Glasröhrchen realisiert. Im Falle einer ohmschen Erwärmung wurden Thermoelemente durch die Isolierung hindurch direkt auf die Glaswand aufgesetzt.

Dickes Glasrohr

Im Verlauf der Experimente wurden festgestellt, dass zum einen die Temperaturmessung durch die dünnen Glasröhrchen hindurch problematisch ist und sich zum anderen das relativ große Verhältnis von Partikelgröße der Schüttung zum Glasrohrdurchmesser als ungünstig für einen praxisnahen Versuchsbetrieb erweist. Daher wurde beschlossen, die Experimente in einem dickeren Glasrohr ohne Isolierung weiterzuführen. Dazu wurde ein Glasrohr ($D_i = 35 \text{ mm}$, $h_{\text{Schüttung}} = 130 \text{ mm}$) verwendet, welches an beiden Enden mit durchströmbaren Schraubdeckeln verschlossen wurde. Im Inneren der Schüttung wurden vier faseroptische Temperatursensoren in 10, 50, 90 und 120 mm Höhe, gemessen in Durchströmrichtung von unten nach oben, positioniert. Als Elektroden wurden zwei Plattenelektroden gewählt (Fläche $50 \times 150 \text{ mm}^2$), die entsprechend der Glaskrümmung gebogen waren. Der minimale Abstand zwischen den Elektrodenrändern betrug 17 mm. Die eingebrachte Masse betrug für ein Mischschüttbett bestehend aus CrTiCu-Katalysator und Zeolith HiSiv1000 (ein ultrastabiler Y Zeolith) (massebezogenes Mischungsverhältnis soweit nicht anders angegeben 1:1) etwa 90 g. Der Katalysator besteht dabei aus einer Mischung von Cr_2O_3 , TiO_2 , CuO sowie einem Ton als Binder

in unbekanntem Verhältnis. Zwei Fotos der Anordnung mit Schüttbetten für homogene bzw. selektive Radiowellen-Erwärmung sind in **Abbildung 2** dargestellt.

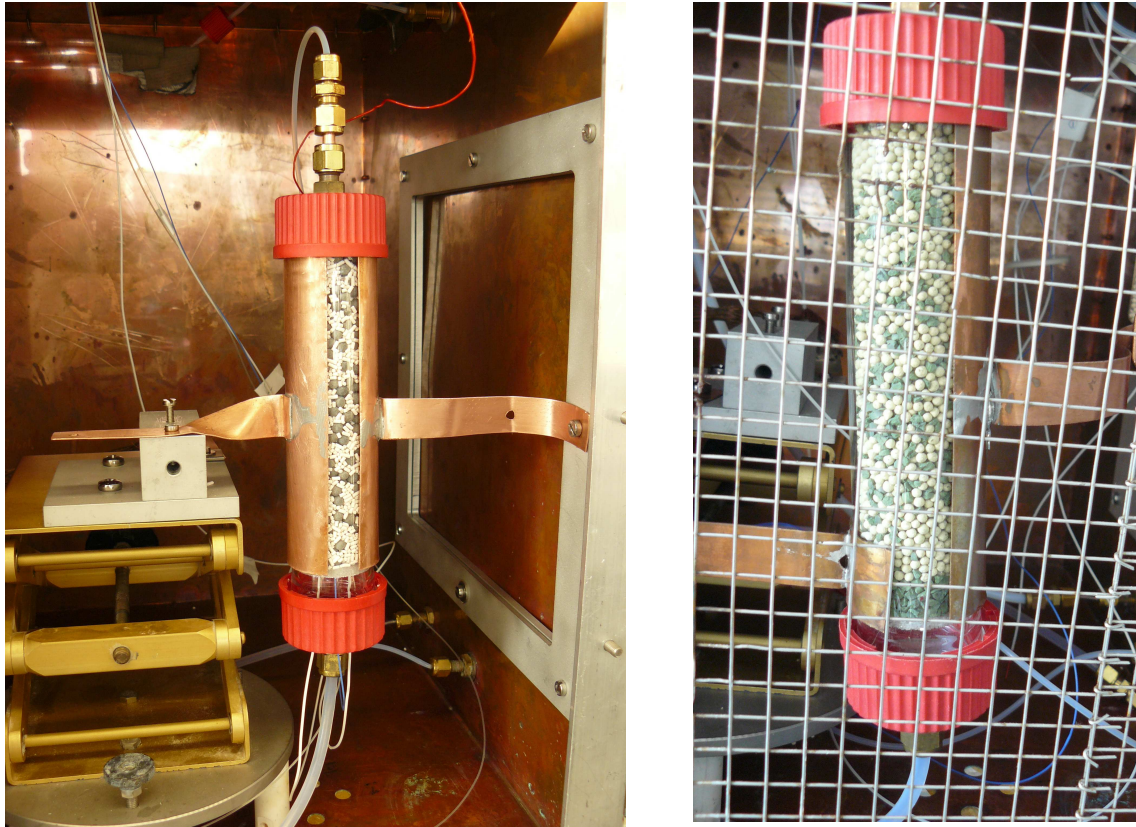


Abbildung 2 Fotos des Reaktors mit dickem Glasrohr; *Links*: Schüttbett einer mechanischen Mischung aus Zeolith HiSiv1000 und Eggshell Katalysator Pt/Pd auf Al_2O_3 in einem Massenverhältnis von 2:1 für die homogene HF-Erwärmung; *rechts*: teilweise geschichtetes Schüttbett aus Zeolith HiSiv1000 und CrTiCu-Katalysator zur selektiven HF-Erwärmung.

Koaxialreaktor

In Vorbereitung auf die Experimente an der Pilotanlage bei Prantner wurde im Labor ein Koaxialreaktor im halbtechnischen Maßstab aufgebaut. Hauptsächlicher Vorteil dieser Geometrie ist die gute Abschirmung der heißen durch die kalte Elektrode, durch die eine weitere Schirmung minimiert werden kann. Der hauptsächliche Nachteil der Anordnung ist die leicht inhomogene Feldverteilung, die zu einer verstärkten Erwärmung des Schüttbetts nahe der heißen Elektrode führen kann. Um eine zonenweise selektive Erwärmung realisieren zu können, konnte die von einem Glasrohr umgebene Innenelektrode, die aus zwei Rohren unterschiedlichen Durchmessers bestand, verschoben werden. Auf diese Weise wurde ein Luftspalt zwischen Schüttung und Elektrode realisiert (vgl. [Rol11], [Rol08B]). Mit zwei verschiedenen Innenelektroden konnten zwei unterschiedliche Abstände (12 und 30 mm) für im Bereich des Luftspalts realisiert werden. Zur Ermittlung des Temperaturprofils in der Schüttung wurden auf einer Seite in vier Höhen insgesamt zwölf Temperatursensoren und darüber hinaus zwei weitere um 60° verdreht (jeweils in der Mitte der Schüttung) angeordnet. Eine schematische Zeichnung sowie zwei Fotos sind in **Abbildung 3** dargestellt.

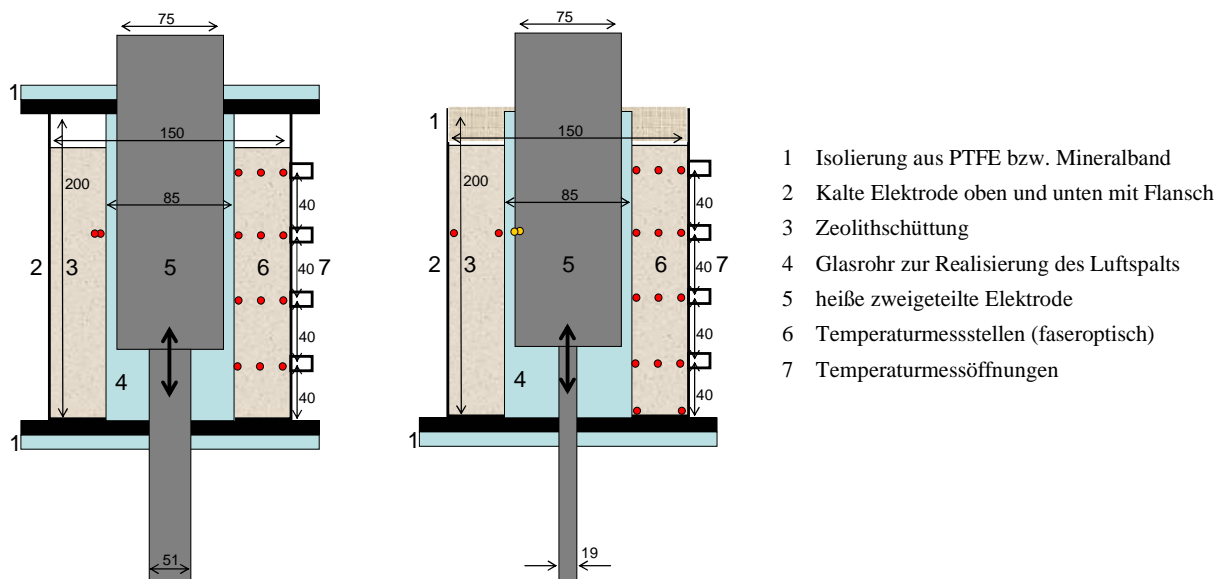


Abbildung 3 Schema und Fotos des Koaxialreaktors mit faseroptischen Temperatursensoren.

Zudem konnte das Schüttbett noch durchströmt werden.

5.1.3 Aufbau der Technikumsanlage

In Anlehnung an die Konzeption der geplanten Pilotanlage wurde eine Technikumsanlage aufgebaut und in Betrieb genommen. Es wurde ein koaxialer Aufbau mit innen liegender spannungsführender Elektrode gewählt, da neben der einfachen baulichen Beschaffenheit die doppelte Schirmung (geerdete Elektrode sowie externe elektromagnetische Schirmung) eine besonders sichere Betriebsweise ermöglichte. Eine schematische Darstellung des Reaktors sowie der HF-technischen Bauteile zeigt **Abbildung 4**.

Das Schüttbett hatte bei dieser Anordnung einen Außendurchmesser von 160 mm, wobei die innere Elektrode einen Durchmesser von 80 mm besaß. Die Schüttbetthöhe war variabel und konnte bis zu 1 m betragen. Damit war es möglich, eine maximale Adsorbermenge von ca. 10 kg dielektrisch zu erwärmen. Bei einer Adsorptionskapazität von ca. 20 Ma.-%, einer Kohlenwasserstoffbeladung der Abluft von 1000 mg Nm^{-3} und einem derzeit maximal möglichen Durchfluss von $5,1 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ betrug die Standzeit bis zur vollständigen Beladung mehr als 15 d.

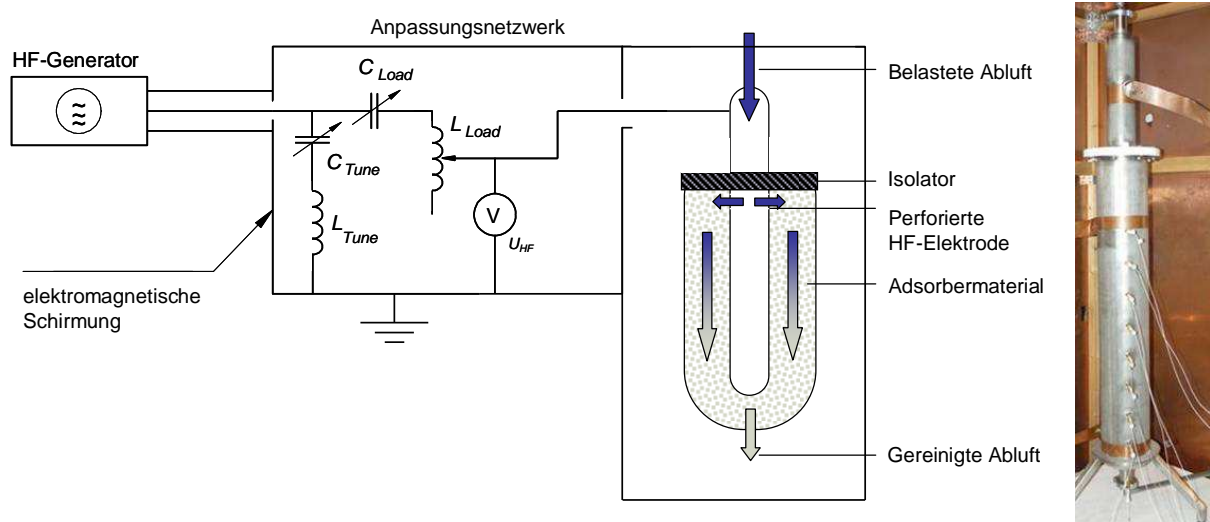


Abbildung 4 *Links:* Schematische Darstellung des Technikumsreaktors sowie der dazugehörigen HF-Technik. Es wurde ein koaxialer Aufbau des Reaktors gewählt; *rechts:* Foto des Reaktors.

Mit den realisierten Reaktorvarianten wurde eine maximale Variabilität hinsichtlich der verschiedenen geplanten Experimente erreicht.

5.1.4 Aufbau der Pilotanlage bei der Firma Prantner

Konstruktion der Anlage

Die Pilotanlage wurde auf der Grundlage von bis dahin gewonnenen Erkenntnissen in enger Absprache zwischen beiden Projektpartnern projektiert und gebaut. Teile der Konstruktionszeichnung (Vorderansicht und Draufsicht) sind in **Abbildung 5** dargestellt.

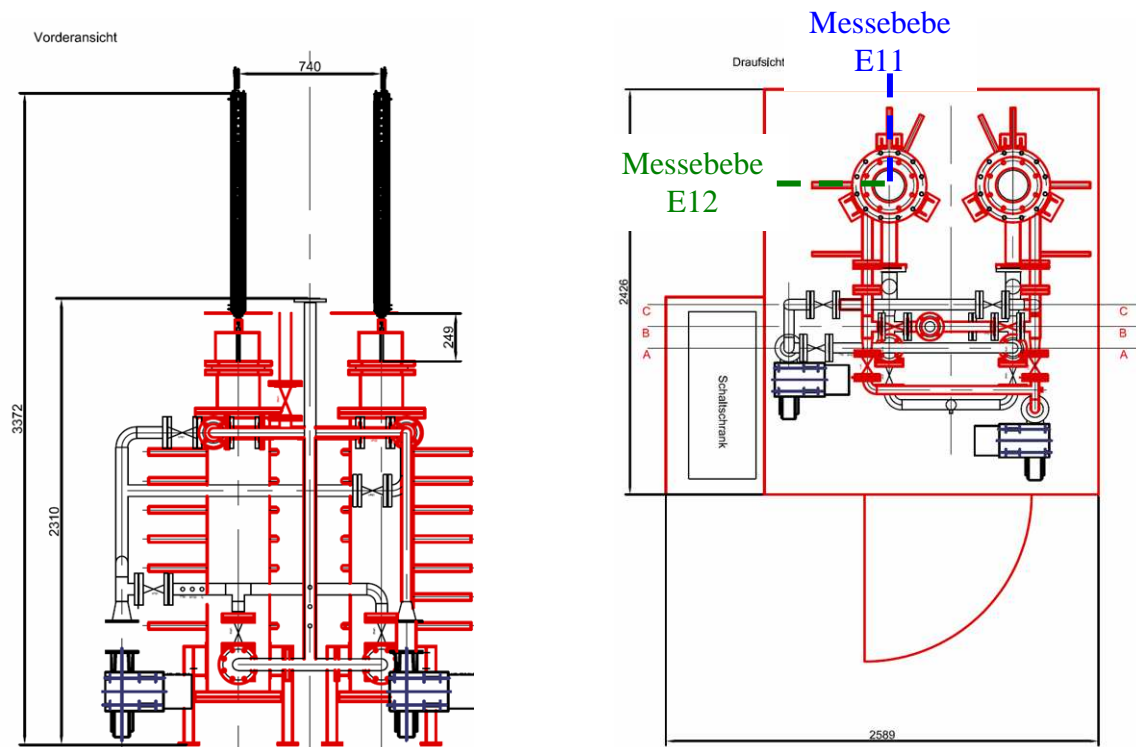


Abbildung 5 Konstruktionszeichnung (Vorderansicht und Draufsicht) der Pilotanlage.

Die Konstruktion war auf Grundlage der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Erkenntnisse im Hinblick auf die bevorzugten Adsorptions-/Desorptionsparameter ausgelegt, wobei gleichzeitig Änderungen am Regime flexibel durchführbar sein sollten.

Konstruktion der Reaktoren

Die Pilotanlage war mit zwei Reaktoren ausgestattet, welche prinzipiell baugleich waren. Dies sollte das Betriebsregime einer Wechselbettadsorption ermöglichen. Es wurde eine koaxiale Bauform gewählt, wobei die heiße Elektrode in das Innere eines Quarzglasrohres eingebracht wurde. Damit wurde die Bewegungsfreiheit der Elektrode zur Realisierung der selektiven Erwärmung gewährleistet. Das Schüttbett befand sich dementsprechend zwischen Quarzrohr und äußerer, als „kalte“ Elektrode verwendeter Reaktorwand. Da im Fokus der Experimente die dielektrische Erwärmung sowie die thermische Regenerierung des Schüttbetts standen, wurde zunächst lediglich Reaktor 1 (direkt neben dem Generator) in Betrieb genommen und getestet. Nach einer Havarie (siehe hierzu Kapitel 5.3.2) wurde dann Reaktor 2 genutzt. Die Konstruktionszeichnung der Reaktoren sowie das in Reaktor 2 genutzte Schüttbett sind in **Abbildung 6** dargestellt.

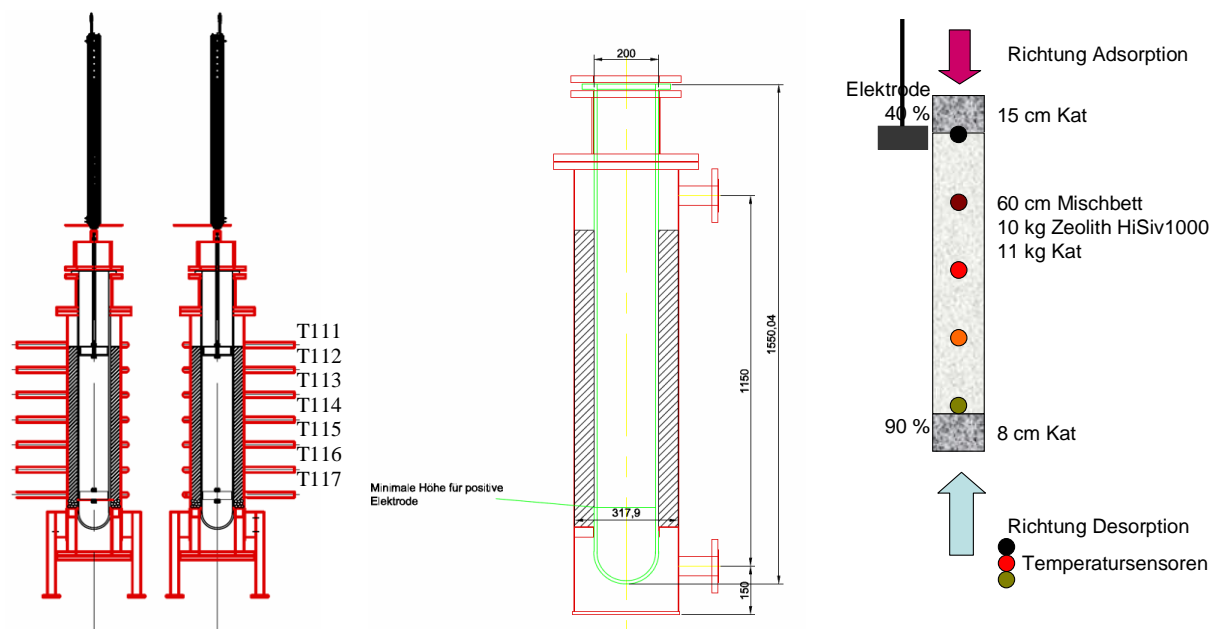


Abbildung 6 Links und Mitte: technische Zeichnungen der beiden Reaktoren. Die Bemessung ist in Millimetern angegeben. Rechts: schematischer Aufbau der HiSiv1000/CrTiCu-Katalysator-Schüttung, die für Untersuchungen zur *in-situ*-Oxidation von Toluol als Schadstoff genutzt wurde.

Der innere Durchmesser der Schüttung D_i betrug 200 mm, der äußere Durchmesser der Schüttung $D_a = 318$ mm und die Höhe des vorgesehenen Schüttbetts $h_{\text{Schüttung}} = 940$ mm. Das Volumen der Schüttung $V_{\text{Schüttung}}$ ergab sich zu 45 l, das Verhältnis D_a/D_i war 1,59, und der horizontale Elektrodenabstand $s_{\text{Elektroden}}$ betrug 59 mm. Es wurden zwei verschiedene Elektroden eingesetzt. Für Versuche zur homogenen Erwärmung kam ein langes Eisenrohr ($h = 900$ mm, $D_a = 168$ mm) zum Einsatz, wohingegen für Experimente zur selektiven Erwärmung eine von zwei sich leicht unterscheidenden, kurzen Eisenelektroden ($D_{a1} = 168$ mm, $h_1 = 50$ mm; $D_{a2} = 179$ mm, $h_2 = 100$ mm) verwendet wurde. Zur Temperaturmessung wurden in zwei vertikalen Ebenen jeweils sieben Quarzglasröhrchen ($D_a = 6$ mm) eingebracht, in die jeweils zwei faseroptische Sensoren platziert waren (jeweils 10 mm von der heißen bzw. kalten Elektrode entfernt). Die Messstellen wurden von oben nach unten mit T111 bis T117 (in der Ebene E11) bzw. mit T118 bis T124 (in der Ebene E12) bezeichnet.

Hauptteil - Eingesetzte Versuchsanlagen

Als Schüttbettmaterialien wurden binderfreier Zeolith 13X von CWK (Köstrolith 13XBF), Mischmetallkatalysator CrTiCu von Prantner, Zeolith HiSiv1000 von UOP sowie mechanische Mischungen, bestehend aus zwei der drei Materialien, verwendet. Zudem wurde bei einigen Experimenten im untersten Teil des Reaktors eine Glaskugelschüttung ($D = 5 \text{ mm}$) eingebracht. Die Dichten der Materialien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Schüttdichte, Dichte der Pellets und wahre Dichte der im Pilotmaßstab eingesetzten Materialien. Die Unsicherheit beträgt ca. $\pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$.

Material	Schüttdichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Dichte eines Pellets / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	wahre Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Zeolith 13XBF	0,66	0,82	2,49
Zeolith HiSiv1000	0,52	0,66	1,90
CrTiCu-Katalysator	1,05	1,50	4,21
Glaskugeln	1,60	2,50	2,50

Optische Impressionen

Um einen Eindruck von der Anlage zu vermitteln, sind in **Abbildung 7** einige Fotos dargestellt.



Abbildung 7 Fotos von der Pilotanlage bei der Firma Prantner in Reutlingen.

Befüllung des Reaktors

Der Reaktor wurde durch vier kleine Einfüllstutzen am oberen Ende des Reaktors befüllt. In **Abbildung 8** sind verschiedene Fotos von in der Pilotanlage genutzten Schüttbettschichten zu sehen. Das Foto ganz links (A) wurde während des Füllvorgangs aufgenommen. Hier sind auch die Quarzglasrohre sichtbar, in denen die Temperatursensoren geführt werden. In Abbildung (B) ist das vollständig aufgefüllte Schüttbett des Zeoliths 13XBF zu sehen.

Als unterste Schicht wurden entweder Glaskugeln oder Katalysatorpartikel in den Reaktor eingebracht, sowohl um ein Durchrutschen der Zeolithpartikel durch das Lochblech am Boden zu vermeiden, als auch um den Einfluss der ungleichen dielektrischen Erwärmung im unteren Bereich der Schüttung zu umgehen. Der Übergangsbereich von diesen Glaskugeln zum eigentlichen aktiven Schüttbett des Zeoliths HiSiv1000 ist in (C) dargestellt. In Abbildung (D) ist das für die *in-situ*-Oxidation genutzte Mischschüttbett, bestehend aus einem CrTiCu-Katalysator (dunklere Partikel) und dem Zeolith HiSiv1000 (hellere Partikel, Masseverhältnis 1:1), zu sehen.

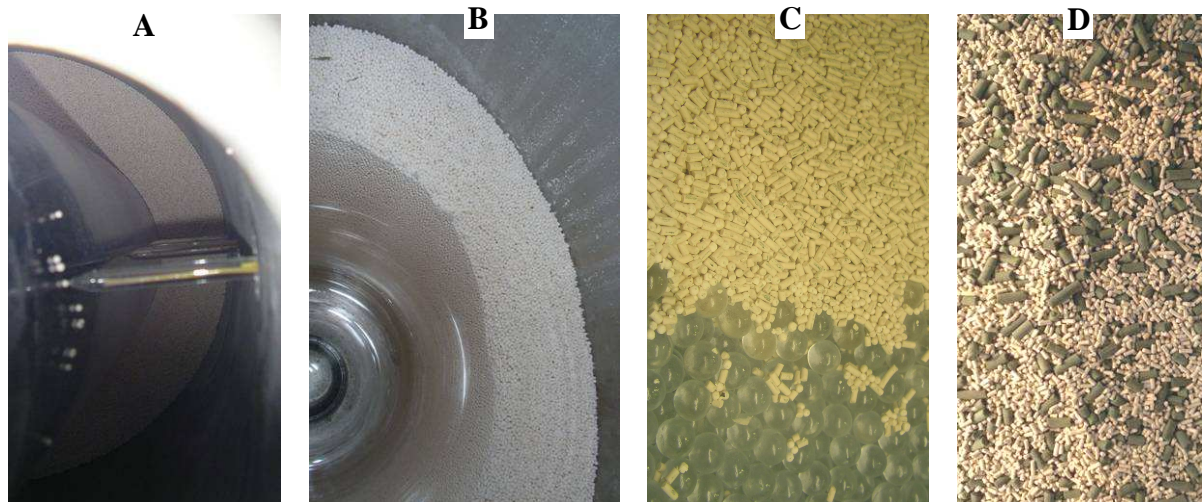


Abbildung 8 (A) Foto während des Füllvorgangs mit den sichtbaren Quarzglasrohren, in denen die Temperatursensoren geführt werden; (B) Schüttbett nach der Füllung mit dem Zeolith 13XBF; (C) Übergangszone von Glaskugeln und HiSiv1000; (D) für die *in-situ*-Oxidation genutztes Mischschüttbett, bestehend aus dem CrTiCu-Katalysator und HiSiv1000.

Kontaktierung der kurzen heißen Elektrode

Wesentlicher Bestandteil der Radiowellenanlage war die verschiebbare heiße Elektrode, mit deren Hilfe das Schüttbett in jeder beliebigen Höhe selektiv erwärmt werden konnte. Während die vertikale Verschiebung selbst auf einfache Weise über einen pneumatischen Hubkolben realisiert wurde, war die HF-Kontaktierung dieser Elektrode ein kritisches Problem, welches erst im Verlauf einiger Vorexperimente an der Pilotanlage gelöst werden konnte.



Abbildung 9 Nach Vorversuchen ermitteltes Design der Kontaktierung der heißen Elektrode. Diese ist entlang einer fest installierten Kupferstange verschiebbar, wobei der Abgriff durch einen Gleitkontakt realisiert wird.

Nach dem Test verschiedener nicht zufrieden stellender konstruktiver Lösungen wurde in der schließlich verwendeten Bauweise die heiße Elektrode über ein fest im Reaktor installiertes Kupferrohr mit HF-Spannung versorgt, wobei Rohr und Elektrode über eine Gleitverbindung miteinander verbunden waren. Um das Rohr an die Gleitverbindung anzudrücken, wurde Stahlwolle genutzt. Die Konstruktion ist in **Abbildung 9** dargestellt. Die Lösung zeichnete sich durch eine einfache, aber robuste Konstruktionsweise sowie eine gute und flexible Übertragung der HF-Leistung bei gleichzeitig geringem Einfluss auf die Abstimmung des Gesamtsystems aus.

Anpassung der Matchbox

In Abhängigkeit von den jeweiligen Versuchsbedingungen (Material der Schüttung, Füllhöhe, Elektrodenform usw.) musste das HF-System immer wieder neu an die Impedanz der Last (Schüttbetteaktor) angepasst werden. Dazu reichten die üblichen Maßnahmen (also die Veränderung der Matchbox-Kapazitäten C_{Load} und C_{Tune} sowie eine Änderung des Abgriffs an der Loadspule und an der Blindstromkompensationsspule) nicht immer aus, sodass darüber hinaus die HF-Zuleitung in geeigneter Weise umgebaut werden musste. Um eine falsche Messung der HF-Spannung in der Matchbox zu vermeiden, wurde das Anpassungsnetzwerk selbst konstruktiv verändert, was eine projektspezifische Weiterentwicklung des HF-Systems darstellt. In **Abbildung 10** sind zwei verschiedene, erfolgreich getestete Änderungen der Matchbox-Konstruktion dargestellt. Während links ein Kondensator in Reihe zur Last, der damit als Spannungsteiler vor der Spannungsmessung diente, eingebaut wurde, ist rechts die optimierte Anpassung durch eine zum Load-Kondensator parallel geschaltete Spule dargestellt.

Hierzu wurde die ursprüngliche Load-Spule verwendet.

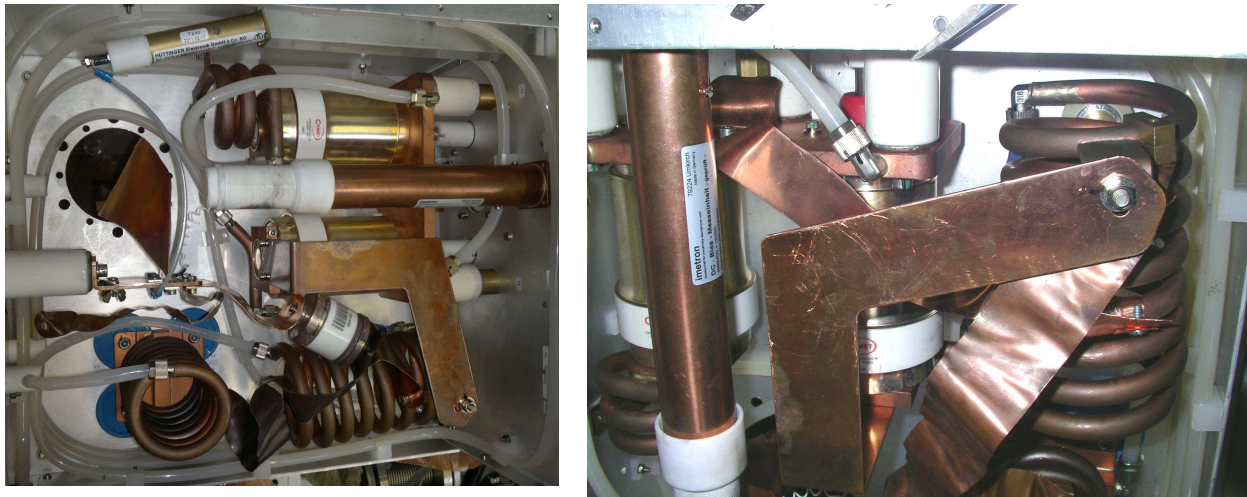


Abbildung 10 Zwei Möglichkeiten, die Anpassung durch den Umbau der Matchbox zu verbessern; *links*: Einbau des Kondensators in Reihe vor der Spannungsmessung; *rechts*: Optimierung der Anpassung durch eine zum Load-Kondensator geschaltete parallele Spule.

Mithilfe der beschriebenen Umbauten war es möglich, das System unter allen getesteten Versuchsbedingungen optimal abzugleichen.

5.2 Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab

Im Folgenden sollen die durchgeführten Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab dargestellt werden, wobei sich die Gliederung an den Fragestellungen des Projektes und nicht an den verwendeten Versuchsanlagen oder der Chronologie orientiert.

5.2.1 Adsorptionsuntersuchungen

Entsprechend dem Arbeitsplan mussten zuerst geeignete Adsorbentmaterialien für die Anwendung ausgewählt werden. Dabei spielten sowohl die Adsorptionseigenschaften gegenüber Kohlenwasserstoffen und Wasser als auch die dielektrischen Eigenschaften als Grundlage der Radiowellen-Erwärmung eine Rolle. Hierzu wurde das Adsorptionsverhalten der Materialien unter möglichst praxisnahen Bedingungen untersucht, wobei als Modellsubstanz Toluol, ein typischer Vertreter der organischen Schadstofffracht, verwendet wurde.

Die Zusammensetzung des Gasstroms (in diesem Fall 404 ml min^{-1} , Trägergas N_2) beinhaltete gemäß der Zielsetzung neben einer organischen Komponente ($c = 216 \text{ ppmv}$, Toluol) auch einen großen Wasseranteil ($c = 1,6 \text{ Vol.-%}$). Es wurde festgestellt, dass es bei vielen der typischerweise verwendeten Adsorbentien (eingesetzte Trockenmasse zwischen 1,4 und 2,8 g) bei gleichzeitiger Beladung mit organischen Verbindungen und Wasser nicht zu einer Koadsorption, sondern vielmehr zu einer Verdrängung einer Komponente durch die andere kommt. Bei den untersuchten Materialien wurde meist die organischen Verbindung durch die Wasseradsorption praktisch vollständig verdrängt, da offensichtlich eine Konkurrenz um die gleichen Adsorptionsplätze vorliegt. In **Abbildung 11** ist exemplarisch ein solches Konkurrenzverhalten von Toluol und Wasser am Zeolith 13X während der Adsorption bei Zimmertemperatur dargestellt.

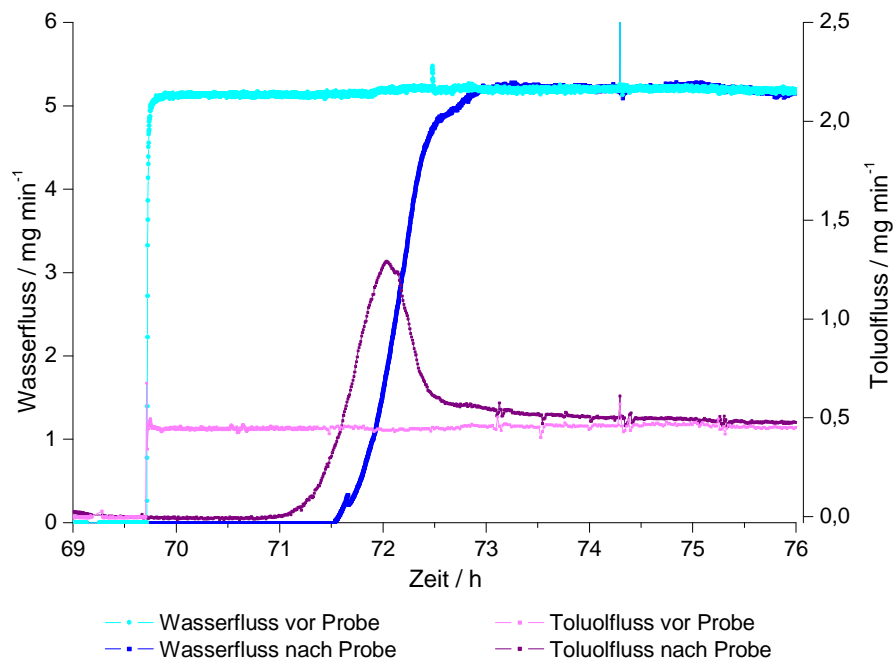


Abbildung 11 Konkurrenzverhalten von Toluol und Wasser während der Adsorption an einem pelletierten Zeolith 13X (1,6-2,5 mm) bei Zimmertemperatur.

Der aufgezeigte Verdrängungseffekt reduziert die Aufnahmekapazität von bestimmten Adsorbentmaterialien für organische Verbindungen in entscheidendem Maße, sodass Adsorbent mit diesem Verhalten für typische Anwendungen in der Praxis oft nicht genutzt werden können. Prinzipiell eröffnet das beobachtete Verhalten, insbesondere die zuerst gleichzeitige Adsorption von Schadstoff und Wasser und danach die Freisetzung der hydrophoben organischen Verbindung durch die weitere Adsorption des Wassers, eine verfahrenstechnische Option zur Wiedergewinnung des Kohlenwasserstoffs. Wenn die Reinigung des kontaminierten Gasstroms nur während der relativ kurzen Koadsorptionsphase akzeptabel ist, kann eine Freisetzung der organischen Fracht in einem fokussierten Desorptionspeak zum Schadstoff-„Recycling“ genutzt werden, falls dies wirtschaftlich sinnvoll ist. Dies könnte zum Beispiel bei Lösungsmitteln mit geringen Reinheitsanforderungen der Fall sein.

Wie in der Übersicht dargestellten Übersicht der experimentellen Ergebnisse derartiger Adsorptionsuntersuchungen (Abbildung 12) zu sehen ist, gibt es jedoch durchaus einige Materialien, die auch in Anwesenheit von Wasser eine signifikante, akzeptable Adsorptionskapazität für Toluol besitzen. In der Übersicht der Versuchsergebnisse, die unter gleichen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden, sind die Toluoladsorption (in Ma.-%, bezogen auf die Trockenmasse des Adsorbens) bis zum Durchbruch des Kohlenwasserstoffs, die adsorbierte Toluolmenge bei gleichzeitigem Wassereintrag nach Erreichen der Eingangskonzentration von Toluol im Abstrom (vollständiger Durchbruch) sowie die Zeit, die für den Anstieg der Konzentration im Abstrom von 20 auf 80 % der Eingangskonzentration benötigt wurde, dargestellt. Auf der Abszisse sind die Typbezeichnungen der Adsorbentzien, die Namen sowie die herstellenden Firmen aufgetragen. Aus dieser Übersicht ist zu entnehmen, dass für die Adsorption von Toluol in Anwesenheit von Wasser vor allem die hydrophoben ultrastabilen Y-Zeolithe mit ihren wichtigsten Vertretern HiSiv1000, DAY sowie Z700 geeignet sind. Da der verwendete Zeolith DAY nicht mehr produziert wird und der Zeolith Z700 vergleichsweise teuer ist, wurde das Hauptaugenmerk in weiteren Untersuchungen auf den Zeolith HiSiv1000 gelegt. In Laborexperimenten kam zudem noch der Zeolith UK8 zum Einsatz.

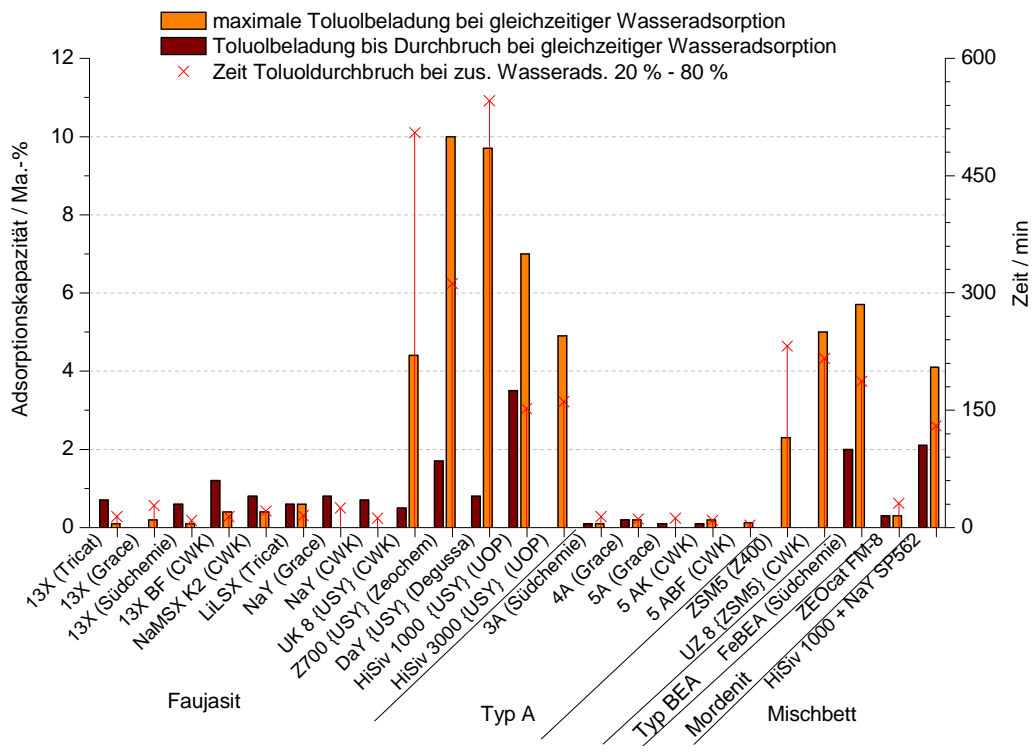


Abbildung 12 Übersicht über die Toluoladsorption bis zum Durchbruch, die adsorbierte Toluolmenge nach Erreichen des Konzentrationsgleichgewichtes zwischen Ein- und Ausgangsstrom von Wasser und Toluol sowie die Toluoldurchbruchzeiten von 20 bis 80 % der Durchbruchkonzentration bei gleichzeitigem Wassereintrag.

Neben dem Vorteil der guten Adsorptionseigenschaft in Bezug auf hydrophobe Kohlenwasserstoffe haben die ultrastabilen Faujasite aber auch einige Nachteile. So ist es mit diesen Zeolithen nicht möglich, einen thermo-chromatographischen Puls (TCP, siehe Antrag und [Kra12]) zu initiieren und damit eine energetisch besonders günstige Methode der Regenerierung zu realisieren. Da die Evaluierung dieser innovativen Regenerierungsvariante jedoch im Projekt untersucht werden sollte, wurde mithilfe eines Mischschüttbetts, bestehend aus HiSiv1000 und NaY (Grace) versucht, ein TCP-fähiges Materialsystem zu kreieren, welches in Anwesenheit von Wasser organische Stoffe adsorbiert. Die Adsorptionseigenschaften dieses Mischschüttbetts sind ebenfalls der **Abbildung 12** zu entnehmen.

Neben den eigentlichen Adsorbermaterialien wurde auch der verwendete CrTiCu-Mischoxyd-Katalysator hinsichtlich seiner Adsorptionseigenschaft in gleicher Weise getestet. Es wurde gezeigt, dass die maximale Toluoladsorption unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 0,2 Ma.-% lag, eine aktive Adsorberkomponente also in jedem Fall für die Realisierung des Verfahrenskonzeptes benötigt wird.

5.2.2 Dielektrische Erwärmung der Materialien

Erwärmung der Adsorberkomponenten

Im Rahmen der im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführten Untersuchungen konnte zwar die prinzipielle Möglichkeit aufgezeigt werden, ultrastabile Zeolithe dielektrisch zu erwärmen, jedoch reichten die unter den beschriebenen experimentellen Randbedingungen erzielten Temperaturen von ca. 150°C für eine vollständige Desorption bzw. thermische Aktivierung des auf die Zeolithe aufgebrachtene Katalysators (z.B. 0,5 Ma.-% Pt) nicht aus. Aus Platzgründen wird im Rahmen dieses Berichtes auf eine detaillierte Darstellung verzichtet.

Die direkte Aufbringung der metallischen Katalysatorkomponente auf den Adsorberträger über Imprägnierung wurde für den Pilotmaßstab als aufwändigere und kostenintensivere Variante eingeschätzt. Aus diesem Grund wurde in der Pilotanlage bei der Fa. Prantner ein Mischbett, bestehend aus granuliertem Zeolith und pelletiertem, kommerziell erhältlichem Katalysator, eingesetzt.

Erwärmung der Katalysatorkomponenten

PtPd-Katalysator

Nachdem entschieden wurde, dass in der Pilotanlage ein Mischschüttbett, bestehend aus Katalysator- und Zeolithpartikeln, verwendet werden sollte, wurde das Erwärmungsverhalten der potentiell einsetzbaren Katalysatoren im Radiowellenfeld untersucht.

Zunächst wurde das Verhalten eines kommerziellen PtPd/Al₂O₃ Eggshell-Katalysators untersucht. Die verwendeten Pellets hatten einen Durchmesser von ca. 4 mm.

Bei der Erwärmung des bei Raumfeuchte äquilibrierten Katalysators wurde nach Erreichen einer Maximaltemperatur ein Temperaturabfall festgestellt, was für einen starken Einfluss der Feuchte auf den Imaginärteil der Permittivität, den sogenannten dielektrischen Verlustfaktor ϵ_r'' , spricht. Diese Hypothese konnte durch Erwärmungsexperimente mit zuvor getrocknetem Katalysatormaterial bestätigt werden, da der Temperaturabfall dort erwartungsgemäß nicht mehr beobachtet wurde. Die vorgetrocknete Probe ließ sich vielmehr schon von Beginn an nur schwer erwärmen. Bei einer eingebrachten HF-Leistung von 100 W stieg die Temperatur beispielsweise im Mittel nur auf maximal 55°C an.

Zur Verbesserung des dielektrischen Energieeintrags sowie zur Verringerung der Abhängigkeit von ϵ_r'' von Temperatur und Feuchte können Materialien mit Salzen imprägniert werden [Rol08C]. Dies wurde auch beim PtPd/Al₂O₃-Katalysator versucht, wobei als Salze NaCl sowie FeCl₃ gewählt wurden. Zur Herstellung wurden eine reduzierte sowie eine nicht reduzierte

Probe im Muffelofen bei 200°C für eine Stunde ausgeheizt und im heißen Zustand in eine wässrige Salzlösung gegeben. Die Wassermenge reichte hierbei aus, um einen leichten Wasserüberstand zu gewährleisten. Die Salzmenge betrug 5 Ma.-% der Katalysatormasse. Die Proben wurden anschließend bei Raumtemperatur im Abzug gelagert, bis die freie Wasserphase verdunstet war. Einige Proben wurden danach im Wasserstoffstrom bei 200°C für zwei Stunden reduziert, bevor sie in ein Glasrohr ($D_{\text{innen}} = 16 \text{ mm}$, Schüttbettlänge = 180 mm) eingebracht wurden.

In manchen Fällen war das System während der eigentlichen Versuchsdurchführung zur HF-Erwärmung mit einem Steinwolleblock ($12 \times 12 \times 20 \text{ cm}^3$) isoliert. Die Temperatur wurde mit zwei faseroptischen Temperatursensoren gemessen, die in 60 bzw. 120 mm Tiefe in das Schüttbett eingebracht waren. Der Volumenstrom bei Durchströmung des Schüttbettes betrug 800 ml min^{-1} .

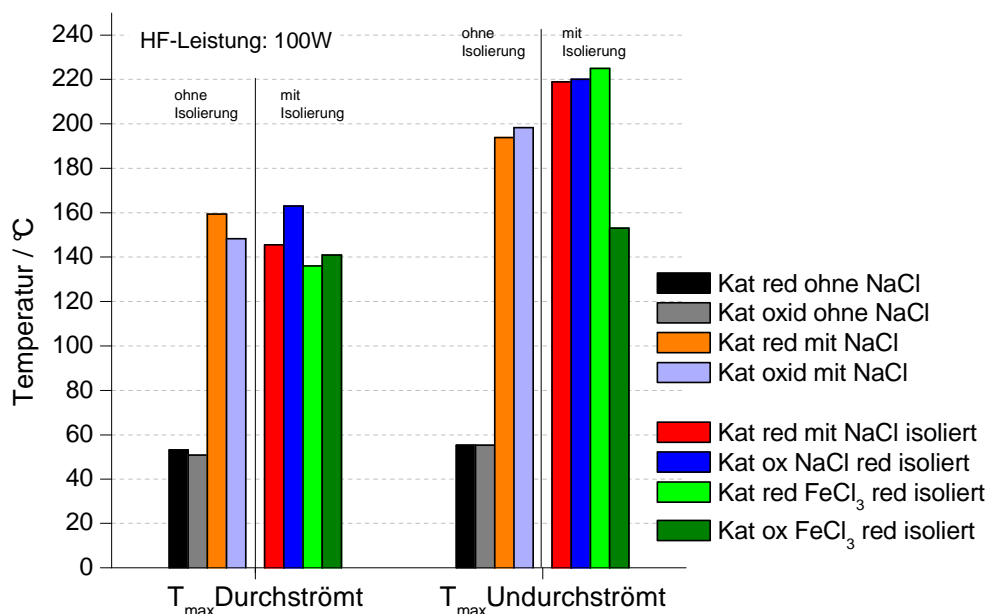


Abbildung 13 Übersicht über die erreichten Temperaturen bei unterschiedlicher Vorbehandlung des Katalysators mit und ohne thermische Isolierung des Reaktors.

In **Abbildung 13** ist eine Übersicht über die erreichten Temperaturen bei unterschiedlichen Vorbehandlungen des Katalysators dargestellt. Hieraus ist zu erkennen, dass durch die Salzimprägnierung eine Erhöhung der maximal erzielten Temperaturen um etwa 90 bis 150 K (ohne thermische Isolierung) erreicht werden konnte. Demgegenüber steht der geringe Einfluss der Isolierung. Offensichtlich wird die erreichbare Maximaltemperatur v. a. durch die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften der Reaktorfüllung bestimmt, sodass durch eine thermische Isolierung nur eine geringe Temperaturerhöhung um maximal 20 K möglich ist. Alternativ dazu ist aber auch ein dominanter Einfluss des experimentellen Setup von der Temperatur denkbar. Aufgrund der geringen Probenmenge wird nur ein Teil der Energie in die zu Erwärmende Probe selbst eingebracht, die restliche Energie erwärmt den Probenaufbau selbst (z.B. die Zuleitungen, die Halterungen usw.). Ändert sich diese Last in Abhängigkeit von der Temperatur könnte der Anteil der in die Probe eingebrachten Energie signifikant verringert werden, was ebenfalls den geringen Einfluss der Isolierung erklären würde.

Zusammenfassend konnten mithilfe der Imprägnierung Temperaturen von mehr als 200°C erreicht werden, welche für eine Aktivierung der Katalysatorkomponente gerade ausreichend wären. Da der Einfluss von Feuchte und Temperatur auf den dielektrischen Verlust jedoch sehr stark und damit im technischen Prozess nur schwer in reproduzierbarer Weise einstellbar und kalkulierbar ist, wurde dieses Material für die Pilotversuche nicht eingesetzt.

CrTiCu-Katalysator

Als alternativer Katalysator wurde ein Mischoxyd-Katalysator getestet. Nach Herstellerangaben handelt es sich dabei um einen CrTiCu-Katalysator. Dieser erreichte auch nach einer Trocknung über 2 h bei 200°C im HF-Feld (Plattenkondensatoranordnung) problemlos Temperaturen von über 200°C, weshalb er dann auch für die Experimente in der Pilotanlage ausgewählt wurde.

Dielektrische Erwärmung von Mischschüttbetten

Im Anschluss an die Experimente zur dielektrischen Erwärmung einzelner Materialien folgten die Untersuchungen von Mischschüttbetten.

CrTiCu/HiSiv1000

Zuerst wurde ein Schüttbett, bestehend aus Zeolith HiSiv1000 und CrTiCu-Mischmetalloxid, näher betrachtet. Dazu wurde eine an Raumluft äquilibrierte Probe ($m_{\text{ges}} = 73,5 \text{ g}$), bestehend aus einer mechanischen Mischung beider Materialien im Masseverhältnis 1:1, in einem Reaktor zwischen parallelen flächigen Elektroden (Fläche $140 \times 145 \text{ mm}^2$, Abstand 6 mm) homogen erwärmt.

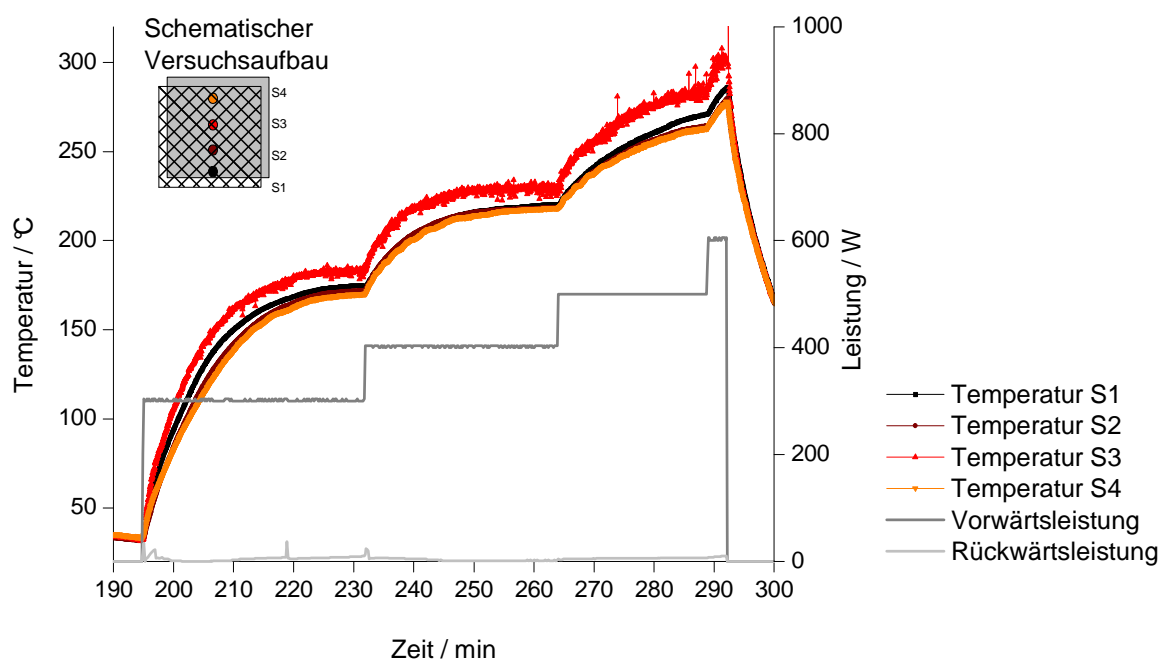


Abbildung 14 Homogene Erwärmung eines Mischschüttbetts (73,5 g), bestehend aus HiSiv1000 und CrTiCu-Katalysator im Masseverhältnis von 1:1.

In **Abbildung 14** ist die problemlose Erwärmung des Materials anhand der durch vier Temperatursensoren detektierten Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit sowie der eingestrahlichten HF-Leistung dargestellt. Auch bei einer Leistung von 600 W, mit der Temperaturen von über 250°C erzielt werden konnten, betrug der Temperaturunterschied innerhalb des Schüttbettes maximal 30 K. Da der Reaktor nicht thermisch isoliert war, kann neben der guten dielektrischen Erwärmbarkeit auch die erreichte Temperaturhomogenität als zufriedenstellend eingeschätzt werden.

13X/HiSiv1000

Um das aufgetretene Problem der Verkokung des Zeoliths nach Toluoladsorption und thermischer Regenerierung zu umgehen (siehe hierzu Kapitel 5.3.3), wurden für einige Untersuchungen die Katalyse von der Adsorption räumlich getrennt, indem der Katalysator aus der Adsorbenschüttung entfernt wurde. Da der Zeolith HiSiv 1000 allein nur unzureichend dielektrisch erwärmt werden kann, wurde die Schüttung mit einer weiteren Komponente versehen. Aus praktischen und logistischen Erwägungen wurde ein binderfreier Zeolith 13X der

Firma CWK für die Versuche gewählt. Vor den eigentlichen Tests im Pilotmaßstab wurde das entsprechende Mischbett im Labor in der Plattenkondensatorgeometrie (Fläche $150 \times 150 \text{ mm}^2$, Abstand 13 mm) dielektrisch mit Radiowellen erwärmt. Auch mit diesem Mischbett konnten problemlos Temperaturen bis zu 200°C realisiert werden (Probenmenge 50 g , HF-Leistung 200 W , HF-Spannung 1 kV).

Erprobung von Konzepten mit selektiver dielektrischer Erwärmung

Bei den im Rahmen des Projektes zu untersuchenden Verfahrenskonzepten ist eine selektive dielektrische Erwärmung wesentlicher Bestandteil, was im Vorfeld der Pilotversuche entsprechende verfahrenstechnische Experimente erforderte. Hauptaugenmerk wurde hierbei bereits auf die Materialien bzw. Materialgemische gelegt, die dann in der Pilotanlage zum Einsatz kommen sollten.

Eine Vielzahl von Versuchen zur selektiven Erwärmung wurde mit verschiedenen Reaktoren im Labor- und Technikumsmaßstab realisiert (siehe hierzu z.B. **Abbildung 1** links). In **Abbildung 15** ist beispielhaft ein dielektrisch mit einer HF-Leistung von 300 W erwärmtes thermisch isoliertes CrTiCu/HiSiV1000-Schüttbett ($m_{\text{tr}} = 24 \text{ g}$) ohne (links) und mit (rechts) Durchströmung (Volumenstrom 808 ml min^{-1}) dargestellt. Die gelben Linien geben die Lage der Elektroden an.

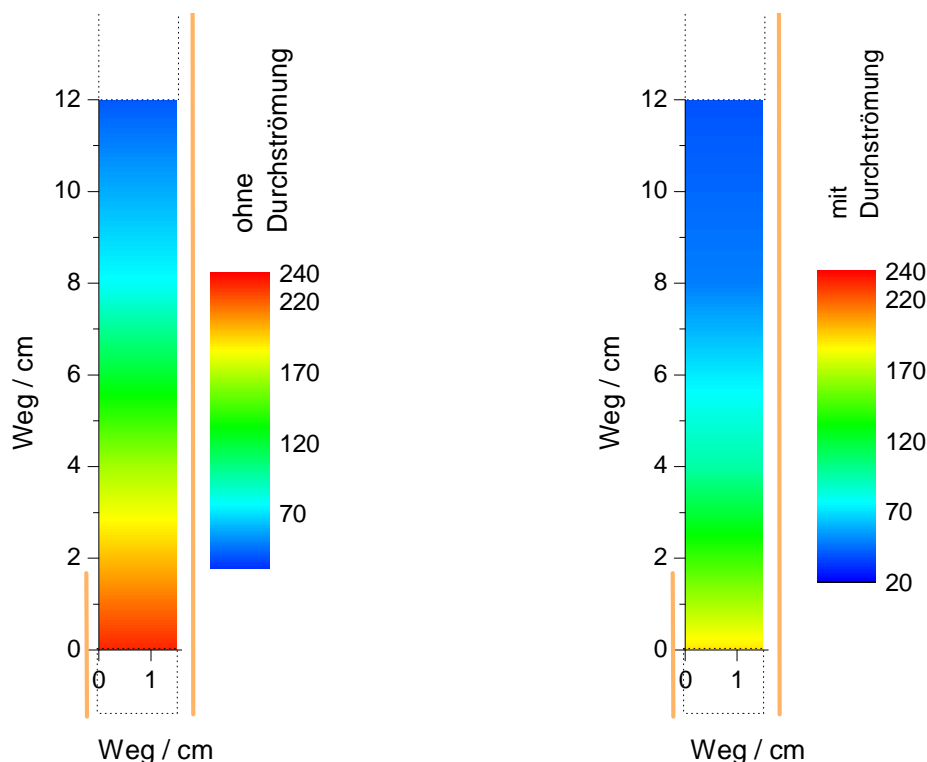


Abbildung 15 Stationäre Temperaturverteilung bei 300 W eingestrahelter HF-Leistung mit und ohne Durchströmung (808 ml min^{-1}). Die gelben Linien skizzieren die Lage der Elektroden und die schwarz gepunkteten Linien die Bereiche der Schüttung, in der aufgrund fehlender Sensoren keine Aussagen über die Temperatur getroffen werden können.

Nach dem Erreichen einer maximalen Temperatur von 230°C wurde ein N_2 -Trägergasstrom (808 ml min^{-1}) eingeschaltet, der die Probe von oben nach unten durchströmte. Wie erwartet sanken daraufhin die Temperaturen überall im Schüttbett. In der selektiv erwärmten Zone konnte bei gleicher HF-Leistung eine maximale Temperatur von nur noch knapp 190°C aufrechterhalten werden.

Ähnliche Experimente wurden unter Verwendung von anderen Reaktoren (z.B. wie in **Abbildung 2** rechts dargestellt) durchgeführt. Dabei konnten problemlos selektiv erwärmte Zonen mit einer Temperatur von über 300°C (Basistemperatur des Schüttbetts < 50°C) realisiert werden.

Dielektrische Erwärmung in einer Koaxialanordnung

Unter dem Aspekt, dass eine auf vielen Messsensoren beruhende vollständige Erfassung des Temperaturprofils im Schüttbettinneren der Pilotanlage beim Praxiseinsatz nicht umsetzbar sein dürfte, wurden in einem Koaxialreaktor (siehe hierzu **Abbildung 3**) Experimente zur Bestimmung charakteristischer Erwärmungsprofile im halbertechnischen Maßstab durchgeführt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse unter Verwendung des Reaktors mit 30 mm Luftspalt vorgestellt. In **Abbildung 16** sind die gemessenen Temperaturprofile in Abhängigkeit von der Position der verschiebbaren inneren Elektrode dargestellt (gelbe Linien). Der Übergang zwischen Elektrode und Luftspalt ist am linken Rand schematisch angedeutet. Die eingebrachte Leistung betrug in allen Fällen etwa 500 W. Während bei vollständig eingebrachter Elektrode (ganz links) ein sehr homogenes Temperaturprofil in der Schüttung gemessen wurde, wird der untere Teil der Schüttung wie erwartet mit zunehmendem Anteil des Luftspaltes immer weniger erwärmt. Warum sich der obere Bereich des Messfeldes mit zunehmender Verschiebung der Innenelektrode jedoch ebenfalls zunehmend schlechter erwärmen lässt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Bemerkenswert ist auch, dass das Temperaturmaximum bei herausgezogener Elektrode unterhalb des Kontaktbereiches vorliegt. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Temperaturprofile durch die begrenzte Anzahl von verfügbaren Temperatursensoren etwas verfälscht sein können.

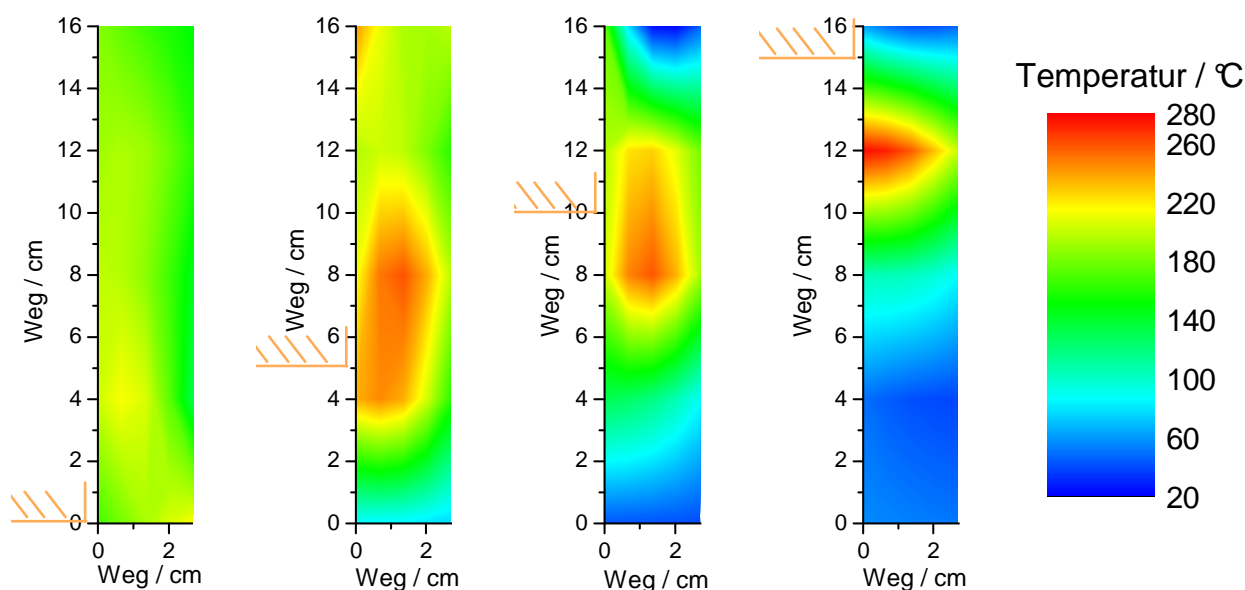


Abbildung 16 Temperaturverteilung zwischen innerer und äußerer Elektrode eines Koaxialreaktors (heiße Elektrode als gelbe Linien schematisch angedeutet).

5.2.3 Test verschiedener Regenerierungsverfahren

Nach Voruntersuchungen zur Adsorption und zur dielektrischen Erwärmung stand antragsgemäß die Verfahrensrealisierung der adsorptiv-regenerativen Abluftreinigung im Mittelpunkt vieler Untersuchungen. Neben den anfänglich favorisierten Verfahrensvarianten wurden weitere Möglichkeiten der Realisierung des Konzeptes theoretisch erörtert und experimentell überprüft.

So wurde beispielsweise auch ein Konzept diskutiert, bei dem im ersten Schritt die Abluft durch Adsorption gereinigt wird und im zweiten Schritt eine Desorption des Adsorbats mit Hilfe eines TCP erfolgt. Der Schadstoff wird bei dieser Option jedoch nicht katalytisch umgesetzt, sondern mit dem Gasstrom in hoher Konzentration ausgetragen und schließlich durch Kühlung auskondensiert. Diese Variante könnte besonders für die Eliminierung problematischer, höhersiedender Verbindungen aus der Abluft sowie für die Rückgewinnung hochwertiger Verbindungen geeignet sein. Das entsprechende Schema ist in **Abbildung 17** dargestellt.

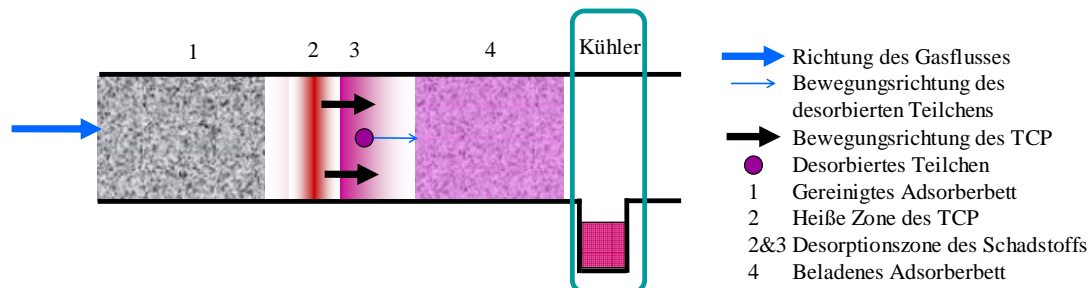


Abbildung 17 Schematische Darstellung eines adsorptiv-regenerativen Abluftreinigungsverfahrens mit Stoffrückgewinnung.

Darüberhinaus wurden im Rahmen des Projektes weitere Konzepte betrachtet, die größtenteils Verfahrenskomponenten der Radiowellen-Anwendung enthielten, teilweise aber auch auf eine konventionelle ohmsche Erwärmung zurückgriffen. Mit Hilfe von theoretischen Überlegungen sowie Laborexperimenten konnten schließlich die erfolgversprechendsten Konzepte identifiziert und konkretisiert werden. Aus Platzgründen werden an dieser Stelle neben der ursprünglich favorisierten Variante der Regenerierung mittels eines TCP nur zwei dieser potentiell praxistauglichen Optionen näher vorgestellt, die später auch im Pilotmaßstab untersucht wurden.

TCP-gestützte Regeneration eines Mischschüttbetts

Wie bereits in den Kapiteln 5.2.1 sowie 5.2.2 diskutiert wurde, liegt ein grundlegendes Problem bei der TCP-gestützten Regenerierung darin, dass im Zeolith NaY die adsorbierten (hydrophoben) Schadstoffe durch Wasser verdrängt werden, in den besser geeigneten hydrophoben Zeolithen aber keinen TCP etabliert werden kann. Um diesen Widerspruch zu überwinden, wurde ein Mischschüttbett verwendet, das aus den Zeolithen HiSiv1000 der Fa. UOP sowie NaY von Grace bestand, wobei auf letzteren durch die Fa. Heraeus die katalytische Komponente Platin (0,5 Ma.-%) aufgebracht wurde. Beide Zeolithe wurden in einem Verhältnis von 2:1 zugunsten der HiSiv1000-Komponente gemischt. Der Katalysator wurde aktiviert, indem das gesamte Schüttbett (14,32 g) in einem Rohrfen im Wasserstoffstrom (100 ml min^{-1}) für 165 min bei 400°C reduzierenden Bedingungen ausgesetzt wurde. Als Probenrohr diente ein gerades Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm.

Wie in **Abbildung 18** dargestellt ist, kann der TCP in einem trockenen Mischschüttbett äquivalent einer reinen NaY-Schüttung [Kra12] initiiert werden.

Nach einer Beladung mit Toluol und Wasser war dies jedoch nicht mehr möglich. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, da in zahlreichen Vorexperimenten die selektive Erwärmung auch in einem nahezu vollständig mit Wasser beladenen Schüttbett nachgewiesen werden konnte (siehe auch [Kra10]). Wie detailliertere Untersuchungen zeigten, ist zur Etablierung des TCP eine mittlere Zeolithfeuchte von ca. 2 bis 3 Ma.-% notwendig [Kra11], wie sie in der Grenzschicht zwischen beladenem und unbeladenem Zeolith zu finden ist. Die insgesamt adsorbierte Wassermenge an sich ist also für das Auftreten des TCP am NaY unerheblich. Die geringen Toluolkonzentrationen in der Abluft und die dadurch bedingten langen Beladungszeiten des Zeoliths HiSiv1000 bis zum Durchbruch des Schadstoffs reichten jedoch offensichtlich aus, um den Zeolith NaY vollständig bis zum Gleichgewicht mit Wasser zu beladen. Da dann keine Übergangszone mit hohem Beladungsgradienten zwischen trockenem und feuchtem Zeolith mehr existiert, kann folglich auch kein TCP initiiert werden.

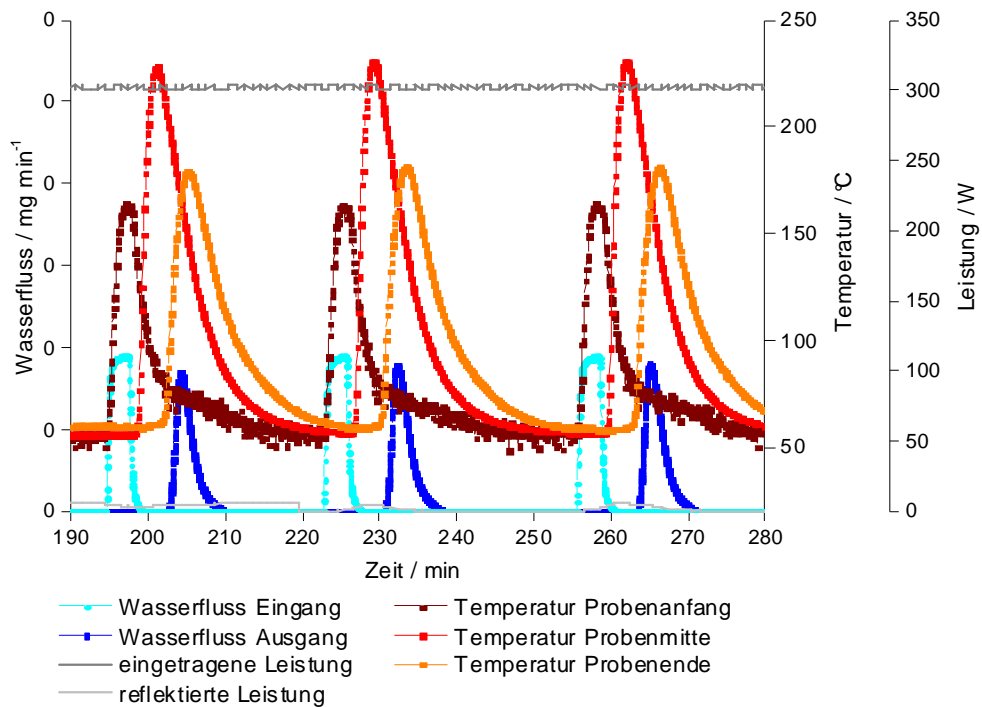


Abbildung 18 Wiederholter TCP in einem Hisiv1000/NaY-Mischschüttbett, initiiert durch eine dreiminütige Befeuchtung des einfließenden Stickstoffstroms.

Rückläufige Regenerierung des beladenen Schüttbettes als neue Verfahrensvariante

Die sogenannte rückläufige Regenerierung wurde so bezeichnet, weil sie durch die Bewegung einer katalytisch aktiven Zone entgegengesetzt zur Gasstromrichtung gekennzeichnet ist. Der durch die katalytische Oxidation gekennzeichnete Bereich bewegt sich damit scheinbar rückwärts durch das Schüttbett.

An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, dass die prinzipielle Idee einer Methodenkombination von dielektrischen Erwärmung, Adsorption und Katalyse nicht neu ist. So existieren z.B. Arbeiten, wie etwa von Gopalakrishnan et al. [Gop06] oder Bond et al. [Bon07], in denen diese drei Methoden miteinander kombiniert sind. In all diesen Fällen ist dort der Adsorber aber gleichzeitig der Katalysator (z.B. ein Fe-ZSM-5-Zeolith). Die gezielte Ausnutzung von Selektivitätseffekten der dielektrischen Erwärmung, wie sie mit diesem Verfahrenskonzept genutzt werden soll, konnte bislang bei noch keiner Literaturstudie wieder gefunden werden. Insofern kann das Funktionsschema dieses Verfahrensansatzes, das in **Abbildung 19** dargestellt ist, als neuartig angesehen werden.

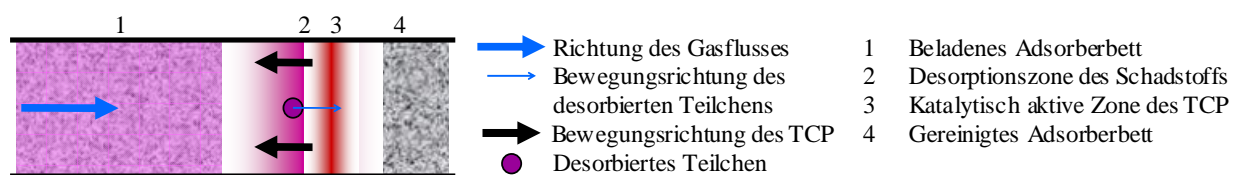


Abbildung 19 Schematische Darstellung des Verfahrenskonzeptes mit rückläufiger Regenerierung

Bei dieser Verfahrensvariante wird zuerst das Ende des Schüttbetts bis zur Temperatur der Aktivierung des Katalysators (diese wird als Anspringtemperatur bezeichnet) erwärmt. Die dann durch die Oxidation des organischen Schadstoffs frei werdende Wärme wird über Wärmestrahlung und Wärmeleitung entgegen der Gasstromrichtung auf noch kalte, nicht regenerierte Bereiche übertragen, wodurch sich die heiße Front bzw. Zone langsam entgegen der Gasstromrichtung bewegt. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die kontinuierliche sichere Zerstörung der organischen Substanzen, da auch der unterhalb der Aktivierungstemperatur des Katalysators desorbierte Teil nicht von der aktuell heißen, katalytisch aktiven Zone weg, sondern durch diese hindurch transportiert wird. Die RW-Erwärmung wird demnach nur noch zum Initiieren der Regeneration und zur Prozessregelung genutzt. Die für die thermische Regeneration, d.h. die Thermodesorption der organischen Verbindungen, notwendige Energie stammt bei dieser Verfahrensvariante hauptsächlich aus der Oxidationswärme, was eine sehr energieeffiziente Regenerierung ermöglicht. Sollte das Verfahrensprinzip im optimalen Fall keine externe Prozessregelung mehr benötigen, wäre demnach im Prinzip auch eine alternative Wärmequelle zur Initiierung der Regeneration denkbar.

Über den Desorptionsluftstrom kann, falls erforderlich, die Temperatur im Schüttbett geregelt werden und die desorbierten Schadstoffe in die katalytisch aktive Zone transportiert werden.

Demonstration des Konzeptes an einem Pt/HiSiv1000-Schüttbett

Beispielhaft für die Untersuchungen ist in Abbildung 20 ein typisches Reinigungsexperiment eines beladenen Schüttbetts des Zeoliths Pt/HiSiv1000 (Pt-Gehalt 0,5 Ma.-%) dargestellt. Nach der anfänglich von außen initiierten Erwärmung des Schüttbettes mittels eines konventionellen Heizdrahtes (Temperatursensor 6) durchläuft die Oxidationsfront das Schüttbett entgegen der Gasstromrichtung ohne äußeren Energieeintrag (Abschalten der Heizleistung nach ca. 17 min).

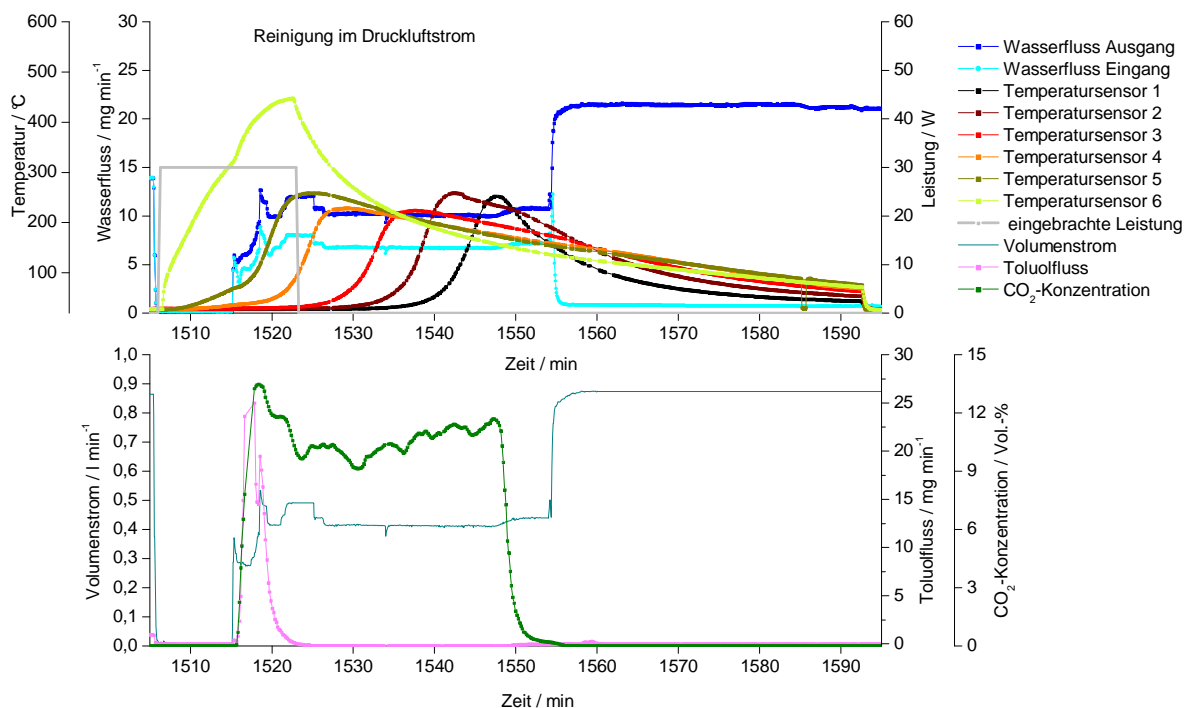


Abbildung 20 Rückläufige Regenerierung eines zuvor mit Toluol beladenen Pt/HiSiv1000-Schüttbetts. Die Reinigungsfront durchläuft dabei das Schüttbett entgegen der Gasstromrichtung von hinten (Temperatursensor 6) nach vorn (Temperatursensor 1).

Über weite Zeiträume hinweg konnte das gesamte Toluol sicher *in situ* eliminiert werden. Lediglich zu Beginn der Regenerierungsphase war ein messbarer Toluolaustrag zu verzeichnen, da zu dieser Zeit der Katalysator seine Arbeitstemperatur noch nicht erreicht hatte. Durch die Bauweise als Zweibettanlage kann der zweite Adsorber die kurze Konzentrationsspitze vollständig durch Adsorption eliminieren und eine vollständige Abreinigung des Gasstromes gewährleisten.

Mit den Versuchen, wie in Abbildung 20 dargestellt, konnte die prinzipielle Realisierbarkeit dieser Verfahrensvariante aufgezeigt werden. In weiterführenden Experimenten wurden die Versuchsparameter schrittweise den in der Pilotanlage vorherrschenden experimentellen Bedingungen angenähert.

Demonstration des Konzeptes an einem CrTiCu/HiSiv1000-Schüttbett

In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass auch ein in der Pilotanlage genutztes Mischschüttbett, bestehend aus 43 g HiSiv1000 und 51 g CrTiCu-Katalysator, über weitestgehend autotherm regeneriert werden kann, nachdem es durch einen Modellabgasstrom beladen wurde. Die Regeneration wurde durch eine selektive dielektrische Erwärmung des Schüttbettes (Austrittsseite des Gasstroms) bis zur Anspringttemperatur des Katalysators eingeleitet. Wie in Abbildung 21 mithilfe von Infrarotaufnahmen dargestellt ist, durchläuft danach eine heiße, katalytisch aktive Zone entgegen der Gasstromrichtung (von oben nach unten) das Schüttbett.

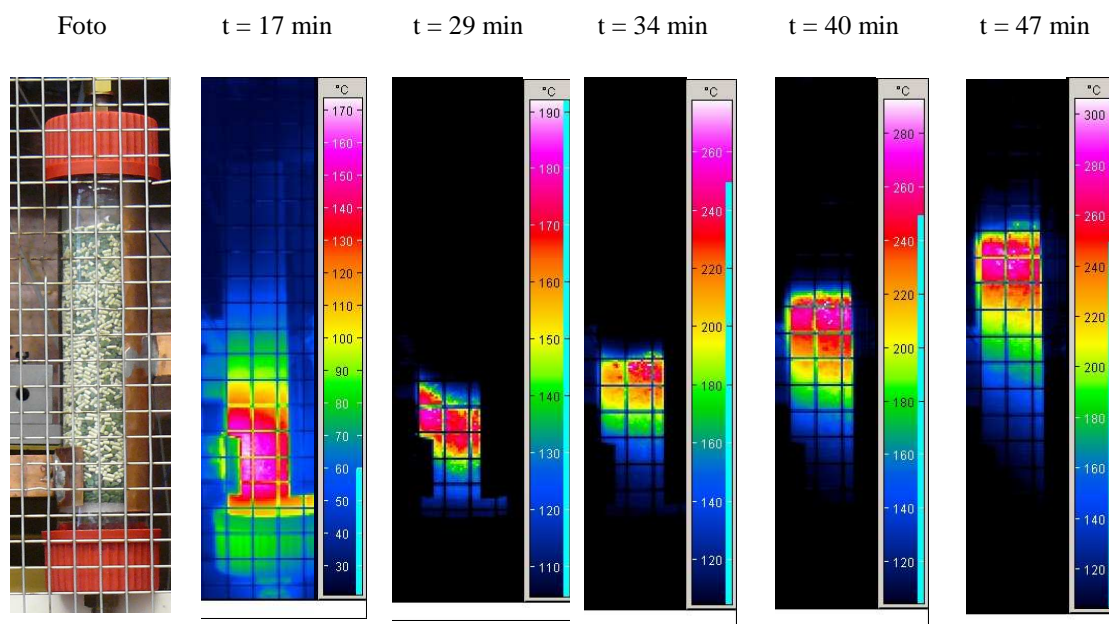


Abbildung 21 Größtenteils autotherm verlaufende Regeneration eines zuvor mit Toluol und Wasser beladenen Schüttbetts (HiSiv1000 + CrTiCu-Katalysator). Zum Zeitpunkt $t = 17$ min wurde die HF-Energie ausgeschaltet. Die Oxidationszone („Reinigungsfront“) läuft entgegen der Gasstromrichtung durch das Schüttbett.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ min wurde die HF-Leistung ein- und zum Zeitpunkt $t = 17$ min wieder ausgeschaltet. Die Temperatur sowie alle anderen relevanten Versuchsparameter sind in **Abbildung 22** in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Trotz des prinzipiellen Erfolgs zeigt das Experiment auch die auftretenden Schwierigkeiten. So wurden vor allem zu Beginn der Regenerierungsphase Toluol, aber auch CO im Abstrom gemessen. Die ausgetretene Toluolmenge lag bei etwa 2 % der insgesamt adsorbierten Menge. Die detektierte CO-Masse betrug 22 mg, dementsprechend etwa 0,3 % des adsorbierten Toluols.

Die ausgetragene Menge an CO₂ entsprach einer äquivalenten Toluolmenge von ca. 50 % der adsorbierten Masse (alle Bilanzierungen anhand des Kohlenstoffs). Aufgrund von auftretender Kondensation im Schlauch konnte bei diesem Versuch keine Wasserbilanzierung durchgeführt werden.

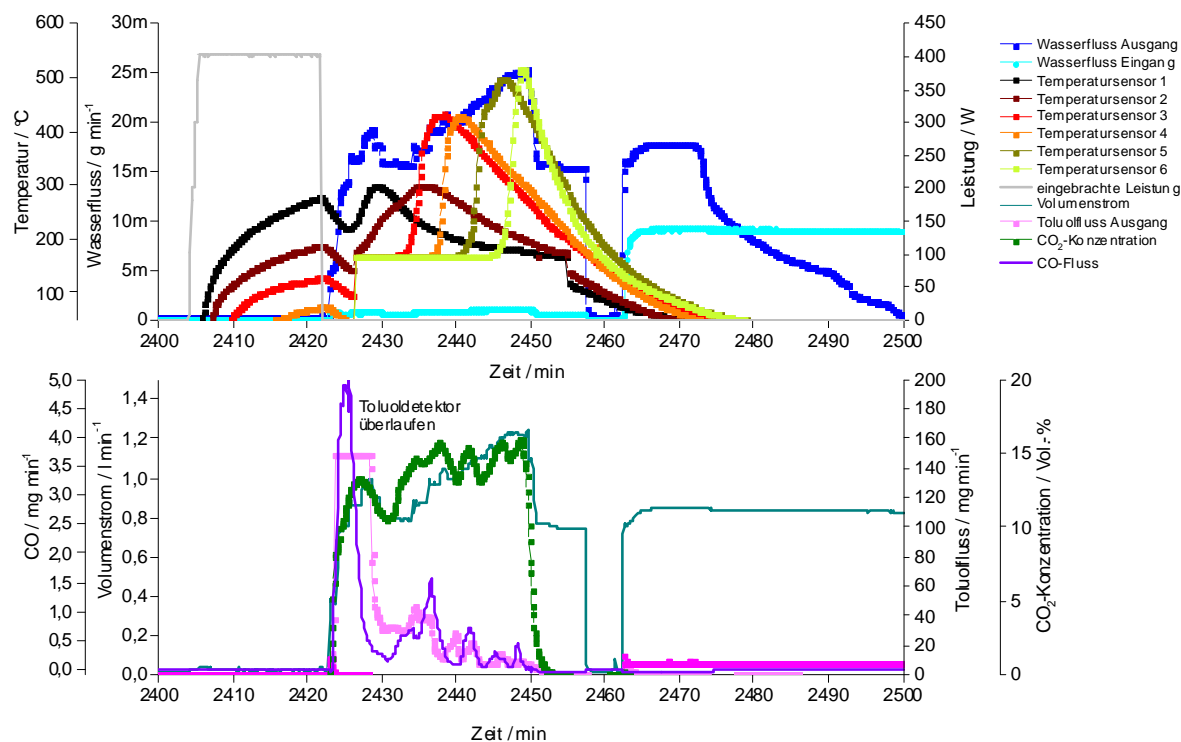


Abbildung 22 Teilweise autotherm verlaufende Regeneration eines mit Toluol und Wasser beladenen CrTiCu/HiSiv1000-Mischbetts.

Die beträchtliche Lücke in der Kohlenstoffbilanz ist wahrscheinlich größtenteils auf eine Verkokung des Toluols direkt im Schüttbett zurückzuführen, welche sich in Form einer Graufärbung des Schüttbetts ausdrückte (ähnlich Abbildung 23 Mitte unten sowie rechts). Trotz dieser Verkokung waren eine adsorptive Neubeladung und eine weitere zum Teil autotherme Regeneration möglich. Es kam bei einigen analogen Versuchen jedoch auch vor, dass die Oxidationswärme nicht ausreichte, um die Wärmefront zur oxidativen Umsetzung aufrecht zu erhalten. Da die heiße Elektrode bei diesen Experimenten nicht mitgeführt wurde und somit die heiße Zone nicht weiter erwärmt werden konnte, erkaltete diese. Die oxidative Regeneration brach schließlich ab.

Dieses Problem konnte an der Pilotanlage, wo eine Mitführung der heißen Elektrode mit der heißen Zone möglich war, ausgeräumt werden. Außerdem konnte durch entsprechende Versuche gezeigt werden, dass eine abbrechende Regeneration mit Hilfe einer erhöhten Sauerstoffzufuhr kurz nach dem Abbruch erneut zum Laufen gebracht werden kann, wenn das Schüttbett nicht schon zu stark abgekühlt ist (siehe hierzu **Abbildung 24**).

Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein experimentelles Setup gefunden, bei dem zeitweise eine autotherme Regeneration eines mit einem feuchten, kohlenwasserstoffhaltigen Trägergasstrom beladenen Schüttbetts realisiert werden konnte. Im Detail zeigten sich jedoch noch einige verfahrenstechnische Probleme, zu deren Lösung die Durchführung weiterer Experimente notwendig war. Beispielsweise wurde versucht, das Verkokungsproblem durch den Austausch der Zeolithkomponente zu überwinden. Diese Untersuchungen werden im Folgenden beschrieben.

Untersuchungen an einem CrTiCu/UK8-Schüttbett

Trotz vielfältiger Experimente zur *in-situ*-Oxidation an der Pilotanlage konnte eine signifikante Verkokung des Schüttbetts nicht verhindert werden. In weiterführenden Laborexperimenten wurde daher als mögliche Alternative eine Schüttbettmischung aus CrTiCu-Katalysator und Zeolith UK8 (Typ USY) mit einem Masseverhältnis von 1:1 getestet. Die Experimente wurden im dicken Glasreaktor (vergleiche Kapitel 5.1.2) durchgeführt, wobei die Temperaturen mit Hilfe der IR-Kamera gemessen wurden. Die untere Lage bestand aus 10 g reinem Katalysator, die Gesamtmasse des sich darüber befindlichen Mischschüttbetts betrug 50 g.

In **Abbildung 23** ist das Schüttbett (Toluolbeladung 14,3 Ma.-%) vor (links), während (Mitte) und nach der ersten Regeneration (rechts) dargestellt.



Abbildung 23 Fotos des in einen Laborreaktor eingebauten CrTiCu/UK8-Schüttbetts, *links*: vor, *Mitte*: während und *rechts*: nach der ersten Regeneration. Während der Regeneration ist es so heiß, dass das Schüttbett glüht.

Auch in diesem Fall ist schon optisch eine Verkokung zu erkennen. Während die nicht verkokte Schüttung beige (Zeolith) und grün (Katalysator) aussieht, ist das verkokte Schüttbett einheitlich grau. Weiterhin ist die ausgeprägte Sichtbarkeit der teilweise glühenden heißen Zone während der Regenerationsphase hervorzuheben. Nimmt man (als grobe Näherung) eine ideale Schwarzkörperstrahlung an, so kann man eine Temperatur im Inneren des Schüttbetts von etwa 550 bis 650°C abschätzen. Da das Schüttbett auch im Inneren verkokt, kann eine zu geringe Verbrennungstemperatur nicht die Ursache dieses Problems sein. Die Verkokung war Gegenstand weiterer Untersuchungen, die in Kapitel 5.2.4 näher ausgeführt sind.

Neben dem selektiven Energieeintrag von außen wurde mit der Zugabe von Sauerstoff (Umschalten von synthetischer Luft auf reinen Sauerstoff) noch ein zweiter Weg aufgezeigt, eine sich während der Oxidation abkühlende heiße Zone erneut aufzuheizen. Dies ist beispielhaft in **Abbildung 24** dargestellt.

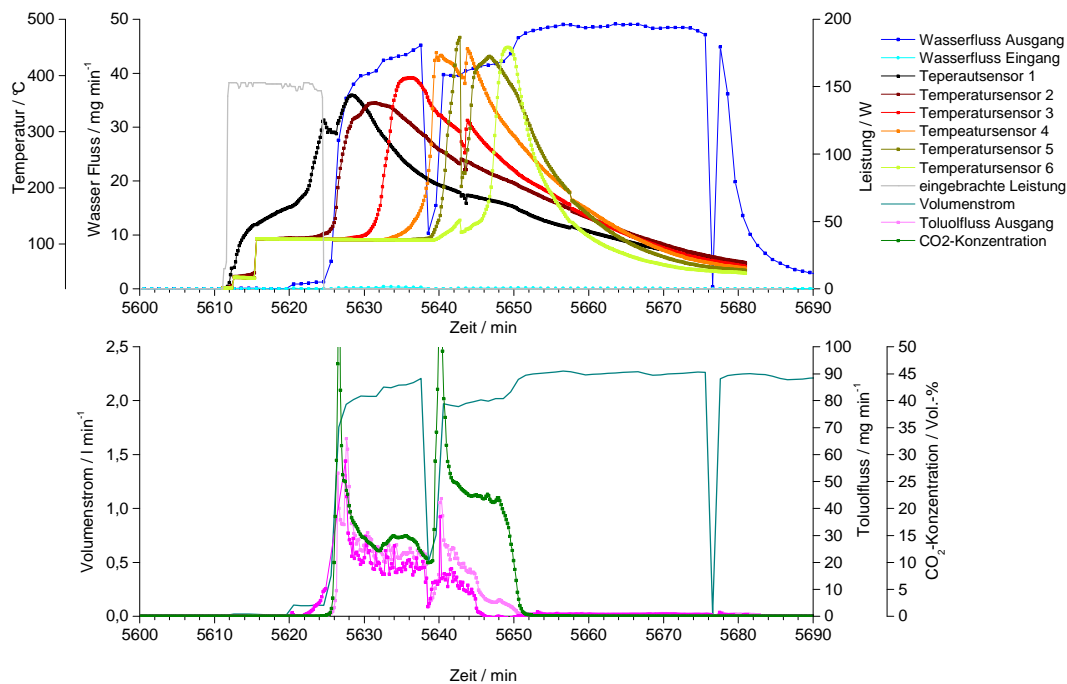


Abbildung 24 Regeneration eines mit Toluol und Wasser beladenen Mischschüttbetts, bestehend aus CrTiCu-Katalysator und Zeolith UK8. Anstatt den Puls mittels RW-Erwärmung während der Abbrennphase erneut zu etablieren, wurde hier eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration zur Reinitiiierung verwendet.

Wie schon im in **Abbildung 22** dargestellten Experiment ist auch hier eine komplette Regeneration mit Hilfe einer heißen, das Schüttbett entgegen dem Gasfluss durchlaufenden Zone dargestellt. Während der Regeneration drohte hier jedoch die autotherme Regeneration abzurechen (bei $t = 5638$ min), was an der Abnahme der CO₂-Konzentration besonders deutlich zu erkennen ist. Durch das Ersetzen der synthetischen Luft durch Sauerstoff konnte jedoch die autotherme Regeneration erneut initiiert und somit weitergeführt werden.

Problematisch ist auch hier der Toluolschlupf, d.h. das Auftreten einer signifikanten Toluolkonzentration in der Abluft. Insgesamt wurden etwa 470 mg Toluol ausgetragen, was einem Anteil von etwa 0,9 Ma.-% der insgesamt adsorbierten Menge entspricht. In Form von CO₂ und Wasser wurden etwa 5,11 g (10,2 Ma.-%) Toluol ausgetragen, was 78 % der adsorbierten Toluolmenge entspricht. Damit konnten im Rahmen der Regenerierung insgesamt über 80 % des Toluols wieder aus dem Schüttbett entfernt werden.

Da jedoch auch das den Zeolith UK8 enthaltende Mischschüttbett verkockte und eine Veränderung des Masseverhältnisses von Zeolith und Katalysator keine Verbesserung der Situation erbrachte, wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen wieder der Zeolith HiSiv1000 als adsorptive Komponente verwendet.

Desorption und externe Oxidation

Schließlich wurde noch eine Verfahrensoption getestet, bei der die Oxidation der Schadstoffe außerhalb des Adsorberbetts stattfand (zweistufiger Prozess). Eine signifikante Energieeinsparung kann hier nur dann erfolgen, wenn die bei der Oxidation in der zweiten Stufe freiwerdende Wärme über einen Wärmetauscher dem Adsorberbett bei der thermischen Desorption wieder zugeführt wird. Weitere Ausführungen zu den entsprechenden Experimenten mit externer Oxidation im Pilotmaßstab sind im Kapitel 5.3.4 zu finden.

5.2.4 Untersuchung der Verkokung des Zeoliths HiSiv1000

Obwohl bereits umfangreiche Untersuchungen zur Verkokung von Zeolithen unter verschiedenen Bedingungen existieren [Der85], [Bib92], [Gui89] und [Mag88], wurden einige Experimente durchgeführt, um die Gründe für die Verkokung im konkret verwendeten System Zeolith HiSiv1000 mit Toluolbeladung aufzudecken. In den Versuchen wurde vor allem der Einfluss von Sauerstoff auf die Verkokung untersucht, da in Vorversuchen zur Toluoldesorption im Stickstoffstrom überraschenderweise keine Verkokung aufgefallen war.

Dazu wurden mit Toluol beladene Zeolithproben in synthetischer Luft bzw. im Stickstoffstrom zuerst so schnell wie möglich (mit einer Aufheizrate von 14 K min^{-1}) auf eine Temperatur von 250°C aufgeheizt und diese Temperatur dann für 2 h gehalten. Voruntersuchungen hatten ergeben, dass die Toluoldesorption bei dieser Temperatur weitgehend abgeschlossen ist. Anschließend wurde die Probe dann mit 5 K min^{-1} auf 550°C erwärmt, wobei im Experiment im Stickstoffstrom im Anschluss daran der Trägergasstrom auf synthetische Luft umgestellt wurde. In diesem zweiten Schritt sollte die eventuell vorher gebildete Koksfraktion oxidiert („abgebrannt“) werden. Die Experimente wurden in einer Thermowaage (Rubotherm, Bochum), die mit einem Massenspektrometer (MKS, München) verbunden war, durchgeführt. Dadurch war es möglich, neben der Aufzeichnung der aktuellen Temperatur und der Probenmasse auch eine Analyse der Komponenten im Abgasstrom zu realisieren.

Das mit synthetischer Luft als Trägergas durchgeführte Experiment ist in **Abbildung 25** oben dargestellt. Nach dem Einbauen in die Waage ist schon bei Zimmertemperatur eine stetige Emission von Toluol zu verzeichnen. Während der Erwärmung kommt es zu einer starken Toluol-Desorption, deren Maximum bei 228°C liegt. Aufgrund der schnellen Aufheizung ist der Desorptionspeak zu erhöhten Temperaturen verschoben. Trotz des in der Luft vorhandenen Sauerstoffs wurde im ersten Erwärmungsschritt kein CO_2 im Abstrom gemessen. Erst ab 340°C wurde CO_2 zusammen mit Wasser detektiert, was auf eine Totaloxidation schließen lässt. Zudem konnte kein CO in signifikanter Menge nachgewiesen werden.

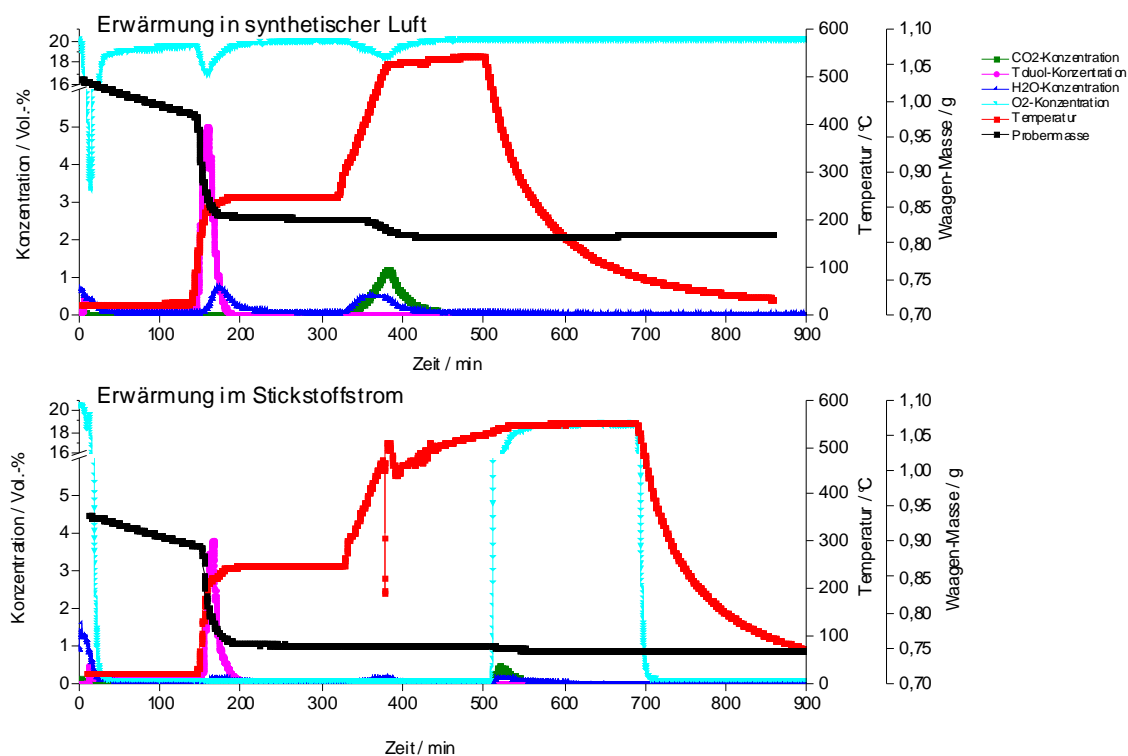


Abbildung 25 TPD-Experiment von mit Toluol beladenem HiSiv1000 in synthetischer Luft (oben) und im Stickstoffstrom (unten). Das Toluolsignal ist für Konzentrationen $> 0,5 \text{ Vol.-%}$ nicht kalibriert.

Durch die auftretenden Druckschwankungen bei der Desorption ist eine exakte Kalibrierung der massenspektrometrischen Daten schwierig. Aus diesem Grund kann auch keine genaue Quantifizierung des Sauerstoffverbrauchs während der ersten Aufheizphase erfolgen. Während der zweiten Aufheizphase bis 550°C sind jedoch ein CO₂-Austrag sowie eine reale Sauerstoffzehrung klar zu erkennen. Da gemäß vorangegangener Experimente die Toluol-Desorption bei 250°C abgeschlossen sein sollte, lässt die nachgewiesene Oxidation residualer Kohlenstofffraktionen während der zweiten Erwärmungsphase auf eine Verkokung während der ersten Aufheizphase schließen.

Ein analoges Experiment wurde im Stickstoffstrom durchgeführt (siehe Abbildung 25 unten). Die einzige Abweichung des Regimes war (neben der technisch bedingten ungleichmäßigen Erwärmung auf 550°C) die zwischenzeitliche Zuführung von Sauerstoff bei 550°C, durch die ein Abbrand des sich noch auf dem Zeolith verbliebenen Koks erreicht werden sollte.

Während der ersten Erwärmungsphase konnte hier nur die Desorption von Toluol nachgewiesen werden. In der zweiten Erwärmungsphase bis 500°C wurden weder Toluol noch CO oder CO₂ gefunden. Nach dem Erreichen der Endtemperatur von 550°C und der Zumischung von Sauerstoff zum Stickstoffstrom wurden geringe Mengen Wasser und CO₂ massenspektrometrisch detektiert. Um die gemessene CO₂-Menge zu erhalten, müssen 0,9 mg Toluol oxidiert werden, was einer adsorbierten Menge von 0,12 Ma.-% entspricht. Sie ist damit um mehr als eine Größenordnung kleiner als im Vergleichsexperiment mit synthetischer Luft, bei dem ein Toluoläquivalent von 1,95 Ma.-% verkokte. Ein Sauerstoffverbrauch kann an dieser Stelle nicht angegeben werden, da durch das Zuschalten des Sauerstoffstromes keine Basislinie und damit keine Sauerstoffkonzentration vor der Probe bestimmt werden konnte.

Im Vergleich zeigen die Ergebnisse der beiden Experimente die Rolle des Sauerstoffs während der Erwärmung auf. Während im Stickstoffstrom das adsorbierte Toluol bis zu einer Temperatur von 250°C fast vollständig desorbiert, verkokt in Anwesenheit von Sauerstoff ein signifikanter Anteil, welcher dann erst bei Temperaturen zwischen 350°C und 550°C oxidiert werden kann. Damit ist überraschenderweise nicht ein Sauerstoffdefizit die primäre Ursache der Verkokung, vielmehr führt die Anwesenheit von Sauerstoff in einem bestimmten Temperaturbereich zu verstärkter Koksbildung. Sauerstoff fungiert offenbar als Initiator von Radikalreaktionen, die zu einer nur partiellen Oxidation des Toluols führen. Die so gebildeten Produkte sind weniger flüchtig als das Toluol selbst und neigen zur Koksbildung. Da beim praktischen Einsatz des Verfahrens praktisch ausschließlich eine Oxidation mit Umgebungsluft vorkommen dürfte, lässt sich dieser Mechanismus der Koksbildung dort kaum verhindern. Allerdings haben die Laborexperimente auch gezeigt, dass während der katalytischen Oxidation Temperaturen von über 500°C erzeugt werden können (vergleiche Kapitel 5.2.3). Es steht also zu vermuten, dass zumindest ein Teil des Koks während späterer Regenerationsphasen oxidiert und damit eliminiert wird, was das Problem relativiert. Inwieweit eine Teilverkokung der Schadstoffe das gesamte Verfahrenskonzept beeinträchtigt, kann abschließend erst nach der Durchführung von Experimenten im Pilotmaßstab bzw. im Praxiseinsatz beurteilt werden.

5.2.5 Konstruktive Ansteuerung zweier Reaktoren

Ein weiterer am UFZ bearbeiteter verfahrenstechnischer Schwerpunkt war die konstruktive Realisierung der Ansteuerung zweier Reaktoren bei Verwendung nur eines HF-Systems. Hierzu wurde ein Koaxial-Switch (siehe **Abbildung 26**) getestet, der dann zwischen Matchbox und den beiden Reaktoren eingebaut werden sollte. Da der kommerziell erhältliche Switch als Zu- und Abgänge handelsübliche Koaxialkabelstecker besitzt, die Kabel sich jedoch selbst unter Zuhilfenahme eines direkt zwischen Reaktor und Koaxialkabel eingebauten Voranpassnetzwerks schon nach kurzer Zeit bis zur Selbstzerstörung erwärmten, wurden verschiedene Übergangsstücke zwischen Koaxialsteckern und Kupferbändern hergestellt und getestet. Die für die Experimente genutzte Last waren entweder der Technikumsreaktor selbst oder ein

Porenbetonstein (Ytong-Stein), der unter Verwendung einer Plattenelektrodengeometrie dielektrisch erwärmt wurde.

Die verwendeten Übergangsstücke bestanden entweder aus versilbertem Messing oder aus massivem Kupfer und hatten die Form eines Quaders zum Anschließen des Kupferbands auf einer Fläche. Auf einer Seite des Quaders war ein dünner Zylinder mit Innengewinde zum Anschrauben an den Koaxialanschluss des HF-Switchs angebracht. In **Abbildung 26** ist beispielhaft das Erwärmungsverhalten des Ytong-Steins sowie des HF-Switchs im Lastfall (maximale HF-Leistung) dargestellt. Während das Schema die Lage der Messstellen skizziert, zeigt das Foto die experimentelle Anordnung.

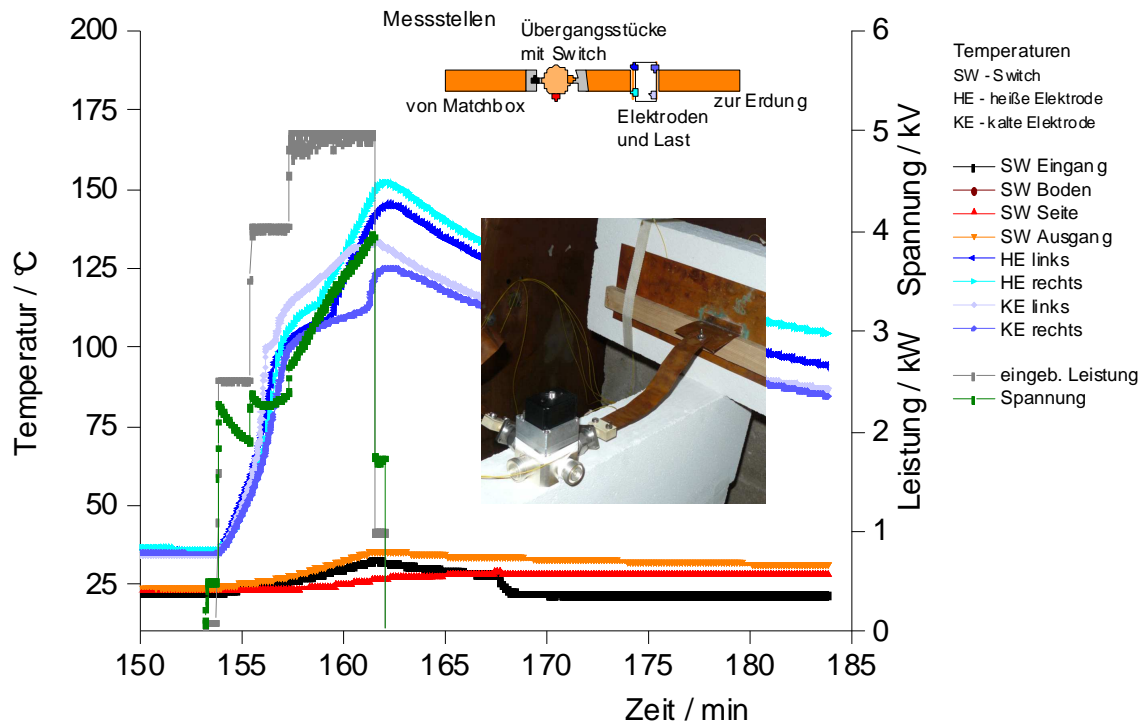


Abbildung 26 Erwärmungsverhalten eines Ytong-Steins als Last und des HF-Switchs bei der RW-Erwärmung mit einer maximalen HF-Leistung von 5 kW. Während das Schema die Lage der Messstellen skizziert, zeigt das Foto die experimentelle Anordnung.

Trotz des maximalen Leistungseintrags und der daraus resultierenden starken Erwärmung des Ytong-Steins wurde nur eine schwache Erwärmung der Übergangsstücke bzw. des HF-Switchs festgestellt, was die Eignung des modifizierten Designs unterstreicht. Insgesamt konnte somit die Einsatzfähigkeit des HF-Switchs sowie des gesamten HF-Equipments für die Ansteuerung zweier Reaktoren demonstriert werden.

5.3 Untersuchungen an der Pilotanlage

Nach Abschluss der im Vorfeld notwendigen Experimente im Labor- und im Technikumsmaßstab und nach Abschluss der Konstruktion wurde die Pilotanlage bei der Fa. Prantner in Betrieb genommen. Dazu wurden zum Einfahren der Anlage sowie zum Sammeln von Erfahrungen zunächst einige Vortests durchgeführt, in denen Teilaspekte des neuen Reinigungsverfahrens isoliert betrachtet wurden.

5.3.1 Vortests an der Pilotanlage

Das Hauptaugenmerk während der Vortests lag auf der dielektrischen Erwärmung, da dieser zum einen eine Schlüsselrolle zukommt und zum anderen mit einem Reaktor dieser Größe noch nicht getestet wurde. Neben der homogenen Erwärmung wurde auch die selektive Erwärmung getestet.

Homogene Erwärmung

Zunächst wurde ein Schüttbett bestehend aus 35 kg Zeolith 13X (auf ca. 3,9 kg Glaskugeln im unteren Teil; vergleiche Kapitel 5.1.4) in den Reaktor eingebracht und mit Hilfe einer langen heißen Elektrode möglichst homogen erwärmt. In **Abbildung 27** ist das Temperaturprofil zweier Messebenen dargestellt, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass sowohl der innere als auch der äußere Zentimeter der Schüttung aus messtechnischen Gründen nicht mit im Wärmeprofil dargestellt sind. Die beiden Messebenen E11 (links) sowie E12 (rechts) sind um 90° zueinander verdreht. Dargestellt ist jeweils eine vertikale Ebene aus dem mit Zeolith gefüllten Ringsegment, wobei in eine Tiefe (radial gemessen) von 0 cm die Außenwand (kalte Elektrode) aufhört und bei 6 cm das Quarzrohr beginnt.

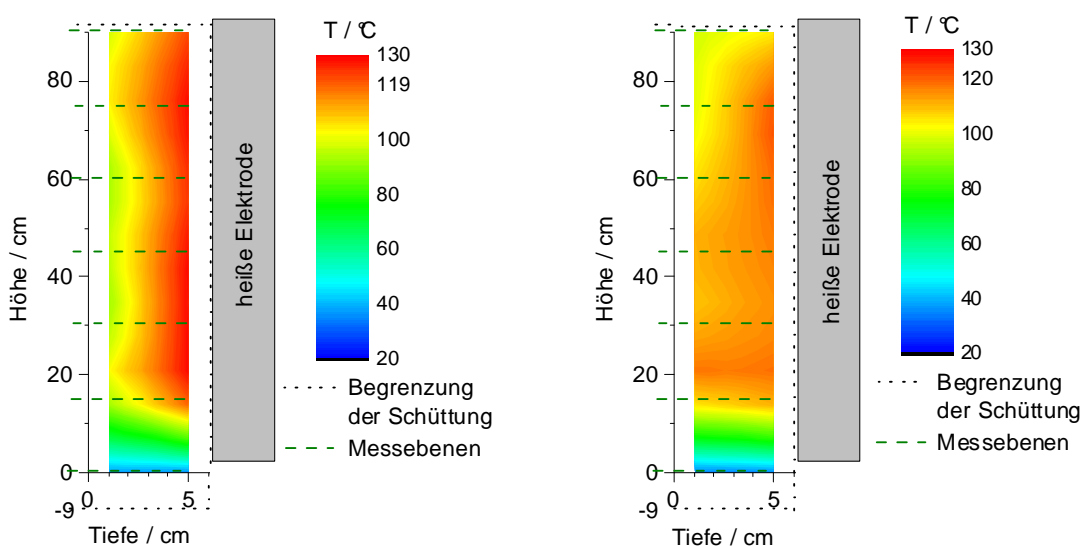


Abbildung 27 Gemessene Temperaturprofile in der Pilotanlage. Zum Zeitpunkt dieses Erwärmungsversuchs (Aufheizung: 8 min 2,5 kW, 8 min 4 kW, 30 min 5 kW) ist das Schüttbett (13XBF) noch nicht durchströmt. Die beiden Messebenen E11 (*links*) und E12 (*rechts*) sind um 90° zueinander verdreht (siehe hierzu auch Abbildung 5).

Das Schüttbett erwärmte sich gleichmäßig nahezu unabhängig von der Höhe im Reaktor. Lediglich der unterste Bereich der Schüttung konnte nicht erwärmt werden. Ein Einfluss der noch wesentlich tiefer angeordneten Glaskugelschüttung kann ausgeschlossen werden. Vor allem in der Ebene E11 muss allerdings eine relativ starke Abhängigkeit der Aufheizrate vom Abstand zur kalten Elektrode konstatiert werden. Das Verhalten liegt in dem baubedingten Abfall des elektromagnetischen Feldes nach außen (Koaxialanordnung) begründet. Die Inhomogenität

schwächt sich mit zunehmender Entfernung von der heißen Elektrode immer weiter ab. Dieses Verhalten war zwar prinzipiell erwartet worden, jedoch waren Temperaturdifferenzen (in horizontaler Richtung) von bis zu 50 K (in einigen Experimenten auch deutlich darüber) überraschend und nicht mehr mit der (theoretisch zu erwartenden) quadratischen Abhängigkeit der Aufheizrate von der Feldstärke zu erklären. Weiterhin fällt auf, dass die Temperaturprofile der zwei analogen Ebenen nicht genau übereinstimmen. Da die lichte Weite des Quarzglasrohrs zur Führung der heißen Elektrode etwa 12 mm größer als der Außendurchmesser dieser Elektrode war, liegt die Ursache der Abweichung vermutlich in der ungenauen Zentrierung der heißen Innenelektrode.

Selektive Erwärmung mit variabler Kontaktlänge der heißen Elektrode

Neben der homogenen Erwärmung ist auch der selektive Energieeintrag ein wichtiger Aspekt von einigen Optionen des Reinigungsverfahrens. Wie bereits beschrieben, kann dieser mit Hilfe einer kurzen Elektrode ($h = 50 \text{ mm}$) realisiert werden. In **Abbildung 28** ist beispielhaft für die entsprechenden Untersuchungen die selektive Erwärmung des Zeoliths 13X für zwei verschiedene Elektrodenpositionen jeweils anhand von zwei um 90° zueinander gedrehten Temperaturprofilen dargestellt. Da die Temperatursensoren, auf denen die Berechnung des Temperaturprofils beruht, sehr weit voneinander entfernt waren (jeweils zwei Sensoren pro grün gestrichelte Linie), ist die gezeigte Interpolation recht ungenau und kann die reale Temperaturverteilung nur ungefähr wiedergeben. Die schwarz gepunkteten Linien zeigen die Begrenzungen des Zeolithschüttbetts.

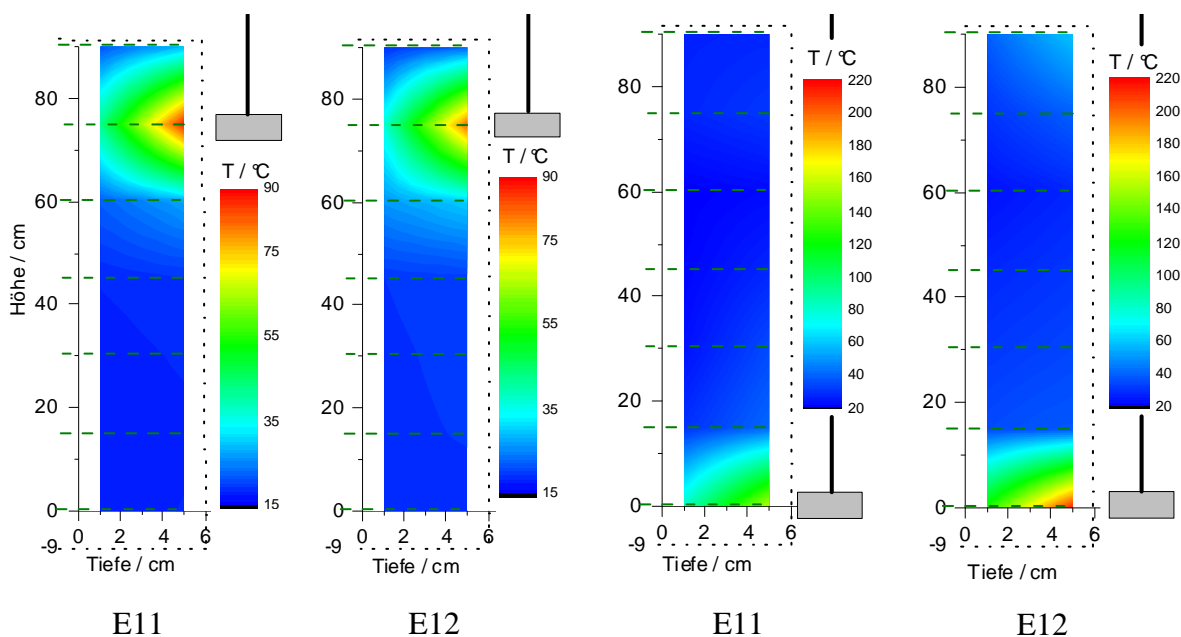


Abbildung 28 Selektive Erwärmung des binderfreien 13X-Schüttbetts für zwei unterschiedliche Elektrodenpositionen. Grüne, gestrichelte Linien: Ebenen der Temperaturmessung (jeweils 2 Sensoren); schwarz gepunktete Linien: Begrenzungen des Schüttbetts.

Ähnliche Experimente wurden auch mit anderen Schüttbettmaterialien durchgeführt, wobei Temperaturen von über 300°C erreichbar waren. Bei ca. 300°C mussten die Experimente abgebrochen werden, um die faseroptischen Temperatursensoren nicht zu zerstören.

5.3.2 Adsorption und Oxidation von Benzin

Aus Gründen der Praxisrelevanz bei konkreten Anwendungen wurde entschieden, anstelle von Toluol zunächst handelsübliches Benzin (Super-Kraftstoff) als Modellsubstanz zu nutzen. Das Reinigungskonzept der „rückläufigen Regenerierung“ wurde mit zwei verschiedenen Schüttbetten getestet.

CrTiCu-Katalysator als Schüttbett

Zunächst wurde der Reaktor mit 50 kg Katalysator (CrTiCu) gefüllt. Durch die vergleichsweise hohe Schüttdichte von $1,05 \text{ g cm}^{-3}$ entsprach dies einem vergleichsweise geringen Volumen von 47,6 l. Da zudem auf die Glaskugelschüttung verzichtet wurde, waren die oberen Temperatursensoren (111 sowie 118) bei diesem Versuch nicht im Schüttbett platziert.

Zwar war aufgrund von Vorexperimenten sowie wegen der geringen BET-Oberfläche von $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine signifikante Adsorption nicht zu erwarten, da der Hersteller jedoch eine Akkumulierung der organischen Stoffe am Katalysator nicht ausschloss, wurde der Versuch aus verfahrenstechnischen Gründe trotzdem durchgeführt.

Die Beladung des Schüttbetts ist nicht dargestellt. Es wurde ein sehr schneller Durchbruch der Benzinkomponenten gemessen, wobei laut Gasanalyse (mittels FID, auf Isooktan kalibriert) eine maximale Menge von 23 g Isooktan-Äquivalent (0,05 Ma.-%) adsorbiert wurde. Dieser Wert liegt noch innerhalb der Messunsicherheit. In der folgenden Regenerationsphase konnten weder signifikante Mengen an ausgetragenem Kohlenwasserstoff noch CO_2 detektiert werden, weswegen sich ein reines CrTiCu-Schüttbett für das Verfahrenskonzept - wie erwartet - als ungeeignet erwies und im Folgenden ein Mischbett getestet wurde.

Mischbett aus CrTiCu-Katalysator und Zeolith HiSiv1000

Der in diesem Kapitel beschriebene Versuch war durch eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten geprägt. So wurden beispielsweise bei diesem Experiment die Daten nicht kontinuierlich erfasst, so dass keine Quantifizierung der Stoffströme möglich war. Deshalb und wegen der schließlich geringeren Relevanz für die Erprobung des Gesamtkonzepts soll an dieser Stelle das Experiment nur qualitativ beschrieben werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Beladung und das Durchbruchverhalten nicht analog zu einer Toluolbeladung (vergleiche **Abbildung 30**) verliefen. Die Ursache hierfür ist in der Beschaffenheit des Benzins begründet, da Benzin ein Gemisch aus vielen, zum Teil leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen ist. Nach dem Durchbruch der leichtflüchtigen Fraktion konnte ein Ansteigen der Konzentration im Abstrom nachgewiesen werden. Mit der Zeit änderte sich jedoch die Zusammensetzung des ausgetragenen Benzins. Nachdem die leichtflüchtigen Komponenten vollständig aus dem Beladungsreservoir ausgetragen worden waren, nahm die Konzentration im Abstrom wieder ab. Erst mit dem Durchbruch der schwerflüchtigen Fraktion konnte eine weitgehend konstante Kohlenstoffkonzentration im Abstrom, d.h. ein kompletter Durchbruch, erreicht werden. Da die Konzentration dann im Rahmen der Messgenauigkeit konstant war, ist von einer vollständigen Abreicherung der leichtflüchtigen Fraktion im Reservoir während der Beladung auszugehen.

Während der Regeneration wurde aufgrund falscher Luftklappenstellung der gesamte Volumenstrom am Reaktor vorbeigeleitet, wodurch das bei der Schüttbetterwärmung desorbierte und verdampfte Wasser nicht abgeführt wurde, sondern am oberen Ende des Reaktors kondensierte. Damit bildete sich im oberen Bereich der dielektrisch erwärmten Zone ein Wasserfilm. Dieser war offensichtlich leitfähig, wodurch es zu einem elektrischen Überschlag kam, der schließlich das Quarzrohr des Reaktors zerstörte. In **Abbildung 29** sind deshalb nicht nur die teleskopartige HF-Zuführung zu sehen, sondern auch die Durchschlagsstelle sowie der horizontal verlaufende Riss.

Nach der Havarie des ersten Reaktors wurde beschlossen, den zweiten Reaktor zu nutzen, da eine Reparatur des ersten sehr zeit- und kostenintensiv gewesen wäre. Zudem wurde zur Verbesserung der Quantifizierung zukünftig Toluol als Modellschadstoff verwendet. Außerdem wurden die Sicherheitsmaßnahmen verstärkt.

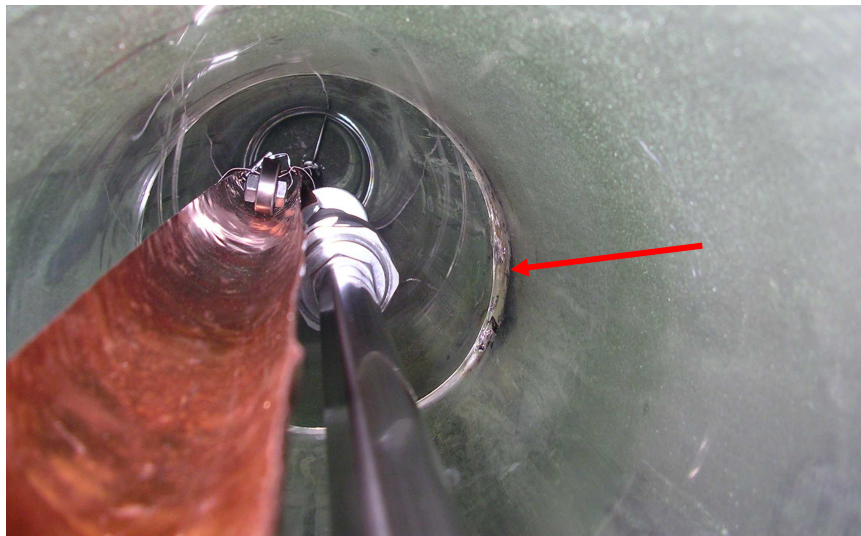


Abbildung 29 Quarzglasrohr nach der Havarie. Es sind deutlich die Durchbruchsstelle sowie der horizontale Riss zu erkennen (siehe Pfeil).

5.3.3 Adsorption und Oxidation von Toluol

Der zweite Reaktor wurde weitgehend analog zum ersten Reaktor mit einem Mischschüttbett, bestehend aus dem Katalysator CrTiCu und dem Zeolith HiSiv1000, befüllt. Zudem wies das Schüttbett jetzt im unteren sowie im oberen Teil eine Katalysatorschicht auf (vergleiche Abbildung 6).

Erster Adsorptions-Regenerations-Zyklus

In Abbildung 30 ist die erste Beladung des neuen Schüttbetts dargestellt. Die Toluolkonzentrationen vor (500 mg m^{-3} bei $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) und nach dem Schüttbett wurden dabei sowohl mit einem FID als auch mit einer NDIR-Messzelle gemessen. Wie in der Abbildung zu sehen ist, stimmen die Daten beider Messgeräte gut überein. Bis zum Durchbruch wurden etwa 4,5 Ma.-% Toluol adsorbiert, bis zur vollständigen Beladung etwa 8,5 Ma.-%.

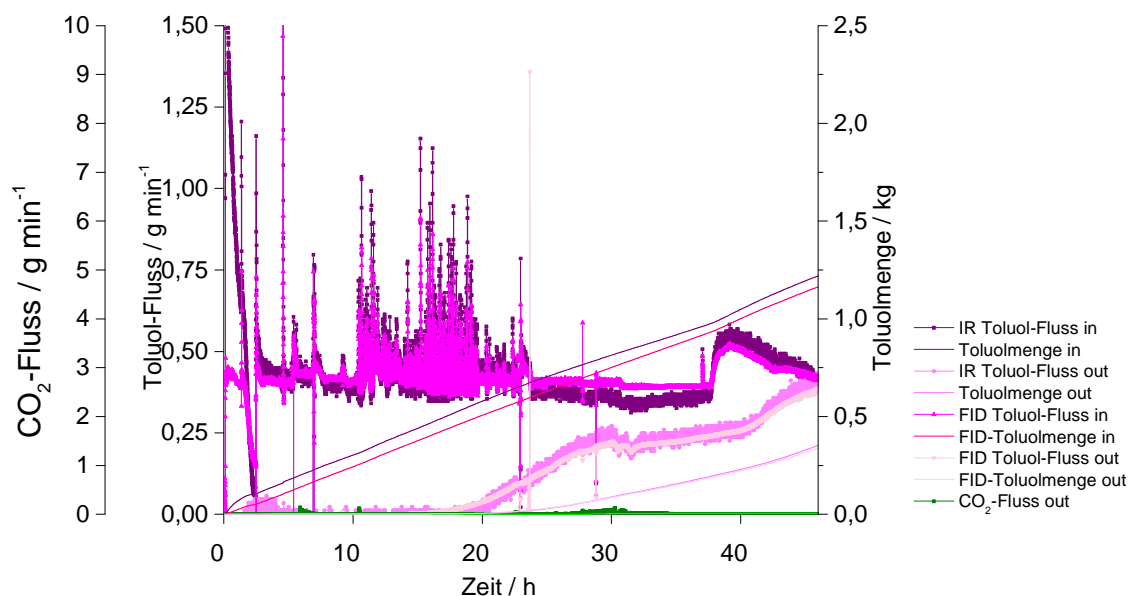


Abbildung 30 Erste Beladung des CrTiCu/HiSiv1000-Mischbetts. Da die Dosierung noch getestet wurde, wurden zuweilen kurzzeitig hohe Konzentrationen am Eingang detektiert.

Nach der Beladung wurde das Schüttbett regeneriert. Dazu wurden die kurze Elektrode nach oben (also in den Bereich der reinen Katalysatorschüttung) gefahren und die HF-Leistung eingeschaltet. Die Spannung wurde bei allen Experimenten aus Gründen der Betriebssicherheit auf maximal 3 kV begrenzt. Die in **Abbildung 31** dargestellten Temperaturen wurden mit Hilfe des 1D-Temperaturmesssystems ODiSI A50 gemessen. Die Fasern waren mit Polyimid ummantelt, welches bis zu einer Temperatur von etwa 300°C stabil ist. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich der Mantel, wodurch sich die Spannungsfestigkeit verringert. Dies führt zu einer größeren Ausdehnung, was sich bei diesem interferometrischen Messverfahren wiederum in einer scheinbar höheren Temperatur widerspiegelt. Dies ist der Grund, warum im in **Abbildung 31** dargestellten Versuch scheinbar Temperaturen bis 1000°C gemessen wurden.

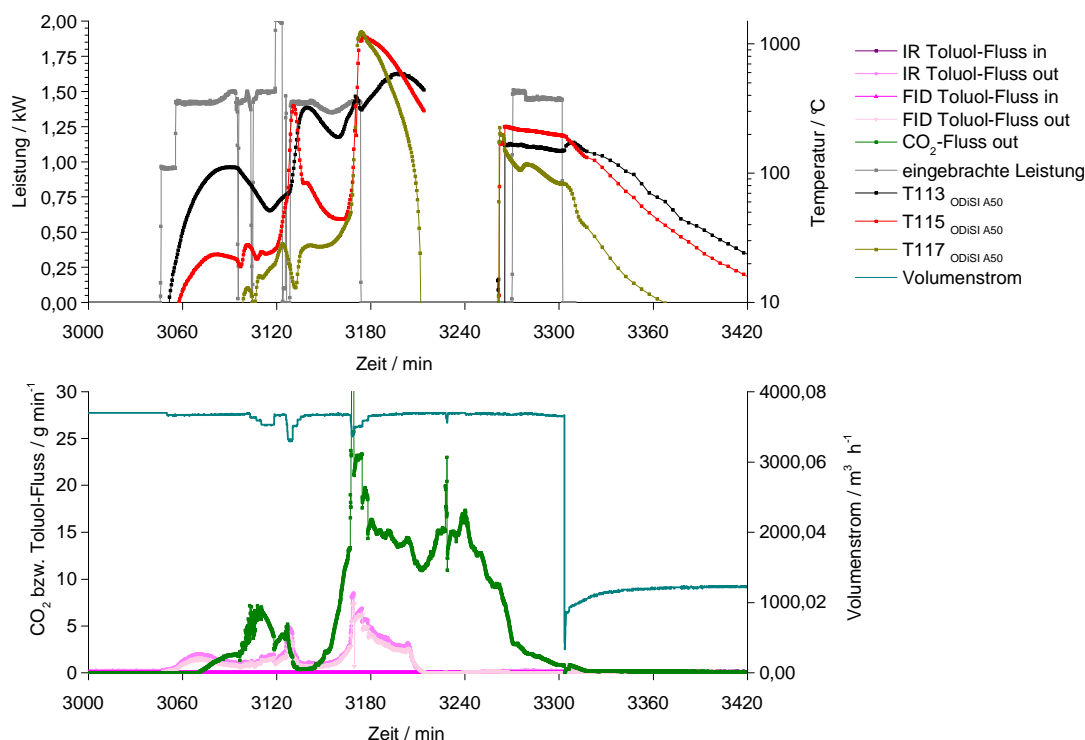


Abbildung 31 Erste Regeneration des mit Toluol beladenen Schüttbetts. Zeitweise konnte auch eine autotherme Oxidation realisiert werden.

Mit dem dargestellten Experiment konnte der neuartige Verfahrensansatz im Prinzip auch im Prototypmaßstab realisiert werden. Neben einer das Schüttbett durchwandernden selektiv erwärmten Zone konnte vor allem ab dem Zeitpunkt $t = 1380$ min eine autotherme Regeneration des Schüttbetts demonstriert werden. Wie schon in den Laborexperimenten wurde jedoch ein Teil des Toluols nicht oxidiert, sondern unverbrannt ausgetragen. Besonders auffällig ist die Tatsache, dass Toluol während der gesamten Versuchszeit in signifikanter Menge emittiert wurde. Die Ursache hierfür liegt sehr wahrscheinlich in der horizontalen Inhomogenität der Erwärmung (radiales Temperaturprofil). Der Katalysator wurde deshalb nicht auf der gesamten Ringfläche der heißen Zone thermisch aktiviert, was den Austrag des Toluols erklärt. Die Ursache hierfür könnte die als Wärmesenke fungierende Reaktoraußenwand sein, die so viel Wärme aus dem Schüttbett abzieht, dass die katalytische Reaktion zusammenbricht.

Emissionswerte oberhalb der TA-Luft sind in der Praxis nicht vertretbar. Leider zeigte sich in späteren Experimenten, dass dies eine immanente Begleiterscheinung der Reaktorbauweise war. Derzeit wird eine Bauweise mit paralleler Plattengeometrie als essentiell für die Lösung des Problems angesehen. Im Rahmen der Projektzeit war es jedoch nicht möglich, diese Geometrie durch den Bau eines neuen Reaktors zu verifizieren. Das Problem des Toluolaustrags konnte deshalb während des Projekts nicht behoben werden.

Die bei diesem Versuch aus der Quantifizierung des Kohlendioxids errechnete oxidierte Toluolmenge entspricht 548 g, was etwa 5,5 Ma.-% oder 65 % des eingetragenen Toluols äquivalent ist. Die desorbierte Toluolmenge bis zum Ende der Regeneration betrug laut FID-Bestimmung 304 g bzw. laut NDIR-Messung 363 g, was im Mittel einem Toluolaustrag von 334 g, also 3,3 Ma.-% bzw. 40 % des eingebrachten Toluols entspricht. Addiert man beide Werte, so erhält man einen Toluolaustrag von 882 g mit einer Messungenauigkeit von etwa 6 %. Da eine Masse von etwa 845 g Toluol in die Schüttung eingetragen wurde, entspricht diese Menge etwa 104 %. Die Bilanzierung ist damit im Rahmen der Messungenauigkeit, die sich unter anderem aus einer ungenauen Volumenstrommessung ergibt, vollständig. Der während der Desorption gemessene mittlere CO_2 -Fluss von rund 15 g min^{-1} entspricht einem Sauerstoffverbrauch von 50 %. Damit können ein lokales Sauerstoffdefizit und damit eine Verkokung nicht ausgeschlossen werden. Allerdings zeigten die Laborexperimente auch, dass die Anwesenheit von Sauerstoff im Überschuss gerade die Koksbildung initiieren kann, was ebenfalls für die Möglichkeit der Koksbildung spricht.

Da zwischen den Experimenten das Schüttbett nicht verändert werden sollte, konnten erst nach der dritten Regeneration Proben entnommen und auf ihre Verkokung hin untersucht werden.

Geht man davon aus, dass in einem späteren Anwendungsfall das gesamte adsorbierte Toluol oxidiert wird, ansonsten aber alle Versuchsparameter gleich gehalten werden, kann man einige energetische Betrachtungen anstellen. Es wurden bis zum ersten Ausschalten des HF-Generators (Zeitpunkt $t = 3180 \text{ s}$) 10,28 MJ HF-Energie in das System eingetragen, was einer Erwärmung des trockenen Schüttbetts ($m_{\text{ges}} = 31,5 \text{ kg}$) um ca. 330 K entspricht (c_{mittel} mit $1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen). Unter Berücksichtigung der adsorbierten Toluolmenge sowie der Toluolkonzentration im Zustrom konnte mit dieser Energiemenge, eine vollständige Toluoloxidation vorausgesetzt, der Luftstrom nach einer 35stündigen Adsorptionsphase vollständig gereinigt werden. Dies würde einer mittleren HF-Dauerleistung von 81 W entsprechen. Nimmt man den Wandlungswirkungsgrad neuerer HF-Generatoren von über 80 % [Ele13] als Grundlage, so entspricht dies einer NF-Leistung von ca. 100 W. Verwendet man die insgesamt eingespeiste HF-Energie von 13 MJ als Referenz, dann entspricht dies einer Dauerleistung von $103 \text{ W}_{\text{HF}}$ (bzw. $130 \text{ W}_{\text{NF}}$). Da in der betrachteten Zeit insgesamt 1690 m^3 Luft gereinigt wurden, entspricht die insgesamt eingesetzte Energiemenge von 13 MJ einer (sehr geringen) durchschnittlichen Temperaturerhöhung des Volumenstroms um 6,4 K. Es muss allerdings an dieser Stelle angemerkt werden, dass bei den Pilotversuchen ein Teil des Toluols nicht eliminiert, sondern ausgetragen wurde. Wird der derzeitige Toluolschlupf mit eingerechnet (das Toluol müsste in einem zweiten Reaktor adsorbiert und dann dort oxidiert werden), verringert sich dementsprechend die eliminierte Schadstoffmenge, wodurch sich die fiktive Erwärmung des Volumenstroms auf etwa 11 K erhöhen würde.

Über die Abgastemperatur sowie den Gesamtvolumenstrom konnte zudem die über den Abgasstrom ausgetragene Wärmemenge bilanziert werden. Sie betrug unter der Annahme von trockener Luft als Abgas 25,6 MJ. Aufgrund des geringen Wasseranteils wurde die Feuchte dabei vernachlässigt. Nach Abzug der mit Hilfe des HF-Generators eingebrachten Energiemenge von 13 MJ ergibt sich eine Restwärmemenge, die einer Totaloxidation von 300 g Toluol bzw. von 55 % des entsprechend der Abgasanalyse zu CO_2 verbrannten Toluols entspricht. Da bei dieser Abschätzung keinerlei sekundäre Wärmeverluste wie etwa die zur Desorption von Wasser oder Toluol notwendigen Wärmemengen, die Aufheizung des Reaktors insgesamt oder Wärmeverluste in die Umgebung einbezogen wurden, entspricht das Ergebnis der erwarteten Größenordnung.

Weitere Adsorptions-Regenerations-Zyklen

Nach der ersten Regeneration wurde das Schüttbett erneut mit Toluol beladen. Wie nach der Desorption erwartet, wurde mit insgesamt 707 g die bei der ersten Beladung gemessene Adsorptionskapazität annähernd erreicht. Die zweite Desorptionsphase ist in **Abbildung 32** dargestellt.

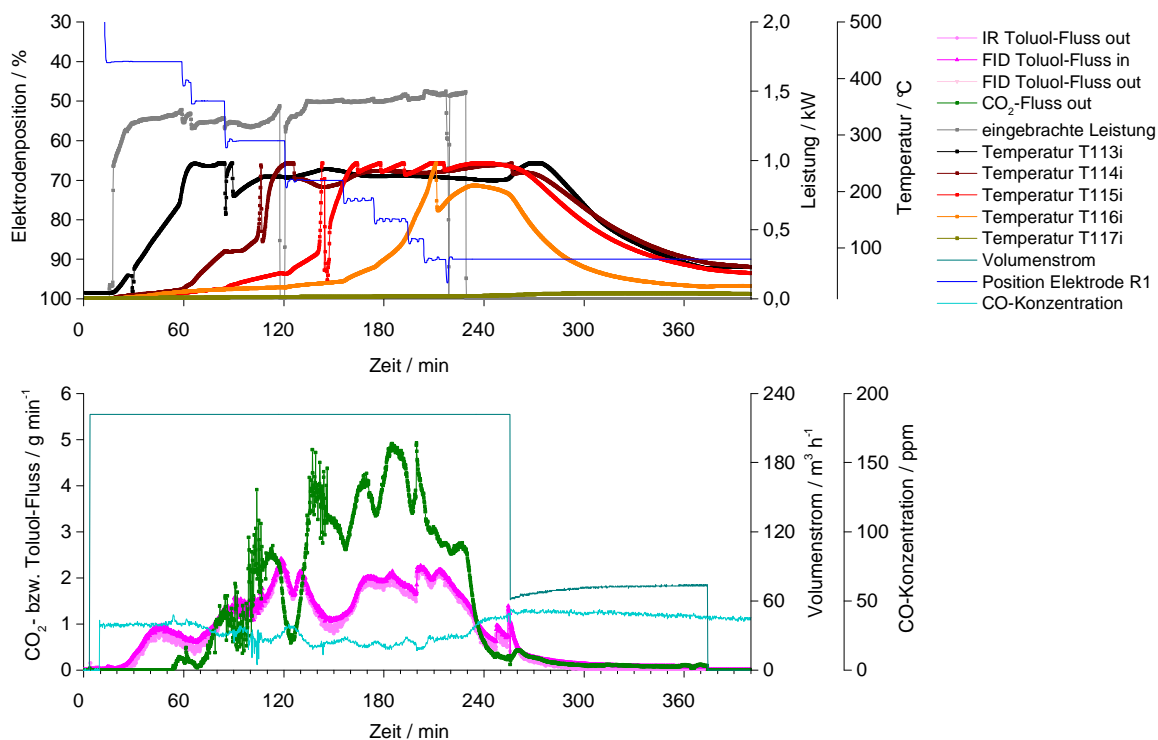


Abbildung 32 Zweiter Regenerationszyklus. An den Temperaturverläufen ist deutlich das „Anspringen“ der Oxidation nach Erreichen der Aktivierungstemperatur des Katalysators zu sehen.

In **Abbildung 32** wurde zusätzlich die Lage der kurzen Elektrode dargestellt, die den Ort des dielektrischen Energieeintrags charakterisiert. Während der Regeneration erkennt man sehr gut die wandernde heiße Front, welche sich langsam von oben nach unten entgegen des Gasstroms bewegt. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist das „Anspringen“ der Oxidation nach Erreichen der Aktivierungstemperatur des Katalysators. Nach einer fast linearen Erwärmung steigt die Temperatur plötzlich sprunghaft auf über 250°C an. Bei dieser Temperatur mussten die Temperatursensoren zur Sicherheit ein Stück aus dem Schüttbett hinausgezogen werden. Die Steilheit des weiteren Anstiegs weist jedoch auf einen weiteren Temperaturanstieg hin, so dass zumindest örtlich von Temperaturen über 350°C ausgegangen werden muss. Weiterhin ist noch die CO-Konzentration im Abstrom dargestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist keine signifikante CO-Emission nachweisbar.

Während der gesamten Regeneration wurden auch bei diesem Pilotversuch signifikante Toluolkonzentrationen im Abstrom gemessen. Wie oben bereits diskutiert, ist der Katalysator auch hier nicht über den horizontalen Schnitt des Schüttbetts hinweg durchweg thermisch aktiviert. Insofern stellen auch die gemessenen Temperaturen keine für ihre gesamte jeweilige horizontale Querschnittsfläche repräsentativen Werte dar. Im Gegensatz zur ersten Regeneration konnte bei diesem Experiment keine autotherme Reinigung realisiert werden. Es ist davon auszugehen, dass die *in situ* erzeugte Oxidationswärme dafür nicht ausreichte und daraus der große Toluolschlupf resultiert. Es wurden auch für diesen Versuch die gleichen energetischen Betrachtungen wie schon bei der ersten Regeneration angestellt, die jedoch aus Platzgründen nicht ausgeführt sind. Eine Übersicht der Bilanzierung ist jedoch in **Abbildung 34** zu finden.

Nach der Abkühlung und Neubeladung des Schüttbetts konnte in einer dritten Regenerationsphase die Möglichkeit gezeigt werden, den Temperaturverlauf mithilfe von an der Außenwand der kalten Elektrode angebrachten Widerstandsthermometern zumindest qualitativ zu verfolgen. Auch bei diesem Experiment konnte, wie in **Abbildung 33** links zu sehen ist, eine Rotglut im Schüttbett festgestellt werden. Die Tatsache jedoch, dass nur kleine Zonen und nicht der gesamte Ring des Schüttbettes glühen, unterstützt die These, nach der in der selektiv erwärmten Zone der Katalysator nicht überall die Aktivierungstemperatur erreichte.

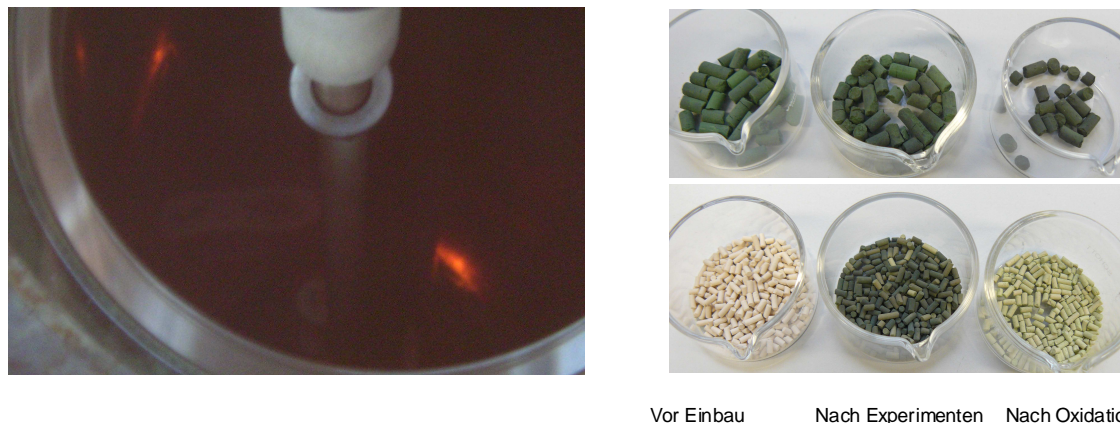


Abbildung 33 *Links: Blick in das Reaktorinnere bei ausgeschalteter HF-Leistung. Rechts: Proben aus dem Mischbett in der Nähe der Messstelle T114, getrennt in die beiden Komponenten Katalysator CrTiCu (oben) und Zeolith HiSiv1000 (unten) vor dem Einbau, nach dem Experiment sowie nach der C-Mat-Analyse (Aufheizen im Luftstrom auf 900°C).*

Untersuchung der Verkokung

Wie in Kapitel 5.2.3 bereits ausgeführt wurde, konnte in den Laborexperimenten wie auch bei den Versuchen zur *in-situ*-Oxidation im größeren Maßstab eine Verkokung des Schüttbetts nicht verhindert werden. Zwar scheint sich, wie eine wiederholte Adsorption und Regeneration des Schüttbetts zeigte, die Verkokung zunächst nicht auf die Funktionstüchtigkeit der Anlage auszuwirken. Die Verkokung des Schüttbettes musste aber trotzdem weiter untersucht werden, um Langzeiteffekte zu hinterfragen.

Dazu wurden im Anschluss an die dritte Regenerierung an den Temperaturmessstellen Proben von jeweils ca. 10 g durch Absaugen entnommen, um die aus Toluol gebildete Koksmenge zu quantifizieren. Technisch bedingt wurden dabei vor allem außenwandnahe Bereiche abgesaugt, in denen aufgrund niedrigerer Temperaturen tendenziell eine eher stärkere Verkokung zu erwarten war. Darüber hinaus deutete ja der erhebliche Toluolaustrag bei der Desorption auf ein im horizontalen Querschnitt inhomogen erwärmtes und damit wahrscheinlich auch inhomogen verkoktes Schüttbett hin. Mithilfe der Proben konnte aufgrund der Inhomogenität der Bedingungen somit nur eine Aussage über die Größenordnung der tatsächlichen Verkokung gewonnen werden. Erst nach einer erneuten Beladung des Schüttbetts im Rahmen des geplanten Versuchsregimes wurde das Mischbett vollständig aus dem Reaktor gesaugt, in einer Tonne homogen gemischt und anschließend erneut auf den Kohlenstoffgehalt hin untersucht.

Im Folgenden sind repräsentativ die Ergebnisse für die am Temperatursensor T114 entnommene Probe für die erste Probenahme dargestellt. Die Probe zeichnet sich durch einen mittleren Verkokungsgrad aus. In **Abbildung 33** sind die in die Zeolith- und Katalysatorkomponenten getrennten Proben vor dem Einbau, nach den Experimenten und nach der Kohlenstoffanalyse mit Ausheizen im Sauerstoffstrom bis 900°C dargestellt. Zur Kohlenstoffanalyse wurden sowohl der Kohlenstoffanalysator C-MAT 5500 (Ströhlein, Karst) als auch die Thermowaage (Rubotherm, Bochum) im Modus der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) verwendet. Während bei

der C-MAT-Analyse die Probe schnell (mit einer Aufheizrate von 100 K min^{-1}) auf 900°C aufgeheizt wurde (1 min Pause bei 500°C), wurde die Probe in der Waage langsam auf 550°C erwärmt. Beide Analysen erbrachten erwartungsgemäß innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse, was für eine vollständige Oxidation der Koksfraktion bis 550°C spricht.

An der Messstelle T114 wurde für den Zeolith ein Kohlenstoffanteil von 2,87 Ma.-% ermittelt, was einer ursprünglich adsorbierten Toluolmenge von 3,14 Ma.-% bzw. einer auf den gesamten Reaktor bezogenen Gesamtmasse von 314 g entspricht. Auf dem Katalysator wurde ein deutlich geringerer Kohlenstoffanteil von 0,34 Ma.-% ermittelt, was zu einer ursprünglich adsorbierten Toluolmenge von 0,37 Ma.-% bzw. einer auf den gesamten Reaktor bezogenen Gesamtmasse von 41 g äquivalent ist. Die Tatsache, dass auch auf dem Katalysatormaterial Koks gefunden wurde, spricht entweder für zu niedrige Temperaturen oder aber für einen lokalen Sauerstoffmangel, der eine Totaloxidation verhinderte. Beide Hypothesen können auf der Grundlage der erfolgten Untersuchungen weder bewiesen noch widerlegt werden.

Nach der vierten Beladung mit Toluol wurde das gesamte Schüttbett aus dem Reaktor abgesaugt, homogenisiert und auf seinen Kohlenstoffgehalt hin analysiert. Dieser betrug für den Zeolith-Anteil im Durchschnitt 4,35 Ma.-%, was einer ursprünglich adsorbierten Toluolmenge von 4,75 Ma.-% oder einer Gesamttoluolmenge im Reaktor von 475 g entspricht. Die durchschnittliche Kohlenstoffmenge am Katalysator war mit 0,13 Ma.-% deutlich geringer als bei der ersten Probeentnahme (an T114). Daraus ergibt sich eine am Katalysator abgelagerte Toluolmenge von etwa 17 g. Insgesamt beträgt die aus der Kohlenstoffmenge bestimmte äquivalente Resttoluolmenge 492 g.

BET-Analyse des Schüttbetts

Die Adsorptionskapazität des Schüttbetts hängt maßgeblich von der inneren Oberfläche des verwendeten Zeoliths ab. Da dieser durch die verschiedenen Adsorptions- und Desorptionszyklen sowie die Verkokung in einem nicht bekannten Maße belastet wurde und damit eine Verringerung der inneren Oberfläche nicht auszuschließen war, wurde diese für nach der dritten Regeneration entnommene Proben mit Hilfe der Stickstoff-BET-Analyse bestimmt und mit dem Ausgangswert verglichen. Die Zahlen in der Probenbezeichnung entsprechen dabei den Temperaturmessstellen, an denen die entsprechenden Proben genommen wurden.

Tabelle 2 BET-Analysen von Proben, die an verschiedenen Stellen des Schüttbetts nach den Versuchen entnommen wurden. Die Zahlen in der Probenbezeichnung entsprechen den Temperaturmessstellen, an denen die entsprechende Probenahme erfolgte.

Probe	BET-Oberfläche	Abweichung zum unbenutzten Zeolith
Unbenutzter Zeolith	471	0,0 %
T113	450	-4,5 %
T114	412	-12,6 %
T114	483	2,6 %
T114 nach Ausheizen bei 900°C	457	-3,1 %
T114 nach Ausheizen bei 900°C	461	-2,2 %
T115	439	-6,8 %
T116	454	-3,7 %
T117	468	-0,8 %

Bei einer Messunsicherheit von etwa $\pm 5\%$ kann für die meisten Proben keine signifikante Änderung der inneren Oberfläche abgeleitet werden. Lediglich zwei Proben zeigten eine deutliche Verringerung der BET-Oberfläche, wobei ein Vergleichsexperiment (T114) diesen Trend nicht bestätigen konnte. Mithilfe der Experimente konnte prinzipiell gezeigt werden, dass selbst eine kurzzeitige Erwärmung auf 900°C die innere Oberfläche nicht signifikant veränderte.

Zusammenfassung

In **Abbildung 34** sind die adsorbierten, desorbierten sowie oxidierten Toluolmengen für die einzelnen Versuchszyklen noch einmal zusammenfassend dargestellt. Grau eingezeichnet ist die durch die Kohlenstoffbestimmung errechnete, sich noch auf dem Schüttbett befindliche Resttoluolmenge, wobei die Summe der hellgrauen Balken die Menge verkokten Toluols nach dem dritten Zyklus wiedergibt. Die Summe aus hellgrauen und dunkelgrauen Balken schließlich ergibt die aus der Kohlenstoffbilanz errechnete nicht ausgetragene Toluolmenge nach der vierten Adsorption.

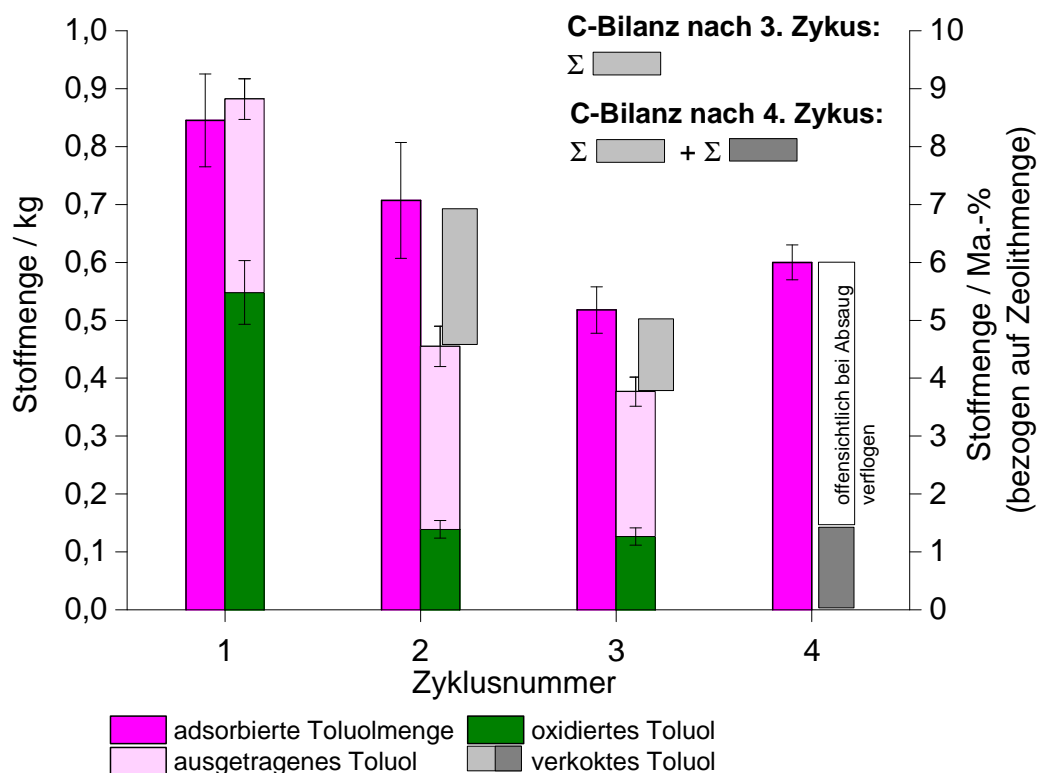


Abbildung 34 Übersicht über die adsorbierten, desorbierten sowie oxidierten Toluolmengen in den einzelnen Versuchszyklen.

Während der ersten drei Zyklen erkennt man sehr deutlich einen Rückgang der adsorbierten Toluolmenge. Die bei der vierten Beladung adsorbierte Toluolmenge deutet jedoch auf eine Stabilisierung der Adsorptionskapazität zwischen 5 und 6 Ma.-% hin, was für einen praktischen Einsatz durchaus ausreichend wäre. Während der desorbierte Toluolanteil in allen drei Desorptionsphasen etwa konstant bleibt, nimmt der oxidierte Anteil deutlich ab. Über die drei ersten Zyklen hinweg ist die Kohlenstoffbilanz nahezu zu 100% geschlossen. Es darf trotz der guten Übereinstimmung nicht vergessen werden, dass die Proben für die Kohlenstoffanalytik nicht unbedingt repräsentativ für das gesamte Schüttbett gewesen sein müssen und daher die Messunsicherheiten trotzdem mit mindestens 10% angegeben werden sollten. So ist z.B. davon auszugehen, dass auch während der ersten Desorption bereits ein gewisser Teil des Toluols verkockte, was die erneute Adsorption beeinflussen dürfte. Da die Koksfraktion jedoch aufgrund ihres wahrscheinlich hydrophoben Charakters (ähnlich Aktivkohle) erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoffen binden könnte, ist die Koksbildung nicht unbedingt mit einer Verminderung der Sorptionskapazität verbunden.

Wird die Kohlenstoffbilanz nach der vierten Adsorptionsphase betrachtet, so ist eine Kohlenstofflücke von 455 g Toluol-Äquivalent zu konstatieren. In Bezug auf die insgesamt eingetragene Toluolmenge von 2670 g entspricht dies einem Anteil von 20 %. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit sowie der Tatsache, dass der beladene Zeolith abgesaugt, also einem turbulenten Regime mit geringem Toluolpartialdruck ausgesetzt wurde und deshalb ein Verlust durch Kohlenwasserstoffdesorption wahrscheinlich ist, ist diese Bilanzlücke aber durchaus plausibel zu erklären.

Insgesamt konnte also die prinzipielle Möglichkeit einer dem Gasstrom entgegen gesetzten Reinigungsfront durch thermisch initiierte Totaloxidation auch im großen Maßstab gezeigt werden. Die Tatsache jedoch, dass die heiße Zone nicht homogen in Bezug auf den horizontalen Querschnitt der Schüttung ausgebildet werden konnte und somit ein signifikanter Anteil des Toluols unverbrannt ausgetragen wurde, zeigt, dass vor allem bezüglich des Reaktordesigns noch erheblicher Optimierungsbedarf besteht.

5.3.4 Adsorption und Desorption von Toluol mit externer Oxidation

Da sich eine vollständige *in-situ*-Oxidation des Toluols durch das in den vorangegangenen Abschnitten beschriebene Verfahren als schwierig erwies, wurde die Oxidation des Toluols im nächsten Schritt in eine zweite Prozessstufe ausgelagert. Dazu wurde die Pilotanlage mit einer Anlage zur katalytischen Oxidation der Fa. Prantner kombiniert. Die HF-Anlage ist in diesem Regime für die Adsorption sowie die Desorption des Toluols verantwortlich, während der nachgeschaltete Katalysator für die Oxidation des in höherer Konzentration freigesetzten Toluols zuständig ist. Energetisch sinnvoll wäre bei diesem Aufbau die Wärmerückgewinnung der Oxidationswärme für die Desorption. Dies stellte sich jedoch vor Ort als bautechnisch schwierig heraus, weshalb schließlich darauf verzichtet wurde. Als weiterer potentieller Vorteil der Trennung von Oxidation und Katalyse ist die Vermeidung der Verkokung zu nennen.

Insofern bot sich durch diese Versuche die Möglichkeit, ein robusteres, verfahrenstechnisch weniger anspruchsvolles Prinzip zu testen, indem die radiowellengestützte Desorption trotzdem erfolgversprechend zum Einsatz kommen und ein Vorteil im Vergleich zum Stand der Technik erzielt werden kann.

Für die entsprechenden Untersuchungen wurde ein neues Schüttbett, eine Mischung aus den Zeolithen HiSiv1000 und 13X (ohne Binderanteil, CWK Bad Köstritz) im Masseverhältnis 1:1, gewählt. Letzterer Zeolith kann gut dielektrisch erwärmt werden, so dass auch das Mischbett schnell und effektiv mittels Radiowellen aufgeheizt werden kann (vergleiche Kapitel 5.2.2). Für die Beladung wurde wieder ein Teil des Luftstroms (Hallenluft) mit Toluol beladen und so verdünnt, dass die Toluolkonzentration des Gesamtvolumenstroms (ca. $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) bei etwa 500 mg m^{-3} lag. In Übereinstimmung mit den Vorversuchen wurde das Bett mit insgesamt 8,5 Ma.-% bzw. 850 g Toluol beladen. Bis zu Beginn des Durchbruchs konnten etwa 5 Ma.-% adsorbiert werden.

Nach der vollständigen Beladung des Adsorbers wurde dieser mit Hilfe der kurzen Elektrode abschnittsweise selektiv erwärmt, wobei die Elektrode zunächst entgegen der Gasstromrichtung durch das Schüttbett (Start auf der Seite des Gasaustritts) verschoben wurde. Mit der aktuell verwendeten Matchboxkonfiguration war jedoch bei einer Position bei etwa 2/3 des Schüttbetts kein Abgleich mehr möglich, so dass das Experiment unterbrochen und der Abgriff der Load-Spule geändert werden musste. Zudem wurde zur Verbesserung des Wärmeregimes mit der Erwärmung an der Seite des Gaseingangs begonnen. Der Verlauf des fortgesetzten Experiments ist in **Abbildung 35** dargestellt.

Da das Schüttbett im oberen Bereich während der ersten Desorptionsphase bereits zum Teil regeneriert war, im zweiten Schritt jedoch von der anderen Seite beginnend desorbiert wurde, wurde das desorbierte Toluol zunächst erst einmal wieder am Schüttbettende adsorbiert, bevor es nach eine Weile schließlich durchbrach.

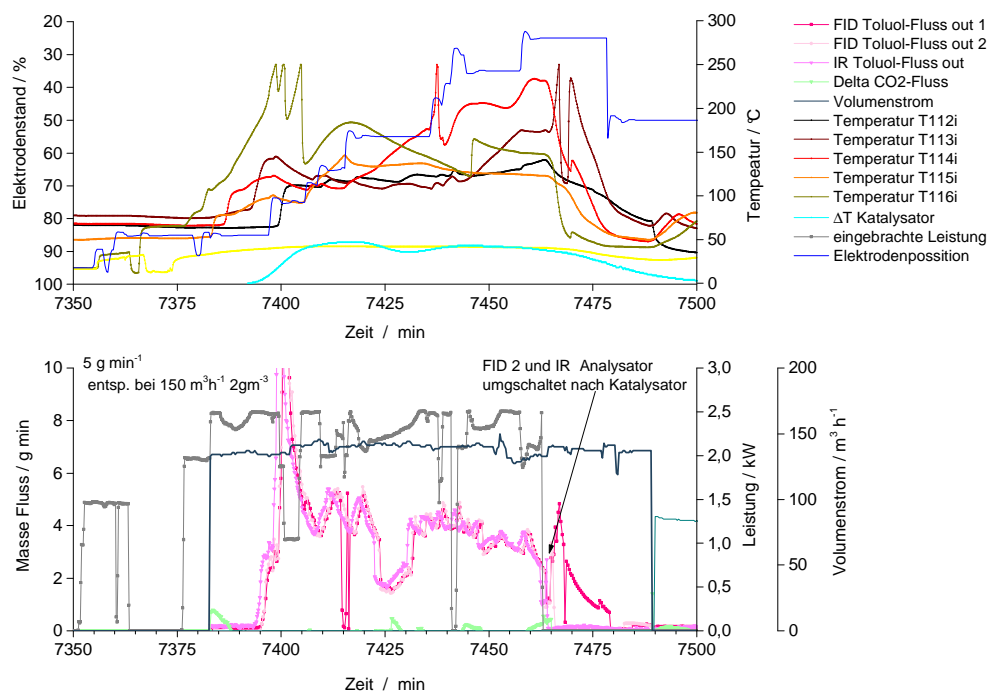


Abbildung 35 Desorption durch selektive dielektrische Erwärmung. Die kurze Elektrode wurde dabei in Richtung des Gasstroms verschoben, um die Abwärme nutzen zu können.

Im Abstrom wurde eine mittlere Toluolkonzentration von etwa 2 g m^{-3} (5000 mg min^{-1} bei $140 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) angestrebt, da bei dieser Konzentration der nachgeschaltete Katalysator autotherm arbeitete. Über die Zeit der Desorption gemittelt, wurde dann eine Konzentration von nur ca. $1,6 \text{ g m}^{-3}$ erreicht. Die Ursache hierfür dürfte ebenfalls wieder eine ungewollte inhomogene Erwärmung der selektiv erwärmten Zone in horizontaler Ebene sein (siehe Temperaturspitzen der Sensoren T116 sowie T114 in **Abbildung 35**), welche auf die ungünstige koaxiale Reaktorgeometrie zurückgeführt werden kann. Gegen Ende der Regenerationsphase ($t = 7460 \text{ min}$) wurde mit einem FID die Toluolkonzentration im Abstrom des Katalysators gemessen. Wie erwartet lag die Toluolkonzentration nach Abschluss der Regeneration unterhalb der Messgrenze. Insgesamt wurde für die Regeneration eine HF-Energie von 21 MJ eingebracht.

Nach einer erneuten Beladung, die hier nicht dargestellt ist, wurde das Schüttbett in vertikaler Richtung möglichst homogen erwärmt. Dazu wurde im Vorfeld die kurze heiße Elektrode durch die lange Elektrode ersetzt. Der experimentelle Verlauf ist in **Abbildung 36** dargestellt.

Bis zu einer Temperatur von etwa 125°C konnte wie beabsichtigt eine in vertikaler Richtung homogene Erwärmung realisiert werden. In horizontaler Richtung nahm wie auch schon bei früheren Experimenten die Temperatur mit zunehmendem Abstand von der heißen Elektrode ab. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde auch die Toluolkonzentration von 2 g m^{-3} erreicht. Bei etwa 130°C kam es an einer eng begrenzten Stelle zu einem „thermal runaway“, woraufhin die HF-Leistung zunächst abgeschaltet wurde. Nachdem das Problem durch eine angepasste Regelung der HF-Leistung und eine Regelung des durch den Reaktor geleiteten Volumenstroms nicht behoben werden konnte, wurde die HF-Leistung schließlich wieder angeschaltet und die Desorption fortgesetzt, woraufhin sich die Zone, in der die starke Überhitzung stattfand, bis zur Rotglut erwärmte. Es handelt sich damit also um eine Art durch die HF-Leistung gespeisten „Thermal Runaway“. Da Leistung bevorzugt in den ohnehin schon sehr heißen Bereich eingebracht wurde, erwärmte sich der größte Teil des Schüttbetts nur langsam, was sich auch in einer vergleichsweise niedrigen Toluolkonzentration im Abstrom vor dem Katalysator widerspiegelt. Insgesamt wurden dennoch knapp 5 Ma.-% an adsorbiertem Toluol ausgetragen, wobei 30,2 MJ HF-Energie eingebracht wurden.

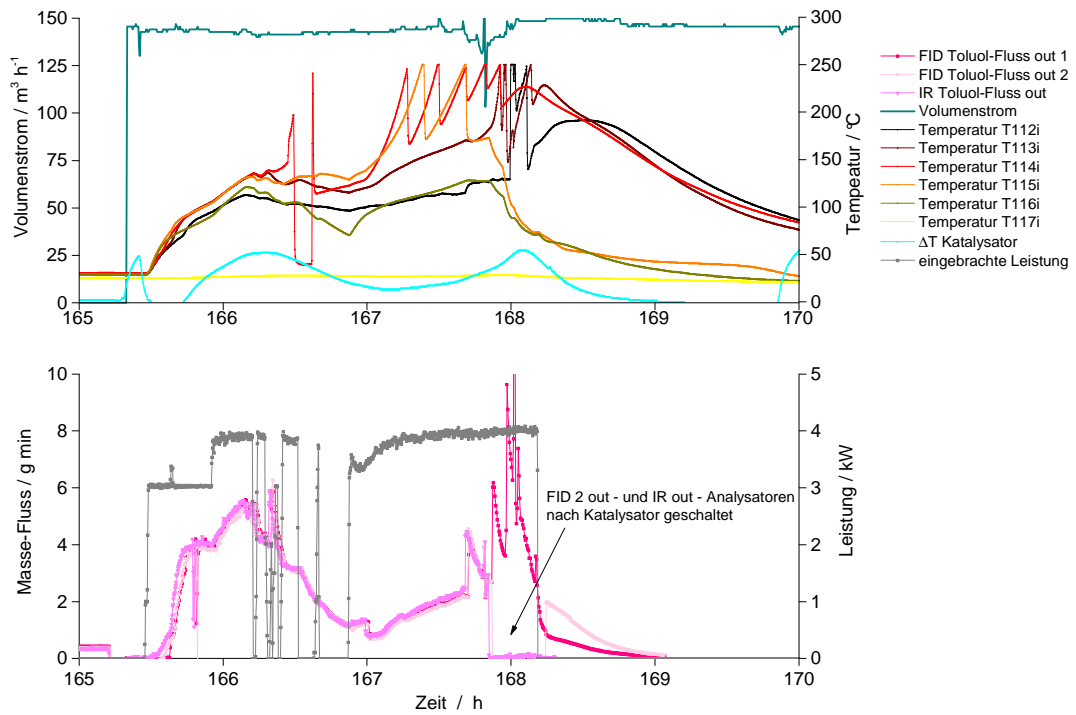


Abbildung 36 Desorption von Toluol durch eine homogene dielektrische Erwärmung. Die faseroptischen Sensoren wurden bei einer Temperatur von 250°C ein Stück aus der Schüttung (ca. 20 mm) herausgezogen.

Zur Komplettierung der Versuchsreihe wurde das Schüttbett nach der Abkühlung wieder mit Toluol beladen. Eine Übersicht über die adsorbierten und desorbierten Toluolmengen ist in **Abbildung 37** dargestellt.

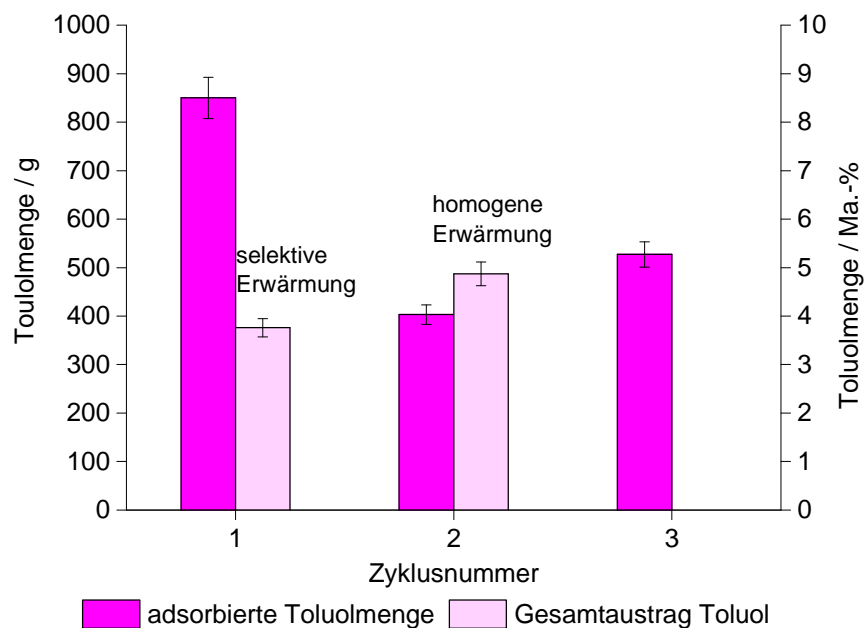


Abbildung 37 Übersicht über die adsorbierten und desorbierten Toluolmengen. Die Kohlenstoffbilanz konnte im Rahmen der Messunsicherheiten geschlossen werden.

Insgesamt wurden zwischen ca. 4 und 5 Ma.-% an Toluol desorbiert, was etwa einem Anteil von 40 bis 60 % des anfänglich adsorbierten Toluols entspricht. Hauptursache für die unvollständige Regenerierung ist wie schon bei den Experimenten zur in-situ-Oxidation eine inhomogene Erwärmung, die maßgeblich durch die Bauform des Reaktors bedingt ist.

5.3.5 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Im Vorfeld des Projekts wurde bereits das wirtschaftliche Potential des Verfahrens abgeschätzt. Dabei konnten gute Chancen auf eine wirtschaftliche Darstellbarkeit aufgezeigt werden.

Im folgenden Abschnitt soll die Wirtschaftlichkeit der beiden geprüften Verfahrenskonzepte auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse näher betrachtet werden. Dabei wurde neben den Investitionskosten und der Betriebssicherheit insbesondere der Energieverbrauch als Hauptbetriebskostenfaktor betrachtet.

Wirtschaftlichkeit der Verfahrensvariante der „rückläufigen Regenerierung“

Die durchgeführten Versuche zeigten, dass die Verfahrensvariante der „rückläufigen Regenerierung“ noch mit einer Emission von unverbranntem Toluol aus dem Reaktor verbunden ist. Die dadurch resultierende Unsicherheit in Bezug auf die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten sowie weitere Einschränkungen in Bezug auf die Prozessstabilität führen im Vergleich zu eingeführten Verfahren derzeit noch zu einer stark eingeschränkten Betriebssicherheit. Eine Abschätzung der Betriebsicherheit bzw. das damit verbundene Risiko für Betrieb der Anlagen unter Praxisanforderungen sind in **Abbildung 38** dargestellt.

Vergleichende Energiekostenbetrachtung

Im Folgenden werden die in Kapitel 5.3.3 bestimmten Werte des ersten Zyklus als Grundlage für die wirtschaftliche Analyse genommen. Geht man davon aus, dass die Probleme der horizontalen Inhomogenität der selektiven Erwärmung (z.B. durch Nutzung einer veränderten Elektrodengeometrie) gelöst werden können, ansonsten das Regime aber nicht verändert wird, wird im Rahmen der Messgenauigkeit die gesamte Toluolmenge desorbiert und noch vor dem Austritt aus dem Schüttbett oxidiert. Dies ist aus wirtschaftlicher Sicht optimal, da so der zweite Reaktor nahezu vollständig für die Adsorption der Schadstoffe aus der Abluft zur Verfügung steht. Auch eine Zykluszeit von 35 h liegt aus wirtschaftlicher Sicht in einem akzeptablen Bereich. Die eingebrachte HF-Energie entspricht einer kontinuierlichen Erwärmung des Abgasstroms um nur 6,4 K. Geht man von einem primärseitigen Wirkungsgrad (Umwandlung von NF- zu HF-Energie) von 75 % aus und rechnet die notwendige Kühlleistung für die Wasserkühlung der HF-Technik mit ein, deren Leistung etwa 20 % über der Verlustleistung des Generators liegt, so ergibt sich eine fiktive kontinuierliche Erwärmung des Abgasstroms mit einer exemplarischen Toluolfracht von 500 mg m^{-3} um etwa 12 K.

Als derzeit beste am Markt verfügbare Alternative, insbesondere in Bezug auf den Energieverbrauch, kann, neben der Konzentrierung über adsorptive Verfahren, die „regenerative katalytische Oxidation“ (RKO) angesehen werden. Dabei wird das Prozessgas über einen Wärmespeicher aufgeheizt, bei ca. 400°C oxidativ gereinigt und anschließend über einen zweiten Wärmespeicher geleitet, der dadurch erwärmt wird. Nach einer gewissen Zeit wird der Prozessgasstrom umgekehrt und so die Abwärme möglichst optimal genutzt. Mit dieser Anlage können Energieeffizienzen von bis zu 95 % erreicht werden.

Geht man von einer Toluolfracht von 500 mg m^{-3} aus, so entspricht die Oxidationswärme etwa 21 kJ m^{-3} , wohingegen für eine Erwärmung von Luft um 380 K (von 20°C auf 400°C) etwa 475 kJ m^{-3} benötigt werden. Bei einer Energieeffizienz von 95 % beträgt die stetig von außen zuzuführende Energiemenge etwa 23 kJ m^{-3} bzw. 18 K adiabatischer Temperaturerhöhung des Gasstromes.

Andererseits entspricht der in der Pilotanlage errechnete Temperaturanstieg der gereinigten Abluft von 12 K einem Wirkungsgrad von knapp 97 %. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Eliminierung des Toluols wäre also schon mit der in der Pilotanlage realisierten Verfahrensumsetzung die geforderte Effizienzsteigerung von etwa 30 - 50 % Energieersparnis (siehe Kapitel 4) erreicht.

Gesamtwirtschaftlichkeitsbetrachtung unter Einbeziehung von Investitions- und Betriebskosten sowie der Anlagenbetriebsicherheit

Bei den nach dem Stand der Technik betriebenen Verfahren können die Investitions- und Betriebskosten sowie die Betriebsicherheit bzw. das Risiko aufgrund der Erfahrungen bei einer Vielzahl von Projekten [Kor08] relativ genau (Unsicherheit <10 %) abgeschätzt werden. Das Risiko in Bezug auf die Anlagenbetriebsicherheit orientiert sich hierbei an der Anlagenverfügbarkeit, die bei konkreten Projekten immer zu gewährleisten ist.

In **Abbildung 38** (rechts) sind die drei für die gesamtwirtschaftliche Betrachtung maßgeblichen Parameter Betriebskosten, Investitionskosten und Betriebsicherheit dargestellt. Neben dem Pilotmaßstab mit einer Durchsatzleistung von $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (**Abbildung 38** links) ist rechts zudem eine Übersicht für eine Anlagenzielgröße von $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ dargestellt.

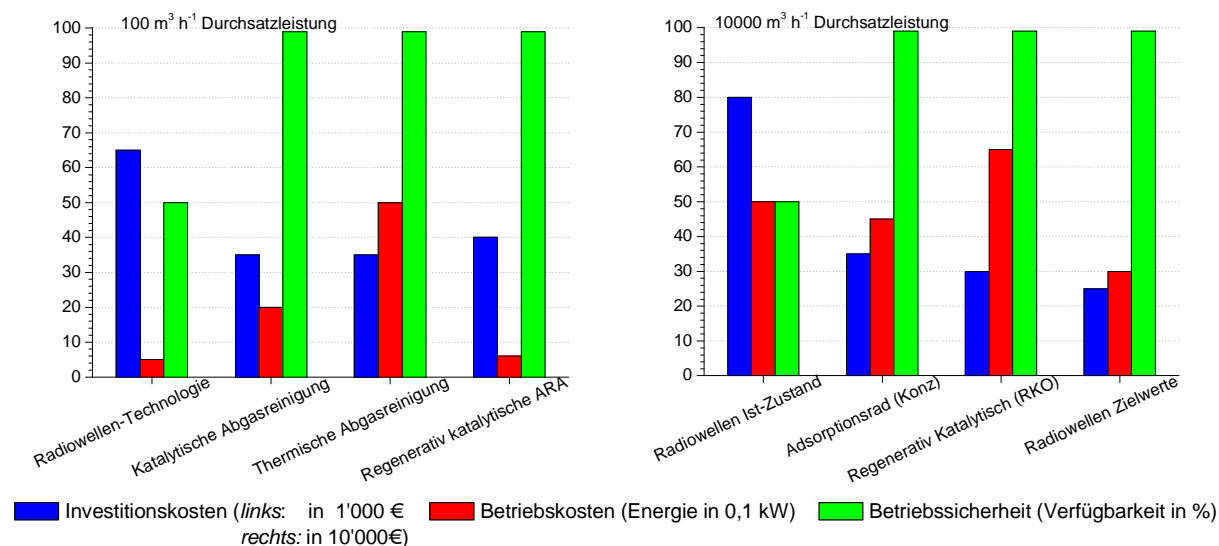


Abbildung 38 Übersicht über die Wirtschaftlichkeit verschiedener Abluftreinigungsverfahren links: für $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; rechts: für $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Für eine Durchsatzleistung von $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ist die Radiowellentechnologie im Vergleich zu den etablierten Techniken (Katalytische Abgasreinigung, Thermische Abgasreinigung, Regenerativ-Katalytische-Abgasreinigung), welche bei dieser Anlagengröße in der Praxis eingesetzt werden, dargestellt.

Projektierung des Verfahrens auf Durchsatzleistung von 10.000 m³/h

Für eine Durchsatzleistung von $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ist hingegen neben den zwei für diese Anlagengröße nach dem Stand der Technik wirtschaftlichsten Verfahren die Radiowellentechnologie sowohl als hochgerechneter „Ist-Zustand“ als auch im projektierten „Zielzustand“ dargestellt.

Während die Betriebskosten des adsorptiv-katalytischen Kombinationsverfahrens auf Basis der Ergebnisse des F+E-Vorhabens für alle relevanten Anlagengrößen gut abgeschätzt werden können, ist eine genaue Abschätzung der Investitionskosten zunächst nur für eine Anlagengröße im realisierten Pilotmaßstab (max. $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) möglich. Problematisch ist jedoch ein Scaling-Up auf eine Anlagenzielgröße von z.B. $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, da eine lineare Hochrechnung nicht einfach möglich ist und zudem zu sehr hohen Investitionskosten führen würde. Die dargestellte

Abschätzung für einen Anlagengröße von $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ liegt deshalb in einem Zwischenbereich mit relativ großer Unsicherheit. Die geschätzte Größenordnung setzt außerdem noch wesentliche konstruktive Verbesserungen der Messtechnik und der Reaktorkonstruktion voraus.

Noch größer ist die Unsicherheit in Bezug auf die notwendige Betriebssicherheit. Die hierzu dargestellte Abschätzung beruht insbesondere auf der Anlagenstabilität bei den Versuchen mit der Pilotanlage.

Abbildung 38 (rechts) zeigt die, ausgehend vom Ist-Zustand des Radiowellenverfahrens, prognostizierten Betriebsparameter für eine Durchsatzleistung von $10'000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Im Vergleich zu den für diese Größe bestmöglich verfügbaren Technologien (Adsorberrad, regenerativ-katalytische Oxidation) besteht noch ein erheblicher Bedarf zur Reduzierung der Investitionskosten. Die auf diese Durchsatzleistung hochgerechneten Betriebskosten liegen dagegen in der Größenordnung der etablierten Technologien und könnten diese bei einer Verbesserung des Verfahrens sogar noch unterschreiten (Radiowellen-Zielwerte). Der mit Abstand größte Optimierungsbedarf besteht in einer zwingend notwendigen drastischen Verbesserung der Betriebssicherheit des Verfahrens, welche für eine Praxisanwendung unerlässlich ist.

Desorption und externe Oxidation

Mit den Versuchen konnte insgesamt die Funktionstüchtigkeit des Verfahrens Desorption und externe Oxydation demonstriert werden, weswegen an dieser Stelle einige grundsätzliche Betrachtungen angestellt werden können. Wie schon beim rückläufigen Puls muss auch dieses Verfahren mit der RKO verglichen werden. Bei einer Energieeffizienz von 95 % sowie einer Toluolkonzentration von 500 mg m^{-3} beträgt dort, wie bereits ausgeführt, die stetig von außen zuzuführende Energiemenge etwa 29 kJ m^{-3} . Um die 500 mg Toluol zu adsorbieren, benötigt man bei einer mittleren Adsorptionskapazität von 5 Ma.-% (in den Experimenten wurden sogar bis zu 8 Ma.-% erreicht) 10 g Zeolith. Wird dieser mit einer Wärmemenge von 29 kJ erwärmt (durch die Entkopplung von Volumenstrom und Energieeintrag kann der Volumenstrom praktisch beliebig verringert und damit näherungsweise vernachlässigt werden) beträgt der theoretisch zu erzielende Temperaturanstieg 2900 K . Da für eine Desorption von Toluol aus dem Zeolith ein ΔT von 290 K völlig ausreicht, können demnach 90 % der Energie, die bei der RKO aufgewendet werden muss, beim neuen RW-basierten Verfahren für sekundäre Verlustprozesse wie zur Kühlung des HF-Systems, zur Erwärmung der Reaktorwand, zur Desorption des Toluols, zur Erwärmung eines kleinen Volumenstroms zum Abtransport des desorbierten Toluols oder zur Erwärmung des Katalysators aufgewendet werden. Bei dieser Betrachtung ist eine Ausnutzung der Oxidationswärme über einen Wärmetauscher einbezogen.

In den hierzu durchgeführten Experimenten an der Pilotanlage wurden 376 g (selektive Erwärmung) bzw. 487 g (homogene Erwärmung) Toluol desorbiert, wobei eine HF-Energie von 21 MJ (selektiv) bzw. $30,2 \text{ MJ}$ (homogen) eingesetzt wurde. Die benötigten NF-Energiemengen, die wie bereits diskutiert etwa 30 % höher sind, liegen damit selbst ohne alle Optimierung in der Größenordnung der regenerativ-katalytischen Oxidation, bei der für die Zerstörung der gleichen Toluolmenge $21,8 \text{ MJ}$ für 376 g bzw. 28 MJ für 487 g benötigt werden. Auch bei dieser Betrachtung wurde für beide Konzepte elektrischer Strom als Energiequelle angenommen.

Verglichen mit einer stetigen Abluftreinigung durch ein regenerativ-katalytisches Oxidationsverfahren (95 % Wärmerückgewinnung) dürfte das untersuchte Verfahren in Bezug auf die Betriebskosten bei den betrachteten Randbedingungen sein.

Im Vergleich dagegen mit einer mehrstufigen Abluftreinigung mit den Verfahrensschritten Adsorption, Regeneration und Oxidation, welches in der Praxis bei Adsorberrädern schon realisiert ist, dürfte dieser Betriebskostenvorteil allerdings wesentlich geringer sein. Da die Werte für das Adsorberradverfahren schon recht nahe bei den Zielwerten für das

Radiowellenverfahren liegen, könnte eine Praxiseinführung vorrangig im Bereich mittlerer und kleinerer Durchsatzleistungen liegen.

5.4 Untersuchung und Entwicklung der Sensorik

Im Rahmen des Projekts wurde neben der Untersuchung unterschiedlicher Verfahrenskonzepte auch die Entwicklung und Implementierung der für den Betrieb notwendigen Sensorik vorangetrieben. Dabei handelte es sich sowohl um im Prinzip am Markt vorhandene Sensoren, die erstmalig in eine solche Anlage eingebaut wurden, als auch um Weiter- bzw. Neuentwicklungen.

5.4.1 Druckbasierte Temperatursensoren

Zur Regelung einer *in-situ*-Oxidation spielt die aktuelle Temperatur innerhalb des Schüttbetts eine entscheidende Rolle. Im Kontext des Verfahrens gestaltet sich jedoch die Temperaturmessung als schwierig, da metallische Thermoelemente sowie Pt-Widerstandsthermometer innerhalb des elektromagnetischen Feldes nicht einsetzbar sind. Faseroptische Temperatursensoren sind hier eine Alternative [Rol03], ihr Messbereich ist jedoch auf Grund ihrer thermischen Stabilität auf ca. 300°C begrenzt. IR-Kameras hingegen sind nur zur Messung von Oberflächentemperaturen geeignet und sind damit aufgrund der notwendigen Isolierung der Reaktoren nicht oder nur begrenzt einsetzbar.

Auf dieser Grundlage entstand die Idee, die Temperatur über die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Quarzglas und einem anderen dielektrisch transparenten Stoff wie z.B. Keramik zu messen. Der schematische Aufbau einer entsprechenden Sensoranordnung ist in **Abbildung 39** dargestellt.

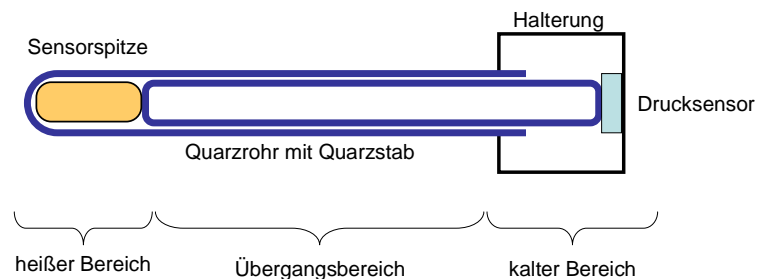


Abbildung 39 Schematischer Aufbau des auf der unterschiedlichen Ausdehnung zweier Stoffe beruhenden Temperatursensors.

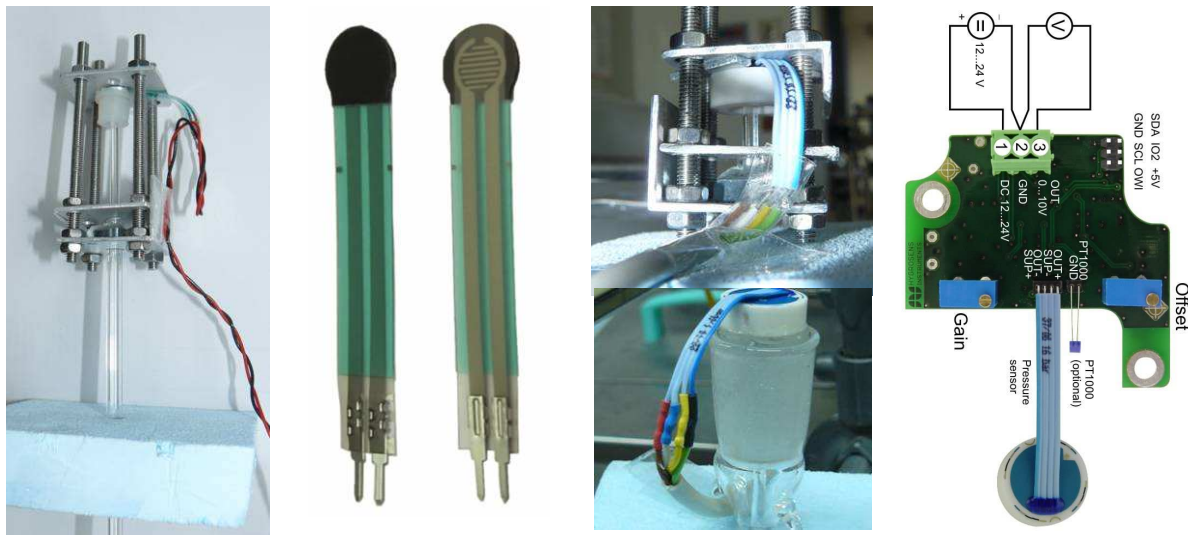


Abbildung 40 Ganz links: Foto des Messkopfes mit eingespanntem druckabhängigem Widerstand; links: Druckabhängiger Widerstand; rechts: Fotos des eingebauten keramischen Drucksensors; ganz rechts: Anschlusskizze des keramischen Drucksensors sowie der dazugehörigen Auswerteelektronik.

Durch die unterschiedliche Ausdehnung der Materialien im heißen Bereich ändert sich der Druck auf den im kalten Bereich positionierten Drucksensor, der dann ausgelesen werden kann. Durch die Materialgleichheit im Übergangsbereich sind die dort herrschenden Temperaturen irrelevant. Da im kalten Bereich wieder unterschiedliche Werkstoffe verarbeitet sind, ist dort auf eine stabile Temperatur zu achten.

Neben einem einfachen druckabhängigen Widerstand vom Typ FSR 400 (von INTERLINK ELEKTRONICS, Camarillo, USA) wurde auch ein keramischer Drucksensor der Firma HYGROSENS INSTRUMENTS GmbH (Löffingen) zusammen mit einer dazugehörigen Auswerteelektronik getestet. Ein Foto der Sensoren sowie deren Einbau in eine Versuchsanlage sind in **Abbildung 40** dargestellt.

Beispielhaft für die durchgeführten Experimente ist eine Erwärmung bis 800°C in **Abbildung 41** dargestellt. Als Sensorspitze wurde ein 10 mm langer Keramikstab verwendet. Die Aufheizrate betrug 15 K min⁻¹.

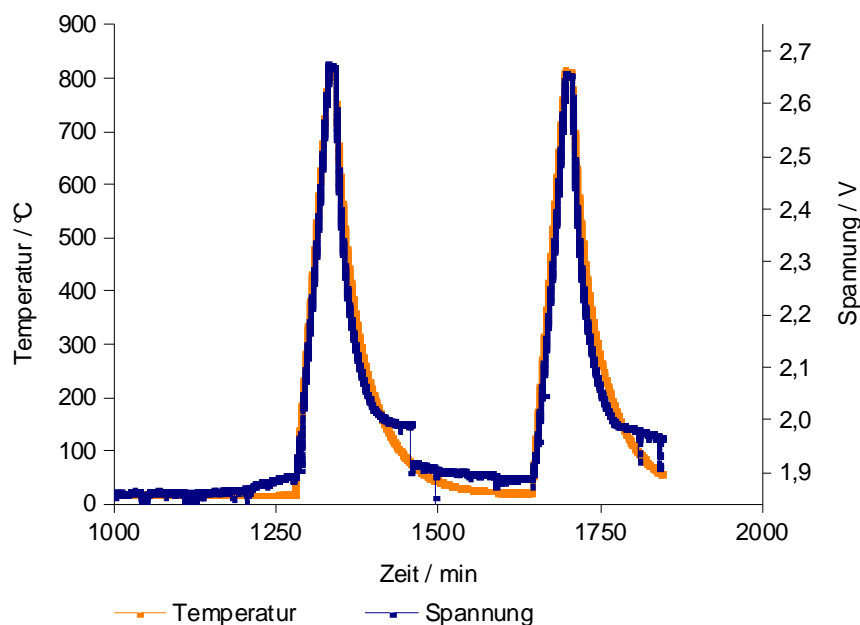


Abbildung 41 Sensortest, bei dem ein keramischer Drucksensor als Sensor und ein 10 mm langer Keramikstab als Sensorspitze eingesetzt wurden. Zwischen Quarzstab und Sensor befand sich ein Gummistopfen.

Im Temperaturbereich über 150°C stimmt die kalibrierte Spannungskennlinie mit der mittels Thermoelement gemessenen Temperatur des Ofens gut überein. Im Bereich unter 150°C sind jedoch deutliche Abweichungen zu erkennen. Vor allem bei der Abkühlkurve sind zuerst eine starke Abweichung und dann ein Sprung zu verzeichnen. Dieser Sprung ist auch bei anderen, hier nicht dargestellten Experimenten aufgetreten. Ursache hierfür ist vermutlich der zu geringe Druck an der Sensorspitze, der die durch die Halterung hervorgerufenen Druckschwankungen (es wurde die in **Abbildung 41** rechts oben gezeigte Halterung verwendet) in diesem Temperaturbereich nicht ausgleichen konnte.

Zur Minimierung der Störquellen wurde die Metallhalterung durch eine reine Quarzglashalterung (siehe **Abbildung 41** rechts unten) ersetzt, womit auch bei niedrigen Temperaturen eine reproduzierbare Abhängigkeit der gemessenen Spannung von der Temperatur ermittelt werden konnte. Nachteilig waren hier die größere apparative Komplexität des Sensors sowie ein Hystereseverhalten zwischen Erwärmung und Abkühlung.

Neben der Unsicherheit der Temperaturmessung erwies sich jedoch die Erschütterungsfestigkeit als das hauptsächliche Problem des Sensors. Eine Bewegung des Sensors konnte bisweilen Spannungsschwankungen hervorrufen, die einer Temperaturdifferenz von 100 K entsprachen. Da dieses Problem nicht mit Hilfe weniger Experimente gelöst werden konnte und sich mit der eindimensionalen Temperaturmessung entlang einer Glasfaser eine weitere vielversprechende neue Option bot (ODiSI-System, siehe folgender Abschnitt), im HF-Feld Temperaturen über 300°C messen zu können, wurde im Rahmen des Projekts auf eine weitergehende Entwicklung der druckbasierten Temperatursensoren verzichtet.

5.4.2 Eindimensionale Temperaturmessung über 300°C

Bei der eindimensionalen Temperaturmessung (Typ ODiSI A50 von LUNA) handelt es sich um ein Verfahren, bei dem über die Charakterisierung der Rayleigh-Streuung mittels eines interferometrischen Messprinzips die Ausdehnung einer Glasfaser ortsaufgelöst ermittelt und damit die Temperatur entlang der Faser bestimmt werden kann. Da diese Messung sensibel bezüglich einer auf Zug beruhenden Faserdehnung ist, kann diese auch durch einen Schlauch (bestehend aus z.B. PTFE) oder ein Glasrohr geschützt werden. In **Abbildung 42** sind zwei verschiedene Messfasern mit und ohne Schutz dargestellt.

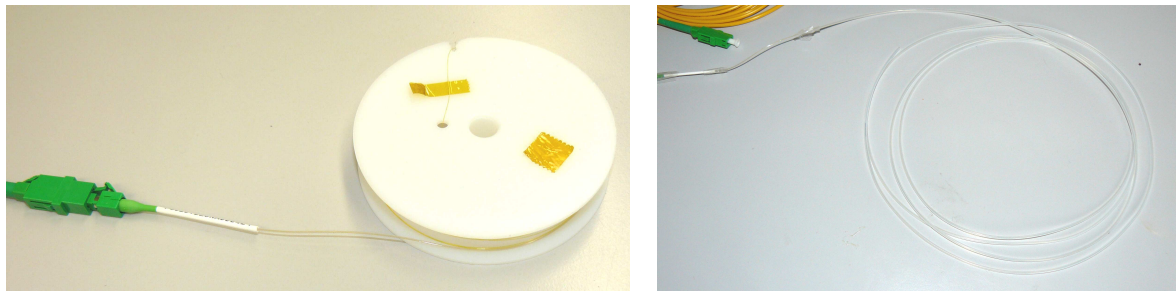


Abbildung 42 ODiSI-Messfaser im aufgewickelten Zustand: *links*: auf der vom Hersteller vorgesehenen Rolle; *rechts*: lose, nachdem sie in einen Teflonschlauch eingefädelt wurde.

In Laborexperimenten konnte gezeigt werden, dass die schützende Polyimidschicht der Glasfaser zwar bei etwa 350°C abbrennt, die ungecoatete Quarzfaser selbst aber noch für die halbquantitative Temperaturmessung geeignet ist. Daher wurde das Messsystem in der Pilotanlage verwendet. So sind beispielsweise die in **Abbildung 31** dargestellten Temperaturen mit diesem System gemessen worden.

Die in der Praxis gesammelten Erfahrungen mit dieser Art der Temperaturmessung fielen differenziert aus. So konnte etwa der Temperaturverlauf über 300°C zumindest qualitativ erfasst werden. Das in dieser Weise genutzte Messsystem ist jedoch sehr sensibel, wie die in **Abbildung 31** dargestellte und ohne ersichtlichen Grund abbrechende Messung bei $t = 3210$ min aufzeigt. In diesem Bereich ist es sicher noch notwendig, weitere Erfahrungen zu sammeln.

5.4.3 IR-Sensoren einfacher Bauart zur Gasanalyse

Neben der kostenintensiven Gasanalyse mittels FID wurden erstmals auch Infrarotsensoren einfacher Bauart (UEG-Sensoren von Dräger, Typ Polytron IR 334) zur Überwachung der Toluolkonzentration eingesetzt. Da sie erst ab ca. 150 ppmv verlässliche Werte anzeigen, normalerweise ein Durchbruch jedoch schon bei wesentlich geringeren Konzentrationen detektiert werden muss, konnte diese preiswerte Variante der Gasanalyse bisher nicht eingesetzt werden. Aufgrund der Zweibettbauweise sowie der maximalen Ausnutzung der Adsorberkapazität eines Schüttbetts reicht es bei der Pilotanlage aber aus, einen vollständigen Durchbruch bzw. einen Durchbruch erst bei höheren Konzentrationen zu registrieren. Es konnte gezeigt werden, dass dies mit den IR-Sensoren möglich war, was zu einer perspektivischen Reduzierung der Investitionskosten beim Einsatz derartiger Systeme führen könnte.

5.5 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Projektergebnisse wurden bereits vielfach publiziert. Dies verdeutlicht eine Übersicht über bereits erfolgte Ergebnisverbreitungen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Veröffentlichung vor allem der wissenschaftlich relevanten Ergebnisse zum derzeitigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen ist.

Publikationen

M. Kraus, F.-D. Kopinke and U. Roland

Influence of moisture content and temperature on the dielectric permittivity of zeolite NaY
Physical Chemistry Chemical Physics **13** 9 (2011) 4119-4125

Kraus, M., Trommler, U., Holzer, F., Kopinke, F.-D., Roland, U. (2011):

Influence of water on radio-frequency heating of zeolite NaY. Characterization of a thermo-chromatographic pulse (TCP)

„Microwave and RF Power Applications“, Proc. 13th International Conference AMPERE, S. 177 - 180; J. Tao (Hrsg.); Cépaduès Éditions; Toulouse 2011 (ISBN 978-2-85428-978-7)

Roland, U., Kraus, M., Holzer, F., Trommler, U., Thiel, P., Kopinke, F.-D. (2011):

Radio-frequency (RF) heating applications in environmental technology

„Microwave and RF Power Applications“, Proc. 13th International Conference AMPERE, S. 246 - 249; J. Tao (Hrsg.); Cépaduès Éditions; Toulouse 2011 (ISBN 978-2-85428-978-7)

U. Roland, F. Holzer, U. Trommler, Ch. Hoyer, C. Rabe, M. Kraus, J. Schneider, F.-D. Kopinke

Application of radio-frequency heating in environmental technology

Procedia Engineering **42** (2012) 186 – 189

M. Kraus, F.-D. Kopinke und U. Roland

Migrating Temperature „Thermo-Chromatographic“ Pulses (TCP) Initiated by Radio-Frequency (RF) Heating

J. Microwave Power Electromagnetic Energy **46** (2012) 241 - 252

Vorträge

M. Kraus, U. Roland, U. Trommler, F. Holzer und F.-D. Kopinke

Selective Dielectric Heating of Zeolites with radio waves based on dynamic adsorption processes

23th German zeolite conference, 2011

Kraus, M., Trommler, U., Holzer, F., Kopinke, F.-D., Roland, U. (2011):

Influence of water on radio-frequency heating of zeolite NaY. Characterization of a thermo-chromatographic pulse (TCP)

13th International Conference AMPERE, Toulouse 2011

Kraus, M., Trommler, U., Holzer, F., Kopinke, F.-D., Roland, U. (2012):

Selective Dielectric Heating of Zeolites with Radio Waves and its Application for Adsorptive-catalytic Off-gas Cleaning

2nd Global Congress on Microwave Energy Applications (2GCMEA), Long Beach 2012

Poster

M. Kraus, U. Trommler, F. Holzer, M. Rothermel, F.-D. Kopinke und U. Roland
Competing Adsorption of Toluene and Water on Various Zeolites
24th German zeolite conference, Magdeburg, 2012

Sonstiges

- Darstellung der Möglichkeit einer radiowellengestützten Abluftreinigung auf den TerraTec-Internationale Fachmesse für Umwelttechnik und Dienstleistungen in den Jahren 2011 und 2013
- Vorstellung des Themas beim Wettbewerb Wissenschaft verstehen im Nov. 2010 (Honoriert mit dem zweiten Platz)

6 Fazit

Technische Entwicklung

Ziel des Projektes war die technische Entwicklung eines Verfahrens zur wirtschaftlichen Behandlung von Abluftströmen, welche mit stark schwankenden Schadstoffkonzentrationen belastet sind. Hierzu wurde ein adsorptives Verfahren mit hoher Reinigungseffizienz sowie hoher Toleranz gegenüber wechselnden Konzentrationen mit einem oxidativen Teil auf katalytischer Basis kombiniert.

Bei der Untersuchung des Adsorptions-/Desorptionsverhaltens wurden anorganische Materialien auf Zeolithbasis sowie in der katalytischen Oxidationsphase verschiedene Mischoxid- und Edelmetallkatalysatoren untersucht.

Die Initiierung der Desorptions- und Oxidationsphase wurde durch dielektrische Erwärmung mittels Radiowellen sowie alternativ durch thermische Erwärmung des Mischbettes realisiert.

Der direkte Wärmeeintrag über Radiowellen in den Reaktor hatte grundsätzlich den Vorteil, die Desorptions- und Oxidationsphase In-Situ und ohne wesentliche Wärmeverluste durchführen zu können. Hierzu konnten verschiedene Varianten der selektiven Erwärmung, mit dem Ziel einer kontrollierten Ausbildung von räumlichen Temperaturpulsen, untersucht werden.

Ein wesentlicher Teil der Entwicklung war das Scaling-Up der zunächst durchgeführten Laborversuche in den Technikumsmaßstab. Hierfür wurde eine Pilot- und Demonstrationsanlage konstruiert und gefertigt. Die neuartige Anlage wurde verfahrens- und steuerungstechnisch entsprechend dem Stand vergleichbarer Pilotanlagen, welche aber mit konventionellen Verfahrensprinzipien arbeiten, gefertigt, um einen direkten Vergleich mit diesen Verfahren herstellen zu können.

An der Pilotanlage wurden im Technikum der Fa. Prantner die verschiedenen Erwärmungsvarianten und, darauf aufbauend, unterschiedliche Regenerationsverfahren untersucht. Beispielhaft sollen an dieser Stelle nur die homogene Erwärmung sowie die selektive Erwärmung mit kurzen Elektroden genannt werden.

Da diese Untersuchungen erstmalig in einem praxisrelevanten Maßstab erfolgten, konnten durch diese Versuche, vor allem in Bezug auf die technische Umsetzung, wichtige Erkenntnisse wie z.B. die optimale Elektrodenanordnung, die Homogenität der Betterwärmung sowie die Stabilität der Regeneration gewonnen werden.

Neben Erfahrungen in Bezug auf die Anlagenkonstruktion und die Betriebsstabilität wurden auch wesentliche Erkenntnisse über potentiell für das Verfahren einsetzbare Materialien, deren Eigenschaften im elektromagnetischen Feld sowie den Einfluss des experimentellen Maßstabs gewonnen. So ergaben die entsprechenden Experimente für die Adsorptionsphase insbesondere eine Eignung von hydrophoben Zeolithen wie z.B. eines dealuminierten Y-Zeolithen.

Bei der Kombination der adsorptiven und der katalytischen Komponenten erwies sich eine Mischung von hydrophoben Zeolithen mit gut dielektrisch erwärmbaren Katalysatoren auf Mischmetalloxidbasis als optimal.

Ökonomische/Ökologische Bewertung

Um ökonomisch mit dem Stand der Technik konkurrieren zu können, muss die Betriebssicherheit des Verfahrens noch um ein Vielfaches erhöht werden, da die Auftraggeber bei potentiellen Zielanwendungen eine hohe Anlagenverfügbarkeit fordern. Der Investitionsaufwand für die Verfahrenskombination liegt noch deutlich über den Kosten der konkurrierenden Technologien. Der Vorteil der geringen Energie- und Betriebskosten des Verfahrens kann erst Oberhand gewinnen, wenn diese einschränkenden Faktoren wesentlich verbessert werden. Falls dies gelänge, würde ein gesamtwirtschaftlicher und damit direkt verbunden auch ein gesamtökologischer Vorteil gegenüber den etablierten Verfahren resultieren.

Schwachpunkte

Obwohl der prinzipielle Nachweis der im Labor verifizierten Grundprinzipien beim Scaling-Up gelang, traten im Pilotmaßstab Probleme auf, die derzeit noch einen Praxiseinsatz verhindern und weitere Entwicklungsarbeiten erfordern. Dies betrifft insbesondere die auftretenden, relativ großen Temperaturgradienten in der koaxialen Reaktorordnung, einen auftretenden Kohlenwasserstoffschlupf bei der Regenerierung sowie die Bildung von Koksablagerungen, die längerfristig zur Verringerung des zur Verfügung stehenden Porenvolumens führen können.

Ausblick mit Lösungsansätzen zur Überwindung der derzeit noch vorhandenen Probleme und Maßnahmen zur Weiterentwicklung

Die als eigentliche Aufgabe des Projekts anzusehende Übertragung des Verfahrens vom Labor- in den Pilotmaßstab ist derzeit, allerdings noch mit wesentlichen Einschränkungen, gelungen.

Während die Übertragung der Gesamtenergiesituation schon nahe an der Zielprojektierung liegt, ist die erreichte Funktionalität noch weit von einer Praxisanwendung entfernt.

Der Einsatz der Pilotanlage bei einem realen Einsatzfall erscheint deshalb derzeit ohne weitere konstruktive und verfahrenstechnische Vorarbeiten im Labor- und Technikumsmaßstab noch nicht sinnvoll. Hierbei müsste insbesondere die Betriebssicherheit der Anlage in Bezug auf die Desorptions- und Oxidationsphase noch verbessert werden.

Ansätze hierzu zeigte eine Betriebsweise der Anlage mit konventioneller thermischer Desorption des Adsorberbettes mit anschließender katalytischer Oxidation. Dieses Verfahren kommt allerdings dem schon eingeführten Adsorberradverfahren mit einer kontinuierlichen Betriebsweise recht nahe. Eine Weiterentwicklung der aufgezeigten diskontinuierlichen Betriebsweise könnte für Anwendungsfälle mit mittleren Volumenströmen ein Optimum darstellen.

7 Literaturverzeichnis

- [Bib92] BIBBY, D.M., HOWE, R.F. und MCLELLAN, G.D.: *Coke Formation in High-Silica Zeolites*. Applied Catalysis A-General, Volume 93, Seiten 1-34, 1992.
- [Bon07] BOND, G., GARDNER, J.A., MCCABE, R.W. und SHORROCK, D.J.: *Friedel-Crafts acylation reactions using heterogeneous catalysts stimulated by conventional and microwave heating*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, Volume 278, Seiten 1-5, 2007.
- [Der85] DEROUANE, E.G.: *Factors Affecting The Deactivation Of Zeolites By Coking*. Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 20, Seiten 221-240, 1985.
- [Ele05] Elektronische Zitation: *Die Anatomie von Feuchtemessgeräten*, http://www.rotronic.de/content/datenblaetter/fachartikel_anwendungsbeispiele.php, 2005.
- [Ele13] Elektronische Zitation: *Tru Plasma RF Series 1000 Powering Processes with Unprecedented Stability*, <http://www.huettinger.com/en/products/plasma-excitation/truplasma-rf.html>, <http://www.huettinger.com/en/products/plasma-excitation/truplasma-rf.html>, 2013.
- [Gop06] GOPALAKRISHNAN, S., MÜNCH, J., HERRMANN, R. und SCHWIEGER, W.: *Effects of Microwave Radiation on One-Step Oxidation of Benzene to Phenol with Nitrous Oxide Over Fe-ZSM-5 Catalyst*. Chemical Engineering Journal, Volume 120, Seiten 99-105, 2006.
- [Gui89] GUISET, M. und MAGNOUX, P.: *Coking and Deactivation of Zeolites - Influence of the Pore Structure*. Applied Catalysis, Volume 54, Seiten 1-27, 1989.
- [Kor08] KORHERR, U.: *Energy- und cost- optimised exhaust air cleaning method for the PCB industry-practical example*. Corporate Magazine of the Peters` Group, Seiten 8-10, 2008.
- [Kra10] Kraus, M.: *Dynamische Adsorptionsphänomene in mikroporösen Wirt/Gas-Systemen unter dem Einfluss hochfrequenter elektromagnetischer Felder*. Dissertation, Universität Leipzig, 2010.
- [Kra11] KRAUS, M., KOPINKE, F.-D. und ROLAND, U., *Influence of moisture content and temperature on the dielectric permittivity of zeolite NaY*. Physical Chemistry Chemical Physics, Volume 13, Seiten 4119-4125, 2011.
- [Kra12] KRAUS, M., KOPINKE, F.-D. und ROLAND, U.: *Migrating temperature "thermo-chromatographic" pulses initiated by dielectric radio-frequency heating of NaY zeolite*. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, Volume 46, Seiten 241-252, 2012.
- [Mag88] MAGNOUX, P. und GUISET, M.: *Coking, Aging and Regeneration of Zeolites .6. Comparison of the Rates of Coke Oxidation of Hy, H-Mordenite and H_{zsm}-5*. Applied Catalysis, Volume 38, Seiten 341-352, 1988.

- [Pla01] PLANK, M.: *Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum*. *Annalen der Physik und Chemie*, Volume 309, Seiten 553-563, 1901.
- [Rol03] ROLAND, U., RENSCHEN, C.P., LIPPIK, D., STALLMACH, F. und HOLZER, F.: *A new fiber optical thermometer and its application for process control in strong electric, magnetic, and electromagnetic fields*. *Sensor Letters*, Volume 1, Seiten 93-98, 2003.
- [Rol08A] ROLAND, U.: *Dielektrische Erwärmung mit Radiowellen in der Umwelttechnik*. VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2008.
- [Rol08B] ROLAND, U., BUCHENHORST, D., HOLZER, F. und KOPINKE, F.-D.: *Engineering aspects of radio-wave heating for soil remediation and compatibility with biodegradation*. *Environmental Science & Technology*, Volume 42, Seiten 1232-1237, 2008.
- [Rol08C] ROLAND, U., KRAUS, M., TROMMLER, U. und KOPINKE, F.-D.: *Influence of Salt Impregnation on the Initiation of Thermo-Chromatographic Pulses by Dielectric Heating*. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, Volume 42, Seiten 45-54, 2008.
- [Rol11] ROLAND, U., HOLZER, F., KRAUS, M., TROMMLER, U. und KOPINKE, F.-D.: *Electrode Design for Soil Decontamination with Radio-Frequency Heating*. *Chemical Engineering & Technology*, Volume 34, Seiten 1652-1659, 2011.
- [Sch03] SCHMIDT, S.: *Entwicklung von Zweikomponentenverfahren für die nichtdispersive IR-Spektroskopie NDIR mit Hilfe von chemometrischen Methoden*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [Sch07] SCHÄCHTELE, K. und HERTLE, H.: *Die CO₂ Bilanz des Bürgers*. Report zum Forschungsprojekt im Auftrag des Umweltbundesamtes, Förderkennzeichen 206 42 110, 2007.